

現代レーザー分光学特論
「原子と光の相互作用」(森永)

2020年度 Google Classroom クラスコード: 5c3juh3

講義の資料の置き場:

<http://m.ils.uec.ac.jp/qem/>

前回の電磁場の量子化では純粹に電磁場のみを扱い物質系とは何のやりとりもなかった。このままでは物質世界に生きる我々には役に立たない。そこで今回は光と物質(特に原子)の相互作用を扱う。

題材としてはこのあと取り組む「原子のレーザー冷却」で登場する項目を取り上げた。ざっくりとイメージしか述べられなかったものもあるので興味を持ったものについては適当な書物で補って欲しい。

系のハミルトニアンは電磁場と原子のそれぞれのハミルトニアンに相互作用を記述するハミルトニアンを足したものである。この相互作用項を含むハミルトニアンに対する状態の厳密解を求めるのは困難であるため、近似解を求める「摂動論」という手法をごく簡単に説明(復習)する。いきなり抽象的な話になるが、相互作用ハミルトニアンが原子による光子の吸収・放出にどう関わってくるのかイメージがつかめればよいので、とりあえずは斜め読みでも先に読み進んで欲しい。その後相互作用の具体的な形が登場する。

今回説明できなかった事柄については「レーザー冷却」の回の中で補足していく。

4 摂動論

原子と光が相互作用していないときのハミルトニアン(原子と光のそれぞれのハミルトニアンの和)を H_0 、それらの間の相互作用を表すハミルトニアンを H_{int} とする¹。シュレーディンガー方程式

$$\frac{d}{dt}\psi(t) = -\frac{i}{\hbar}(H_0 + H_{int})\psi(t) \quad (1)$$

から

$$\psi(t_0 + \Delta t) - \psi(t_0) \sim -\frac{i}{\hbar}H_0\psi(t_0)\Delta t - \frac{i}{\hbar}H_{int}\psi(t_0)\Delta t \quad (2)$$

4.1 相互作用表示

(1)の右辺第1項は系が $t = t_0$ においてエネルギー固有状態(H_0 の固有状態)にあった場合には位相発展を与えるのみの役割しか持たないが、第2項と比べて通常大きさが圧倒的に大きく(2)の近似が有効な Δt の大きさを制限してしまう(そしてそれは非常に小さい 原子-光系の場合1光周期程度以下)。そこで右辺第1項を消すために変換

$$\psi_I(t) = e^{-i\frac{t}{\hbar}H_0}\psi(t) \quad (3)$$

¹ H_{int} は対角項を持たないとする(対角項は H_0 に繰り込んでおけばよい)。

を行なう。 $\psi(t) = e^{i\frac{t}{\hbar}H_0}\psi_I(t)$ をシュレーディンガー方程式 (1) に代入すると

$$e^{i\frac{t}{\hbar}H_0} i\hbar \frac{d}{dt} \psi_I(t) = H_{int} e^{i\frac{t}{\hbar}H_0} \psi_I(t) \quad (4)$$

そこで一般に演算子 A に対して変換を

$$A_I(t) = e^{-i\frac{t}{\hbar}H_0} A e^{i\frac{t}{\hbar}H_0} \quad (5)$$

で定義すると (4) は

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi_I(t) = H_{int I}(t) \psi_I(t) \quad (6)$$

となる。シュレーディンガー表示の波動関数 $\psi(t)$ や演算子 A に対して (3)、(4) で与えられる波動関数 $\psi_I(t)$ や演算子 A_I は相互作用表示と呼ばれる。普通時刻 t に依存しない A に対して $A_I(t)$ は時刻に依存することに注意。 $\varphi_\alpha, \varphi_\beta$ が H_0 の固有状態で $H_0\varphi_\alpha = E_\alpha\varphi_\alpha, H_0\varphi_\beta = E_\beta\varphi_\beta$ とすると

$$\langle \varphi_\beta, A_I(t)\varphi_\alpha \rangle = e^{i\frac{t}{\hbar}(E_\alpha - E_\beta)} \langle \varphi_\beta, A\varphi_\alpha \rangle \quad (7)$$

