No. 1
Date.

量子化学 II

講義内容

1. 光と分子

光の性質 / 光と分子の相互作用 / 電子スペクトル 4

2. 分子構造とスペクトル

分子の振動と回転 / スピン軌道相互作用 /
気体分子のスペクトル / 選択則 / 非断熱相互作用 5

3. 分子ダイナミクス

時間依存シュレディンガー方程式 / 量子波束 /
古典 - 量子対応 / 相関関数とスペクトル 4

参考書

アトキンス「物理化学(上)」(量子論)　東京化学同人
　　〃　　　(下)」(分子分光学)
cf. Atkin's Physical Chemistry　Oxford Univ. Press

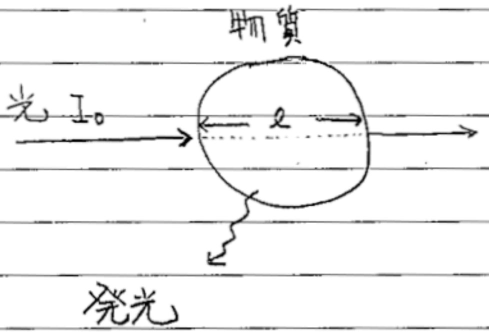
山内 薫「分子構造の決定」岩波書店

霜田光一「レーザー物理入門」　〃

D.J. Tannor "Introduction to Quantum Mechanics"
University Science Books

菱川 明栄
光物理化学研究室

光と物質の相互作用



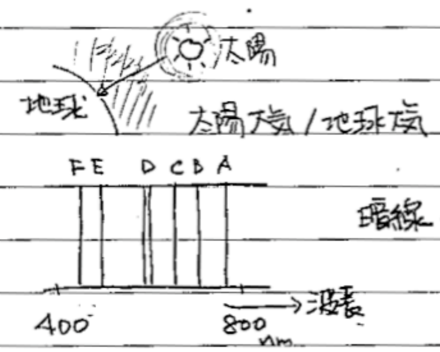
(モル)吸光係数

透過率 $I/I_0 = \exp(-\underbrace{\varepsilon\ell}_{})$

光学密度 "optical density"

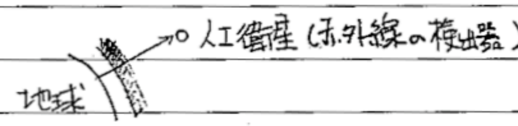
"Beer-Lambert の法則"

ex1. フラウンホーファー線 可視光



暗線 ← 原子の吸収
電子遷移

ex2. 赤外線吸収



ex3. 水素原子のスペクトル

シャープな光輝線.

波長

$$\lambda = 3.6456\times10^{-7}\ \frac{n^2}{n^2-2^2}$$

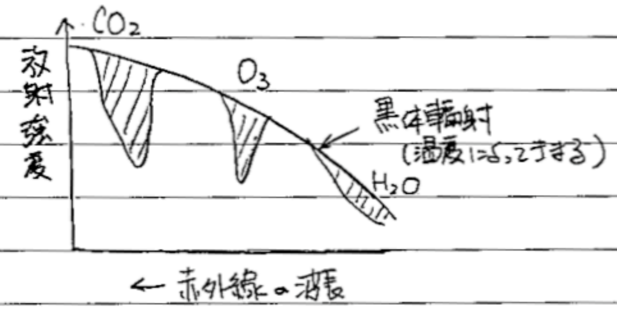
$(n = 3, 4, 5, \cdots)$

Balmer 系列 (Balmer 1885)
スイス

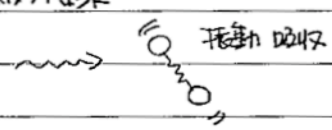
ex4. 蛍光灯

546.074nm $7^3S_1 - 6^3P_2$

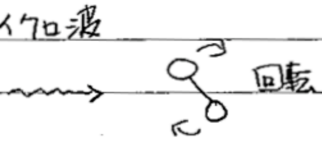
579.066nm $6^1D_2 - 6^1P_1$



遠赤外線



マイクロ波



◎ 吸収・発光：シャープなスペクトル線
量子準位間の遷移.

