

水素型原子での吸収、放出

外部からの電磁場が作用しているときの水素型原子の遷移確率を近似的に求めます。

前半は摂動論による 1 次近似として遷移確率を求め、後半では電気双極子近似での選択則を出しています。

ここでの話は古典的な電磁場を使っています。

電磁場中の荷電粒子のハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - \frac{Q}{\beta_b}\mathbf{A})^2 + Q\Phi \quad (1)$$

Φ はスカラーポテンシャル、 $\mathbf{A}$ はベクトルポテンシャル、 Q は電荷、 β_b は磁場の比例定数です。これを電磁場中の水素型原子の状況にして、そのときの電子の遷移確率を求めます。まともに扱うのは難しいので外部の電磁場は弱いとして近似的に解きます。使うハミルトニアン演算子は「ゼーマン効果」と同じですが、状況をはっきりさせるため簡単に見ておきます。

ここで言っている電磁場中は、原子核と電子の間にはそもそもクーロン力が働いているので、そこに外部から電磁場がさらに作用しているという意味です。なので、この 2 つが合わさった電磁場による式が (1) です。

粒子は電子とするので $Q = -e$ (e は素電荷) とし、原子番号 Z の原子核の周りに 1 個の電子がいるとします。電子に比べて原子核は重いために弱い外部からの電磁場の影響はほぼ無視できるので、原子核は原点に固定されていて、電子だけが電磁場の影響を受けて動いているとします。また、電磁場は電磁気学で出てくる範囲内で使用します (電磁場の量子化は考えない)。

さらに状況を簡単にします。外部からの電磁場は弱く、主な電子への寄与は原子核とのクーロン力によるものとします。なので、クーロンポテンシャルによる

$$V_0(\mathbf{x}) = -\alpha_e \frac{Ze^2}{r} \quad (r = |\mathbf{x}|)$$

を主な寄与とし ($\mathbf{x}$ は電子の位置、 Z は原子番号、 α_e は電場の比例定数)、そこに弱い寄与として外部の電磁場が加わるとします。

外部の電磁場のマクスウェル方程式は、クーロングージ $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ を取ることにして

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Phi &= -4\pi\alpha\rho \\ -\nabla^2 \mathbf{A} + \frac{\beta_b\beta_m}{\alpha_e} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \Phi \right) &= 4\pi\beta \mathbf{j} \end{aligned}$$

ρ は電荷密度、 $\mathbf{j}$ は電流密度、 $\beta_m = \alpha_e/c^2$ 、 c は光速です。発生源となる電荷分布のない領域では $\Phi = 0$ にできるので

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (2)$$

このベクトルポテンシャルを使うことにします。これは波動方程式なので、平面波解が使えて

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}_0(\omega)(e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})} + e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})}) \quad (3)$$

A_0 は実数のベクトル、 k は波数ベクトル、 ω は角振動数です。 A は実数のベクトルなので、実数になるように複素共役を足しています。(3) は

$$\nabla^2 A = -A_0 |k|^2 A, \quad \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -A_0 \omega^2 A$$

なので、(2) から $|k|^2 = \omega^2/c^2$ ($\omega = c|k|$) です。また、クーロンゲージから

$$\nabla \cdot A = i k \cdot A_0 e^{-i(\omega t - k \cdot x)} - i k \cdot A_0 e^{i(\omega t - k \cdot x)} = 0$$

となるので、 $k \cdot A_0 = 0$ が要求されます。このため、 $A(x, t)$ は波の進行方向に対して垂直に振動する横波です (k に垂直な面に $A(x, t)$ がある)。

ハミルトニアンでは V_0 を主な寄与とするので、スカラーポテンシャルは

$$-e\Phi = V_0 - e\Phi'$$

として、 Φ' を外部の電磁場の寄与とします。そうすると、外部の電磁場ではクーロンゲージ $\nabla \cdot A = 0$ を使い、 $\Phi' = 0$ としているので、ハミルトニアン演算子は

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \alpha_e \frac{Ze^2}{r} + \frac{e}{\beta_b m_e} A \cdot \hat{p} \\ &= \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \alpha_e \frac{Ze^2}{r}, \quad \hat{H}' = \frac{e}{\beta_b m_e} A \cdot \hat{p}) \end{aligned}$$

m_e は電子の質量です。 A は十分小さいとして A^2 の項は無視しています。

ハミルトニアン演算子が決まったので、それによる遷移確率を求めます。状態を $|\psi; t\rangle$ として、シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi; t\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}') |\psi; t\rangle$$

この解を $\hat{H}'$ の寄与が微小として摂動論による 1 次近似で求めます。

$\hat{H}_0$ での時間独立なシュレーディンガー方程式の解は分かっているとして、その固有値と固有状態 (エネルギーとエネルギー固有状態) を

$$\hat{H}_0 |a\rangle = E_a^{(0)} |a\rangle$$

と書きます。 a はエネルギーの状態の区別の添え字です。 H' は時間依存していないのでフェルミの黄金律がそのまま使えますが、「摂動論～時間依存する場合～」での 1 次近似の段階から求めることにします。