この記号を使い初期条件として $\psi(0) = \varphi_\alpha$ とし H_{int} が適度に小さく $\psi_I(t) \sim \psi(0) = \varphi_\alpha$ が常に成り立つとすると (または成り立つ範囲の t では)

$$\frac{d}{dt} \psi_I(t) = -\frac{i}{\hbar} H_{int I}(t) \psi_I(t) \quad (8)$$

から

$$\begin{aligned} \psi_I(t) &\sim \psi(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t H_{int I}(\tau) \varphi_\alpha d\tau \\ &= \varphi_\alpha - \frac{i}{\hbar} \sum_\beta \int_0^t \langle \varphi_\beta, H_{int I}(\tau) \varphi_\alpha \rangle \varphi_\beta d\tau \\ &= \varphi_\alpha - \frac{e^{i\frac{t}{\hbar}(E_\alpha - E_\beta)} - 1}{E_\alpha - E_\beta} \langle \varphi_\beta, H_{int} \varphi_\alpha \rangle \varphi_\beta \end{aligned} \quad (9)$$

を得る。ただし β についての和は H_0 の規格化された固有状態 φ_β について取るものとする。時刻 t において系が α から β に遷移している確率は

$$\begin{aligned} |\langle \varphi_\beta, \psi_I(t) \rangle|^2 &\sim \left| \frac{e^{i\frac{t}{\hbar}(E_\alpha - E_\beta)} - 1}{E_\alpha - E_\beta} \langle \varphi_\beta, H_{int} \varphi_\alpha \rangle \right|^2 \\ &= \frac{4 \sin^2 \frac{t}{2\hbar}(E_\alpha - E_\beta)}{(E_\alpha - E_\beta)^2} |\langle \varphi_\beta, H_{int} \varphi_\alpha \rangle|^2 \end{aligned} \quad (10)$$

となる (Rabi 振動)。遷移確率の最大値は

$$|\langle \varphi_\beta, \psi_I(t) \rangle|_{max}^2 = \frac{4 |\langle \varphi_\beta, H_{int} \varphi_\alpha \rangle|^2}{(E_\alpha - E_\beta)^2} \quad (11)$$

なので遷移確率が大きくなる条件は H_{int} の行列要素がそこそこ大きく始状態と終状態のエネルギー差がそれと同程度に小さいことである。

4.2 エネルギー固有状態の近似解

前節の方法は状態の時間変化を追うには有効であるが、この節ではエネルギー固有状態を近似的に求める方法を述べる (普通の摂動論)。

ハミルトニアン H は

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots \quad (12)$$

のように級数展開できるとする（例えば相互作用ハミルトニアン H_{int} が与えられたとき $H^{(1)} = H_{int}$ 、それより高次の $H^{(n)} = 0$ とし最終的に $\lambda = 1$ として計算すればよい）。また H^0 に対する（規格化された）エネルギー固有状態 $\varphi_n^{(0)}$ とその固有値 $E^{(0)}$ は知られているとする：

$$E_n^{(0)}\varphi_n^{(0)} = H^{(0)}\varphi_n^{(0)} \quad (13)$$

H のエネルギー固有状態 φ_n とその固有値 E_n 、すなわち

$$E\varphi_n = H\varphi_n \quad (14)$$

をそれぞれ λ で級数展開する：

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (15)$$

$$\varphi_n = \varphi_n^{(0)} + \lambda \varphi_n^{(1)} + \lambda^2 \varphi_n^{(2)} + \dots \quad (16)$$

(12)、(15)、(16) を (14) に代入し λ について 1 乗の項を取り出すと

$$E_n^{(0)}\varphi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\varphi_n^{(0)} = H_n^{(0)}\varphi_n^{(1)} + H_n^{(1)}\varphi_n^{(0)} \quad (17)$$