吸収速度（単位時間に上準位へうつる速度）

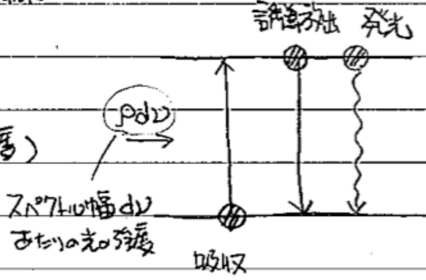
$w = B\rho$

放出速度

$w' = B'\rho$

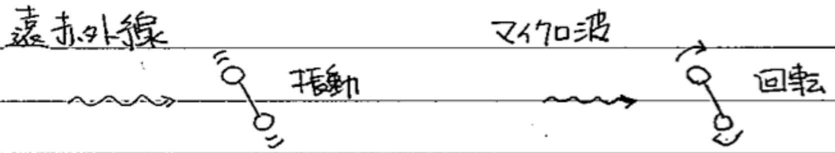
自然放出（発光速度）

$w'' = A$



A, B, B' : Einsteinの係数 ← 何で決まる？
↳ モル吸光係数 ε

◎ 分子によって吸収がおこる波長が異なる。
→ 分子の同定に使える
→ 分子の状態がわかる



量子化学Ⅱ ねらい
(1) 光と分子はどのように相互作用するか？
(2) 分子の構造／運動がどのように読みとれるか？

1. 光と分子

1.1 光の性質

光とは? ⟶ 波　ホイヘンス (1690)　反射・屈折

電磁波　マクスウェル (1867)　身のまわりにあふれている

携帯 : 周波数 $\nu = 0.8 - 2\,\mathrm{GHz}$

電子レンジ : $\nu = 2.45\,\mathrm{GHz}$

可視光 : $\nu = 375 \sim 750\,\mathrm{THz}$

波長 $\lambda = (800\,\mathrm{nm})\ (400\,\mathrm{nm})$　$\lambda = \dfrac{c}{\nu}$

X線 : $\nu = 3 \sim 30\,\mathrm{EHz}$

$\lambda = 100\,\mathrm{pm} \sim 10\,\mathrm{pm}$

1.2 電磁波

マクスウェル (Maxwell) の方程式 ← 電磁気の基本方程式

[電荷分布、電流なし]

$$\mathrm{div}\,\vec{E} = 0 \quad (1)$$

$$\mathrm{div}\,\vec{H} = 0 \quad (2)$$

$$\mathrm{rot}\,\vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3)$$

$$\mathrm{rot}\,\vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (4)$$

ここで

$\vec{E}$: 電場 [V/m]

$\vec{H}$: 磁場 [A/m]

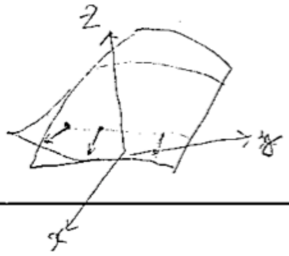
cf. 磁束密度 $B = \mu H$ [T or gauss]

ε : 誘電率 [F/m]

μ : 透磁率 [H/m]

No. 5

Date.



ただし

偏微分 他のパラメータ固定に 微分

$$\mathrm{div}\vec{A} = \vec{\nabla}\cdot\vec{A} \quad \text{発散}$$

$$= \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \qquad (5)$$

$$\mathrm{rot}\vec{A} = \vec{\nabla}\times\vec{A} \quad \text{回転}$$

$$= \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x},\ \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x},\ \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) \qquad (6)$$

$$\mathrm{grad}\,\phi = \nabla\phi \quad \text{勾配}$$

$$= \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}, \frac{\partial\phi}{\partial y}, \frac{\partial\phi}{\partial z}\right) \qquad (7)$$

ここで

$$\vec{A} = (A_x, A_y, A_z),\ \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right),$$

$$\phi = \phi(x, y, z),\quad \nabla^2 = \nabla\cdot\nabla$$

$$\mathrm{rot}(\mathrm{rot}\vec{A}) = \mathrm{grad}(\mathrm{div}\vec{A}) - \nabla^2\vec{A} \qquad (8)$$

式(3)をtで偏微分

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{rot}\vec{H} = \mathrm{rot}\left(\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}\right) = \varepsilon\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} \qquad (9)$$

