

§ 17 複合系の非定常状態に対する摂動論

物質による光の吸収・放出を考える為には、前節の終わりに述べたように、現実物質（原子，分子）と輻射場を合わせた複合系を考え、そこでの物質と時間変動する電磁波との相互作用（フォトンのやり取り）を問題にする。複合系の非定常状態に対する「時間に依存するシュレディンガー方程式」の摂動論として考察が進められる。

17-1) 非定常状態に対する摂動論

時間に依存するシュレディンガー方程式

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (1)$$

を前提にする。取りあえず物質系は原子とするが、 ψ は原子系と輻射場を合わせた複合系の波動関数とし、暫くは複合系であることは忘れることにする。ハミルトニアンは§16-4に掲げたが、式番号を改め、以下に記す。

$$\hat{H} = (\hat{H}_0 + \hat{H}_R) + \hat{H}' \quad (2-1)$$

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_R) = \sum_j \left[\left(\frac{1}{2m} \right) \hat{\mathbf{p}}_j^2 + V_j \right] + \hat{H}_R \quad (2-2)$$

$$\hat{H}_R = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{k}\sigma}^2 + (\omega_{\mathbf{k}})^2 \hat{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}\sigma}^2] \quad (2-3)$$

$$\hat{H}' = \sum_j \left[\frac{e}{m} (\mathbf{A}(\mathbf{x}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \right] \quad (2-4)$$

$(\hat{H}_0 + \hat{H}_R)$ を、相互作用のない無摂動 Hamiltonian とみなし、暫くは、複合系であることは忘れることにするので、 $(\hat{H}_0 + \hat{H}_R) \rightarrow \hat{H}_0$ と無摂動 Hamiltonian を表記する。無摂動の場合の \hat{H}_0 も(1)のシュレディンガー方程式を満足すると考える。

$$\hat{H}_0 \psi^0 = i\hbar \frac{\partial \psi^0}{\partial t} \quad (3-1)$$

固有関数 ψ^0 としては、 \hat{H}_0 は時間を含まないとして、 ψ^0 は座標と時間が分離した

$$\psi^0(x, y, z, t) = u^0(x, y, z) \cdot e^{-i(E^0/\hbar)t} \quad (3-2)$$

を採用出来る。そして、次のように、エネルギー固有値に対する固有関数が得られる。

$$\hat{H}_0 u_1^0 = E_1^0 u_1^0, \quad \hat{H}_0 u_2^0 = E_2^0 u_2^0, \quad \dots, \quad \hat{H}_0 u_n^0 = E_n^0 u_n^0, \quad \dots \quad (3-3)$$

これは、これまで使って来た定常状態のシュレディンガー方程式の解のことで

ある．そこで，(3-3) を満足する $u_n^0(x,y,z)$ を使い，以下の $\psi_n^0(x,y,z,t)$ を作ると，

$$\psi_n^0(x,y,z,t) = u_n^0(x,y,z) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \quad (3-4)$$

となり，これは(3-1)のシュレディンガー方程式を満足する．これを確かめる為に(3-4)を(3-1)右辺に代入すると，

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n^0}{\partial t} = i\hbar \cdot (-i \cdot \frac{E_n^0}{\hbar}) \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 = E_n^0 (u_n^0 \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t}) \quad (3-5)$$

となる．一方，(3-1)左辺は， \hat{H}_0 は時間を含まないことと(3-3)を使って，

$$\hat{H}_0 \psi_n^0 = e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot \hat{H}_0 u_n^0 = e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot E_n^0 u_n^0 = E_n^0 (u_n^0 \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t}) = E_n^0 \psi_n^0$$

となり，(3-4)は確かに(3-1)を満足する．そうならば，(3-4)の一次結合，

$$\psi^0 = \sum_n c_n^0 \cdot \psi_n^0 = \sum_n c_n^0 \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_n^0(x,y,z) \quad (3-6)$$

も，(3-1)のシュレディンガー方程式を満足する． c_n^0 は一次結合係数である．ここで， \hat{H}_0 に対する摂動を \hat{H}' とし， $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ は，(1)のシュレディンガー方程式を満足するとして，時間変化する摂動を扱う．即ち

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (4)$$

とする．そして，固有関数 $\psi(x,y,z,t)$ は，以下のように，時間の関数としての $c_n(t)$ と $e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_n^0(x,y,z)$ を用いて級数で表現できると考える．

$$\psi(x,y,z,t) = \sum_n c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_n^0(x,y,z) \quad (5)$$

$c_n(t)$ が決まると固有関数が決まり，固有関数の時間変化が求められる．その為に，(5)を(4)のシュレディンガー方程式に代入し， $c_n(t)$ を決める方程式を求める．

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \hat{H}') \sum_n c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_n^0(x,y,z) \\ &= i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_n^0(x,y,z) + i\hbar \sum_n c_n(t) \frac{de^{-i(E_n^0/\hbar)t}}{dt} \cdot u_n^0(x,y,z) \end{aligned} \quad (7)$$

となる．この左辺側の第一項に関しては， \hat{H}_0 は時間を含まないので，

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \sum_n [c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_n^0(x,y,z)] &= \sum_n [c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t}] [\hat{H}_0 u_n^0(x,y,z)] \\ &= \sum_n c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot E_n^0 \cdot u_n^0(x,y,z) \end{aligned}$$

となり，(7)の右辺の第二項と相殺する．従って，(7)の等式は，

$$\sum_n \hat{H}' \cdot c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_n^0(x,y,z) = i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_n^0(x,y,z) \quad (8)$$

となる. (8)の両辺に, $u_m^0(x,y,z)$ の複素共役 $u_m^0 * (x,y,z)$ を左から掛け, 全空間座標 $x, y, z(=\tau)$ で積分すると, 左辺側は

$$\int_{\tau} \sum_n c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_m^0 * \hat{H}' u_n^0 d\tau = \sum_n \{c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot \int_{\tau} u_m^0 * \hat{H}' u_n^0 d\tau\} \quad (9-1)$$

となる. 右辺側は, 固有関数の正規直交性より, $n=m$ の項だけが残る.

$$\begin{aligned} \int_{\tau} i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_m^0 * u_n^0 d\tau &= i\hbar \sum_n \left\{ \frac{dc_n(t)}{dt} \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \int_{\tau} u_m^0 * u_n^0 d\tau \right\} \\ &= i\hbar \cdot e^{-i(E_m^0/\hbar)t} \cdot \frac{dc_m(t)}{dt} \end{aligned} \quad (9-2)$$

となる. 従って, (9-1)と(9-2)から, $dc_m(t)/dt$ に関する次の方程式が得られる.

$$i\hbar \cdot e^{-i(E_m^0/\hbar)t} \cdot \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_n \{c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot \int_{\tau} u_m^0 * \hat{H}' u_n^0 d\tau\} \quad (10)$$

(9-1, -2)で行った「 $u_m^0(x,y,z)$ の複素共役 $u_m^0 * (x,y,z)$ を左から掛け, $x, y, z=\tau$ で空間積分すること」は, デイラックの記号を用いて,

$$\int_{\tau} u_m^0 * \hat{H}' u_n^0 d\tau \equiv \langle u_m^0 | \hat{H}' | u_n^0 \rangle \quad (11)$$

と表現され, 一組の固有関数 $u_m^0(x,y,z)$ と $u_n^0(x,y,z)$ についての \hat{H}' の行列要素 (matrix element)と呼ばれる. 各(m, n)の組に対し, (11)のスカラー積分が一つ決まり, (m, n)の組を変化させれば, (11)を要素とする一つの行列が定義できるので, (11)は行列要素と呼ばれる. (11)を使うと, (10)は

$$i\hbar \cdot e^{-i(E_m^0/\hbar)t} \cdot \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_n c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot \langle u_m^0 | \hat{H}' | u_n^0 \rangle \quad (12)$$

となる. この時間についての一階の微分方程式に基づき $c_m(t)$ を決める. その為には, 適当な初期条件を必要とする.

17-2) 始状態と終状態, 遷移確率

(12)の方程式で, $t=0$ での $c_n(0)$ について考える. $t=0$ での系の状態は, 無摂動 Hamiltonian の一つの固有状態 ψ_i^0 , 即ち,

$$\psi_i^0(x,y,z,t=0) = u_i^0(x,y,z) \cdot e^{-i(E_i^0/\hbar)t} = u_i^0(x,y,z) \quad (13)$$

にあるとすると, $t=0$ の $c_n(0)$ の値は,

$$c_n(0) = c_i(0) = 1, \quad c_n(0) = 0 \quad (n \neq i) \quad (14)$$

である。 $\psi_i^0 = u_i^0(x, y, z)$ の i は**始状態**(initial state)の意味である。(14)の条件は、 $t > 0$ では変化するが、短時間後では(14)は近似的に成立するものとする、

$$c_i(t) \approx 1, \quad c_n(t) \approx 0 \quad (n \neq i) \quad (15)$$

である。この条件を(12)に使う。まず、 $m = f \neq i$ の場合から考える。

$$\begin{aligned} i\hbar \cdot e^{-i(E_f^0/\hbar)t} \cdot \frac{dc_f(t)}{dt} &= e^{-i(E_f^0/\hbar)t} \cdot \langle u_f^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle \\ \frac{dc_f(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \cdot \langle u_f^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle \cdot e^{i(E_f^0 - E_i^0)/\hbar t} \end{aligned} \quad (16)$$

となる。 f は $\psi_f^0 \equiv \psi_f^0(x, y, z, t) = c_f(t) \cdot e^{-i(E_f^0/\hbar)t} \cdot u_f^0(x, y, z)$ に繋がり、 $u_f^0(x, y, z)$

の固有状態を**終状態**(final state)と呼ぶ。(16)を t で積分すると、

$$\begin{aligned} c_f(t) &= \frac{1}{i\hbar} \cdot \frac{1}{i(E_f^0 - E_i^0)/\hbar} \cdot \langle u_f^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle \cdot e^{i(E_f^0 - E_i^0)/\hbar t} + const. \\ &= -\frac{1}{(E_f^0 - E_i^0)} \cdot \langle u_f^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle \cdot e^{i(E_f^0 - E_i^0)/\hbar t} + const. \end{aligned}$$

となる。(14)の初期条件から、

$$c_f(0) = 0 = -\frac{1}{(E_f^0 - E_i^0)} \cdot \langle u_f^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle + const.$$

となるので、積分定数(const.)が決まり、結果は

$$c_f(t) = \frac{1}{(E_f^0 - E_i^0)} \cdot \langle u_f^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle \cdot [1 - e^{i(E_f^0 - E_i^0)/\hbar t}] \quad (17)$$

となる。

(12)で、 $n = i$, $m = f = i$ の場合は次のようになる、(12)自体は、

$$i\hbar \cdot e^{-i(E_i^0/\hbar)t} \cdot \frac{dc_i(t)}{dt} = c_i(t) \cdot e^{-i(E_i^0/\hbar)t} \cdot \langle u_i^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle$$

であり、

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle u_i^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle \cdot c_i(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle u_i^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle \cdot c_i(t) \quad (18)$$

となる。 $c_i(0) = 1$ の条件を使うと、

$$c_i(t) = \exp[-(i/\hbar) \cdot \langle u_i^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle \cdot t] \quad (19)$$

である。

我々は、時間 t での波動関数とし

$$\psi(x,y,z,t) = \sum_n c_n(t) \cdot e^{-i(E_n^0/\hbar)t} \cdot u_n^0(x,y,z) \quad (5)$$

を採用したので、(5)の両辺の二乗の空間積分は、

$$\begin{aligned} \iiint_{x,y,z} |\psi|^2 dx dy dz &= \iiint_{x,y,z} \psi^* \psi dx dy dz = 1 \\ &= c_1^2(t) + c_2^2(t) + c_3^2(t) + \cdots + c_n^2(t) + \cdots \end{aligned} \quad (20)$$