を得る。 $\varphi_n^{(0)}$ と (17) との内積を取ると

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n^{(0)}, E_n^{(1)}\varphi_n^{(0)} \rangle = \langle \varphi_n^{(0)}, H^{(1)}\varphi_n^{(0)} \rangle \quad (18)$$

ただしここで $\langle \varphi_n^{(0)}, \varphi_n^{(1)} \rangle = 0$ を仮定した²。(18) は相互作用によって系のエネルギーがどのように（最低次で）変化するかを与える基本的な式である。

次に $\varphi_m^{(0)}$ ($m \neq n$) と (17) との内積を取ると

$$E_n^{(0)}\langle \varphi_m^{(0)}, \varphi_n^{(1)} \rangle = E_m^{(0)}\langle \varphi_m^{(0)}, \varphi_n^{(1)} \rangle + \langle \varphi_m^{(0)}, H^{(1)}\varphi_n^{(0)} \rangle \quad (19)$$

から

$$\langle \varphi_m^{(0)}, \varphi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \varphi_m^{(0)}, H^{(1)}\varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (20)$$

つまり

$$\varphi_n = \varphi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_m^{(0)}, H^{(1)}\varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \varphi_m^{(0)} + \dots \quad (21)$$

を得る。

5 光と原子の相互作用

相互作用ハミルトニアン H_{int} の具体的な形を求めていく。

²もし $\langle \varphi_n^{(0)}, \varphi_n^{(1)} \rangle = \epsilon \neq 0$ ならば φ_n を $\varphi_n/(1 + \lambda\epsilon)$ で置き換えればよい。

5.1 電磁場と荷電粒子の相互作用

電磁気学よりスカラーポテンシャル ϕ 、ベクトルポテンシャル A の電場 E 、磁場 B との関係は

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

相互作用のないときのラグランジアン L_0 は原子と電磁場のそれぞれのラグランジアンの和：

$$L_0 = \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{x}}^2 - V(\mathbf{x}) + L_{EM}$$

これに相互作用項が加わったラグランジアンは（天下りの的に）

$$L = L_0 - e\phi + \frac{e}{c}\dot{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{x}}^2 - e\phi + \frac{e}{c}\dot{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) - V(\mathbf{x}) + L_{EM}$$

で与えられる。前回触れたラグランジュの運動方程式 $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$ を計算してみると正しい運動方程式

$$m\ddot{\mathbf{x}} = e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B} \right) - \nabla V(\mathbf{x})$$

（クーロン力+ローレンツ力）を導くことがわかる。

運動量とハミルトニアンはそれぞれ

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{x}}} = m\dot{\mathbf{x}} + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{x})$$

$$\begin{aligned} H &= \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{x}} - L \\ &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{x}) \right)^2 + e\phi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x}) + H_{EM} \\ &= H_0 + e\phi(\mathbf{x}) - \frac{e}{mc}\mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2}|\mathbf{A}(\mathbf{x})|^2 \end{aligned} \quad (22)$$

と計算される（ $H_0 = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + V(\mathbf{x}) + H_{EM}$ ）。ただし $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ にとった。

5.2 電気双極子相互作用

原子と電場（光を含む）との相互作用で一番基本的なものは電気双極子相互作用で、それより高次の項が問題になるのは後述する選択則により電気双極子相互作用が禁止されている場合にほぼ限られる。

静電場中の原子を考える。原子の簡略なモデルとして電荷 $+e$ の原子核の周りを電荷 $-e$ の‘電子’が回っている状況を考える。相互作用ハミルトニアン (22) の中で $e\phi(\mathbf{x})$ が静電場に関わる項であるが、これは電荷 $+e$ の粒子が単独で存在する場合でなので、「原子モデル」の場合は電子と原子核の差分ということになる。図 1 のように電子の原子核に対する相対位置を \mathbf{r} とするとこの原子が持つ双極子モーメントは $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$ であり、また 原子の位置（原子核の位置）を \mathbf{x} とすると電場によるポテンシャルは

$$H_{int} = V(\mathbf{x}) = e\phi(\mathbf{x}) - e\phi(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \sim -e\mathbf{r} \cdot \nabla\phi(\mathbf{x}) = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{x}) \quad (23)$$