式(4)のrot

$$\mathrm{rot}(\mathrm{rot}\vec{E}) = -\mu\,\mathrm{rot}\left(\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}\right) \qquad (10)$$

式(9),(10) ⇒

$$\mathrm{rot}(\mathrm{rot}\vec{E}) + \mu\varepsilon\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = 0 \qquad (11)$$

$$\| $$

$$\mathrm{grad}(\underset{\overset{\|}{0}}{\mathrm{div}\vec{E}}) - \nabla^2\vec{E} \quad \because \text{式}(8),(1)$$

よって

$$\nabla^2\vec{E} - \varepsilon\mu\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \qquad (12)$$

「波動方程式」

$\vec{E}$と$\vec{H}$が波として伝わる

同様に

$$\nabla^2\vec{H} - \varepsilon\mu\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} = 0 \qquad (13)$$

電磁波の性質

(1) 波が伝わる速度

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} \quad (14)$$

真空中では

$$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}\ [F/m]$$

$$\mu_0 = 1.256 \times 10^{-6}\ [H/m]$$

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} = 2.998 \times 10^{8}\ [m/s] = \text{光速}$$

(2) 横波

波動方程式の解（位置$\vec{r}$，時刻tでの電場/磁場強度）.

$$\vec{E} = \vec{E_0} \sin(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t) \quad (15)$$

$$\vec{H} = \vec{H_0} \sin(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t) \quad (16)$$

$\vec{k}$：波の進む方向　$\vec{k}\cdot\vec{r} = k_x \cdot x + k_y y + k_z \cdot z$

式(15) → 式(1)

$$\mathrm{div}\,\vec{E} = 0$$

$$= \underbrace{\frac{\partial E_x}{\partial x}}_{①} + \underbrace{\frac{\partial E_y}{\partial y}}_{②} + \underbrace{\frac{\partial E_z}{\partial z}}_{③}$$

$$① = \frac{\partial}{\partial x}\left\{E_{0x} \sin[(k_x x + k_y y + k_z z) - \omega t]\right\}$$

$$= E_{0x} k_x \cos[(k_x x + k_y y + k_z z) - \omega t]$$

$$② = E_{0y} k_y \cos[\quad〃\quad]$$

$$③ = E_{0z} k_z \cos[\quad〃\quad]$$

+)

$$①+②+③ = \underbrace{(E_{0x}k_x + E_{0y}k_y + E_{0z}k_z)}_{=0} \cos[\ 〃\ ] = 0$$

$$\therefore \vec{E_0}\cdot\vec{k} = 0 \quad (17)$$

同様にして $\vec{H_0}\cdot\vec{k} = 0 \quad (18)$

$\vec{E_0}, \vec{H_0}$ は進行方向に直交.

(3) 電場と磁場は直交

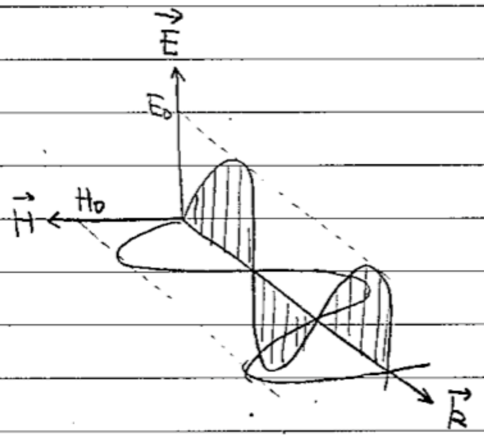
式(15), (16) → 式(3), (4)

$$\begin{cases}\vec{H_0}\times\vec{k} = \omega\varepsilon\vec{E_0} & (19)\\ \vec{k}\times\vec{E_0} = \omega\mu\vec{H_0} & (20)\end{cases}$$

・$\vec{E_0}, \vec{H_0}, \vec{k}$ は右手系 直交

・$\vec{E}$ と $\vec{H}$ は同位相

(sin, sin)○, (sin, cos)×



電磁波説 Maxwell (1867)

光は波長の短い電磁波

○ 光の速さ

○ 回折(ヤング, 1801), 干渉(フレネル, 1816)

