Sec.3 – Atomic Properties

Sho IWAMOTO [ID:61508] (Dept. of Physics : 3rd yr.)

October 31, 2006

3.1 Atomic Structure

3.1.1 原子核の基本的な性質

・中性の原子 = 中性子の数が偶数なら Boson

$\therefore$ アルカリ金属原子 = 陽子が奇数 → 質量数が奇数なら Boson

・原子核の性質

Spin 量子数 I を持つ原子核は，以下の性質を持つ [3, §18.1]：

- 大きさ $\sqrt{I(I+1)}\hbar$ の角運動量
- 任意の軸上の角運動量成分 $m_I\hbar$ $(m_I = I, I-1, \cdots, -I)$
- 一定の大きさを持ち，その配向が m_I の値によって決まる**磁気 moment** μ

・Nuclear magnetic moment (核磁気モーメント)

$\mu_z = \gamma\hbar m_I = g_I\mu_N m_I$ である。*1

$\mu := \langle I, m_I = I|\mu_z|I, m_I = I\rangle = \gamma\hbar I$ ： vector の長さ（の最大値）とみなせる。

3.1.2 超微細構造 (hyperfine structure)

・アルカリ金属原子の超微細構造*2

基底状態は単純なのです：1 つの原子が s 軌道に入ってるだけ $\therefore$ 軌道角運動量および Spin 角運動量は，$L = 0, S = \frac{1}{2}$

$L = 0$ ゆえ，電子 spin と核 spin の相互作用のみが存在 → 超微細 (hyperfine) 相互作用

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{hf}} &= A\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{J} \qquad (3.1)\\ &= A\cdot\frac{1}{2}\left(\|\boldsymbol{I}+\boldsymbol{J}\|^2 - \|\boldsymbol{I}\|^2 - \|\boldsymbol{J}\|^2\right)\\ &= A\cdot\frac{1}{2}\left[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\right] \qquad (\because \boldsymbol{F} = \boldsymbol{I}+\boldsymbol{J})\\ \therefore\quad \Delta E_{\mathrm{hf}} &= \left(I+\frac{1}{2}\right)A = h\nu_{\mathrm{hf}} \qquad (3.4)\end{aligned}$$

となる。A は定数であり，核子に依存している。*3

ただしここで J は核 spin の量子数であるので常に 1/2 であることに注意。

---

*1 γ は**磁気回転比**，g_I は**核の g 因子**であり，実験により求められる。μ_N は**核磁子** $\dfrac{e\hbar}{2m_p}$ である。(magnetogyric ratio / nuclear g-factor / nuclear magneton) なお，g 因子は角運動量と磁気双極子 moment の比を示す。

*2 微細構造は，電子の LS coupling による energy 分裂である。

*3 ここでは，ΔE_{hf} が $I+\frac{1}{2}$ に比例しているってことを言いたいだけなのです。厳密な話はこれからやるのです。

$\Delta E_{\mathrm{hf}} = \dfrac{\mu_0}{4\pi}\dfrac{16\pi}{3}\mu_B\mu\dfrac{I+1/2}{I}\left|\psi(0)\right|^2$ の証明については付録 A を参照。[*4]

ここでは，$\mu_B \gg \mu$ あるいは $\dfrac{\mu_B}{\mu} \sim 10^3$ を指摘しておく。

・水素原子の超微細相互作用

以上を水素原子に適用してみる。

$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$ であるので，s 軌道 $(l = m = 0)$ に対しては

$$
\begin{aligned}
\psi_{n00} &= R_{n0}(0)\cdot Y_0^0 \\
&= -\left[\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-1)!}{2n(n!)^3}\right]^{\frac{1}{2}} L_n^1(0)\cdot\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
&= -\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}\,n(n!)}\cdot -n(n!)\cdot\frac{1}{\sqrt{4\pi}}
\end{aligned}
$$

であるゆえ，

$$
\left|\psi(0)\right|^2 = \frac{1}{\pi {a_0}^3}
$$

となる [4]。これを代入すればよい。結果は $9.418\,\mathrm{J}$ となり，$E = h\nu$ を用いれば振動数では $1420\,\mathrm{MHz}$ ，波長では $21.09\,\mathrm{cm}$ となる。