となる。

光のように時間変化する電磁場の場合双極子相互作用の導出はやや複雑でかつあまりスッキリしたものではないが結果は (23) と同じになる。

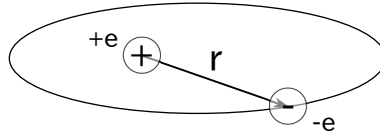


図 1: 双極子

5.3 光子の吸収放出による運動量の変化

原子が光を吸収・放出するとき、運動量保存則により原子は光子がもつ運動量分の運動量変化を受ける（反跳と呼ばれる）。量子論によれば波数 k の粒子の運動量は普遍的に $p = \hbar k$ なので光子の場合も例外でない。この理解でさしあたって十分であるが一応数式上反跳がどのように導かれるか示しておく。

原子の位置座標を x で表すとす。系（原子と光）の初期状態 α （終状態 β ）として原子は運動量 p (p') で運動していて内部状態は n 番目 (n' 番目) の励起状態 ($n = 0$ ならば基底状態)、光は波数 k で i_{k1} 方向の直線偏光の光子が m 個 (m' 個) ある状態とする。

$$\langle \varphi_\beta | H_{int} \varphi_\alpha \rangle = \langle \varphi_{n'} | \mathbf{d} \varphi_n \rangle \cdot \langle \mathbf{p}' | \langle m' | \mathbf{E}(\mathbf{x}) | m \rangle | \mathbf{p} \rangle \quad (24)$$

$a_{k1} | m \rangle = \sqrt{m} | m-1 \rangle$ 、 $a_{k1}^\dagger | m \rangle = \sqrt{m+1} | m+1 \rangle$ だから

$$\langle \mathbf{p}' | \langle m' | \mathbf{E}(\mathbf{x}) | m \rangle | \mathbf{p} \rangle = \epsilon i_{k1} \langle \mathbf{p}' | (\delta_{m' m-1} \sqrt{m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \delta_{m' m+1} \sqrt{m+1} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}) | \mathbf{p} \rangle \quad (25)$$

運動量 p を持つ原子の波動関数は

$$e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} \quad (26)$$

だから $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | \mathbf{p} \rangle = | \mathbf{p} \pm \hbar \mathbf{k} \rangle$ なので

$$\langle \mathbf{p}' | \langle m' | \mathbf{E}(\mathbf{x}) | m \rangle | \mathbf{p} \rangle = \epsilon i_{k1} (\delta_{m' m-1} \delta_{\mathbf{p}' \mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}} \sqrt{m} + \delta_{m' m+1} \delta_{\mathbf{p}' \mathbf{p} - \hbar \mathbf{k}} \sqrt{m+1}) \quad (27)$$

例えば i_{k1} が x 軸方向の単位ベクトルとすると $\mathbf{d} \cdot i_{k1} = d_x$ だから

$$\langle \varphi_\beta | H_{int} \varphi_\alpha \rangle = \epsilon (\delta_{m' m-1} \delta_{\mathbf{p}' \mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}} \sqrt{m} + \delta_{m' m+1} \delta_{\mathbf{p}' \mathbf{p} - \hbar \mathbf{k}} \sqrt{m+1}) \langle \varphi_{n'} | d_x \varphi_n \rangle \quad (28)$$

これを解釈すると、右辺第 1 項は終状態の光子数 m' が始状態の光子数 m より 1 だけ小さい、すなわち光子が一つ吸収され、終状態の原子の運動量 p' は始状態の原子の運動量 p より $\hbar k$ すなわち光子一つの運動量分だけ大きくなる遷移に対応し、右辺第 2 項は終状態の光子数 m' が始状態の光子数 m より 1 だけ大きい、すなわち光子が一つ放出され、終状態の原子の運動量 p' は始状態の原子の運動量 p より $\hbar k$ すなわち光子一つの運動量分だけ小さくなる遷移を表している。