○ 横波

↕

粒子説

Newton 1666

プランクの量子仮説 光はとびとびのエネルギー 黒体放射

光電効果

光 ↘ ↗ 電子

強い光 → 電子の個数ふえる / 電子のエネルギー変化なし

波長の短い光 → エネルギーふえる (いきおいよく飛び出す)

光量子論 1905 Einstein

光 → 粒子 エネルギー $h\nu$

波動性 と 粒子性 → すべての粒子には波動性

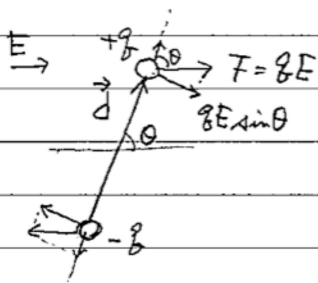
2様性 (duality) ド・ブロイ (de Broglie)

$\lambda = h/mv$

1.3 光と分子の相互作用（古典）

H.A. Lorentz (1853-1928)
光学現象 ← 素電荷の運動
　　　　　　　光の電場や磁場に簡単に応答

原子・分子：
　核と電子 = 電気双極子
　双極子モーメント
　$\vec{\mu} = q\vec{d}$



電場Eがかかると、
　偶力 $qE\sin\theta$　（大きさが等しく方向が反対）
　トルク $N = qE\sin\theta \times d$
　　　　$= \mu E \sin\theta = |\vec{\mu}\times\vec{E}|$

　　　　　　　　　電場と双極子の
位置エネルギー = 相互作用エネルギー（電場がかかることによって生まれたエネルギー）

$$U = \int_0^{\theta} \mu E \sin\theta' d\theta'$$
$$= \left[-\mu E \cos\theta'\right]_0^{\theta}$$
$$= -\mu E\cos\theta + \cancel{\mu E}$$
$$= -\vec{\mu}\cdot\vec{E}$$

静電場 → 光
　$\vec{E} \rightarrow \vec{E}\cos\omega t$

磁場？
磁場による力 $\propto \frac{e}{c}\vec{v}\times\vec{B}$　　vがcに比べて十分小さい
　　　　　　　　　　　　　　　　「非相対論」領域 → 無視できる

1.4 光と分子の相互作用（量子）

「半古典的」

光 〜〜→ 量子系　時間に依存しない

電磁波

$$\underset{\text{ハミルトニアン}}{H_0}\varphi_n = \underset{\substack{\text{固有値}\\\text{エネルギー}}}{E_n}\underset{\text{固有関数}}{\varphi_n}$$

規格直交性

$$\int \varphi_m^* \varphi_n d\tau = \delta_{mn} = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 1 & m = n \end{cases} \quad (22)$$

簡単のため

$$\int \varphi_m^* \varphi_n d\tau = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \langle m | n \rangle$$

ある演算子が φ_n に作用したとき、

$$\langle m | Hn \rangle = \langle m | H | n \rangle$$

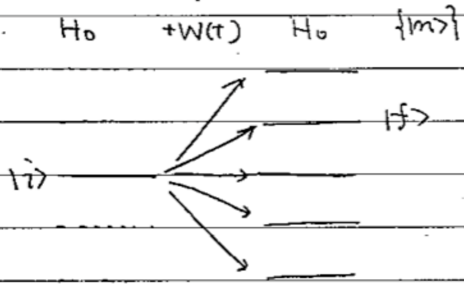
$\underset{\text{bra}}{\langle m|}$ と $\underset{\text{ket}}{|n\rangle}$ で H をはさむ

初期状態

$|\varphi_i\rangle$ $(= |i\rangle)$

t=0 に時間に依存した摂動 W(t)

$$H(t) = H_0 + W(t) \quad (23)$$



「どのようにして $P_{if}(t)$：時刻 t に状態 f にいる確率 を求めるか」

$|i\rangle$ は $H(t)$ の固有値ではない。

「摂動 W(t) によって i から f にどのように遷移がおこるか」

レシピ

時間に依存したシュレディンガー方程式

$$i\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = [H_0 + W(t)]|\Psi(t)\rangle \quad (24)$$

を初期条件

$$|\Psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle = |i\rangle \quad (25)$$

で解く。

⇓

$$P_{if}(t) = \underbrace{|\overbrace{\langle f | \Psi(t) \rangle}^{\text{確率振幅}}|^2}_{\text{期待値}} \quad (26)$$

1.5. 時間依存シュレディンガー方程式の解

A. 固有関数展開

確率 $P_{if}(t)$: $|i\rangle$, $|f\rangle$ を含む.