$|\psi; t\rangle$ を $\hat{H}_0$ の固有状態で展開して

$$|\psi; t\rangle = \sum_b C_b(t) |b\rangle = \sum_b c_b(t) e^{iE_b t/\hbar} |b\rangle \quad (C_a(t) = \langle b | \psi; t \rangle)$$

としたとき、1 次近似において

$$c_b(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ba}t'} H'_{ba}(t')$$

$$H'_{ba} = \langle b | \hat{H}' | a \rangle, \quad \omega_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$$

$t = 0$ の状態を $|\psi; 0\rangle = |a\rangle$ として、 $c_b(t)$ は $|a\rangle$ から $|b\rangle$ への確率振幅とします。
 $\hat{H}'$ に (3) を入れて

$$\hat{H}' = \frac{e}{\beta_b m} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{e}{\beta_b m} (e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{A}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}} + e^{i\omega t} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{A}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}}) = \hat{v} e^{-i\omega t} + \hat{v}^\dagger e^{i\omega t}$$

と書くことにします。これを c_b に入れれば

$$\begin{aligned} c_b(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' (e^{i(\omega_{ba}-\omega)t'} \langle b | \hat{v} | a \rangle + e^{i(\omega_{ba}+\omega)t'} \langle b | \hat{v}^\dagger | a \rangle) \\ &= -\frac{1}{\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)t} - 1}{\omega_{ba} - \omega} \langle b | \hat{v} | a \rangle + \frac{e^{i(\omega_{ba}+\omega)t} - 1}{\omega_{ba} + \omega} \langle b | \hat{v}^\dagger | a \rangle \right) \end{aligned}$$

よって、 $|a\rangle$ から $|b\rangle$ への遷移確率は

$$\begin{aligned} P_{ba}(t) = |c_b(t)|^2 &= \frac{1}{\hbar^2} \left(\left| \frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)t} - 1}{\omega_{ba} - \omega} \right|^2 |\langle b | \hat{v} | a \rangle|^2 + \left| \frac{e^{i(\omega_{ba}+\omega)t} - 1}{\omega_{ba} + \omega} \right|^2 |\langle b | \hat{v}^\dagger | a \rangle|^2 \right. \\ &\quad + \frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)t} - 1}{\omega_{ba} - \omega} \left(\frac{e^{i(\omega_{ba}+\omega)t} - 1}{\omega_{ba} + \omega} \right)^* \langle b | \hat{v} | a \rangle \langle b | \hat{v}^\dagger | a \rangle^* \\ &\quad \left. + \left(\frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)t} - 1}{\omega_{ba} - \omega} \right)^* \frac{e^{i(\omega_{ba}+\omega)t} - 1}{\omega_{ba} + \omega} \langle b | \hat{v} | a \rangle^* \langle b | \hat{v}^\dagger | a \rangle \right) \end{aligned} \quad (4)$$

第 1 項の絶対値部分は簡易的に書けば

$$\begin{aligned} \left| \frac{e^{ift} - 1}{f} \right|^2 &= \frac{e^{ift} - 1}{f} \frac{e^{-ift} - 1}{f} = \frac{2 - e^{ift} - e^{-ift}}{f^2} = \frac{2}{f^2} \left(1 - \frac{e^{ift} + e^{-ift}}{2} \right) \\ &= \frac{2}{f^2} (1 - \cos(ft)) \\ &= \frac{4}{f^2} \sin^2 \frac{ft}{2} \end{aligned}$$

これは十分大きな t で (「摂動論～時間依存する場合～」参照)

$$\frac{4}{f^2} \sin^2 \frac{ft}{2} = 2\pi t \delta(f)$$

となるので

$$\begin{aligned} \left| \frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)t} - 1}{\omega_{ba} - \omega} \right|^2 &= 2\pi t \delta(\omega_{ba} - \omega) \\ \left| \frac{e^{i(\omega_{ba}+\omega)t} - 1}{\omega_{ba} + \omega} \right|^2 &= 2\pi t \delta(\omega_{ba} + \omega) \end{aligned}$$

このため、(4) の第 1 項は $+\omega$ のときに値を持ち、第 2 項は $-\omega$ のときに値を持ち、第 3 項と第 4 項ではそれぞれが $\omega_{ba} = \pm\omega$ で値を持たなくなっています。なので、第 3 項と第 4 項は寄与しないとして無視して

$$P_{ba}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar^2} (|\langle b|\hat{v}|a\rangle|^2 \delta(\omega_{ba} - \omega) + |\langle b|\hat{v}^\dagger|a\rangle|^2 \delta(\omega_{ba} + \omega))$$

時間は係数にいただけなので、 t で割って単位時間あたりの遷移確率にして

$$W_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar^2} (|\langle b|\hat{v}|a\rangle|^2 \delta(\omega_{ba} - \omega) + |\langle b|\hat{v}^\dagger|a\rangle|^2 \delta(\omega_{ba} + \omega))$$

デルタ関数のために状態 $|a\rangle$ から $|b\rangle$ になる確率が 0 でないのは

$$E_b = E_a + \hbar\omega, \quad E_b = E_a - \hbar\omega$$

のどちらかのときですが、同時にこの 2 つが成立することはないので、第 1 項と第 2 項は個別に扱えます。

これらは最初エネルギー E_a にエネルギー $\hbar\omega$ が加わるか引くかされているので、外部の電磁場との相互作用によって電子はエネルギーを受け取るか放出するかを表しています。電磁場は量子論では光子で、そのエネルギーは $\hbar\omega$ なので、 E_a に光子のエネルギーが加わるか引くかされていると言えます。