5.4 光子の吸収放出による角運動量の変化・選択則

量子力学における角運動量とその合成については量子力学第二で扱ったと思うが最初にまとめておく（案外長くなったので適当に読み飛ばしてください）。そのあと、その知識をつかって原子が光子を吸収・放出するさいに角運動量がどう変化するかを調べる。

5.4.1 角運動量

角運動量： $L = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$

交換関係：

$$[L_x, L_y] = [yp_z - zp_y, xp_z - zp_x] = y[p_z, z]p_x - p_y[z, p_z]x = -i\hbar(y p_x - x p_y) = i\hbar L_z$$

同様に $[L_y, L_z] = i\hbar L_x$ 、 $[L_z, L_x] = i\hbar L_y$ 。

古典力学では角運動量はその3つの成分 L_x 、 L_y 、 L_z によって指定されるが、量子力学においてはこれらは互いに交換しないので状態の指定には使えない（同時の固有関数が存在しない）。

$L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ と定義すると

$$[L_z, L_{\pm}] = [L_z, L_x] \pm i[L_z, L_y] = i\hbar L_y \pm \hbar L_x = \pm \hbar L_{\pm}$$

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L_{\mp} L_{\pm} \mp i[L_x, L_y] + L_z^2 = L_{\mp} L_{\pm} + L_z(L_z \mp \hbar)$$

$$[L_z, L^2] = [L_z, L_{\mp} L_{\pm}] = [L_z, L_{\mp}] L_{\pm} + L_{\mp} [L_z, L_{\pm}] = \mp \hbar L_{\mp} L_{\pm} \pm \hbar L_{\mp} L_{\pm} = 0$$

なので L_z と L^2 は互いに交換し、従って同時固有関数を持つ。そこで量子力学では L_z と L^2 の固有値を角運動量についての状態を指定するのに用いる（この2つで角運動量についての状態は完全に決定する）。

φ_{α} は L_z の固有値 α の固有状態 $L_z \varphi_{\alpha} = \alpha \varphi_{\alpha}$ とすると

$$L_z(L_{\pm} \varphi_{\alpha}) = ([L_z, L_{\pm}] + L_{\pm} L_z) \varphi_{\alpha} = L_{\pm} (L_z \pm \hbar) \varphi_{\alpha} = (\alpha \pm \hbar) (L_{\pm} \varphi_{\alpha})$$

すなわち L_z の固有状態に L_{\pm} を作用させるとその固有値に $\pm \hbar$ が足された固有状態が得られる。

$\varphi_{\alpha, \beta}$ は L_z については固有値が α 、 L^2 については固有値が β の固有状態、すなわち $L_z \varphi_{\alpha, \beta} = \alpha \varphi_{\alpha, \beta}$ 、 $L^2 \varphi_{\alpha, \beta} = \beta \varphi_{\alpha, \beta}$ とする。

$$\begin{aligned} 0 \leq |L_{\pm} \varphi_{\alpha, \beta}|^2 &= \langle L_{\pm} \varphi_{\alpha, \beta} | L_{\pm} \varphi_{\alpha, \beta} \rangle \\ &= \langle \varphi_{\alpha, \beta} | L_{\mp} L_{\pm} \varphi_{\alpha, \beta} \rangle \\ &= \langle \varphi_{\alpha, \beta} | \{L^2 - L_z(L_z \pm \hbar)\} \varphi_{\alpha, \beta} \rangle \\ &= \langle \varphi_{\alpha, \beta} | \{\beta - \alpha(\alpha \pm \hbar)\} \varphi_{\alpha, \beta} \rangle \\ &= \beta - \alpha(\alpha \pm \hbar) \end{aligned} \quad (29)$$