しかし実際には換算質量効果および g 因子 (μ の決定に使用) のズレの影響で若干 energy が変わる。

・一般のアルカリ金属原子の超微細相互作用

電子同士の相互作用が無視できるならば，先ほどの公式から $\Delta E_{\mathrm{hf}} \propto (Z/n)^3$ は明らかであるが，実際には内殻電子が核の電荷を遮蔽するために ΔE_{hf} は若干小さくなる。

・相対論的効果が $Z < {\alpha_{\mathrm{fs}}}^{-1}$ の時に無視できる根拠 (古典的考察)

電子に働く Coulomb 力と電子の円運動の速さは

$$
F = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r}
$$

の関係があるので，$r = a_0$(Bohr 半径) を代入すると

$$
v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e\cdot\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e\epsilon_0}} \qquad \therefore v = \frac{\sqrt{Z}\,e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = \sqrt{Z}\cdot\alpha_{\mathrm{sf}}\cdot c
$$

である。よって，非相対論的条件として $\beta = v/c < 0.1$ を課すとすると

$$
Z < \frac{1}{100{\alpha_{\mathrm{fs}}}^2} \sim {\alpha_{\mathrm{fs}}}^{-1}
$$

となる。

・JWKB 近似はさほど重要じゃないと思います。

[*4] μ_B は **Bohr 磁子** $\dfrac{e\hbar}{2m_e}$ である。電子の磁子であると考えればよい。また，μ は核磁気 moment であり，μ_N の order である。また，ψ は相互作用を起こす電子の波動関数であり，それが価電子であることは当然である。

3.2 The Zeeman effect

電子に軌道角運動量が無い場合を考えているので,

$$\begin{aligned} H_{\text{spin}} &= (\text{超微細構造}) + (\text{電子の spin と磁場}) + (\text{核 spin と磁場}) \\ &= A\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{J} - g\mu_B BJ_z - g_I\mu_N BI_z \\ &= A\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{J} - g\mu_B BJ_z - \frac{\mu}{I}BI_z \end{aligned} \tag{3.8}$$

である。電子部分の符号が逆なのは何故？別に J_z が正負どっちでもいいからかな？

なお，もちろん原子核は重くて回りにくいために第 3 項は小さくなる。

・核 spin が 3/2 の系についての計算

$|m_I, m_J\rangle$ は，$I_z = m_I\hbar, J_z = m_J\hbar$ の状態である。電子 spinJ_z は当然 $\pm\frac{1}{2}$ であり，I_z は $\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ をとる。あとはいつものように

$$\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{J} = I_zJ_z + \frac{1}{2}(I_+J_- + I_+J_-)$$

を用いて計算するのみである。(この式は結構大事)[*5]

Fig.3.1 において，一番上と上から 5 番目の線 (直線となっている) が，相互作用しない $|\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$(複号同順) である。

式 (3.17)〜(3.20) で与えられる energy を，b を微少として 1 次の項までで近似すると，

$$\begin{aligned} E\left(\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right) &= A\left(\frac{4}{3} \pm \frac{b}{2}\right) \\ E(m_I + m_J = +1) &= A\left[-\frac{1}{4} \pm \left(1 + \frac{1}{4}b\right)\right] \\ E(m_I + m_J = -1) &= A\left[-\frac{1}{4} \pm \left(1 - \frac{1}{4}b\right)\right] \\ E(m_I + m_J = \ \ 0) &= A\left(-\frac{1}{4} \pm 1\right) \end{aligned}$$

となる。$b = 0$ の場合が $E(F)$ であることを考えると，これらの式は全て

$$\begin{aligned} E(m_I + m_J = m_F) &= E(F) \pm \frac{m_F}{4}b \\ &= E(F) \pm \frac{m_F}{4}\cdot\frac{4\mu_B}{\Delta E_{\text{hf}}}B \end{aligned} \tag{3.21}$$

と書ける。物理的描像として，Text では核 spin と電子 spin が揃ったときに energy が最大になる，という意味のことを書いているが，これはどういうことなのだろうか。

Bose-Einstein condensation において重要な 2 つの項として，

(1)**Doubly polarized state** $\cdots$ $|3/2, 1/2\rangle$

(2)**Maximally stretched state** $\cdots$ どの状態のこと？？

を教科書は挙げている。**磁気 moment が負になるから磁気 trap につかまる**らしいが，詳しくは後の章で。

なお，水素についての計算は全て省略する。

[*5] 算法についてはまるっきり省略するが，たとえば [4, P.259] などを参照。1×1 行列 2 つと 2×2 行列 3 つができることになる。

3.3 Response to an electric field

・冷却した希薄気体を，laser による強力な電場に閉じ込めるとき，electric dipole moment が生じる。

3.3.1 Time-independent case (To set the scale of effects)

・分極率 (polarizability) α を見積もる

超初歩的な考察：電子と陽子の引力と同じ電場をかければ，原子 1 つ分 (a_0) ずれる

$$e \cdot a_0 = \alpha \cdot \frac{e}{4\pi\epsilon_0 {a_0}^2} \qquad \therefore \alpha \sim 4\pi\epsilon_0 {a_0}^3$$