⇓

$\Psi(t)$: 固有関数の組 $\{|n\rangle\}$ で表す

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t)\,|k\rangle \tag{27}$$

ここで

$$C_k(t) = \langle k|\Psi(t)\rangle \tag{28}$$

∵ 規格直交 (22)

式(27) → (24)

$$i\hbar\frac{d}{dt}\sum_k C_k(t)|k\rangle = \left[H_0 + W(t)\right]\sum_k C_k(t)|k\rangle$$

両辺左から $\langle n|$

$$(\text{左辺}) = i\hbar\frac{d}{dt}C_k(t)\underbrace{\langle n|k\rangle}_{=\delta_{nk}}$$

$$(\text{右辺}) = \sum_k C_k(t)\underbrace{\langle n|H_0|k\rangle}_{=E_k\langle n|k\rangle} + \sum_k C_k(t)\underbrace{\langle n|W(t)|k\rangle}_{=W_{nk}(t)}$$

よって

$$i\hbar\frac{d}{dt}C_n(t) = E_n C_n(t) + \sum_k C_k(t)W_{nk}(t) \tag{29}$$

$C_n(t)$ についての連立線形微分方程式

$$C_n(t) \begin{array}{l} \overset{W_{n1}}{—} C_1(t) \\ \quad\vdots \\ \underset{W_{nk}}{—} C_k(t) \end{array}$$

$W(t) = 0$ とすると

$$i\hbar\frac{d}{dt}C_n(t) = E_n C_n(t)$$

$$\therefore\ C_n(t) = \underbrace{b_n}_{\text{定数(初期条件で決まる)}} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \tag{30}$$

$W(t) \neq 0$ での解を

$$\cancel{c_n(t) = b_n(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}} \qquad (31)$$

と書く.

$$\cancel{|\psi(t)\rangle = \sum_n b_n(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |n\rangle} \qquad (27')$$

式(31) → (29)

$$(\text{左辺}) = i\hbar \frac{d}{dt}\left\{ b_n(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \right\}$$

$$= i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t)\, e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} + i\hbar\, b_n(t) \cdot \left(-i\frac{E_n}{\hbar}\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

$$= \qquad 〃 \qquad + \cancel{E_n b_n(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}}$$

$$(\text{右辺}) = \cancel{E_n b_n(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}} + \sum_k \underbrace{\langle n|W|k\rangle}_{W_{nk}(t)} b_k(t)\, e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}$$

両辺に $e^{i\frac{E_n}{\hbar}t}$ をかける.

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \sum_k e^{i\overbrace{\frac{\omega_n - \omega_k}{\hbar}}^{E_n\ E_k\ =\omega_{nk}}t}\, W_{nk}(t)\, b_k(t)} \qquad (32)$$

ただし

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar} \qquad (33)$$

式(32) 厳密解なし.

例外) 2準位系

B. 摂動方程式

相互作用 十分小さい

$W(t) \ll H_0$

$W(t) = \underbrace{\lambda}_{\ll 1} \hat{W}(t) \quad (\hat{W}(t) \sim H_0) \qquad (34)$

式(32)の解 → λの級数展開

$$b_m(t) = b_m^{(0)}(t) + \lambda b_m^{(1)}(t) + \lambda^2 b_m^{(2)}(t) + \cdots \qquad (35)$$

式(35) → (32)

$$(\text{左辺}) = i\hbar \frac{d}{dt}\left\{ b_m^{(0)}(t) + \lambda b_m^{(1)}(t) + \lambda^2 b_m^{(2)}(t) + \cdots \right\}$$

$$(\text{右辺}) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{mk}t} \hat{W}_{mk} \left\{ \lambda b_n^{(0)}(t) + \lambda^2 b_n^{(1)}(t) + \lambda^3 b_n^{(2)}(t) + \cdots \right\}$$

⇒ (i) 0次

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_m^{(0)}(t) = 0 \rightarrow b_m^{(0)}(t) = \text{const.} \qquad (36)$$