L_z の固有関数に L_+ (L_-) を作用させると固有値が \hbar だけ大きな（小さな）固有関数を作ることができるが、これを繰り返すといつか (29) の右辺が負になってしまう。これが回避されるにはある自然数 n (m) に対して $\varphi_{\alpha, \beta}$ に L_+ (L_-) をちょうど $n-1$ 回 ($m-1$ 回) 作用させたときに右辺がちょうど0になる必要がある。つまり $\beta = \{\alpha + (n-1)\hbar\}(\alpha + n\hbar) = \{\alpha - (m-1)\hbar\}(\alpha - m\hbar)$ 。これより $2(m+n-1)\alpha = \{(m-1)m - (n-1)n\}\hbar = (m^2 - n^2 - m + n)\hbar = (m+n-1)(m-n)\hbar$ だから $\alpha = \frac{m-n}{2}\hbar$ で、 L_z の固有値は \hbar の整数倍か半整数倍となる。

$l = \frac{n+m}{2}$ と置くと L^2 の固有値 β は

$$\beta = \{\alpha + (n-1)\hbar\}(\alpha + n\hbar) = l(l+1)\hbar^2$$

L^2 の固有値が $l(l+1)\hbar^2$ である固有状態のことを省略して L が l である状態と呼ぶ（ l は非負の整数または半整数）。

L が l である状態で角運動量の z 成分 L_z が取りうる値は

$$l_z = -l\hbar, (-l+1)\hbar, \dots, (l-1)\hbar, l\hbar$$

の $2l+1$ 個であるが、この場合も \hbar はしばしば省略される。

例えば「 L が 3 で l_z が -2 の状態」とは L^2 の固有値が $3(3+1)\hbar^2$ で L_z の固有値が $-2\hbar$ の状態のことである。

5.4.2 角運動量の合成

これまで角運動量を表すのに用いていた文字 L は本来軌道角運動量に対して用いられるものなので、これ以降は L は軌道角運動量、 S はスピン、 J は一般の角運動量（または軌道角運動量とスピンの合成）と使い分ける。前節の L についての関係式は S や J についても成り立つ³。

1つの原子中に2つの電子があって、それぞれの角運動量は J_1 と J_2 とする（または1つの電子の軌道角運動量とスピンでもよい）。全角運動量は $J = J_1 + J_2$ である。

J_1 と J_2 のそれぞれの大きさ j_1 と j_2 だけが与えられていて向きは任意に選べるとき J の大きさ j が取りうる値は古典力学の場合最大となるのは J_1 と J_2 が同じ向きของときで $j = j_1 + j_2$ 、最小となるのが逆向きのときで $j = |j_1 - j_2|$ であるが、これは量子力学でもなりたつ。すなわち

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2$$

実際の合成された波動関数の作り方を p 軌道 + $\frac{1}{2}$ スピンの例で見ていく。つまり $j_1 = 1$ 、 $j_2 = \frac{1}{2}$ である。 $j_1 = 1$ の状態は j_{1z} が 1, 0, -1 の3つのものがあるからそれぞれ

$$|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle \quad (30)$$

$j_2 = \frac{1}{2}$ の状態は j_{2z} が $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ の2つなのでそれぞれ

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (31)$$

と書いておく。これから合成される状態の j は $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ と $1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ の2つ。

$j = \frac{3}{2}$ のとき j_z が取る値は $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ の4つ。(30) と (31) の組み合わせで $j_z = j_{1z} + j_{2z} = \frac{3}{2}$ となるのは1つしかないので

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = |1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (32)$$

残りの3つの状態を構成するには上式に $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ を次々と掛けていけばよいが、その前に(29)を書き直すと

$$|J_{\pm}|j, j_z\rangle|^2 = \{j(j+1) - j_z(j_z \pm 1)\}$$

だから位相因子を適当に選ぶと

$$J_{\pm}|j, j_z\rangle = \sqrt{j(j+1) - j_z(j_z \pm 1)}|j, j_z \pm 1\rangle$$

としてよい。(32)に $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ を掛けたものに上式を適用すると

$$\sqrt{\frac{35}{22} - \frac{31}{22}} \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{1 \cdot 2 - 1 \cdot 0} |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + |1, 1\rangle \sqrt{\frac{13}{22} + \frac{11}{22}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