となる。右辺側は $u_n^0(x,y,z)$ の正規直交性による。 $c_n^2(t)$ は各固有状態が見出される確率を表現している。一方、 $t=0$ で、我々は

$$c_n(0) = c_i(0) = 1, \quad c_n(0) = 0 \quad (n \neq i) \quad (14)$$

と仮定した。 $c_i^2(0) = 1$ で $c_n^2(0) = 0$ ($n \neq i$) であるから、始状態(initial state)の $\psi_i^0 = u_i^0(x,y,z)$ の実現確率が1で、他の状態の実現確率は0と仮定したことになる。そして、短い時間 t の後に、 \hat{H} の摂動により、各固有状態の実現確率は(20)の各項で与えられることになった。従って、(17)の両辺を二乗して、

$$|c_f(t)|^2 = c_f^*(t) \cdot c_f(t) = \frac{\left| \langle u_f^0 | \hat{H} | u_i^0 \rangle \right|^2}{(E_f^0 - E_i^0)^2} \cdot [1 - e^{-i(E_f^0 - E_i^0)/\hbar t}] \cdot [1 - e^{+i(E_f^0 - E_i^0)/\hbar t}]$$

となる。ここで $a = [(E_f^0 - E_i^0)/\hbar] \cdot t$ とすると、

$$\begin{aligned} [1 - e^{-ia}] \cdot [1 - e^{+ia}] &= 1 - (e^{+ia} + e^{-ia}) + 1 = 2(1 - \cos a) \\ &= 2[(\cos^2 \frac{a}{2} + \sin^2 \frac{a}{2}) - (\cos^2 \frac{a}{2} - \sin^2 \frac{a}{2})] = 4 \sin^2 \frac{a}{2} \end{aligned}$$

より、

$$\begin{aligned} |c_f(t)|^2 &= \frac{\left| \langle u_f^0 | \hat{H} | u_i^0 \rangle \right|^2}{|E_f^0 - E_i^0|^2} \cdot \left\{ 2 \sin \left[\frac{(E_f^0 - E_i^0)}{2\hbar} \cdot t \right] \right\}^2 \\ |c_f(t)|^2 &= \left| \langle u_f^0 | \hat{H} | u_i^0 \rangle \right|^2 \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{(E_f^0 - E_i^0)}{2\hbar} \cdot t \right]}{\left| \frac{E_f^0 - E_i^0}{2} \right|^2} \end{aligned} \quad (21)$$

となる。 $|c_f(t)|^2$ は、始状態 $u_i^0(x,y,z)$ から終状態 $u_f^0(x,y,z)$ への遷移確率(transition probability)を与える。始状態 $u_i^0(x,y,z)$ が確率1で実現した後の遷移である。

17-3) 単位時間当たり の遷移確率

(21)の遷移確率の式で, $\Delta E \equiv (E_f^0 - E_i^0)$ とすると, 行列要素に伴う係数は,

$$\frac{\sin^2\left[\frac{(E_f^0 - E_i^0)}{2\hbar} \cdot t\right]}{\left|\frac{E_f^0 - E_i^0}{2}\right|^2} = \frac{\sin^2[(\Delta E/2) \cdot (t/\hbar)]}{(\Delta E/2)^2} \quad (22)$$

となるが, この項が ΔE に対してどのように変化するかを考える.

$(\Delta E/2) \equiv x$ おくと,

$$\frac{\sin^2[(\Delta E/2) \cdot (t/\hbar)]}{(\Delta E/2)^2} = \frac{\sin^2[x \cdot (t/\hbar)]}{x^2} = \frac{\sin^2[x/(\hbar/t)]}{x^2} = y(x) \quad (23)$$

となる. 図 17-1 は, 横軸に ΔE をとり, 縦軸は(23)の $y(x) = y(\Delta E/2)$ を $y(0)$ の最大値で規格化してプロットしたものである.

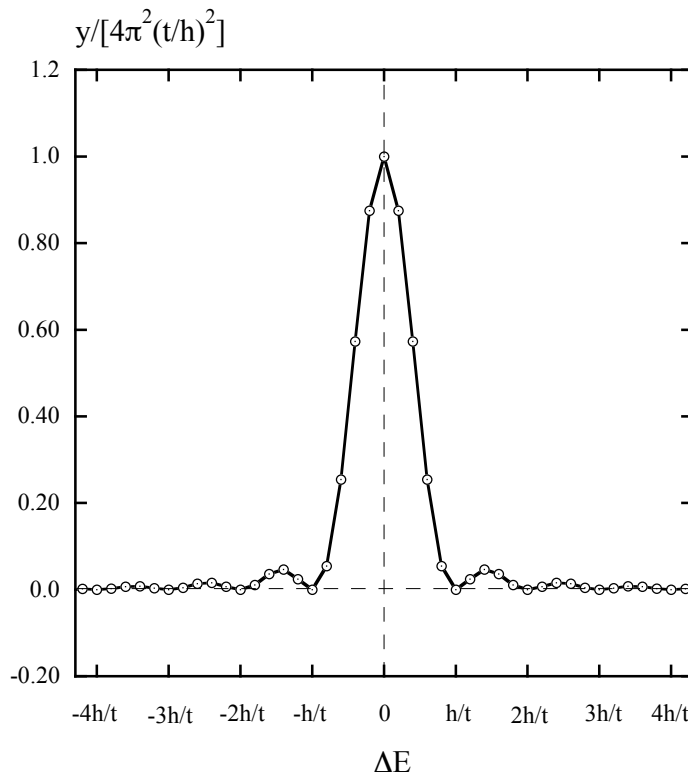


図 17-1. ΔE に対する(23)の y の値の変化. ただし, 縦軸の y は, $\Delta E=0$ に於ける最大値で規格化してある. $\Delta E=0$ で鋭いピークを示す.

最大値は $\Delta E = 0$ での $y(0) = 4\pi^2(t/\hbar)^2 = (t/\hbar)^2$ である. $|x| \rightarrow 0$ では, $\sin^2[x/(\hbar/t)] \approx [x/(\hbar/t)]^2 + \dots$ だから, $\Delta E = 0$ で $y(0) = (t/\hbar)^2$ の最大値を示す. また, $x/(\hbar/t) = n\pi$, ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$)の時, $y = 0$ である. これは $(\Delta E/2)/(\hbar/t) = n\pi$ の時に成立するから, $\Delta E = 2n\pi \cdot (\hbar/t) = n \cdot (\hbar/t)$, ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$)の時, $y = 0$ である.

図 17-1 で確認出来る。

$t=0$ は摂動の開始時間, t は摂動の終了時間だから, $t=\Delta t$ と記すと, $\Delta E = 0$ 付近の最大値ピーク幅は, 図 17-1 から判るように, $\Delta E \cong (h/\Delta t) = 2\pi\hbar/\Delta t$ と考えれば良い。即ち, 始状態 i から終状態 f への遷移は, 両者のエネルギー差が $|\Delta E| \leq (h/\Delta t)$ である時に限り, 高い確率で起こる。等号の条件は

$$\Delta E \cdot \Delta t \cong h = 2\pi\hbar \quad (24)$$

となるが, これは “ ΔE と Δt の積はプランク定数に等しい” とのエネルギーと時間の不確定性を与えている。実験的に ΔE を正確に決める ($\Delta E \rightarrow 0$) には, 測定時間 Δt が大きいこと ($\Delta t \rightarrow \infty$) が必要であることを意味する。

熱力学・化学的測定の代表的な誤差は (0.01~0.1) kJ/mol 程度なので, この値から Δt の具体的な値を求めてみる。(0.01~0.1) kJ/mol を粒子一個当たりのエネルギーに換算すると,

$$\Delta E \approx (10^{-4} \sim 10^{-3})(eV) = 1.6 \times (10^{-23} \sim 10^{-22})(J)$$

となる。プランク定数は $h = 6.626 \times 10^{-34}(J)$ なので, (24) の不確定性から

$$t = \Delta t = 4.1 \times (10^{-12} \sim 10^{-11})(\text{sec})$$

となる。この時間に比べると, 通常測定時間 (t_{exp}) は, 例えば, 吸光度の測定時間が $t_{\text{exp}} = 10^{-6} \text{sec}$. であったとしても, この $t = \Delta t = 4.1 \times (10^{-12} \sim 10^{-11})(\text{sec})$ と比べると 10^5 倍であり, 実質的には $t_{\text{exp}} = \infty$ と言える。

$\Delta E = 0$ 付近の y の最大値は $y(0) = 4\pi^2(t/h)^2 = (t/\hbar)^2$ だから, $t = \Delta t \rightarrow \infty$ の時, ピーク値 $y(0) \rightarrow \infty$, ピーク値幅 $\Delta E \cong (h/t) = 2\pi\hbar/t \rightarrow 0$, を意味する。従って, $y(x)$ は $\Delta t \rightarrow \infty$ でデルタ関数 $\delta(x)$ と見なすことができる。

デルタ関数 $\delta(x)$ は

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1, \quad \delta(x)_{x \neq 0} = 0 \quad (25-1)$$

で与えられる偶関数で, $x=0$ に高さ無限大の「棒」を立てたもの, あるいは, 「へビサイドのステップ関数の微分」と考えれば良いが, より一般的な定義は, a を定数, $f(x)$ を任意の連続関数として,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a) \quad (25-2)$$

である。デルタ関数 $\delta(x-a)$ は, 任意の連続関数 $f(x)$ の $x=a$ に於ける値を取り出す作用を持つ。

$y(x)$ をデルタ関数 $\delta(x)$ と見なすには, $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$ に対応させる係数を決めねば

ならない。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2[x \cdot (t/\hbar)]}{x^2} dx = (t/\hbar) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = \pi \cdot (t/\hbar) \quad (26)$$

これは、 $\xi = x \cdot (t/\hbar)$ として $d\xi = (t/\hbar) dx \rightarrow dx = [1/(t/\hbar)] d\xi$, $\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 dx = \pi$ の

定積分から、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} [1/(t/\hbar)] d\xi = (t/\hbar) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = \pi(t/\hbar)$$

となることに依る。従って、この定数 $\pi(t/\hbar)$ の逆数を $y(x)$ の両辺に掛ければ、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{\pi \cdot (t/\hbar)}\right] \cdot y(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{\pi \cdot (t/\hbar)}\right] \cdot \frac{\sin^2[x \cdot (t/\hbar)]}{x^2} dx = 1$$

となり、

$$y(x) = \pi \cdot (t/\hbar) \cdot \left[\frac{1}{\pi \cdot (t/\hbar)}\right] \cdot y(x) = \pi \cdot (t/\hbar) \cdot \delta(x) \quad (27)$$

である。(21)に戻ると、

$$|c_f(t)|^2 = \left\langle u_f^0 | \hat{H}' | u_i^0 \right\rangle^2 \cdot \delta\left(\frac{E_f^0 - E_i^0}{2}\right) \cdot \frac{\pi}{\hbar} \cdot t \quad (28-1)$$

である。 a が定数の時、 δ 関数では、 $\delta(ax) = (1/|a|)\delta(x)$ が成立するので、

$$|c_f(t)|^2 = \left\langle u_f^0 | \hat{H}' | u_i^0 \right\rangle^2 \cdot \delta(E_f^0 - E_i^0) \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \cdot t \quad (28-2)$$

と表現しても良い。

このように遷移確率は時間 t に比例する。単位時間当たりの状態 $i \rightarrow$ 状態 f への遷移確率は $[1/t]$ の次元を持つので、この**単位時間当たりの遷移確率** は、

$$w_{i \rightarrow f} = |c_f(t)|^2 / t = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left\langle u_f^0 | \hat{H}' | u_i^0 \right\rangle^2 \cdot \delta(E_f^0 - E_i^0) \quad (29)$$