※これと似たような考察は，先ほど相対論的効果の検証で用いた式を適当に弄ぶことで (或る程度数式的に) 可能である。

$$\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad \text{v.s.} \quad \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 (r \pm \Delta r)^2} \pm eE = \frac{m_e v^2}{r \pm \Delta r} \quad \text{より} \quad e\Delta r \simeq 4\pi\epsilon_0 r^3 \right)$$

※実際には分極率は (当然)tensor であるが，球対称なので scalar でよい。

※ P.50 の末尾にもあるとおり，実際の水素の分極率は $18\pi\epsilon_0 {a_0}^3$ である。[6, §18.7]

・水素原子について，Energy のズレはどれくらいかを見積もる (摂動論)

Hamiltonian の摂動部分として $H' = -\boldsymbol{d} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}$ を用いると，基底状態に対して

$$\Delta E^{(1)} = \langle 0|H'|0\rangle \qquad \Delta E^{(2)} = -\sum_N \frac{|\langle n|H'|0\rangle|^2}{E_n - E_0} \tag{3.34}$$

となる。(基底状態は縮退していない。)

ところで，

$$\Delta E^{(1)} = e \sum_j \langle 0|\boldsymbol{r}_j|0\rangle \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}$$

と書けるが，$\boldsymbol{r}_j$ は parity が奇の演算子であるため，$\langle 0|\boldsymbol{r}|0\rangle = 0$ となる。[*6] よって最低次の energy 変化は $\Delta E^{(2)}$ となる。

・Alkali 原子についての考察 … 分極率は水素の数十倍：なぜ？

$$f^i_{kl} := \frac{2m_e(E_k - E_l)}{e^2\hbar^2} |\langle k|d_i|l\rangle|^2 \tag{3.38}$$

(振動子強度) を定義すると，**Thomas-Reiche-Kuhn sum rule**

$$\sum_n f_{n0} = Z \tag{3.41}$$

が言える。[*7]

ここで，$E_n - E_0$ が大きいから**価電子以外の寄与は無視できる**，という大胆な近似をした上で，更に **resonance line として現れる遷移 (nP から nS への主要な遷移) 以外の遷移は全て無視できる**という更なる大胆な近似をすると，

$$\sum_n f_{n0} = f_{\text{res}\to 0} = 1 \quad \text{より} \quad \tilde{\alpha} \approx \frac{1}{(\Delta E_{\text{res}})^2} \qquad \text{となる。} \tag{3.42}$$

[*6] この部分は [5, §4.2] が詳しい。

[*7] $Z = 1$ の場合の証明は，$[[H, x], x]$ を (1) 交換関係で展開する (2) 展開して $\sum |k\rangle\langle k|$ を差し込む の結果を比較すれば容易。一般の場合はどうしよう？単に寄与が Z 倍になる，ってだけでいいのか？

Atom	(3.42)	実測
H	7.1	4.5
Li	217	164
Na	167	163
K	284	294
Rb	297	320
Cs	361	404

もちろんこの近似は余りに大胆すぎるので，上の表に示したように，各原子ともかなりずれているが，それでも order の観点からは十分近い。

・ズレの原因

軽い原子 ⋯ resonance line 以外の寄与 (第 2 の近似の破綻)

(ΔE 大きい → 理論値を押し下げる)

重い原子 ⋯ 内殻電子による寄与 (第 1 の近似の破綻)

(ΔE 小さい → 理論値を押し上げる)

Alkali 原子の分極率が大きいのは，遷移の ΔE が小さいからである。それは，水素原子は 1S-2S(Lyman-α) の遷移が影響するのに対し，alkali 原子の場合は resonance line(nS-nP)[*8]の遷移が影響することによる。

3.3.2 Oscillating electric fields

・続いて，時間変化する電場に対する energy 変化を考える。(単に，時間に依存する摂動論の話。)