このように考えることで、電子が電磁場 (光子) のエネルギーを吸収する場合と放出する場合の単位時間あたりの遷移確率を

$$\begin{aligned} W_{ba}^{(abs)} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|\hat{v}|a\rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \quad (E_b = E_a + \hbar\omega) \\ W_{ba}^{(emi)} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|\hat{v}^\dagger|a\rangle|^2 \delta(E_b - E_a + \hbar\omega) \quad (E_b = E_a - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (5)$$

と書けます。デルタ関数の性質 $\delta(\lambda x) = |\lambda|^{-1} \delta(x)$ を使っています。この結果を原子の性質に当てはめれば、 $E_b = E_a + \hbar\omega$ では低いエネルギー状態 $|a\rangle$ に光子 (電磁場) のエネルギー $\hbar\omega$ が吸収されてより高いエネルギー状態 $|b\rangle$ になることを表します。同様に、 $E_b = E_a - \hbar\omega$ では $|a\rangle$ から光子のエネルギー $\hbar\omega$ を放出することで $|b\rangle$ になることを表します。この放出は外部の電磁場との相互作用によって起きるので誘導放出 (stimulated emission) と呼ばれます。

誘導とわざわざつけているのは、原子は外部の電磁場がなくても光子を放出するためです。この現象は自然放出 (spontaneous emission) と呼ばれます。ここで求めた結果では電磁場がなければ光子の放出は起きなくなっていますが、これは古典的な電磁場を使ったためです。電磁場を量子化して同じことをすると、自然放出も導けます。

誘導放出を利用しているのがレーザー (laser) です。誘導放出によって原子から光子が放出されたとき、外部の電磁場はその光子のエネルギーを受け取れます。このため、電磁場を原子の集団に当てると、誘導放出によって光子がいくつも出てきて (外部の電磁場が原子と相互作用して光子を発生させ、その光子がまた別の原子から光子を発生させ、というのが続く)、電磁場を増幅させます。1950 年頃にはマイクロ波の領域の電磁場 (電磁波) でこの現象は起こせると考えられており、メーザー (maser, microwave amplification by stimulated emission of radiation) と呼ばれました。1954 年には Gordon, Townes, Zeiger がそれぞれ実験でメーザーを作り (24GHz あたりの周波数)、1960 年頃に可視光でも可能になりました。可視光では optical maser と呼ばれていましたが、名称は区別され、マイクロ波以外の領域の場合をレーザー (laser, light amplification by stimulated emission of radiation) と呼ぶようになっていきます。

遷移確率をさらに見ていきます。 $\hat{H}'$ はエルミート演算子なので

$$\langle b|\hat{H}'|a\rangle^* = \langle a|\hat{H}'^\dagger|b\rangle$$

となっていて

$$\begin{aligned}\langle b|\hat{H}'|a\rangle^* &= \langle b|\hat{v}e^{-i\omega t}|a\rangle^* + \langle b|\hat{v}^\dagger e^{i\omega t}|a\rangle^* = e^{i\omega t}\langle b|\hat{v}|a\rangle^* + e^{-i\omega t}\langle b|\hat{v}^\dagger|a\rangle^* \\ \langle a|\hat{H}'^\dagger|b\rangle &= e^{i\omega t}\langle a|\hat{v}^\dagger|b\rangle + e^{-i\omega t}\langle a|\hat{v}|b\rangle\end{aligned}$$

これから

$$\langle b|\hat{v}|a\rangle^* = \langle a|\hat{v}^\dagger|b\rangle, \quad \langle b|\hat{v}^\dagger|a\rangle^* = \langle a|\hat{v}|b\rangle$$

よって

$$|\langle b|\hat{v}|a\rangle|^2 = \langle b|\hat{v}|a\rangle\langle b|\hat{v}|a\rangle^* = \langle a|\hat{v}^\dagger|b\rangle^*\langle a|\hat{v}^\dagger|b\rangle = |\langle a|\hat{v}^\dagger|b\rangle|^2 \quad (6)$$

という関係が求まり、これを (5) に使います。 $W_{ab}^{(abs)}$ ではエネルギーの低い状態 $|a\rangle$ がエネルギーを吸収して高いエネルギーの状態 $|b\rangle$ への変化です。これらの状態を放出側から見れば、高いエネルギー $|b\rangle$ から低いエネルギー $|a\rangle$ になると言えます。状態がこのようなエネルギー変化になっているとして (5) を書いたとき、(6) から

$$\begin{aligned}W^{(abs)}(a \rightarrow b) &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|\hat{v}|a\rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \\ W^{(emi)}(b \rightarrow a) &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a|\hat{v}^\dagger|b\rangle|^2 \delta(E_a - E_b + \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|\hat{v}|a\rangle|^2 \delta(E_a - E_b + \hbar\omega)\end{aligned}$$

このため、光子を放出して低いエネルギー状態になる確率と、その低いエネルギー状態から吸収によってもとの高いエネルギー状態になる確率は等しいです。このように、ある過程とその逆の過程が起きる確率が等しいことを詳細つり合いの原理 (the principle of detailed balancing) と言います。