となる。**始状態** i が確率 1 で実現した後に、**終状態** f へ遷移する単位時間あたりの確率である。可能な全ての終状態について、そのような確率を考え、それらの確率の総和を求めると、(20)の通り、1 でなければならない。(29)右辺のデルタ関数は、遷移の前後で無摂動エネルギーが保存されることを意味する。この式は、広い応用性を持つ非定常摂動論の基本式で、**フェルミの黄金則** (Fermi's golden rule) とも呼ばれる。

17-4) 物質と輻射場の複合系

ここからは、複合系としての「原子系+輻射場」に立ち入って考える。「暫く棚上げ」とした問題である。相互作用がない場合（無摂動系）では、原子系と輻射場の無摂動ハミルトニアンを \hat{H}_a^0, \hat{H}_R^0 とすると、系全体の無摂動ハミルトニアンは、

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_a^0 + \hat{H}_R^0 \quad (30)$$

となる。それぞれの部分系は相互に独立だから、この複合系の固有関数は二つの部分系固有関数の直積となり、固有値は二つの部分系固有値の和となる。これを以下で確認しよう。

無摂動系をなす原子系の固有関数を

$$\phi_a(x, y, z, t) = u_a^0(x, y, z) \cdot e^{-i(E_a^0/\hbar)t} \quad (31-1)$$

とする。そして、 $t=0$ として、

$$\phi_a(x, y, z, 0) = u_a^0(x, y, z) = |a\rangle \quad (31-2)$$

と記すと、無摂動系をなす原子系の \hat{H}_a^0 は、

$$\hat{H}_a^0 |a\rangle = E_a |a\rangle \quad (31-3)$$

と、エネルギー固有値 E_a を与える。例えば、 $u_a^0(x, y, z) = |a\rangle$ を基底状態の固有関数とすれば、励起状態の固有関数として $u_b^0(x, y, z) = |b\rangle, u_c^0(x, y, z) = |c\rangle, \dots$ を考えると、

$$\hat{H}_b^0 |b\rangle = E_b |b\rangle, \hat{H}_c^0 |c\rangle = E_c |c\rangle, \dots \quad (31-4)$$

のように、励起状態のエネルギー E_b, E_c, \dots が与えられるとしよう。

一方、輻射場の固有関数（状態ベクトル）は、全ての (\mathbf{k}, σ) についてのフォトンの個数を列記して

$$\phi_R = |n_{\mathbf{k}_1,1}, n_{\mathbf{k}_1,2}, n_{\mathbf{k}_2,1}, n_{\mathbf{k}_2,2}, \dots, n_{\mathbf{k},\sigma}, \dots\rangle \quad (32-1)$$

と記す。(32-1)は、調和振動子の議論 (§ 16-6-4) で「ディラック流のケット」と述べた表記法（数表示と呼ばれる）に対応する。全ての区別できる (\mathbf{k}, σ) のフォトンは無数に考えられるので、各フォトンの個数 $n_{\mathbf{k},\sigma}$ を並べることで、輻射場の固有関数（状態ベクトル）とする。また、輻射場のエネルギーは

$$E_R = \sum_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k},1} \cdot \hbar\omega_{\mathbf{k}} + n_{\mathbf{k},2} \cdot \hbar\omega_{\mathbf{k}}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} n_{\mathbf{k},\sigma} \cdot \hbar\omega_{\mathbf{k}} \quad (32-2)$$

とできる。調和振動子のゼロ点エネルギーに対応するものは、フォトンには当てはまらないから(32-2)では省いてある。

輻射場の固有関数（状態ベクトル）に対する消滅・生成演算子の作用は

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} | \dots, n_{\mathbf{k}\sigma}, \dots \rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma}} | \dots, (n_{\mathbf{k}\sigma} - 1), \dots \rangle \quad (33-1)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | \dots, n_{\mathbf{k}\sigma}, \dots \rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma} + 1} | \dots, (n_{\mathbf{k}\sigma} + 1), \dots \rangle \quad (33-2)$$

と表現できる. これから, 消滅・生成演算子を続けて作用させると,

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} | \dots, n_{\mathbf{k}\sigma}, \dots \rangle &= \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma}} | \dots, (n_{\mathbf{k}\sigma} - 1), \dots \rangle \\ &= \sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma}} \cdot \sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma}} | \dots, (n_{\mathbf{k}\sigma}), \dots \rangle \\ &= n_{\mathbf{k}\sigma} | \dots, (n_{\mathbf{k}\sigma}), \dots \rangle \end{aligned} \quad (33-3)$$

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | \dots, n_{\mathbf{k}\sigma}, \dots \rangle &= \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma} + 1} | \dots, (n_{\mathbf{k}\sigma} + 1), \dots \rangle \\ &= \sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma} + 1} \cdot \sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma} + 1} | \dots, (n_{\mathbf{k}\sigma}), \dots \rangle \\ &= (n_{\mathbf{k}\sigma} + 1) | \dots, (n_{\mathbf{k}\sigma}), \dots \rangle \end{aligned} \quad (33-4)$$

となるので, (33-4)-(33-3)を作ると,

$$(\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger - \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}) | \dots, n_{\mathbf{k}\sigma}, \dots \rangle = 1 \times | \dots, n_{\mathbf{k}\sigma}, \dots \rangle$$

となる. これは,

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger - \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} = [\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger] = 1 \quad (33-5)$$

との生成・消滅演算子の**交換関係**を表す. 調和振動子に対する結果 (§ 15-6-70)と一致する. この交換関係は, フォノンもフォトン(光子)も**ボーズ粒子**であること意味している. 一方, 電子などの**フェルミ粒子**では,

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} = [\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger]_+ = 1 \quad (34)$$

が成立し, **反交換関係**と呼ばれる. ボーズ粒子とフェルミ粒子の区別はこの交換関係と反交換関係に基づく. 詳しくは, 高橋 康(1979)「古典場から量子場への道」講談社, IV-§ 2, 付録 C, などを参照されたい.

(32-1)の輻射場の固有関数(状態ベクトル)に輻射場の無摂動ハミルトニアンを \hat{H}_R^0 を作用させれば,

$$\hat{H}_R^0 \phi_R = E_R \phi_R \quad (35-1)$$

となるが, これは,

$$\begin{aligned} \hat{H}_R^0 | n_{\mathbf{k}_1,1}, n_{\mathbf{k}_1,2}, n_{\mathbf{k}_2,1}, n_{\mathbf{k}_2,2}, \dots, n_{\mathbf{k}\sigma}, \dots \rangle \\ = \left(\sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \cdot \hbar \omega_{\mathbf{k}} \right) | n_{\mathbf{k}_1,1}, n_{\mathbf{k}_1,2}, n_{\mathbf{k}_2,1}, n_{\mathbf{k}_2,2}, \dots, n_{\mathbf{k}\sigma}, \dots \rangle \end{aligned} \quad (35-2)$$

の意味である.

(30)の複合系無摂動ハミルトニアンに两部分系固有関数の直積 $\phi_a \cdot \phi_R = \psi$ を右から掛け, 反対側から $(\phi_a \cdot \phi_R)^* = \psi^*$ を掛けると,

$$(\phi_a \cdot \phi_R)^* (\hat{H}_a^0 + \hat{H}_R^0) \phi_a \cdot \phi_R = (\phi_a \cdot \phi_R)^* \hat{H}_a^0 \phi_a \cdot \phi_R + (\phi_a \cdot \phi_R)^* \hat{H}_R^0 \phi_a \cdot \phi_R$$

と, 各部分系の固有関数は異なる部分系の無摂動ハミルトニアンには作用しな

い. この両辺を変数で積分して, 両系の固有値の和を得る.

$$\begin{aligned}
 & \iint (\phi_a \cdot \phi_R)^* (\hat{H}_0 + \hat{H}_R) \phi_a \cdot \phi_R d\tau_a d\tau_R \\
 &= \iint [(\phi_R^* \phi_R) \cdot \phi_a^* \hat{H}_a^0 \phi_a + (\phi_a^* \phi_a) \cdot \phi_R^* \hat{H}_R^0 \phi_R] d\tau_a d\tau_R \\
 &= \int_{\tau_R} (\phi_R^* \phi_R) \cdot \left[\int_{\tau_a} \phi_a^* \hat{H}_a^0 \phi_a d\tau_a \right] d\tau_R + \int_{\tau_a} (\phi_a^* \phi_a) \cdot \left[\int_{\tau_R} \phi_R^* \hat{H}_R^0 \phi_R d\tau_R \right] d\tau_a \\
 &= E_a + E_R = E_a + \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \cdot \hbar\omega_{\mathbf{k}} \tag{35-3}
 \end{aligned}$$

となる. これは原子系と輻射場が相互作用をしていない場合の波動関数 (状態ベクトル) を部分系波動関数の直積 $\psi = \phi_a \cdot \phi_R$ にとると, 固有値は部分系固有値の和になることを示している.

17-5) 光の吸収と放出: 物質と輻射場の相互作用

複合系における原子系(物質)と光子系(輻射場)の相互作用は, 摂動としての \hat{H}' に波動関数 $\psi = \phi_a \cdot \phi_R$ を上記のように作用させた結果で与えられる. \hat{H}' については, §16-3, §17-1 に記したように,

$$\hat{H}' \equiv \sum_j \left[\frac{e}{m} (\mathbf{A}(\mathbf{x}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}(\mathbf{x}_j)^2 \right] = \hat{H}'_{(1)} + \hat{H}'_{(2)} \tag{36-1}$$

この摂動ハミルトニアンは, \mathbf{A} の一次項と二次項からなるので, 分離して,

$$\hat{H}'_{(1)} = \sum_j \frac{e}{m} (\mathbf{A}(\mathbf{x}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j), \quad \hat{H}'_{(2)} = \sum_j \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2(\mathbf{x}_j) \tag{36-2}$$

と記す. \mathbf{A} の一次項の方が二次項よりも重要で, 近似として, 二次項を無視する. 結局は

$$\hat{H}' = \hat{H}'_{(1)} = \sum_j \frac{e}{m} (\mathbf{A}(\mathbf{x}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) \tag{36-3}$$

として, \mathbf{A} の一次項のみで考える. フォトン (光子) 一個のやり取りだけを摂動と見なす. \mathbf{A} の二次項は2回のフォトン (光子) 一個のやり取りを意味するが, ここではこれを無視する. 原子系の光吸収・放出を扱うには二次項は無視できる.