・摂動 $H' = -d_i\mathcal{E}\cos\omega t$ に対する energy 変化を求める。

$t=0$ で $|m_0\rangle$ にあるような状態 $|\psi(t)\rangle$ を $|n(t)\rangle$ で展開すると

$$\begin{aligned}|\psi(t)\rangle &= \sum_n |n(t)\rangle\cdot\langle n(t)|\psi(t)\rangle \\ &= \sum_n \mathrm{e}^{-\frac{iE_nt}{\hbar}}|n_0\rangle\cdot a_n(t)\end{aligned}\tag{3.44}$$

ただし $\psi = \langle x|\psi\rangle, u_n = \langle x|n_0\rangle$ である。これを $i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = (H_0+H')|\psi\rangle$ に代入すれば

$$\sum_l i\hbar\dot{a_l}\mathrm{e}^{-\frac{iE_lt}{\hbar}}|l_0\rangle = \sum_k a_k\mathrm{e}^{-\frac{iE_kt}{\hbar}}H'|k_0\rangle$$

となるので，左から適当な $\langle n_0|$ をかければ

$$i\hbar\dot{a_n}\mathrm{e}^{-\frac{iE_nt}{\hbar}} = \sum_k a_k\mathrm{e}^{-\frac{iE_kt}{\hbar}}\langle n_0|H'|k_0\rangle \tag{3.45}$$

が得られる。[*9]摂動展開すれば (3.46)，(3.47) になる。[*10]

(3.47) から (3.48) へは，$a_m =: \mathrm{e}^{i\phi_m}$ より $i\hbar\dot{a_m} = -\hbar\dot{\phi_m}a_n$ および

$$a_k = \delta_{km} + \frac{\langle k|d_i\mathcal{E}_0|m\rangle}{2\hbar}\left[\frac{\mathrm{e}^{i(\omega_{km}+\omega)t}-1}{\omega_{km}+\omega} + \frac{\mathrm{e}^{i(\omega_{km}-\omega)t}-1}{\omega_{km}-\omega}\right]$$

を (3.45) に代入すれば得られる。

なぜ $\hbar\langle\dot{\phi_m}\rangle$ が energy になるのかがさっぱり分からなかった。物理的にはどのような状況なのであろうか？時間に依存する摂動論に対する理解が甘いのかも知れない。

以下，時間平均を取ればすぐに (3.52) までたどり着ける。$\omega\to 0$ の極限で，定常的な電場の場合 (3.39) と一致している。

[*8] S 軌道と P 軌道の energy が異なる理由については省略。

[*9] 明示はしていないが，もちろんこれは相互作用表示を用いている。

[*10] $\omega_n m \pm \omega \neq 0$ という条件は，ものすごく強い遷移がない，と言うこと，つまり摂動論の適用可能性？？

3.4 Energy scales

3.4.1 Energy scales

・$\mu_B \gg \mu_N$ より，核 spin と外部磁場との Zeeman 効果は無視できる。

・超微細分裂 (電子 spin と角 spin) は，電子 spin の 0.1 T 中の Zeeman 効果に等しい

… 0.1 T はかなり強い磁場なので，Zeeman 効果はとても小さい効果である。

・**Laser Cooling ∼ eV** … resonance line の遷移 (nP-nS)

・resonance line の分裂 (微細構造) は spin-orbit 相互作用による。水素でどうして微細構造分裂が？？

3.4.2 粒子による自然放出

・Zeeman 効果と同程度の効果として，最後に，電子の遷移に伴う電磁波の放出について考える。(これは冷却過程において重要であるらしい)

・摂動論は輻射場を量子化しなければならず，大変 (?)。[*11]代わりに半古典的近似。

この方法については，付録 B を参照。

・(3.53) まで導ければ，あとは単純な計算である。

Lyman-α に対しては，(3.53) に $\omega_{nm} \approx {e_0}^2/\hbar a_0^2$ と $|\langle n|d_i|m\rangle| \approx e a_0$ を代入すれば (3.55) となる。

Alkali 原子については，(3.53) を

$$\Gamma_{nm} = \frac{2}{3}\frac{e_0^2}{\hbar c}\frac{\hbar {\omega_{nm}}^2}{m_e c^2}\sum_i f_{nm}^i$$

と変形すれば速やかに (3.56)(3.57) が導ける。[*12]

付録 A　$\Delta E_{\mathrm{hf}} = \dfrac{\mu_0}{4\pi}\dfrac{16\pi}{3}\mu_B\mu\dfrac{I+1/2}{I}\left|\psi(0)\right|^2$ の証明