残っている $\langle b|\hat{v}|a\rangle$ を求めるために近似を行います。単位時間あたりの遷移確率は

$$\begin{aligned}W_{ba}^{(abs)} &= \frac{2\pi e^2}{\beta_b^2 \hbar m_e^2} |\langle b|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{A}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}}|a\rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \\ W_{ba}^{(emi)} &= \frac{2\pi e^2}{\beta_b^2 \hbar m_e^2} |\langle b|e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{A}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}}|a\rangle|^2 \delta(E_b - E_a + \hbar\omega)\end{aligned}$$

すぐに思いつくのは、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$ を小さいとして指数部分を

$$e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \simeq 1 \pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$$

とする近似ですが、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$ を小さいとするのは実験側からしても良い近似になっています。今見ているのは水素型原子なので、 $\mathbf{x}$ の大きさはボーア半径 a_0 程度になっているとして、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \simeq |\mathbf{k}||\mathbf{x}|$ は

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \simeq |\mathbf{k}|a_0 \simeq 5.3 \times 10^{-11} |\mathbf{k}| = 5.3 \times 10^{-11} \frac{2\pi}{\lambda}$$

λ は電磁場の波長です。例えば、可視光である $\lambda \simeq 10^{-6}[\text{m}]$ 付近の電磁場を使うなら

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \simeq 10^{-4}$$

となり、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$ を小さいとするのは良い近似になっています。

最低次の近似として

$$e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \simeq 1$$

とするのを電気双極子近似 (electric dipole approximation) と言います。電気双極子近似において、単位時間あたりの遷移確率は

$$\begin{aligned} W_{ba}^{(abs)} &\simeq \frac{2\pi e^2}{\beta_b^2 \hbar m_e^2} |\langle b | \mathbf{A}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \\ W_{ba}^{(emi)} &\simeq \frac{2\pi e^2}{\beta_b^2 \hbar m_e^2} |\langle b | \mathbf{A}_0^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (7)$$

となります。どちらでも話は同じなので $W_{ba}^{(abs)}$ を使っていきます。

ここでハイゼンベルク方程式を持ち込みます。今は $\hat{H}_0$ の固有状態を使っているので、 $\hat{H}_0$ によるハイゼンベルク方程式を使うことにして

$$\frac{d\hat{\mathbf{x}}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathbf{x}}, \hat{H}_0]$$

運動量は $\mathbf{p} = m d\mathbf{x}/dt$ なので

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{m}{i\hbar} [\hat{\mathbf{x}}, \hat{H}_0]$$

右辺を計算すれば、実際に運動量演算子になっているのが確かめられます。これを (7) に入れば

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_0 \cdot \langle b | \hat{\mathbf{p}} | a \rangle &= \frac{m_e}{i\hbar} \mathbf{A}_0 \cdot \langle b | [\hat{\mathbf{x}}, \hat{H}_0] | a \rangle \\ &= \frac{m_e}{i\hbar} \mathbf{A}_0 \cdot (\langle b | \hat{\mathbf{x}} \hat{H}_0 | a \rangle - \langle b | \hat{H}_0 \hat{\mathbf{x}} | a \rangle) \\ &= \frac{m_e}{i\hbar} \mathbf{A}_0 \cdot \langle b | (E_a - E_b) \hat{\mathbf{x}} | a \rangle \\ &= \frac{m_e}{i\hbar} (E_a - E_b) \mathbf{A}_0 \cdot \langle b | \hat{\mathbf{x}} | a \rangle \end{aligned}$$

となるので

$$W_{ba}^{(abs)} \simeq \frac{2\pi e^2}{\beta_b^2 \hbar^3} (E_a - E_b)^2 |\mathbf{A}_0 \cdot \langle b | \hat{\mathbf{x}} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega)$$

位置演算子による $\langle b | \hat{\mathbf{x}} | a \rangle$ を行列 d_{ba} と書いて、 $-ed_{ba}$ とすると電磁気で出てくる電気双極子の形になります。

最後に、 $A_0 \cdot \langle b|\hat{x}|a\rangle$ が 0 にならないのはどのような状態 (遷移確率が 0 でない状態) なのかを求めます。 A_0 の方向を表す単位ベクトルを ϵ として、 $A_0(\omega) = A_0(\omega)\epsilon$ と書きます。横波 ($\mathbf{k} \cdot \epsilon = 0$) の A_0 の方向なので偏極ベクトルと呼ばれますが、細かいことは無視します。

$\langle b|\epsilon \cdot \hat{x}|a\rangle$ に位置の完全性を入れると

$$\begin{aligned}\langle b|\epsilon \cdot \hat{x}|a\rangle &= \int d^3x d^3x' \langle b|\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}'|\epsilon \cdot \hat{x}|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|a\rangle \\ &= \int d^3x d^3x' \psi_b^*(\mathbf{x}') \epsilon \cdot \mathbf{x} \psi_a(\mathbf{x}) \langle \mathbf{x}'|\mathbf{x}\rangle \\ &= \int d^3x d^3x' \psi_b^*(\mathbf{x}') \epsilon \cdot \mathbf{x} \psi_a(\mathbf{x}) \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \\ &= \int d^3x \psi_b^*(\mathbf{x}) \epsilon \cdot \mathbf{x} \psi_a(\mathbf{x})\end{aligned}$$