一方, §16-3 で議論したように, 古典電磁気学のベクトル・ポテンシャルを,

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = (V\epsilon_0)^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=1,2} [\mathbf{a}_{\mathbf{k}\sigma}(t) \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}\sigma}^*(t) \cdot e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}] \tag{36}$$

とすると,

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}\sigma}(t) = |\mathbf{a}_{\mathbf{k}\sigma}\rangle \cdot e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma} = |\mathbf{a}_{\mathbf{k}\sigma}\rangle \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma} \cdot e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} \quad \text{\S 14-6- (22')}$$

と考えた。Schrödinger 表示での消滅・生成演算子では、 t が取れて、 $e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}$ は固有関数側に移り、

$$\hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}\sigma} = \sqrt{\frac{2\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar}} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \sqrt{\frac{2\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar}} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{k}\sigma}^* \quad (37)$$

であった。(36)の右辺のベクトル・ポテンシャル成分 $\mathbf{a}_{\mathbf{k}\sigma}$ 、 $\mathbf{a}_{\mathbf{k}\sigma}^*$ は、(37)に従い、消滅・生成演算子 $(\hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger)$ に変わるが、(36)の $\mathbf{a}_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ から t を落とす際に、方向を指定する単位ベクトルの $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}$ は残しておかねばならない。従って、生成・消滅演算子で表した「演算子としてのベクトル・ポテンシャル \mathbf{A} 」は、次式で与えられる：

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{x}) &= (V\varepsilon_0)^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=1,2} \frac{\sqrt{\hbar/2}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}} [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}\sigma} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}\sigma}^*] \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2V\varepsilon_0}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=1,2} \frac{\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}} [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}\sigma} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}\sigma}^*] \end{aligned} \quad (38)$$

摂動は、(36-3)の $\hat{H}' = \hat{H}'_{(1)}$ として、 \mathbf{A} の一次項のみで考えるから、(38)をこれに代入すれば良い。ただし、(38)は一個の荷電粒子を前提にしているが、ここでは複数の荷電粒子(電子)を考えている。だから、代入に際しては、 $\mathbf{A}(\mathbf{x}) \rightarrow \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{x}_j)$ とする必要がある。即ち、

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= \hat{H}'_{(1)} = \sum_j \frac{e}{m} (\mathbf{A}(\mathbf{x}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) \\ &= \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\varepsilon_0}} \sum_j \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=1,2} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}} [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j) \cdot \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}\sigma} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j) \cdot \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}\sigma}^*] \end{aligned} \quad (39)$$

となる。

上述のようにこの複合系の無摂動ハミルトニアンに対する固有関数は、両部分系の固有関数の直積である。§17で議論したように、始状態 i の固有関数(波動ベクトル)と遷移先の終状態 f の固有関数(波動ベクトル)を考え、始状態 i と終状態 f を結びつける $\hat{H}'_{i,f}$ に関する行列要素が0ではない状態だけが意味を持つ。始状態 i の固有関数(波動ベクトル)を、

$$\psi_i = \phi_a \cdot (\phi_R)_i = |a\rangle |n_{\mathbf{k}_1,1}, n_{\mathbf{k}_1,2}, n_{\mathbf{k}_2,1}, n_{\mathbf{k}_2,2}, \dots, n_{\mathbf{k}\sigma}, \dots\rangle \quad (40)$$

とすると、原子系部分は、

$$|a\rangle \rightarrow |b\rangle \quad (40-1)$$

と遷移とするとして、輻射場の光子系部分の方は、どれか一つの (\mathbf{k}, σ) の光子を考えて、

$$|n_{\mathbf{k}_1,1}, n_{\mathbf{k}_1,2}, n_{\mathbf{k}_2,1}, n_{\mathbf{k}_2,2}, \dots, n_{\mathbf{k},\sigma}, \dots\rangle \rightarrow |n_{\mathbf{k}_1,1}, n_{\mathbf{k}_1,2}, n_{\mathbf{k}_2,1}, n_{\mathbf{k}_2,2}, \dots, (n_{\mathbf{k},\sigma} \pm 1), \dots\rangle \quad (40-2)$$

との遷移となる。これは(36-3)の $\hat{H}' = \hat{H}'_{(1)} = \sum_j \frac{e}{m} (\mathbf{A}(\mathbf{x}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j)$ として、一回の生成・

消滅演算子の作用しか考えない為である。(36-3)を前提にする限り、光子系の状態変化は(40-2)となる。故に、複合系の終状態 f の固有関数(波動ベクトル)は

$$\psi_f = \phi_b \cdot (\phi_R)_f = |b\rangle |n_{\mathbf{k}_1,1}, n_{\mathbf{k}_1,2}, n_{\mathbf{k}_2,1}, n_{\mathbf{k}_2,2}, \dots, (n_{\mathbf{k},\sigma} \pm 1), \dots\rangle \quad (40-3)$$

である。これらを用いて、遷移の行列要素は、

$$\begin{aligned} & \int \dots \iint \psi_f^* \hat{H}'_{(1)} \psi_i d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \\ & = \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle = \langle \dots, (n_{\mathbf{k},\sigma} \pm 1), \dots | \langle b | \hat{H}'_{(1)} | a \rangle | \dots, n_{\mathbf{k},\sigma}, \dots \rangle \end{aligned} \quad (41)$$

となる。摂動ハミルトニアンは、消滅・生成演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}$ と $\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^*$ の一次結合であり、

$$\begin{aligned} \hat{H}' = \hat{H}'_{(1)} & = \sum_j \frac{e}{m} (\mathbf{A}(\mathbf{x}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) \\ & = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0}} \sum_j \sum_k \sum_{\sigma=1,2} \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) \cdot \hat{a}_{\mathbf{k},\sigma} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) \cdot \hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^*] \end{aligned} \quad (39)$$

であった。原子系の固有関数は消滅・生成演算子そのものには作用しないが、光子系固有関数は消滅・生成演算子のみに作用する。これに注意すると、消滅演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}$ が付随する(39)の第一項に直積固有関数が作用する時の行列要素は、

$$\langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_k}} \langle b | \sum_j [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}_j)] | a \rangle \langle \dots, (n_{\mathbf{k},\sigma} - 1), \dots | \hat{a}_{\mathbf{k},\sigma} | \dots, n_{\mathbf{k},\sigma}, \dots \rangle \quad (42-1)$$

となる。 (\mathbf{k}, σ) の光子の個数は、始状態では $n_{\mathbf{k},\sigma}$ 終状態では $(n_{\mathbf{k},\sigma} - 1)$ と一個減る。フォトン(光子)の吸収 (**absorption**) が起こり、これにより原子系のエネルギー状態の遷移 $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ が起こる。(42-1)はこれを表現している。

一方、生成演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^*$ を持つ(39)の第二項に直積固有関数が作用する場合の行列要素は、

$$\langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_k}} \langle b | \sum_j [e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}_j)] | a \rangle \langle \dots, (n_{\mathbf{k},\sigma} + 1), \dots | \hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^* | \dots, n_{\mathbf{k},\sigma}, \dots \rangle \quad (42-2)$$

となる。 (\mathbf{k}, σ) の光子の個数は、始状態では $n_{\mathbf{k},\sigma}$ 終状態では $(n_{\mathbf{k},\sigma} + 1)$ と一個増加する。フォトン(光子)が放出 (**emission**) され、これに伴い原子系のエネルギー状態の遷移 $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ が起こることを表す。

消滅演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}$ は(33-1)に記したように、

$$\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}|\dots,n_{\mathbf{k},\sigma},\dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k},\sigma}}|\dots,(n_{\mathbf{k},\sigma}-1),\dots\rangle \quad (33-1)$$

を満足するので、この両辺に $\langle\dots,(n_{\mathbf{k},\sigma}-1),\dots|$ のケットを左から掛けると、右辺側では、同一固有関数とその複素共役の積の積分だから、正規直交性から 1 となり、

$$\langle\dots,(n_{\mathbf{k},\sigma}-1),\dots|\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}|\dots,n_{\mathbf{k},\sigma},\dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k},\sigma}} \quad (43-1)$$

である。同様にして、生成演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ についても、

$$\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger|\dots,n_{\mathbf{k},\sigma},\dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k},\sigma}+1}|\dots,(n_{\mathbf{k},\sigma}+1),\dots\rangle \quad (33-2)$$

の両辺に、 $\langle\dots,(n_{\mathbf{k},\sigma}+1),\dots|$ のケットを左から掛け、

$$\langle\dots,(n_{\mathbf{k},\sigma}+1),\dots|\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger|\dots,n_{\mathbf{k},\sigma},\dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k},\sigma}+1} \quad (43-2)$$

となる。(43-1)と(43-2)は、と(42-1)と(42-2)の右辺側に代入できるから、行列要素は、それぞれ次のように簡単な表現になる：

$$\langle f|\hat{H}'_{(1)}|i\rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\varepsilon_0\omega_{\mathbf{k}}}} \langle b|\sum_j [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j)]|a\rangle \cdot \sqrt{n_{\mathbf{k},\sigma}} \quad (44-1)$$

$$\langle f|\hat{H}'_{(1)}|i\rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\varepsilon_0\omega_{\mathbf{k}}}} \langle b|\sum_j [e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j)]|a\rangle \cdot \sqrt{n_{\mathbf{k},\sigma}+1} \quad (44-2)$$

遷移確率は $|\langle f|\hat{H}'_{(1)}|i\rangle|^2$ に比例することに注意すると、(44-1)は、 (\mathbf{k},σ) の光子の吸収が起こる確率はその光子数 $n_{\mathbf{k},\sigma}$ に比例することを表現している。一方、(44-2)は、 (\mathbf{k},σ) の光子の放出が起こる確率は、 $(n_{\mathbf{k},\sigma}+1)$ に比例することを示している。(44-1)で $n_{\mathbf{k},\sigma}=0$ ならば、光の吸収が起こる確率は 0 となる。しかし、(44-2)では $n_{\mathbf{k},\sigma}=0$ であっても、光の放出が起こる確率は 0 にはならない。 $(n_{\mathbf{k},\sigma}+1)=1$ となるからである。この 1 による部分は、輻射場の光子系とは無関係で、原子系に起因する光放出であり、**自発放出** (spontaneous emission) と呼ばれる。一方、生起確率が $n_{\mathbf{k},\sigma}$ に比例する光放出は**誘導放出** (induced emission 又は stimulated emission) と呼ばれる。光吸収の場合もその生起確率は $n_{\mathbf{k},\sigma}$ に比例するので、**誘導吸収** (induced absorption) と呼ばれる。

§ 17-3 で議論した非定常状態に対する摂動論の結果は、

$$|c_f(t)|^2 = \left| \langle u_f^0|\hat{H}'|u_i^0\rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f^0 - E_i^0) \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \cdot t \quad \text{§ 17-3-(28-2)}$$

であった。始状態 i から終状態 f への遷移確率は、(1)遷移行行列要素の 2 乗、(2)エネルギー差の δ 関数、(3) $\frac{2\pi}{\hbar} \cdot t$ 、の三つの因子の積で与えられる。この式の

$\langle u_f^0 | \hat{H}' | u_i^0 \rangle^2$ を, (44-1)と(44-2)の $\langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle^2$ で置き換えれば, 光の吸収・光の放出による遷移確率の式となるが, 複合系を扱っていることに起因して, (2)エネルギー差の δ 関数の引数も, 以下に述べるように, 変更する必要がある.

我々は, 複合系の始状態 i の固有関数 (波動ベクトル) を,

$$\psi_i = \phi_a \cdot (\phi_R)_i = |a\rangle |n_{k_1,1}, n_{k_1,2}, n_{k_2,1}, n_{k_2,2}, \dots, n_{k,\sigma}, \dots\rangle \quad (40)$$

とし, その終状態 f の固有関数 (波動ベクトル) を

$$\psi_f = \phi_b \cdot (\phi_R)_f = |b\rangle |n_{k_1,1}, n_{k_1,2}, n_{k_2,1}, n_{k_2,2}, \dots, (n_{k,\sigma} \pm 1), \dots\rangle \quad (40-3)$$

とした. 従って, 複合系自体の状態変化 ($\psi_i \rightarrow \psi_f$) に伴うエネルギー固有値の変化 ($\Delta E_{i \rightarrow f}$) は, 原子系部分で ($E_b - E_a$), 光子系部分で $\hbar\omega_k \{ (n_{k,\sigma} \pm 1) - n_{k,\sigma} \} = \pm \hbar\omega_k$ (+: 生成演算子, -: 消滅演算子), の和である. 故に,

$$\Delta E_{i \rightarrow f} = (E_b - E_a) \pm \hbar\omega_k \quad (45-1)$$

であり, § 17-3-(28-2)の $\delta(E_f^0 - E_i^0)$ は,

$$\delta(\Delta E_{i \rightarrow f}) = \delta(E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega) \quad (45-2)$$

で置き換えねばならない.