(ii) r次

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_m^{(r)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{mk}t} \hat{W}_{mk}(t)\, b_k^{(r-1)}(t) \qquad (37)$$

「漸化式」

cf. $\lambda = 0$ (or $W(t) = 0$)

$b_m(t) = b_m^{(0)}(t)$

$= \text{const}$ (式(30))

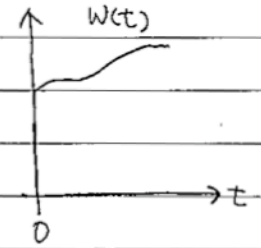
初期条件 → $\{b_m^{(0)}(t)\}$を求める (step I)

→ 式(36)を用いて $\{b_m^{(1)}(t)\}$を求める (step II)

→ 〃 $\{b_m^{(2)}(t)\}$ 〃 (〃 III)

⋮

1.6 1次摂動.



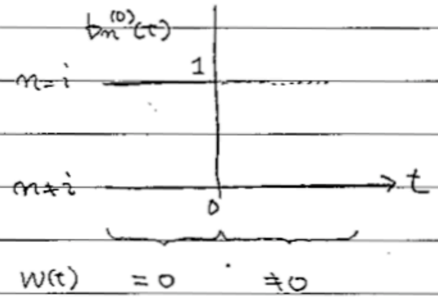
相互作用

$$W(t) = \lambda \hat{W}(t) = \begin{cases} 0 & t<0 \qquad (38) \\ W(t) & t>0 \qquad (39) \end{cases}$$

初期条件.

$t<0 \quad |\psi(t)\rangle = |i\rangle$

$b_n(t<0) = \delta_{ni}$



W=0でも, ≠0でも

式(36) ⇒ $b_n^{(0)}(t) = \mathrm{const}$

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni} \quad (\text{step I}) \qquad (40)$$

式(37)に代入 (step II)

$$i\hbar \dot{b}_n^{(1)} = \sum_k e^{i\omega_{nk}t}\hat{W}_{nk}(t)\delta_{ki} = e^{i\omega_{ni}t}\hat{W}_{ni}(t)$$

$\frac{d}{dt}$

⇒

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{ni}t'}\hat{W}_{ni}(t')dt' + \underbrace{\cancel{C}}_{=0\ \text{初期条件}} \quad (n\neq i) \qquad (41)$$

式(35)

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda\cdot\frac{1}{i\hbar}\int_0^t \quad dt'$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{ni}t'}\underbrace{\lambda\hat{W}_{ni}(t')}_{\langle n|\underbrace{\lambda\hat{W}(t)}_{W(t')}|i\rangle}dt'$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{ni}t'}W_{ni}(t')\,dt' \qquad (42)$$

遷移確率.

$$P_{if}(t) = |\langle f|\psi(t)\rangle|^2 = |c_f(t)|^2$$

$$= |b_f(t)e^{i\frac{E_f}{\hbar}t}|^2 = |b_f(t)|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}W_{fi}(t')dt'\right|^2 \qquad (43)$$

//

1.7 光による摂動（1次）

相互作用

$$W(t) = \overset{\mu E}{\overset{\|}{W^0}} \cos\omega t$$

$$= W^0/2 \cdot (e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

$$W_{fi}(t) = \frac{\overset{= W^0_{fi}}{\langle f|W^0|i\rangle}}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

式(41) ⇒

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{W^0_{in}}{2i\hbar}\int_0^t \left\{ e^{i(\omega_{ni}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{ni}-\omega)t'} \right\} dt'$$

$$= +\frac{W^0_{in}}{2\hbar}\left[\frac{1-e^{i(\omega_{ni}+\omega)t}}{\omega_{ni}+\omega} + \frac{1-e^{i(\omega_{ni}-\omega)t}}{\omega_{ni}-\omega} \right]. \qquad (44)$$

よって

$$P_{if}(t;\omega) = \frac{|W^0_{if}|^2}{4\hbar^2}\left| \underbrace{\frac{1-e^{i(_{fi}+\ )t}}{\omega_{fi}+\omega}}_{A_+} + \underbrace{\frac{1-e^{i(\ -\ )t}}{\omega_{fi}-\omega}}_{A_-} \right|^2 \qquad (45)$$