$\psi_b(\mathbf{x})$ は $\hat{H}_0$ の固有関数なので、クーロンポテンシャルを含むシュレーディンガー方程式の解です。「波動関数の動径部分」での添え字に合わせるために

$$\langle n'|\epsilon \cdot \hat{x}|n\rangle = \int d^3x \psi_{n',l',m'}^*(\mathbf{x}) \epsilon \cdot \mathbf{x} \psi_{n,l,m}(\mathbf{x})$$

と書くことにすれば (左辺の状態にはそれぞれ l, m, l', m' の依存性がありますが省いています)、 $\psi_{n,l,m}$ は

$$\psi_{n,l,m}(\mathbf{x}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

右辺では極座標 (r, θ, ϕ) にして、 $R_{n,l}$ は動径方向の波動関数、 $Y_{l,m}$ は球面調和関数です。 l は $0 \leq l \leq n-1$ の整数、 m は $-l \leq m \leq l$ の整数です。解については「波動関数の動径部分」や「水素型原子」をご覧ください。

この解を入れれば

$$\langle n'|\epsilon \cdot \hat{x}|n\rangle = \int_0^\infty dr r^2 R_{n',l'}^*(r) R_{n,l}(r) \int d\Omega Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) \epsilon \cdot \mathbf{x} Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

角度積分部分を $d\Omega$ としてまとめています。位置ベクトルを球面調和関数で書くために spherical basis を使います。球面調和関数は

$$Y_{1,1}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\phi} \sin \theta, \quad Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\phi} \sin \theta \quad (8)$$

なので、 $\mathbf{x} = (x, y, z)$ は

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_{1,-1}(\theta, \phi) - Y_{1,1}(\theta, \phi)) \\ y &= r \sin \theta \sin \phi = i \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_{1,-1}(\theta, \phi) + Y_{1,1}(\theta, \phi)) \\ z &= r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1,0}(\theta, \phi)\end{aligned}$$

と書けます。そうすると

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{x} &= \epsilon_x x + \epsilon_y y + \epsilon_z z \\
&= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \left(\frac{\epsilon_x}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1}(\theta, \phi) - Y_{1,1}(\theta, \phi)) + i \frac{\epsilon_y}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1}(\theta, \phi) + Y_{1,1}(\theta, \phi)) + \epsilon_z Y_{1,0}(\theta, \phi) \right) \\
&= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \left(-\frac{\epsilon_x - i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1,1}(\theta, \phi) + \epsilon_z Y_{1,0}(\theta, \phi) + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1,-1}(\theta, \phi) \right) \\
&= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r (\epsilon_{+1}^* Y_{1,1}(\theta, \phi) + \epsilon_0^* Y_{1,0}(\theta, \phi) + \epsilon_{-1}^* Y_{1,-1}(\theta, \phi))
\end{aligned} \tag{9}$$

$\epsilon_{\pm 1}, \epsilon_0$ は

$$\epsilon_{+1} = -\frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}}, \quad \epsilon_0 = \epsilon_z, \quad \epsilon_{-1} = \frac{\epsilon_x - i\epsilon_y}{\sqrt{2}}$$

としています (下の補足 1 も参照)。これを入れれば積分は

$$\begin{aligned}
\langle n' | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\boldsymbol{x}} | n \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty dr \, r^3 R_{n',l'}^*(r) R_{n,l}(r) \\
&\quad \times \int d\Omega \, Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) (\epsilon_{+1}^* Y_{1,1}(\theta, \phi) + \epsilon_0^* Y_{1,0}(\theta, \phi) + \epsilon_{-1}^* Y_{1,-1}(\theta, \phi)) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\
&= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty dr \, r^3 R_{n',l'}^*(r) R_{n,l}(r) \\
&\quad \times \int d\Omega \, (\epsilon_{+1}^* Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) Y_{1,1}(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\
&\quad + \epsilon_0^* Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) Y_{1,0}(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\
&\quad + \epsilon_{-1}^* Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) Y_{1,-1}(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi))
\end{aligned} \tag{10}$$

この積分をまともに実行しなくても、可能な状態は分かります。

$R_{n,l}$ の積分は 0 にならないので、球面調和関数の積分だけ見ます。 $\epsilon_{\pm 1}, \epsilon_0$ は積分と無関係なので

$$\begin{aligned}
I(l', m', l, m; +1) &= \int d\Omega \, Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) Y_{1,1}(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\
I(l', m', l, m; 0) &= \int d\Omega \, Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) Y_{1,0}(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\
I(l', m', l, m; -1) &= \int d\Omega \, Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) Y_{1,-1}(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi)
\end{aligned}$$

とします。球面調和関数 $Y_{l,m}$ は

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

となっていて、ルジャンドル陪関数 P_l^m は

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (P_l(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l)$$

と定義されています。これと $Y_{1,\pm 1}, Y_{1,0}$ の具体形 (8) から、積分に寄与しない係数を無視して書くと

$$I(l', m', l, m; \pm 1) \Rightarrow \int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta P_{l'}^{m'}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(m-m' \pm 1)\phi} \quad (11a)$$

$$I(l', m', l, m; 0) \Rightarrow \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos \theta P_{l'}^{m'}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(m-m')\phi} \quad (11b)$$