整理して

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (33)$$

³ただし軌道角運動量の場合 l や l_z の取る値は整数値で半整数値は取らない。

これを繰り返し

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |1, -1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= |1, -1\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned}$$

次に $j = \frac{1}{2}$ の場合を考える。 $j_z = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ 。(30) と (31) の組み合わせで $j_z = \frac{1}{2}$ となるのは $|1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ と $|1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ なのでその線型結合で (33) と直交するという条件から (位相因子は適当に選んで)

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

先ほどと同様にこれに $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ を掛けて

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

を得る。これで $j_1 = 1, j_2 = \frac{1}{2}$ から合成されるすべての状態を尽くしたことになる。

5.4.3 光子の角運動量

静止している粒子は軌道角運動量を持たないので、それでもなお残る角運動量は粒子の固有の角運動量 (スピン) と見なせる。光子の場合は光速で運動しているためこの方法を取ることができないので軌道角運動量を奇麗に分離することができないが、双極子相互作用は電磁場の空間変化を無視したときに残る相互作用であるためある意味で軌道角運動量が分離されており、以下で示すように双極子相互作用のもとでは光子は大きさが 1 の角運動量を持つように振る舞う (光子の吸収・放出の際の原子の角運動量変化が 1)。

この節では光の進行方向 (波数ベクトル k の向き) は z 軸方向とする。電子の原子核に対する相対座標を $\mathbf{r} = (x, y, z)$ とすると $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$ だから $\langle \varphi_{n'} | \mathbf{d} | \varphi_n \rangle = -e \langle \varphi_{n'} | \mathbf{r} | \varphi_n \rangle$ である。電磁場の量子化のときに使った記号で偏光の向き i_{k1} と i_{k2} はそれぞれ $i_{k1} = \hat{x}$ と $i_{k2} = \hat{y}$ と取ってよく $i_{kj} \cdot \langle \varphi_{n'} | \mathbf{d} | \varphi_n \rangle$ の評価は $\langle \varphi_{n'} | x | \varphi_n \rangle$ と $\langle \varphi_{n'} | y | \varphi_n \rangle$ の評価に帰着する。

5.4.4 光子の吸収・放出による角運動量の z 成分 J_z の変化

角運動量演算子 $L = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ の z 成分 L_z は

$$L_z = xp_y - yp_x \quad (34)$$

だから

$$[L_z, x \pm iy] = -y[p_x, x] \pm ix[p_y, y] = \hbar(\pm x + iy) = \pm \hbar(x \pm iy) \quad (35)$$

である。 $L_z \varphi = l_z \varphi$ とすると $L_z(x \pm iy)\varphi = \{(x \pm iy)L_z \pm \hbar(x \pm iy)\}\varphi = (l_z \pm \hbar)(x \pm iy)\varphi$ となる。 $x = \frac{1}{2}\{(x + iy) + (x - iy)\}$ 、 $y = \frac{1}{2i}\{(x + iy) - (x - iy)\}$ (斜め方向についても同様に $x + iy$ と $x - iy$ の線型結合で書ける) なので直線偏光の光を原子に当てたときに z 方向の角運動量が l_z の始状態に対して終状態として遷移可能な状態の z 方向の角運動量は $l_z + 1$ と $l_z - 1$ に限られる⁴。以上のことは $J = L + S$ のように L が含まれていれば合成角運動量 J についても適用される (逆に言うと純粋なスピン S ではスピンの変化するような遷移は許されない)。