A. 離散2準位系

遷移確率

$$P_{if}(t;\omega) = \frac{|W^0_{if}|^2}{4\hbar^2}|A_+ + A_-|^2 \qquad (46)$$

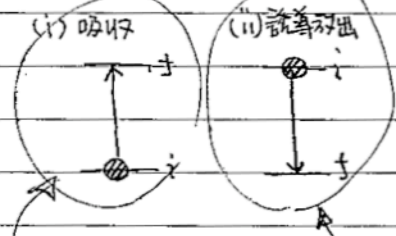
$$A_+ = \frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} = -i e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2}\, \frac{\sin[(\omega_{fi}+\omega)t/2]}{(\omega_{fi}+\omega)/2} \qquad (47)$$

$$A_- = \frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega} = -i e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2}\, \frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)/2} \qquad (48)$$

$P_{if}(t;\omega) \rightarrow$ 最大

$\omega = \omega_{fi}$ ⋯ (i)

$= -\omega_{fi}$ ⋯ (ii)



共鳴 (resonance)

$$\omega_{fi} = \cancel{\omega}\ \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

$$A_+ : \omega = -\omega_{fi} = \frac{E_i - E_f}{\hbar} = \omega_{if}$$

$$A_- : \omega = \omega_{fi}$$

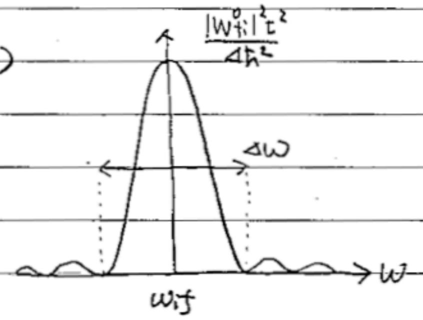
No. 15
Date.

$$E = h\nu = \underbrace{\frac{h}{2\pi}}_{=\hbar}\cdot\underbrace{2\pi\nu}_{=\omega}$$

「共鳴近似」A_+, あるいは A_- の
← どちらかだけをのこす.

$|\omega-\omega_{fi}| \ll |\omega_{fi}|$ のとき

$$P_{if}(t,\omega) = \frac{|\ \ |^2}{4\hbar^2}\underbrace{\left\{\frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)/2}\right\}^2}_{=F(t,\,\omega_{fi}-\omega)} \quad (49)$$



あるtにおいて

$$\Delta\omega = 4\pi/t \quad (50)$$

すなわち

$$\Delta E = \hbar\Delta\omega \sim \hbar/\underbrace{t}_{=\Delta t}$$ Δt(摂動がかかった時間)

$\Rightarrow \Delta E\Delta t \sim \hbar$ (51)　cf. $\Delta x\Delta p \sim \hbar$ 〈不確定性〉

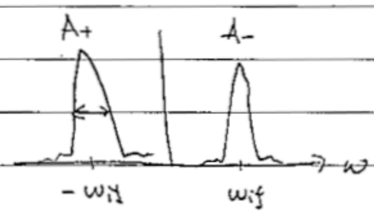
- 相互作用時間が短い → エネルギー非保存をゆるす
- エネルギーを精度よく決める → 長い相互作用時間が必要

〈近似について〉

1. 共鳴近似

A_+, A_- の成分が十分離れている

$2|\omega_{fi}| \gg \Delta\omega$



式(50)⇒

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{fi}|} \simeq \frac{1}{\omega} \quad (52)$$

すなわち 式(49)が良い近似になるのは
「(正弦波)摂動のかかる時間tの間に十分な振動がある」場合

2. 1次摂動

共鳴条件 $\omega = \omega_{fi}$

$$P_{if}(t,\omega_{if}) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}t^2 \quad (53)$$

$t\to\infty$　$P_{if}\to\infty$!

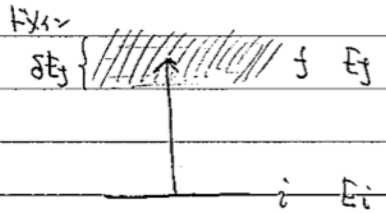
$P_{if} \ll 1$ とすると

$$t \ll \frac{\hbar}{|W_{if}|} \quad (54)$$

B. 連続スペクトルを持つ準位への遷移

エネルギ範囲 $(E, E+dE)$ にある状態数

$\rho(E)dE$.