ϕ 積分から、(10) が消えないためには $m' - m = \pm 1$ か 0 が要求されます。

(11a) のルジャンドル陪関数部分は

$$\int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta P_{l'}^{m \pm 1}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) = \int_{-1}^1 dz (1-z^2)^{1/2} \sin \theta P_{l'}^{m \pm 1}(z) P_l^m(z) \quad (z = \cos \theta, \quad dz = -\sin \theta d\theta)$$

これにルジャンドル陪関数の漸化式 (下の補足 2 参照)

$$(2l+1)zP_l^m(z) = (l-m+1)P_{l+1}^m(z) + (l+m)P_{l-1}^m(z)$$

$$(2l+1)(1-z^2)^{1/2}P_l^{m-1}(z) = P_{l+1}^m(z) - P_{l-1}^m(z)$$

を入れると、+1 では $m' - m = 1$ なので

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dz \sin \theta P_{l'}^{m+1}(z) P_l^m(z) &= \frac{1}{(2l+1)} \int_{-1}^1 dz P_{l'}^{m+1}(z) (P_{l+1}^{m+1}(z) - P_{l-1}^{m+1}(z)) \\ &= \frac{1}{(2l+1)} \int_{-1}^1 dz P_{l'}^{m+1}(z) P_{l+1}^{m+1}(z) - \frac{1}{(2l+1)} \int_{-1}^1 dz P_{l'}^{m+1}(z) P_{l-1}^{m+1}(z) \end{aligned}$$

ルジャンドル陪関数の直交関係

$$\int_{-1}^1 dx P_l^m(x) P_k^m(x) = \frac{2}{(2l+1)} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{lk}$$

から、0 にならないためには $l' = l \pm 1$ の必要があります。同様に、-1 では $m' - m = -1$ なので

$$\int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta P_{l'}^{m-1}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) = \frac{1}{(2l+1)} \int_{-1}^1 dz P_{l'}^{m-1}(z) (P_{l+1}^{m-1}(z) - P_{l-1}^{m-1}(z))$$

なので、このときも $l' = l \pm 1$ が要求されます。(11b) も同様に

$$\begin{aligned}
& \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos \theta P_{l'}^{m \pm 1}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) \\
&= \int_{-1}^1 dz \, z P_{l'}^m(z) P_l^m(z) \quad (z = \cos \theta, \, dz = -\sin \theta d\theta) \\
&= \int_{-1}^1 dz \, \frac{1}{2l+1} P_{l'}^m(z) ((l-m+1)P_{l+1}^m(z) + (l+m)P_{l-1}^m(z)) \\
&= \frac{l-m+1}{2l+1} \int_{-1}^1 dz \, P_{l'}^m(z) P_{l+1}^m(z) + \frac{l+m}{2l+1} \int_{-1}^1 dz \, P_{l'}^m(z) P_{l-1}^m(z)
\end{aligned}$$

となり、このときも $l' = l \pm 1$ です。

次に、空間反転 $x \rightarrow -x$ を見てみます。 $R_{n,l}$ は r のみ依存しているので空間反転に無関係ですが、球面調和関数は空間反転に対して

$$Y_{l,m}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

今の ϕ 積分は ϕ が π ずれても $m' - m = \pm 1, 0$ の条件のために影響しないので、 $q = +1, 0, -1$ として

$$\begin{aligned}
& (-1)^{l'+1+l} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \, \sin \theta Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) Y_{1,q}(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\
&= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \, \sin \theta Y_{l',m'}^*(\pi - \theta, \phi + \pi) Y_{1,q}(\pi - \theta, \phi + \pi) Y_{l,m}(\pi - \theta, \phi + \pi) \\
&= - \int_0^{2\pi} d\phi \int_\pi^0 d\theta' \, \sin \theta' Y_{l',m'}^*(\theta', \phi) Y_{1,q}(\theta', \phi) Y_{l,m}(\theta', \phi) \\
&= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta' \, \sin \theta' Y_{l',m'}^*(\theta', \phi) Y_{1,q}(\theta', \phi) Y_{l,m}(\theta', \phi)
\end{aligned}$$

これから、積分が 0 にならないためには $(-1)^{l'+1+l} = +1$ が要求されるので、 $l' \neq l$ で $l' + l$ は奇数です。 $l' = l \pm 1$ から必ず奇数になるので、これは自動的に成立します。

よって、(10) が 0 にならないためには、 $m' = m$, $m' = m \pm 1$ と $l' = l \pm 1$ が要求されます。 l, m は最初の状態、 l', m' は最後の状態なので、エネルギーの吸収、放出で可能な状態（遷移確率が存在する状態）にはこの制限があります。このことは電気双極子近似での軌道角運動量の選択則 (selection rule) と呼ばれます。

例えば、エネルギー固有状態が $n = 4$ の状態であったとし、そこから放出によってより低いエネルギー固有状態に落ちていくとします。 $n = 4$ での可能な状態の n, l の組み合わせは ($0 \leq l \leq 3$)