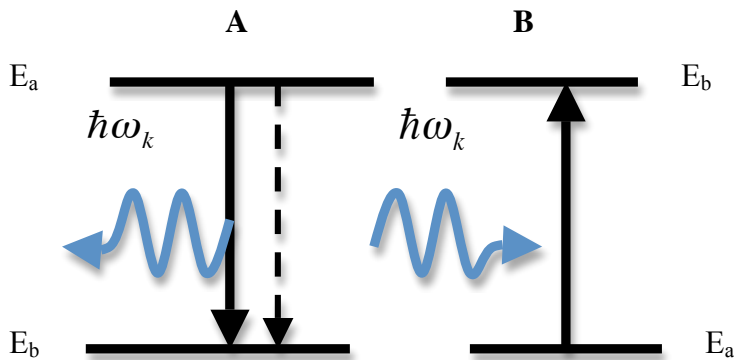


図 17-2. A : 原子系からの光子の放出. 原子系のエネルギー準位は低下する. この遷移が, 光子系始状態のフォトン数 (n_{ω_k}) に比例する場合は誘導放出(実線)とこれに依存しない自発放出 (点線) が区別される. B : 光子の吸収による原子系のエネルギー準位の上昇. 遷移確率は, 光子系始状態のフォトン数に比例するので, 誘導吸収とも呼ばれる.

従って,

$$\text{生成演算子の場合(光子の放出): } \hbar\omega_k = -(E_b - E_a) > 0 \quad (46-1)$$

$$\text{消滅演算子の場合(光子の吸収): } \hbar\omega_k = (E_b - E_a) > 0 \quad (46-2)$$

である. 始状態 i から終状態 f への遷移確率の式は,

$$|c_f(t)|^2 = \left| \langle f | \hat{H}'_{(0)} | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_k) \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \cdot t \quad (47)$$

となる. $\delta(E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_k)$ はエネルギー保存則を表現していることになる.

(46-1), (46-2) の光子の放出・吸収を図に示すと図 17-2 のようになる.

(46-1), (46-2) では, 始状態 i の原子系エネルギー状態を E_a , 終状態 f の原子系エネルギー状態を E_b としている. しかし, 原子系のエネルギー準位の上下で考えると, 光子の吸収と放出の場合では, E_a と E_b が逆転していることに注意されたい.

17-6) 状態密度 $\rho(\epsilon_k)$ を考慮した遷移確率

ここでは、前節での始状態と終状態について再考する。始状態 i の固有関数(波動ベクトル) を、

$$\psi_i = \phi_a \cdot (\phi_R)_i = |a\rangle |n_{k_1,1}, n_{k_1,2}, n_{k_2,1}, n_{k_2,2}, \dots, n_{k,\sigma}, \dots\rangle \quad (40)$$

とし、原子系部分は、

$$|a\rangle \rightarrow |b\rangle \quad (40-1)$$

と遷移とするとした。一方、輻射場の光子系部分の方は、ベクトル・ポテンシャル \mathbf{A} の一次の項のみを摂動としたから、どれか一つの (\mathbf{k}, σ) の光子を考えて、

$$|n_{k_1,1}, n_{k_1,2}, n_{k_2,1}, n_{k_2,2}, \dots, n_{k,\sigma}, \dots\rangle \rightarrow |n_{k_1,1}, n_{k_1,2}, n_{k_2,1}, n_{k_2,2}, \dots, (n_{k,\sigma} \pm 1), \dots\rangle \quad (40-2)$$

と遷移を考えた。しかし、“どれか一つの (\mathbf{k}, σ) の光子” とは、測定実験とは無関係に、とりあえず選んだフォトンのことである。前節で得た、始状態 i から終状態 f への遷移確率の式、

$$|c_f(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot t \cdot \left| \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_k) \quad (47)$$

は、以下に述べるように、終状態の光子の測定と直接的には対応しない。だから、(47)をそのような測定結果と結びつく表現にした直すことが望ましい。

前節までの議論では、「原子系と輻射場の光子系の状態を特定する現実的な測定」のことを考えていない。原子系部分については、始状態の $|a\rangle$ は“基底状態”に対応する場合は多い。通常の実験条件では、原子系は最も安定な“基底状態”にあると考えて良いからである。原子系の終状態は、励起状態の一つを $|b\rangle$ と選べる場合もあろうし、近接した複数のエネルギー状態となる場合もあろう。一方、輻射場の光子系については、“どれか一つの (\mathbf{k}, σ) の光子”を考えて始状態と終状態の固有関数を与えた。 (\mathbf{k}, σ) の光子のエネルギーは離散的に考えねばならないが、個々の光子 (\mathbf{k}, σ) を正確に識別することは困難で、事実上、連続的なエネルギー状態を取るとして扱わねばならない。 (\mathbf{k}, σ) は“大きさ”と“方向”で指定されるが、現実の終状態の光子に対する測定では、“大きさ”と“方向”が限りなく正確に決定される訳ではない。“大きさ”も“方向”も不確定範囲が付随した形で測定値が得られる。これらの不確定の範囲は測定の実験的条件で決まる。このような状況に対応する形に(47)を書き改める必要がある。

<光子の状態数と状態密度>

終状態の (\mathbf{k}, σ) の光子については、偏光方向 σ も指定しているので、本来は

(\mathbf{k}, σ) と表記すべきであるが、以後の議論では暫く (\mathbf{k}, σ) を単に \mathbf{k} と書き、 σ を省略する。そこで、 $(\mathbf{k}, \sigma) = \mathbf{k}$ の終状態の光子が $\mathbf{k} \sim (\mathbf{k} + d\mathbf{k})$ の領域に見出される「区別すべき種類数」を $\rho(\mathbf{k})d^3k$ と表現する。 $\rho(\mathbf{k})$ は波数ベクトルで考えた光子の**状態密度** (density of states) である。ここで言う「状態」とは、原理的に区別できる \mathbf{k} の種類数、即ち、原理的に区別できる光子の個数を意味する(もう少し具体的な説明は後に記す)。 $d^3k = dk_x dk_y dk_z$ を、終状態の \mathbf{k} が現実に測定される際の最小体積とし、測定条件によりこれ以上細かく光子を区別できないなら、本来は $\rho(\mathbf{k})d^3k$ 個の「区別できる」光子が、この測定では (\mathbf{k}, σ) の一種類の光子と認定されていることになる。この「重複度」を(47)に掛けることで、「終状態光子の測定」を考慮し、「始状態 $i \rightarrow$ 終状態 f の遷移確率」の式を書き直す。

(k_x, k_y, k_z) の直交座標系を考えた時(これは単に“ \mathbf{k} 空間”とも呼ばれる)、 $\mathbf{k} \sim (\mathbf{k} + d\mathbf{k})$ の微小領域体積は、以下で説明するように、

$$d^3k = dk_x dk_y dk_z = k^2 dk d\Omega \quad (48)$$

となる。 \mathbf{k} の大きさは $|\mathbf{k}| = k = \sqrt{(k_x)^2 + (k_y)^2 + (k_z)^2}$ で、その方向は、この \mathbf{k} 空間に極座標系を置き、緯度 ϕ 、経度 θ で指定できるので、この方向 (ϕ, θ) を中心とした微小立体角 $d\Omega (= \sin\theta d\theta d\phi)$ で考える。 \mathbf{k} はどの方向を向いていても良いとした場合は、 $|\mathbf{k}| = k = \sqrt{(k_x)^2 + (k_y)^2 + (k_z)^2}$ は半径 k の球面を与え、この球面と $d\mathbf{k}$ の積=球殻体積 $(4\pi k^2 \cdot dk)$ が、方向を問わない場合の $\mathbf{k} \sim (\mathbf{k} + d\mathbf{k})$ の領域である。しかし、指定の \mathbf{k} は特定の方向を持ち、その方向の微小立体角 $d\Omega$ を考えるので、単位球の表面積 4π に対して単位球表面積の $d\Omega$ 部分を考えることになり、方向を問わない場合の球殻体積 $(4\pi k^2 \cdot dk)$ に $(d\Omega/4\pi)$ を掛けて決まる体積、 $k^2 dk d\Omega$ 、が $\mathbf{k} \sim (\mathbf{k} + d\mathbf{k})$ の微小領域体積となる。(48)は以上のことを表現している。

(\mathbf{k}, σ) の光子一個は、 $\hbar\omega_k$ のエネルギーと $\hbar\mathbf{k}$ の運動量を運ぶ。しかし、光速度 (c) 、振動数 (ν) 、角振動数 (ω) 、波長 (λ) 、波数 (k) については、

$$c = \nu\lambda, \quad 2\pi\nu = \omega, \quad k = 2\pi/\lambda \quad (49-1)$$

の関係があり、波数ベクトルの大きさは、

$$k = 2\pi/\lambda = \frac{2\pi\nu}{(c/\lambda)\lambda} = \frac{\omega}{c} \quad (49-2)$$

である。従って、

$$|\mathbf{k}| = k = \sqrt{(k_x)^2 + (k_y)^2 + (k_z)^2} = \frac{\omega_k}{c} \quad (49-3)$$

であり、これらは、周期的境界条件を課したベクトル・ポテンシャルのフーリエ展開での結果 (§ 14-2) に対応している。平面進行波の波数ベクトルの成分は

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z), \quad \text{\S 14-2-(12-1)}$$

$$k_x = \frac{2\pi \cdot n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi \cdot n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi \cdot n_z}{L}, \quad \text{\S 14-2-(12-2)}$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad \text{\S 14-2-(12-3)}$$

であり、さらに、この平面進行波の角振動数は、

$$\omega_{\mathbf{k}} = c \cdot |\mathbf{k}| = ck, \quad \text{\S 14-2-(12-4)}$$

である。これを使うと(48)の微小領域体積は、

$$d^3k = dk_x dk_y dk_z = k^2 dk d\Omega = \frac{(\omega_{\mathbf{k}})^2}{c^3} d\omega_{\mathbf{k}} d\Omega \quad (50)$$

とも表現できる。

一方、§ 14-2-(12-1~3)からすると、

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) \Leftrightarrow (2\pi/L)(n_x, n_y, n_z) \quad (51-1)$$

の一対一の対応関係があるから、 \mathbf{k} の光子は量子数の一組 (n_x, n_y, n_z) との対応関係から原理的には識別できる。冒頭部分でのべた「状態数」とは、量子数の異なる組 (n_x, n_y, n_z) を数えた結果のことである。 \mathbf{k} 空間で隣接する二組の (n_x, n_y, n_z) の点は、 x, y, z のどれかの軸上で $(2\pi/L)$ だけ隔たっている。従って、原理的に区別できる一組 (n_x, n_y, n_z) が \mathbf{k} 空間で占める微小体積は

$$(2\pi/L)^3 = 8\pi^3/V \quad (51-2)$$

である。この \mathbf{k} 空間の微小体積毎に、原理的には識別可能な一個の \mathbf{k} の光子が存在する（ここでは偏光方向 σ を省略しているのので、このように表現する。しかし、 σ まで識別すれば、一つの \mathbf{k} に対して二種類の独立な偏光成分が考えられる）。故に、(48)の \mathbf{k} 空間の微小領域体積を $(2\pi/L)^3 = 8\pi^3/V$ で割れば、(48)の \mathbf{k} 空間での微小領域体積に含まれる状態数（原理的に区別できるフォトンの種類の数）が得られる。即ち、

$$\rho(\mathbf{k})d^3k = \frac{1}{(2\pi/L)^3} k^2 dk d\Omega = \frac{V}{8\pi^3} k^2 dk d\Omega \quad (52)$$