・超微細相互作用は核からの多重極モーメントと電子との相互作用が主

→ 主に磁気双極子モーメントと電気四重極モーメント[*13]

・原子核に近いところにある s 軌道上の電子がとりわけ大きな寄与をする

以上のことから s 軌道上の電子との超微細相互作用について，その energy 分裂を実際に計算してみる。なお，以下の計算は非相対論的であるため，$Z \ll \alpha_{\mathrm{fs}}$ の場合に限られる。

まず，(電子の運動に伴う) 定常電流 $\boldsymbol{j}$ により原点に生じる磁束密度 $\boldsymbol{B}$ は

$$\boldsymbol{H} = \frac{\mu_0}{4\pi}\int\frac{\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{j}}{\|\boldsymbol{r}\|^2}\mathrm{d}V \tag{A.1}$$

である。ただし $\boldsymbol{n}$ は $\boldsymbol{r}$ 方向の単位 vector であり，$\boldsymbol{r}$ は原点から dV への vector である。

$\boldsymbol{j}$ は，電子の波動関数に対する電流密度演算子と考えられ，

$$\boldsymbol{j} = -2\mu_B\,\nabla\times\left(|\psi|^2\,\boldsymbol{J}\right) \tag{A.2}$$

[*11] 厳密な取り扱いは [7, §14.6] にあるみたい。

[*12] ところで，$\hbar\Gamma_e$ には物理的にどういう意味があるのでしょう？単位時間に自然放出する確率→ ω_{nm} の輻射場に対して Energy$\hbar\omega_{nm}$ を放出→単位時間当たりの energy 現象，ってことなのかな？まぁあとの章で詳しくやるでしょう。

[*13] 電気双極子は何故消える？

で表される**らしい**。ここで ψ の**球対称性**を用いると

$$\boldsymbol{j} = -2\mu_B \left(\frac{\mathrm{d}\,|\psi|^2}{\mathrm{d}r} \boldsymbol{n} \times \boldsymbol{J} + |\psi|^2 \nabla \times \boldsymbol{J} \right) = -2\mu_B \frac{\mathrm{d}\,|\psi|^2}{\mathrm{d}r} (\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{J}) \tag{A.3}$$

になる（なぜ？）ので，

$$\boldsymbol{B} = -\frac{2\mu_B\mu_0}{4\pi} \int \frac{\boldsymbol{n} \times (\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{J})}{\|\boldsymbol{r}\|^2} \frac{\mathrm{d}\,|\psi|^2}{\mathrm{d}r}\ r^2 \sin\theta\ \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \tag{A.4}$$

$$= -\frac{2\mu_B\mu_0}{4\pi} \int \boldsymbol{n} \times (\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{J}) \sin\theta\ \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\,|\psi|^2}{\mathrm{d}r}\,\mathrm{d}r \tag{A.5}$$

$$= -\frac{2\mu_B\mu_0}{4\pi} \cdot \left(-\frac{8\pi}{3} \boldsymbol{J} \right) \cdot \left(-\,|\psi(0)|^2 \right) \tag{A.6}$$

となる。[*14] よって Hamiltonian は

$$H_{\mathrm{hf}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{16\pi}{3} \mu\mu_B\,|\psi(0)|^2\, \frac{\boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{J}}{I} \tag{A.7}$$

となる。ここで $\boldsymbol{\mu} = \dfrac{\mu}{I}\boldsymbol{I}$ を用いた。示すべき式はこの式から速やかに示される。 □

付録 B　$\Gamma_{nm} = \dfrac{4}{3} \dfrac{{\omega_{nm}}^3 \sum_i |\langle n|d_i|m\rangle|^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3}$ の導出

B.1　Fermi の黄金律

まず，電子が光を吸収して準位 m から n に励起する場合を考える。

式 (3.47) 付近の議論から，時刻 0 で準位 m にいた電子が**光を吸収して**時刻 t で準位 n にいる確率は

$$P(t) = \left| \frac{\langle n|d_i\mathcal{E}_{\prime}|m\rangle}{2\hbar} \frac{\mathrm{e}^{i(\omega_{nm}-\omega)t} - 1}{\omega_{nm} - \omega} \right|^2 = \frac{|\langle n|d_i\mathcal{E}_{\prime}|m\rangle|^2}{4\hbar^2} \frac{4\sin^2 \frac{\omega_{nm}-\omega}{2} t}{(\omega_{nm} - \omega)^2} \tag{B.1}$$