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$n = 4$	4s (4, 0)	4p (4, 1)	4d (4, 2)	4f (4, 3)
$n = 3$	3s (3, 0)	3p (3, 1)	3d (3, 2)	
$n = 2$	2s (2, 0)	2p (2, 1)		
$n = 1$	1s (1, 0)			

選択則 $l' = l \pm 1$ から、 s 軌道から s 軌道といった同じ軌道間への移動は禁止されているのが分かります。例えば、 $4f$ の状態から低いエネルギー固有状態へ落ちていくなら

$$4f \ (n = 4, \ l = 3) \Rightarrow 3d \ (3, 2) \Rightarrow 2p \ (2, 1) \Rightarrow 1s \ (1, 0)$$

これは1通りですが、複数の落ち方も可能になっています。4d からでは

$$4d \ (n = 4, \ l = 2) \Rightarrow 3p \ (3, 1) \Rightarrow 2s \ (2, 0)$$

$$4d \ (n = 4, \ l = 2) \Rightarrow 2p \ (2, 1) \Rightarrow 1s \ (1, 0)$$

4p からでは

$$4p \ (n = 4, \ l = 1) \Rightarrow 3d \ (3, 2) \Rightarrow 2p \ (2, 1) \Rightarrow 1s \ (1, 0)$$

$$4p \ (n = 4, \ l = 1) \Rightarrow 3s \ (3, 0) \Rightarrow 2p \ (2, 1) \Rightarrow 1s \ (1, 0)$$

$$4p \ (n = 4, \ l = 1) \Rightarrow 2s \ (2, 0)$$

$$4p \ (n = 4, \ l = 1) \Rightarrow 1s \ (1, 0)$$

4s からでは

$$4s \ (n = 4, \ l = 0) \Rightarrow 3p \ (3, 1) \Rightarrow 2s \ (2, 0)$$

$$4s \ (n = 4, \ l = 0) \Rightarrow 3p \ (3, 1) \Rightarrow 1s \ (1, 0)$$

$$4s \ (n = 4, \ l = 0) \Rightarrow 2p \ (2, 1) \Rightarrow 1s \ (1, 0)$$

となります。

選択則は別の方法からも求められます。2つの角運動量 A, B から合成された角運動量 $J = A + B$ による状態の表記を

$$\hat{A}_z |j_A, m_A\rangle = \hbar m_A |j_A, m_A\rangle \quad (-j_A \leq m_A \leq j_A)$$

$$\hat{B}_z |j_B, m_B\rangle = \hbar m_B |j_B, m_B\rangle \quad (-j_B \leq m_B \leq j_B)$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle \quad (|j_A - j_B| \leq j \leq j_A + j_B, -j \leq m \leq j)$$

とします。 $|j, m\rangle$ は「角運動量の合成」では $|(j_A, j_B)j, m\rangle$ と表記しています。 $|j_A, m_A\rangle, |j_B, m_B\rangle$ のテンソル積から

$$|j_A, m_A; j_B, m_B\rangle = |j_A, m_A\rangle \otimes |j_B, m_B\rangle$$

として、クレブシュ・ゴルダン係数は

$$C(j_A, j_B, j : m_A, m_B, m) = \langle j_A, m_A; j_B, m_B | j, m \rangle$$

クレブシュ・ゴルダン係数は $m = m_A + m_B$ のときに 0 でない値を持ちます。

「 D 行列と球面調和関数」で求めているように、積分を実行すると

$$I(l', m', l, m; q) = \int d\Omega Y_{l', m'}^*(\theta, \phi) Y_{1, q}(\theta, \phi) Y_{l, m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3(2l+1)}{4\pi(2l'+1)}} \langle l, 0; 1, 0 | l', 0 \rangle \langle l, m; 1, q | l', m' \rangle \quad (12)$$

クレブシュ・ゴルダン係数は

$$C(l, 1, l' : m, q, m') = \langle l, m; 1, q | l', m' \rangle, \quad C(l, 1, l' : 0, 0, 0) = \langle l, 0; 1, 0 | l', 0 \rangle$$

となっています。 $\langle l, m; 1, q | l', m' \rangle$ が 0 にならないためには $m + q = m'$ が要求されるので

$$m' - m = -1, 0, 1$$

となります。

$|l', 0\rangle$ での l' は $|l-1| \leq l' \leq l+1$ になっていて、この範囲外では 0 になるので

$$l' - l = -1, 0, 1$$

という制限があるのが分かります。固有状態とクレブシュ・ゴルダン係数の性質だけからでは $l' - l = 0$ を除外できなく、上で行ったように空間反転から $l' \neq l$ を導く必要があります。

・補足 1

spherical basis の定義から (9) を出します。spherical basis はデカルト座標での基底 e_x, e_y, e_z から

$$g_{+1} = -\frac{e_x + ie_y}{\sqrt{2}}, \quad g_0 = e_z, \quad g_{-1} = \frac{e_x - ie_y}{\sqrt{2}}$$