である。この d^3k 中の状態数（原理的に区別できるフォトン種類数）は、(50)の $\omega_{\mathbf{k}} = k/c$ の関係を使うと、

$$\rho(\mathbf{k})d^3k = \frac{V}{8\pi^3} \cdot \frac{(\omega_{\mathbf{k}})^2}{c^3} d\omega_{\mathbf{k}} d\Omega \quad (53-1)$$

となる．光子一個は $\hbar\omega_k$ のエネルギーを持つから，(53-1)の状態数を，エネルギーが $\hbar\omega_k \sim (\hbar\omega_k + d\hbar\omega_k)$ の範囲に入る状態数に直すと，

$$\frac{V}{8\pi^3\hbar^3} \cdot \frac{(\hbar\omega_k)^2}{c^3} d(\hbar\omega_k) d\Omega = \rho(\varepsilon_k) d\varepsilon_k d\Omega \quad (53-2)$$

となる． $\rho(\varepsilon_k) d\varepsilon_k$ は，単位立体角で考えた時，エネルギーが $\hbar\omega_k \sim (\hbar\omega_k + d\hbar\omega_k) = \varepsilon_k \sim (\varepsilon_k + d\varepsilon_k)$ の範囲に入る（原理的には区別できる）光子の状態数であり， $\rho(\varepsilon_k)$ は，「単位エネルギー区間当たり，単位立体角当たりの状態数」である．単に「状態数のエネルギー密度関数」と呼ぶことも出来る．

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon_k) d\varepsilon_k &= \frac{V}{(2\pi\hbar c)^3} \cdot (\varepsilon_k)^2 d\varepsilon_k = \frac{V}{(2\pi\hbar c)^3} \cdot (\hbar\omega_k)^2 d(\hbar\omega_k) \\ &= \frac{V}{(2\pi c)^3} \cdot (\omega_k)^2 d\omega_k = \rho(\omega_k) d\omega_k \end{aligned} \quad (53-3)$$

であり，ここで決まる $\rho(\omega_k)$ は，「単位角振動数区間当たり，単位立体角当たりの状態数」である．

$$\rho(\omega_k) = \frac{V}{(2\pi c)^3} \cdot (\omega_k)^2 \quad (53-4)$$

以上のように，測定に伴うエネルギーの不確定範囲 $\Delta\varepsilon_k$ （又は同様な角振動数の範囲 $\Delta\omega_k$ ）と方向の不確定範囲 $\Delta\Omega$ に入る光子の状態数は，単位エネルギー区間当たり，単位立体角当たりの「二重の意味での」光子状態数の密度関数 $\rho(\varepsilon_k)$ と $\Delta\varepsilon_k \Delta\Omega$ の積， $\rho(\varepsilon_k) \Delta\varepsilon_k \Delta\Omega (= \rho(\omega_k) \Delta\omega_k \Delta\Omega)$ である．従って，純粋離散の状態を前提にしても求めた確率(47)に，この状態数因子を掛けることで，測定条件に適合した遷移確率が得られる．即ち，この遷移確率を $|c_f(t)|_{(\Delta\varepsilon_k, \Delta\Omega)}^2$ と記せば，

$$\begin{aligned} |c_f(t)|_{(\Delta\varepsilon_k, \Delta\Omega)}^2 &= |c_f(t)|^2 \cdot \rho(\varepsilon_k) \Delta\varepsilon_k \Delta\Omega \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \cdot t \cdot \left| \langle f | \hat{H}'_{(t)} | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_k) \cdot \rho(\varepsilon_k) \Delta\varepsilon_k \Delta\Omega \end{aligned} \quad (53-5)$$

となる．ただし，測定に伴うエネルギーの不確定幅 $\Delta\varepsilon_k$ を導入したので，以下で述べるように， δ 関数部分は再考を要する．

<測定の不確定さ($\Delta\varepsilon$, $\Delta\Omega$)を考慮した遷移確率>

$\hbar\omega_k = |E_f^0 - E_i^0|$ は，純粋離散的な線スペクトルとして測定にかかる訳ではなく，

ドブラー効果や測定系の分解能に依存して、ある線幅を持つ。これを測定でのエネルギー不確定幅 $\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}}$ とした。だから、この不確定幅 $\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}}$ で積分した結果が実際の測定値となっている。(47)の $\delta(E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_{\mathbf{k}})$ のデルタ関数の変数はエネルギーだから、「測定した光子エネルギーの不確定量 $\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\Delta\omega_{\mathbf{k}}$ 」の狭い範囲で積分を行えば、それが $\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\Delta\omega_{\mathbf{k}} = \pm(E_f - E_i)$ を含んでいる限り、 δ 関数の性質から $\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}} = -\infty \sim +\infty$ 間の積分に置き換えることができる。(53-5)の確率 $|c_f(t)|^2(\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}}, \Delta\Omega)$ を t 割って、単位時間当たりの確率に直し、かつ、 $\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\Delta\omega_{\mathbf{k}}$ の範囲でエネルギー積分した結果を Δw_{fi} と記すと、

$$\begin{aligned}\Delta w_{fi} &\equiv \int_{\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}}} \frac{d}{dt} |c_f(t)|^2 \Delta\varepsilon_{\mathbf{k}} \cdot \Delta\Omega = \left\{ \int_{\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}}} \left| \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_{\mathbf{k}}) \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \rho(\varepsilon_{\mathbf{k}}) d\varepsilon_{\mathbf{k}} \right\} \Delta\Omega \\ &= \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_{\mathbf{k}}) \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \rho(\varepsilon_{\mathbf{k}}) d\varepsilon_{\mathbf{k}} \right\} \Delta\Omega \\ &\approx \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left| \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle \right|^2 \Delta\Omega \cdot \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \cdot \delta(E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_{\mathbf{k}}) d\varepsilon_{\mathbf{k}} \right\}\end{aligned}$$

となる。 δ 関数では $E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_{\mathbf{k}} = 0$ を満足する $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ の $\rho(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ のみを取り出される。これを満足する $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ を $\varepsilon_0 = \hbar\omega_0$ とし、 $E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_0 = 0$ と記すと、

$$\begin{aligned}\Delta w_{fi} &= \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left| \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle \right|^2 \cdot \Delta\Omega \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \cdot \delta(E_f^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega_0) d\varepsilon_{\mathbf{k}} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left| \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle \right|^2 \cdot \rho(\varepsilon_0) \Delta\Omega \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left| \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle \right|^2 \cdot \frac{V}{8\pi^3 \hbar^3} \cdot \frac{(\hbar\omega_{\mathbf{k}})^2}{c^3} \cdot \Delta\Omega\end{aligned}\tag{54}$$

となる。最後の式は、(53-2)の $\rho(\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_0)$ を終状態光子の密度関数として代入している。単位時間当たりの確率 Δw_{fi} の式には、測定立体角の不確定範囲 $\Delta\Omega$ が残るので、単位時間当たりの確率 w_{fi} を以下のように再定義する。

$$w_{fi} \equiv \frac{\Delta w_{fi}}{\Delta\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left| \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle \right|^2 \cdot \rho(\varepsilon_{\mathbf{k}})\tag{55}$$

w_{fi} は、終状態の光子が \mathbf{k} 方向である遷移が、単位時間当たり、単位立体角当りに起こる確率である。 \mathbf{k} は (\mathbf{k}, σ) の意味だから、光子の偏りについては和を取っていないことに注意。

光吸収と光放出に関する遷移の行列要素は § 17-5 で以下のように記した。

$$\langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_k}} \langle b | \sum_j [e^{ik \cdot x_j} \cdot (\mathbf{e}_{k\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j)] | a \rangle \cdot \sqrt{n_{k\sigma}} \quad (44-1)$$

$$\langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_k}} \langle b | \sum_j [e^{-ik \cdot x_j} \cdot (\mathbf{e}_{k\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j)] | a \rangle \cdot \sqrt{n_{k\sigma} + 1} \quad (44-2)$$

である。これらの2乗と、「単位エネルギー区間当たり，単位立体角当たりの状態数」(53-2) の $\rho(\epsilon_k)$ を，(55)の w_{fi} に代入すれば w_{fi} の具体的な表現が得られる。

残る問題は，(44-1)と(44-2)に現れる $\frac{e}{m} \langle b | \sum_j [e^{\pm ik \cdot x_j} \cdot (\mathbf{e}_{k\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j)] | a \rangle$ の意味とその現実的な扱い方を考えることである。次節で議論する。

17-7) 双極近似と電気双極遷移

光吸収・光放出の遷移確率の式には、行列要素

$$\frac{e}{m} \langle b | \sum_j [e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}_j)] | a \rangle \quad (56)$$

の二乗がある。まず、 $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j}$ から考える。この指数部の $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j$ は、光子の波数ベクトルと原子系で j 番目とラベルした電子の位置ベクトルとの内積である。 \mathbf{x}_j の大きさは、原子系の電子の波動関数 $|a\rangle, |b\rangle$ が0ではない領域と考えて良いので、原子や分子のサイズ($0.1 \sim 1 \text{nm} = 10^{-10} \sim 10^{-9} \text{m}$)を考える。一方、光子の \mathbf{k} の大きさは $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ である。光が可視光とすると、その波長 λ の範囲は $(3.8 \sim 7.8) \times 10^{-7} \text{m}$ である。代表的な可視光であるNaのD線(黄色の発光線)の波長は $590 \text{nm} = 5.9 \times 10^{-7} \text{m}$ である。故に、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j \approx 10^{-3} \sim 10^{-2} \ll 1$ であり、以下の $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j}$ を級数展開した式

$$e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} = 1 \pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j - (1/2)(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j)^2 + \dots \quad (57)$$

で、はじめの1のみを取り、 $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} = 1$ と出来る。(56)の行列要素は、

$$\frac{e}{m} \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) | a \rangle \quad (58)$$

となる。

次は、 $\langle b | \hat{\mathbf{p}}_j | a \rangle$ が $\langle b | \mathbf{x}_j | a \rangle$ で表現できることを確認する。その為に、原子系の電子についてのハミルトニアン

$$\hat{H}_{el} = \sum_j \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_j^2 + V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots) \quad (59)$$

と \mathbf{x}_j の交換関係、 $[\hat{H}_{el}, \mathbf{x}_j] = \hat{H}_{el} \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j \hat{H}_{el}$ を調べる。 $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots)$ は \mathbf{x}_j のみの関数だから、 \mathbf{x}_j と可換であり、 $\hat{\mathbf{p}}_j^2$ だけが問題になる。

$$\hat{\mathbf{p}}_j = \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \rightarrow (\hat{\mathbf{p}}_j)_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad (\hat{\mathbf{p}}_j)_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad (\hat{\mathbf{p}}_j)_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

に留意して、 j 番目の電子の x 成分で考えると、

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{el}, \mathbf{x}_j]_{x_j} &= (\hat{H}_{el})_{x_j} x_j - x_j (\hat{H}_{el})_{x_j} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}}_j^2)_x x_j - x_j (\hat{\mathbf{p}}_j^2)_x \\ &= \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \cdot x_j + \hbar^2 x_j \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \cdot x_j - x_j \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial}{\partial x_j} = -\frac{\hbar^2}{m} (\nabla)_{x_j} \end{aligned} \quad (60)$$

となる. 2行目の $(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \cdot x_j - x_j \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_j^2})$ は演算子なので, 間違わないように関数 ϕ を

右から作用させて考えれば,

$$\begin{aligned} (\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \cdot x_j - x_j \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_j^2})\phi &= \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \cdot (x_j \phi) - x_j \cdot (\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \phi) \\ &= \frac{\partial}{\partial x_j} [\frac{\partial}{\partial x_j} \cdot (x_j \phi)] - x_j \cdot (\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \phi) = \frac{\partial}{\partial x_j} [\phi + x_j \frac{\partial \phi}{\partial x_j}] - x_j \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j^2} = 2 \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \end{aligned}$$