となるが，この式は $t \to \infty$(平衡状態，あるいは遷移が起こるだけの十分な時間) と考えると

$$P(t) \to \frac{\pi}{2\hbar^2} t \cdot |\langle n|d_i\mathcal{E}_{\prime}|m\rangle|^2\, \delta(\omega_{nm} - \omega) \tag{B.2}$$

ので，時刻 t で**飛び上がる**確率は,

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{\pi}{2\hbar^2}\, |\langle n|d_i\mathcal{E}_{\prime}|m\rangle|^2\, \delta(E_n - E_m - \hbar\omega) \tag{B.3}$$

となる。これが **Fermi の黄金律**である。

ここで，系が等方的であるとして

$$|\langle n|d_i\mathcal{E}_{\prime}|m\rangle|^2 = {\mathcal{E}_x}^2 \frac{\sum_i |\langle n|d_i|m\rangle|^2}{3}$$

のように書き換えておこう。

更にこの式は，真空中の光の energy 密度 $u_\omega = \dfrac{\epsilon_0}{2}|\mathcal{E}_x|^2$ を用いて

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{\pi}{\epsilon_0\hbar^2} \frac{\sum_i |\langle n|d_i|m\rangle|^2}{3} \delta(\omega_{nm} - \omega) \cdot u_\omega =: B_{mn} u_\omega \tag{B.4}$$

と書くことが出来る。これが **Einstein の B 係数**である。

[*14] 角度部分の積分について，なにか上手なやり方があったら教えて下さい。

B.2　自然放出

媒質が温度 T の平衡状態にあり，輻射場との間で平衡が成立しているとする。このとき，準位 n と m にそれぞれ N_n, N_m 個の粒子があるとすると，単位時間当たりに起こる遷移の数は

$$R_{m\to n} = N_m B_{mn} u_{\omega_{nm}} \tag{B.5}$$
$$R_{n\to m} = N_n (B_{nm} u_{\omega_{nm}} + A_{nm}) \tag{B.6}$$

と置くことが出来る。ただしここで，準位 n から m に下がる場合についても式 (3.47) から先ほどと同様に Einstein の B 係数が導出できることに注意せよ。また，A_{nm} の項は**自然放出**の確率である。この自然放出こそが，Section 3.4 の Γ の話である。

平衡であるので $R_{n\to m} = R_{m\to n}$ であるが，ここで (統計力学より)$N_n = N_m \exp(-\hbar\omega_{nm}/kT) < N_m$ であることに注意すると

$$u_{\omega_{nm}} = \frac{A_{nm}}{B_{mn}\mathrm{e}^{\hbar\omega_{mn}/kT} - B_{nm}} \tag{B.7}$$

が導かれる。

$u_{\omega_{nm}} = u_\omega$ より，$u_{\omega_{nm}}$ は Planck の公式

$$u_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (\mathrm{e}^{\hbar\omega_{mn}/kT} - 1)} \tag{B.8}$$

と一致するはずである。これより，$B_{nm} = B_{mn}$ および

$$A_{nm} = \frac{\hbar{\omega_{nm}}^3}{\pi^2 c^3} B_{nm} \tag{B.9}$$
$$= \frac{{\omega_{nm}}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \sum_i |\langle n|d_i|m\rangle|^2 \tag{B.10}$$

を得る。[*15]

参考文献

[1] L.D.Landau and E.M.Lifshitz. *Quantum Mechanics*, Vol. 3 of *Course of theoretial physics*. Pergamon Press, 3rd edition, 1977.

[2] P.W.Atkins. アトキンス 物理化学 (上). 東京化学同人, 第 6 版, Jan. 2001.

[3] P.W.Atkins. アトキンス 物理化学 (下). 東京化学同人, 第 6 版, Apr. 2001.

[4] J.J.Sakurai. 現代の量子力学 (上). 吉岡書店, Feb. 1989.

[5] J.J.Sakurai. 現代の量子力学 (下). 吉岡書店, May 1989.

[6] 太田浩一. 電磁気学 II. 丸善株式会社, Oct. 2000.

[7] 猪木慶治, 川合光. 量子力学 II. 講談社サイエンティフィク, Mar. 1994.

[*15] 付録 B については，全面的に http://aki.issp.u-tokyo.ac.jp/golgo/pdfs/QWlaserKondoNote/2001_07.pdf を参考にした。