と定義されます（「ウィグナー・エッカルトの定理」参照）。これらの複素共役は

$$g_{+1}^* = -g_{-1}, \quad g_{-1}^* = -g_{+1}, \quad g_0^* = g_0$$

複素ベクトルになっているので、内積 $\langle, \rangle$ は片方を複素共役にすることになり、基底の直交関係は

$$\langle g_q, g_{q'} \rangle = \delta_{qq'} \quad (q, q' = +1, 0, -1)$$

左側を複素共役にしています。

spherical basis でのベクトル成分は

$$v = \frac{v_x + iv_y}{\sqrt{2}} g_{-1} - \frac{v_x - iv_y}{\sqrt{2}} g_{+1} + v_z g_0 = -v_{+1} g_{-1} - v_{-1} g_{+1} + v_0 g_0$$

と与えられていて、位置ベクトル $\boldsymbol{x}$ では

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{x} &= -x_{+1}\boldsymbol{g}_{-1} - x_{-1}\boldsymbol{g}_{+1} + x_0\boldsymbol{g}_0 \\
&= -\frac{x+iy}{\sqrt{2}}\boldsymbol{g}_{-1} - \frac{x-iy}{\sqrt{2}}\boldsymbol{g}_{+1} + z\boldsymbol{g}_0 \\
&= -\sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_{1,1}(\theta, \phi)\boldsymbol{g}_{-1} - \sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_{1,-1}(\theta, \phi)\boldsymbol{g}_{+1} + \sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_{1,0}(\theta, \phi)\boldsymbol{g}_0
\end{aligned}$$

$\boldsymbol{\epsilon} = \epsilon_x\boldsymbol{e}_x + \epsilon_y\boldsymbol{e}_y + \epsilon_z\boldsymbol{e}_z$ も spherical basis にすれば

$$\epsilon_{+1} = -\frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}}, \quad \epsilon_{-1} = \frac{\epsilon_x - i\epsilon_y}{\sqrt{2}}, \quad \epsilon_0 = \epsilon_z$$

なので、内積を取ると

$$\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{\epsilon}, \boldsymbol{x} \rangle &= \epsilon_{+1}^*x_{+1} + \epsilon_{-1}^*x_{-1} + \epsilon_0x_0 \\
&= -\epsilon_{-1}x_{+1} - \epsilon_{+1}x_{-1} + \epsilon_0x_0 \\
&= -\frac{\epsilon_x - i\epsilon_y}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_{1,1}(\theta, \phi) + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_{1,-1}(\theta, \phi) + \epsilon_z\sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_{1,0}(\theta, \phi)
\end{aligned}$$

となります。

・補足 2

ルジャンドル陪関数の漸化式を求めます。数学の「ルジャンドル多項式」で求めているように、ルジャンドル多項式の漸化式は

$$(2l+1)P_l = \frac{dP_{l+1}}{dx} - \frac{dP_{l-1}}{dx} \quad (13a)$$

$$(2l+1)xP_l = (l+1)P_{l+1} + lP_{l-1} \quad (13b)$$

ルジャンドル陪関数は

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

なので、(13a) を m 回微分して $(1-x^2)^{(m+1)/2}$ をつければ

$$(2l+1)(1-x^2)^{1/2}(1-x^2)^{m/2} \frac{d^m P_l}{dx^m} = (1-x^2)^{(m+1)/2} \frac{d^{m+1} P_{l+1}}{dx^{m+1}} - (1-x^2)^{(m+1)/2} \frac{d^{m+1} P_{l-1}}{dx^{m+1}}$$

$$(2l+1)(1-x^2)^{1/2} P_l^m(x) = P_{l+1}^{m+1}(x) - P_{l-1}^{m+1}(x)$$

として、ルジャンドル陪関数の m に対する漸化式が求まります。

今度は (13b) を m 回微分すると、ライプニッツ則

$$\frac{d^n}{dx^n}(f(x)g(x)) = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} \frac{d^k f}{dx^k} \frac{d^{n-k} g}{dx^{n-k}}$$

から

$$\begin{aligned} (2l+1)xP_l &= (l+1)P_{l+1} + lP_{l-1} \\ (2l+1)\left(x\frac{d^m P_l}{dx^m} + m\frac{d^{m-1} P_l}{dx^{m-1}}\right) &= (l+1)\frac{d^m P_{l+1}}{dx^m} + l\frac{d^m P_{l-1}}{dx^m} \\ (2l+1)(1-x^2)^{m/2}\left(x\frac{d^m P_l}{dx^m} + m\frac{d^{m-1} P_l}{dx^{m-1}}\right) &= (l+1)(1-x^2)^{m/2}\frac{d^m P_{l+1}}{dx^m} + l(1-x^2)^{m/2}\frac{d^m P_{l-1}}{dx^m} \\ (2l+1)(xP_l^m + m(1-x^2)^{1/2}P_l^{m-1}) &= (l+1)P_{l+1}^m + lP_{l-1}^m \\ (2l+1)xP_l^m &= -(2l+1)m(1-x^2)^{1/2}P_l^{m-1} + (l+1)P_{l+1}^m + lP_{l-1}^m \\ &= -\frac{(2l+1)m(1-x^2)^{1/2}}{(2l+1)(1-x^2)^{1/2}}(P_{l+1}^m - P_{l-1}^m) + (l+1)P_{l+1}^m + lP_{l-1}^m \\ &= (l-m+1)P_{l+1}^m + (l+m)P_{l-1}^m \end{aligned}$$

として、ルジャンドル陪関数の l の漸化式になります。