遷移確率

$$P_{if}(E_f) = \int_{E\in\delta E_f} dE\,\rho(E)\,\underbrace{|\langle \overset{f}{E}|\Psi(t)\rangle|^2}_{\frac{|\langle E|W|i\rangle|^2}{4\hbar^2} F(t,\, \omega_{fi}-\omega)}$$

$$\omega_{fi} = \frac{\overset{E}{E_f} - E_i}{\hbar}, \qquad \omega = \frac{E_p}{\hbar}$$

$$= \frac{1}{4\hbar^2}\int_{E\in\delta E_f} dE\,\rho(E)\,F\left(t, \frac{E-(E_i+E_p)}{\hbar}\right)|\langle E|W|i\rangle|^2$$

関数 $F(\quad)$ は $E = E_i+E_p$ の近傍で急激に変化し

十分 t が大きいと、

$$\lim_{t\to\infty} F\left(\frac{E-(E_i+E_p)}{\hbar}, t\right) = \pi t\,\delta\left(\frac{E-(E_i+E_p)}{2\hbar}\right)$$

$$= 2\pi\hbar t\,\delta(E-(E_i+E_p))$$

よって

$$P_{if}(E_p) = \frac{\pi}{2\hbar}\,t\,|\langle E_f = E_i+E_p|W|i\rangle|^2 \rho(E_f = E_i+E_p) \qquad (55)$$

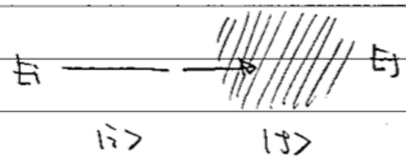
単位時間あたりの遷移確率 ＝ 遷移速度(レート)

$$\Gamma = \frac{d}{dt}P_{if}(t) = \frac{\pi}{2\hbar}|\langle E_f = E_i+E_p|W|i\rangle|^2 \rho(E_f = E_i+E_p) \quad (56)$$

「フェルミの Golden rule.」

時間に依存しない摂動 W^0 の場合

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle E_f = E_i|W|i\rangle|^2 \rho(E_f = E_i) \qquad (57)$$



1.8 光による摂動 (2次)

式(41)を(37)に代入

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(2)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t}\,\hat{W}_{nk}(t)\, b_k^{(1)}(t)$$

$$= \quad '' \quad \cdot \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{ki}t'}\,\hat{W}_{ki}(t')\,dt'$$

$$b_n^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\sum_k \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle n|\hat{W}(t')|k\rangle\langle k|\hat{W}(t'')|i\rangle e^{i\omega_{nk}t'} e^{i\omega_{ki}t''}$$

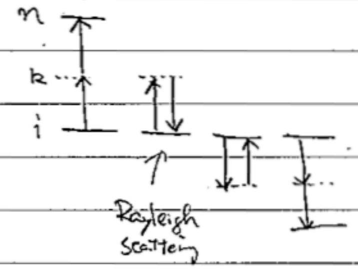
$$|n\rangle \overset{\hat{W}}{\rightleftarrows} |k\rangle \overset{\hat{W}}{\rightleftarrows} |i\rangle$$

相互作用

$W(t) = W^0 \cos\omega t$ 　　　放出　吸収

$\langle k|\hat{W}(t)|i\rangle e^{i\omega_{ki}t} \longrightarrow A_+(\omega) + A_-(\omega) \quad (i \to k)$

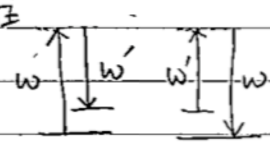
$\langle n|\hat{W}(t)|k\rangle e^{i\omega_{nk}t} \longrightarrow A_+(\omega) + A_-(\omega) \quad (k \to n)$



2色の光との相互作用 ω, ω'

$$\left.\begin{array}{l} A_+(\omega) + A_-(\omega) \\ A_+(\omega') + A_-(\omega') \end{array}\right\} \text{順番まで考えると全部で8種類}$$

ex Raman過程



Stokes scattering　　anti-Stokes scattering