となり, (60)の結果が得られる. y成分, z成分でも同様の結果になるので,

$$[\hat{H}_{el}, \mathbf{x}_j] = -\frac{\hbar^2}{m} (\nabla)_j$$

である. 従って,

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}}_j &= \frac{\hbar}{i} \nabla_j = \frac{\hbar}{i} (\frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial y_j}, \frac{\partial}{\partial z_j}) = \frac{\hbar}{i} \cdot (-\frac{m}{\hbar^2}) [\hat{H}_{el} \cdot \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j \cdot \hat{H}_{el}] \\ &= i \cdot \frac{m}{\hbar} [\hat{H}_{el} \cdot \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j \cdot \hat{H}_{el}] \end{aligned} \quad (61)$$

である. 原子系の電子の固有関数を $|a\rangle$, $|b\rangle$ として, $\hat{\mathbf{p}}_j$ を挟むと,

$$\langle b | \hat{\mathbf{p}}_j | a \rangle = \langle b | i \cdot \frac{m}{\hbar} [\hat{H}_{el} \cdot \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j \cdot \hat{H}_{el}] | a \rangle = i \cdot \frac{m}{\hbar} \{ \langle b | [\hat{H}_{el} \cdot \mathbf{x}_j] | a \rangle - \langle b | \mathbf{x}_j \cdot \hat{H}_{el} | a \rangle \} = *$$

となる. 原子系電子の固有関数 $|a\rangle$, $|b\rangle$ とエネルギー固有値の関係から,

$$\hat{H}_{el} |a\rangle = E_a |a\rangle, \quad \hat{H}_{el} |b\rangle = E_b |b\rangle \rightarrow \langle b | \hat{H}_{el} = \langle b | E_b \quad \text{なので,}$$

$$* = i \cdot \frac{m}{\hbar} \{ E_b \langle b | \mathbf{x}_j | a \rangle - E_a \langle b | \mathbf{x}_j | a \rangle \} = i \cdot \frac{m}{\hbar} (E_b - E_a) \langle b | \mathbf{x}_j | a \rangle$$

となる. 即ち,

$$\langle b | \hat{\mathbf{p}}_j | a \rangle = i \cdot \frac{m}{\hbar} (E_b - E_a) \langle b | \mathbf{x}_j | a \rangle \quad (62)$$

である. この結果を用いると, (58)の行列要素は次のようになる: ,

$$\begin{aligned} \frac{e}{m} \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) | a \rangle &= i \cdot \frac{m}{\hbar} (\frac{e}{m}) (E_b - E_a) \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle \\ &= i \cdot (\frac{e}{\hbar}) (E_b - E_a) \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle \\ &= (\frac{-i}{\hbar}) (E_b - E_a) \langle b | -e \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle \end{aligned} \quad (63)$$

電子の電荷 (-e) を j に関する和の前に移動させることもでき、さらに \mathbf{x}_j の前に置くことも出来る。電子の位置ベクトルに電子の電荷 (-e) を掛けて足し合わせたベクトル量は、原子系の電子の**電気的双極モーメント**である。

$$\mathbf{D} = -e \sum_j \mathbf{x}_j = \sum_j (-e) \mathbf{x}_j \quad (64)$$

これは、古典電磁気学において位置 \mathbf{x}_j に電荷 $q_j(\mathbf{x}_j)$ が分布している時の電気的双極子モーメント

$$\mathbf{D}_{\text{classic}} = \sum_j q_j(\mathbf{x}_j) \cdot \mathbf{x}_j$$

に当たる。

以上のように、 $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} = 1$ と近似することで、行列要素は

$$\begin{aligned} \frac{e}{m} \langle b | \sum_j [e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j)] | a \rangle &\approx i \left(\frac{e}{\hbar}\right) (E_b - E_a) \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right) (E_b - E_a) \langle b | (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \mathbf{D}) | a \rangle \end{aligned} \quad (65)$$

と原子系の電子の電気的双極モーメントに結びつく表現にできる。これは**双極近似** (dipole approximation) と呼ばれる。この双極近似の行列要素が0でない場合に光吸収や光放出が起こる。この機構による遷移は、**電気的双極遷移** (electric dipole transition, E1) と呼ばれる。二つの状態間で双極近似の行列要素がゼロではなく、電気的双極遷移が可能な場合、その遷移を**許容遷移** (allowed transition) と呼ぶ。一方、双極近似の行列要素がゼロの場合、電気的双極遷移は**禁止遷移** (forbidden transition) であると言う。

光吸収・光放出が特定波長で測定されることで遷移が確認される訳だから、「**禁止遷移**」とは、矛盾した表現に聞こえる。しかし、「電気的双極遷移の確率はゼロではあるが、他の機構での遷移確率は、小さいものの、ゼロではない」場合がある。だから、「**禁止遷移**」は形容矛盾ではない。もし、(57)の級数展開

$$e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} = 1 \pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j - (1/2)(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j)^2 + \dots$$

で $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j)$ の一次まで考慮すれば、その近似レベルでは行列要素がゼロとはならない場合がある。この $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j)$ の一次項からは、**電気的四極モーメント・テンソル**を含む行列要素が生じる。この要素がゼロではないことによる遷移は、**電気的四極遷移** (electric quadrupole transition, E2) と呼ばれる。また、この $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j)$ の

一次項からは、磁気モーメントと電磁波との相互作用による**磁気的双極遷移** (magnetic dipole transition, M1)の確率も生じる。しかし、原子系での電気的四極遷移(E2)あるいは磁気的双極遷移(M1)の確率は、電気的双極遷移(E1)の確率に比べ、オーダーで、 $(1/137)^2 \approx 10^{-4}$ 倍程度に過ぎない(砂川,1991; 小出, 1969)。従って、以後の議論では、**双極近似による電気的双極遷移(E1)**のみに限定する。磁気的双極遷移(M1)、電気的四極遷移(E2)については、Cowan (1981)や 砂川 (1991)を参照されたい。

17-8) 遷移確率の自発放出と誘導放出・吸収の違い

行列要素は、消滅演算子と生成演算子に対して、それぞれ、

$$\langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_k}} \langle b | \sum_j [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j)] | a \rangle \cdot \sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma}} \quad (44-1)$$

$$\langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_k}} \langle b | \sum_j [e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j)] | a \rangle \cdot \sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma} + 1} \quad (44-2)$$

であった。状態 $i \rightarrow$ 状態 f の遷移が起こり、立体角 $d\Omega$ のどこかの方向に進む $\epsilon_k = \hbar\omega_k$ の光子が吸収（または放出）される「単位時間当たり単位立体角当たりの遷移確率」は、

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left| \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle \right|^2 \cdot \rho(\epsilon_k) d\Omega \quad (55)$$

である。双極近似により行列要素の以下の部分は、

$$\begin{aligned} \frac{e}{m} \langle b | \sum_j [e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_j} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{\mathbf{p}}_j)] | a \rangle &\approx i \left(\frac{e}{\hbar} \right) (E_b - E_a) \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar} \right) (E_b - E_a) \langle b | (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \mathbf{D}) | a \rangle \end{aligned} \quad (65)$$

となる。(e)を**電気双極モーメント**として内部に取り込む表現でも良いが、ここでは(65)の \mathbf{e} を外に残した初めの表現を用いる。(55)に上式を代入すると、誘導吸収又は誘導放出に対する(55)の遷移確率は、

$$w_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left| \langle f | \hat{H}'_{(1)} | i \rangle \right|^2 \cdot \rho(\epsilon_k) = \frac{e^2(\omega_k)^3}{8\pi^2\epsilon_0\hbar(c)^3} \cdot n_{\mathbf{k}\sigma} \cdot \left| \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle \right|^2$$

$$= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \right) \cdot \frac{(\omega_k)^3}{2\pi(c)^2} \cdot n_{\mathbf{k},\sigma} \cdot \left| \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle \right|^2 \quad (66-1)$$

となる。誘導放出では、(44-2)の $n_{\mathbf{k},\sigma}$ は遷移の際に輻射場に存在した (\mathbf{k},σ) の光子数を表す。誘導吸収の (44-1)での $n_{\mathbf{k},\sigma}$ は、吸収される光子 (\mathbf{k},σ) の輻射場での存在数である。誘導放出・誘導吸収に介在する光子 (\mathbf{k},σ) は輻射場の光子である。一方、自発放出の場合は、(44-2)で $n_{\mathbf{k},\sigma} = 0$ とした場合で、輻射場の光子数に無関係に自発放出は起こる。自発放出では (\mathbf{k},σ) の光子数を問題にする必要はないので、自発放出の遷移確率から考える。

< 自発放出の単位時間当たりの全遷移確率 >

自発放出に対する「単位時間当たりの単位立体角当たりの遷移確率」は、

$$w_{fi} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \right) \cdot \frac{(\omega_k)^3}{2\pi(c)^2} \left| \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle \right|^2 \quad (66-2)$$

となる。 (e^2) を含む係数項は、 α と記される無次元の定数で、微細構造定数(fine structure constant)と呼ばれる。CGS ガウス単位系では $\alpha = e^2 / (\hbar c)$ だが、SI 単位系では、

$$\alpha = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \right) \approx \frac{1}{137.0} \quad (67)$$

となる。この無次元定数は、「電気的雙極遷移の確率に比べ、電気的四極遷移あるいは磁氣的雙極遷移の確率は、 $(1/137)^2 \approx 10^{-4}$ 倍程度である」と記した際にも利用している。(65)の e を外に残した表現を用いた理由は、この無次元の微細構造定数 α について述べる為であった。

(66-2)は、状態 $i \rightarrow$ 状態 f の遷移が起こり、 \mathbf{k} の単位立体角方向に進む $\epsilon_k = \hbar\omega_k$ の光子が放出される単位時間当たりの確率を表す。そこでの光子の偏光方向 (σ) は、あくまでも、あらかじめ指定された一つの方向 σ である。しかし、自発放出で生じる光子はあらゆる向きを取り、偏光方向も固定する必要はなく、二つの偏光方向 ($\sigma=1,2$) についても和を取って考えねばならない。誘導放出・吸収では、 \mathbf{k} と偏り σ が指定された輻射場の光子数 $n_{\mathbf{k},\sigma}$ が遷移確率の行列要素にあるので、事情は異なる。

そこで、まず、ディラック記号を

$$\langle b | \sum_j \mathbf{x}_j | a \rangle = \mathbf{x}_{f,i} \quad (68)$$

と記すと、(66-1)と(66-2)の行列要素表現に残るディラック記号は、

$$\langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle = \langle b | (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \sum_j \mathbf{x}_j) | a \rangle = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \langle b | \sum_j \mathbf{x}_j | a \rangle) = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_{f,i}) \quad (69)$$

と、波数ベクトルの \mathbf{k} 方向に垂直な面内で直交する二つの偏り方向の単位ベクトル $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}$ ($\sigma=1,2$) と $\mathbf{x}_{f,i}$ の内積の形にできる。行列要素は (66-2) にあるように二乗した形で使うので、二つの偏光方向についての二乗和は、任意ベクトルについての次の関係を利用する。

相互に直交する三つの単位ベクトルを \mathbf{e}_λ ($\lambda=1,2,3$) とする時、任意のベクトル $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$ に対して、

$$\mathbf{a}^2 = (a_1)^2 + (a_2)^2 + (a_3)^2 = \sum_{\lambda=1}^3 (\mathbf{e}_\lambda, \mathbf{a})^2 \quad (70)$$

が成立する。直交する三つの単位ベクトル \mathbf{e}_λ ($\lambda=1,2,3$) は、この場合、

$$\mathbf{e}_\lambda (\lambda=1,2,3) \rightarrow \mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma} (\sigma=1,2), \mathbf{e}_{\mathbf{k},3} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$$