⁴光の波数の向きが xy 面内にある場合は z 方向の直線偏光があり得るが $[L_z, z] = 0$ だからこの場合 z 方向の角運動量は変化しない。

5.4.5 光子の吸収・放出による J^2 の変化

$L_{x_i}^2 x_j = \hbar^2 x_j$ ($i \neq j$)、 $L_{x_i}^2 x_i = 0$ だから $L^2 x_i = 2\hbar^2 = 1(1+1)\hbar^2$ なので座標 x, y, z やその線型結合は”波動関数として見たときに”いずれも角運動量の大きさは $l_p = 1$ である(光子の”角運動量”は1)。 φ の角運動量大きさが l のとき(つまり $L^2 \varphi = l(l+1)\hbar^2$) 角運動量の合成則から $x\varphi$ 等が持つ角運動量の大きさは $l+1, \dots, |l-1|$ に限られ⁵ 従って遷移可能な終状態もそれらの範囲に限られる。

5.4.6 円偏光

a_{k1} は x 方向の直線偏光、 a_{k2} は y 方向の直線偏光の光子の消滅演算子である。これまでこの2つを「基底」に取ってきたが、代わりに $a_{k\sigma\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{k1} \pm ia_{k2})$ を基底に取ることもできる。これらは $i_{k1} = \hat{x}$ と $i_{k2} = \hat{y}$ の代わりに $\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} \pm i\hat{y})$ とすることに相当し、従って上で見たように l_z が $m_z \rightarrow m_z \pm \hbar$ の遷移を引き起こす。このときの電場の時間変化は「偏光ベクトル」 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} \pm i\hat{y})$ に $E_0 e^{-i\omega t}$ を掛けてから実部を取ることによって得られる：

$$\mathbf{E} = \Re \left[\frac{E_0}{\sqrt{2}} (\hat{x} \pm i\hat{y}) e^{-i\omega t} \right] = \frac{|E_0|}{\sqrt{2}} (\cos(\omega t - \phi), \pm \sin(\omega t - \phi), 0)$$

ただし $E_0 = |E_0| e^{i\phi}$ とした。このように電場は xy 面内を同じ強さで回転しているため円偏光と呼ばれる(複号に従って σ^\pm 偏光と呼ぶ・流儀によって逆の符号が使われるときもある)。実験上円偏光を作るにはまず(偏光板等で)直線偏光を作り、これを $1/4$ 波長板を通せばよい。

5.5 ドップラー効果

光源(レーザー)は実験室座標系に固定されていることが多いが一方原子はそれに対して運動しているため原子から見た光の周波数はドップラー効果によりシフトしている。ドップラー効果は前半の講義(中川先生担当分)で取り上げたのでここでは繰り返さないがレーザー冷却の回で簡単に振り返る。

5.6 Zeeman 効果

磁場が印加されると一般に原子のエネルギー準位は変化する。エネルギーのシフト量が磁場に比例する場合を1次の Zeeman 効果という。

(22) より磁場中の原子(の構成要素の電子)の相互作用ハミルトニアンは

$$H_I = -\frac{e}{m_e c} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{p}$$

磁場 B とベクトルポテンシャル A との関係は $B = \nabla \times A$ だから定磁場の場合 $A = \frac{1}{2} B \times x$ ととることができる。 $A \cdot p = \frac{1}{2} B \cdot (x \times p) = \frac{\hbar}{2} B \cdot L$ だから

$$H_I = -\mu_B B \cdot L$$

($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ はボーア磁子)となる。これから磁場中ではエネルギー準位は角運動量の磁場方向成分に従って分裂することがわかる。

⁵ $l \geq 1$ ならば $l+1$ と l と $l-1$ の3つ、 $l = 1/2$ のときは $3/2$ と $1/2$ の2つ、 $l = 0$ のときは1のみ。

スピン S もある場合は

$$H_I = -\mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$$

弱磁場ではエネルギー準位は (摂動論により) $g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{J}$ に従って分裂し、ここでの係数 g はランダウの因子と呼ばれ 1~2 の間の値をとる (ことが摂動計算からわかる):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$