と考へ、また $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{x}_{f,i}$ として、(70)を使うと、

$$(\mathbf{x}_{f,i})^2 = \sum_{\sigma=1}^3 (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_{f,i})^2 = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},1}, \mathbf{x}_{f,i})^2 + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},2}, \mathbf{x}_{f,i})^2 + \frac{1}{k^2} (\mathbf{k}, \mathbf{x}_{f,i})^2$$

となる。これを書き直せば、二つの偏光方向と $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}$ の内積の二乗の和は、

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma=1}^2 (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_{f,i})^2 &= (\mathbf{x}_{f,i})^2 - \frac{1}{k^2} (\mathbf{k}, \mathbf{x}_{f,i})^2 \\ &= (\mathbf{x}_{f,i})^2 - (\mathbf{x}_{f,i})^2 \cos^2 \theta = (\mathbf{x}_{f,i})^2 \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (71)$$

となる。ただし、 \mathbf{k} と $\mathbf{x}_{f,i}$ のなす角度を θ としている。従って、偏光方向を問わない場合、(66-2)の行列要素の内積の二乗は(71)の和を使って、

$$\left| \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle \right|^2 = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_{f,i})^2 \rightarrow (\mathbf{x}_{f,i})^2 \sin^2 \theta \quad (72)$$

と置き換えねばならない。偏光方向を問わない場合、 \mathbf{k} 方向の立体角を $d\Omega$ とすると、単位時間当たりの自発放出の遷移確率は、

$$\bar{w}_{i,f}(spnt.) = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \right) \cdot \frac{(\omega_k)^3}{2\pi(c)^2} \cdot (\mathbf{x}_{f,i})^2 \sin^2 \theta d\Omega \quad (73)$$

となる。自発放出では、偏光方向を問わないだけでなく、波数ベクトルの \mathbf{k}

方向も固定する必要はない，その場合は，(73)に付随している

$$\sin^2 \theta d\Omega = \sin^2 \theta \cdot (\sin \theta \cdot d\theta d\varphi) = \sin^3 \theta d\theta d\varphi$$

について，角度積分をやれば良い．極座標系で $\mathbf{x}_{f,i}$ を天頂軸 Z に固定し，波数ベクトルの \mathbf{k} 方向を与える天頂角と方位角を (θ, φ) とし，この二つの角度について積分を行うと，

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin^2 \theta d\Omega = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin^3 \theta d\theta d\varphi = 2\pi \int_{\theta=0}^{\pi} \sin^3 \theta d\theta = 2\pi \cdot \frac{4}{3} \quad (74)$$

となる．最後の積分は以下のようにして求める．一般に， $\sin^n x$ の積分は，部分積分を二度繰り返して，

$$\int \sin^n x dx = -\frac{\cos x \cdot \sin^{n-1} x}{n} + \frac{n-1}{n} \int \sin^{n-2} x dx$$

となるので， $n=3$ とすれば

$$\int_0^{\pi} \sin^3 \theta d\theta = \frac{2}{3} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = \frac{2}{3} [-\cos \theta]_0^{\pi} = \frac{4}{3}$$

である．

このようにして，光子の自発放出はあらゆる方向に起こり，偏光方向も問わないとした場合の単位時間当たりの遷移確率がえられる．自発放出の**全遷移確率**である．これを大文字の W で表現すると，

$$W_{i,f}(spont.) = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right) \cdot \frac{4(\omega)^3}{3(c)^2} \cdot (\mathbf{x}_{f,i})^2 \quad (75)$$

ただし， \mathbf{k} の方向を不問にしたので， $\omega_{\mathbf{k}} \rightarrow \omega$ とした．この $W_{i,f}(spont.)$ は，後に述べるように，Einstein が導入した自発放出の遷移確率の係数 A_{21} である．

< 誘導放出・誘導吸収の遷移確率 >

誘導吸収・放出に対する遷移確率の式(66-1)に戻って考えるが，前述の自発放出との対比の為，ここでは誘導放出を考えるが，結果は誘導吸収にも当てはまる．

$$w_{fi} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right) \cdot \frac{(\omega_k)^3}{2\pi(c)^2} \cdot n_{\mathbf{k}\sigma} \cdot \left| \langle b | \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}, \mathbf{x}_j) | a \rangle \right|^2 \quad (66-1)$$

この誘導放出（吸収）の確率式は，厳格に離散的な状態を前提にしており，付随する $n_{\mathbf{k}\sigma}$ は，輻射場での (\mathbf{k}, σ) の光子数である． $n_{\mathbf{k}\sigma}$ を考えるには，§ 17-6 で

の議論に戻る必要がある。

§ 17-6 では、 $(\mathbf{k}, \sigma) \equiv \mathbf{k}$ の光子は特定の偏光成分 σ を持つことを前提にして、単位立体角で考えた時、エネルギーが $\hbar\omega_k \sim (\hbar\omega_k + d\hbar\omega_k) = \varepsilon_k \sim (\varepsilon_k + d\varepsilon_k)$ の範囲に入る（原理的には区別できる）光子の状態数は $\rho(\varepsilon_k)d\varepsilon_k$ であり、次式で与えられるとした。

$$\rho(\varepsilon_k)d\varepsilon_k = \frac{V}{(2\pi\hbar c)^3} \cdot (\varepsilon_k)^2 d\varepsilon_k = \frac{V}{(2\pi c)^3} \cdot (\omega_k)^2 d\omega_k \quad \text{§ 17-6 (53-2)}$$

この式は単位立体角当たりの光子の状態数だから、微小立体角 $d\Omega$ も考えると、 $d\omega_k$ と $d\Omega$ の制限範囲に存在する「光子の状態数=光子の（原理的に区別できる）種類数」は、

$$\rho(\omega_k)d\omega_k d\Omega = \frac{V}{(2\pi c)^3} \cdot (\omega_k)^2 d\omega_k d\Omega \quad (76-1)$$

である。 $d\omega_k$ と $d\Omega$ の制限範囲にはいる (\mathbf{k}, σ) の光子数が $\bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma}$ なら、これに(76-1)を掛けた結果

$$\bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma} \cdot \rho(\omega_k)d\omega_k d\Omega = \bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma} \cdot \frac{V}{(2\pi c)^3} \cdot (\omega_k)^2 d\omega_k d\Omega \quad (76-2)$$

は「原理的には識別されるべき本来の光子数」である。(76-1)の因子は、 $d\omega_k$ と $d\Omega$ の制限を持つ測定がもたらす「縮重度」と考えれば判りやすい。 $(\mathbf{k}, \sigma) \equiv \mathbf{k}$ の光子一個は $\hbar\omega_k$ のエネルギーを持つので、(76-2)に $\hbar\omega_k$ を掛けた結果は、「方向が $d\Omega$ 内、角振動数が $\omega_k \sim (\omega_k + d\omega_k)$ の範囲での光子数が $\bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma}$ である時の（本来の）光子のエネルギー」である。

$$\begin{aligned} \hbar\omega_k \cdot \bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma} \cdot \rho(\omega_k)d\omega_k d\Omega \\ = \hbar\omega_k \cdot \bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma} \cdot \frac{V}{(2\pi c)^3} \cdot (\omega_k)^2 d\omega_k d\Omega \end{aligned} \quad (76-3)$$

この両辺を V で割ると、「 $d\omega_k$ と $d\Omega$ の範囲での光子数が $\bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma}$ である時の単位体積当たりの光子のエネルギー」として、 $\bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma}$ を考えることができる：

$$\bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma} d\omega_k d\Omega = \hbar\omega_k \cdot \bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma} \cdot \frac{1}{(2\pi c)^3} \cdot (\omega_k)^2 d\omega_k d\Omega \quad (76-4)$$

これより、 $\bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma}$ は $\bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma}$ を用いて、

$$\bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma} = \frac{(2\pi c)^3}{\hbar(\omega_k)^3} \cdot \bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (77)$$

となる。(66-1)の $n_{\mathbf{k}, \sigma}$ を $\bar{n}_{\mathbf{k}, \sigma}$ で置き換えれば、

$$\begin{aligned}
w_{fi} &= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \right) \cdot \frac{(\omega_k)^3}{2\pi(c)^2} \cdot \frac{(2\pi c)^3}{\hbar(\omega_k)^3} \cdot \bar{u}_{\mathbf{k},\sigma} \cdot \left| \langle b \left| \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_j) \right| a \rangle \right|^2 \\
&= \left(\frac{\pi e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \right) \cdot \left| \langle b \left| \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_j) \right| a \rangle \right|^2 \cdot \bar{u}_{\mathbf{k},\sigma} \quad (78)
\end{aligned}$$

となる．誘導放出（誘導吸収）では，放出（吸収）される光子の (\mathbf{k},σ) は，輻射場の光子数 $\bar{n}_{\mathbf{k},\sigma}$ の値を指定する (\mathbf{k},σ) である．しかし，偏りの σ の方向は色々の向きがありうるので，

$$\left| \langle b \left| \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_j) \right| a \rangle \right|^2 = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_{f,i})^2 = |\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}|^2 \cdot |\mathbf{x}_{f,i}|^2 \cdot \cos^2 \theta = |\mathbf{x}_{f,i}|^2 \cdot \cos^2 \theta \quad (79)$$

と置いて，偏光方向 σ と $\mathbf{x}_{f,i}$ なす角度 θ について全立体角に渡って平均を取り， $\mathbf{x}_{f,i}$ と偏りの単位ベクトル $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}$ との内積の二乗を評価する．

$$\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi} \cdot \int_{\Omega=4\pi} \cos^2 \theta \cdot d\Omega &= \frac{1}{4\pi} \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos^2 \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \\
&= \frac{1}{4\pi} \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{\theta=0}^{\pi} \cos^2 \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \\
&= \frac{1}{2} \int_{\theta=0}^{\pi} \cos^2 \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta = \frac{1}{2} \int_{\theta=0}^{\pi} (1 - \sin^2 \theta) \cdot \sin \theta \cdot d\theta = \frac{1}{3}
\end{aligned}$$

最後の結果は，(74)について述べた前出の $\sin^n x$ の積分公式を使う．

自然放出では，独立な二つの偏光方向 σ についての和をとり，かつ \mathbf{k} 自体の方向も全立体角にわたって積分した．しかし，誘導放出（誘導吸収）では (\mathbf{k},σ) は固定されており，光子の一つの σ の偏り方向と $\mathbf{x}_{f,i}$ の内積の二乗平均を求める為だけに上記の立体角の積分を使う．これは誘導放出（誘導吸収）と自然放出の重要な違いである．従って，一つの σ の偏り方向と $\mathbf{x}_{f,i}$ の内積の二乗平均値としては，

$$\left| \langle b \left| \sum_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\sigma}, \mathbf{x}_j) \right| a \rangle \right|^2 = \frac{1}{3} \cdot |\mathbf{x}_{f,i}|^2 \quad (80)$$

となる．故に， \mathbf{k} 方向の単位立体角当たり単位時間あたりの誘導放出の遷移確率は

$$\bar{w}_{fi} = \left(\frac{\pi e^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \right) \cdot |\mathbf{x}_{fi}|^2 \cdot \bar{u}_{\mathbf{k},\sigma} \quad (81)$$

となる． \bar{w}_{fi} は $\bar{u}_{\mathbf{k},\sigma}$ の σ が上記の平均値で置き換えられていることを表す．

$\bar{u}_{\mathbf{k},\sigma}$ の係数 $\left(\frac{\pi e^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \right) \cdot |\mathbf{x}_{fi}|^2$ は、次章で述べる Einstein が導入した誘導放出（・誘導吸収）の遷移確率の係数 $B_{21}(=B_{12})$ である．