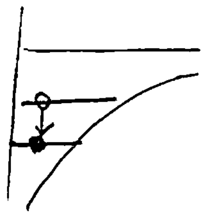
[複習] 原子と電磁場の相互作用



$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}(r,t)\right)^2 + V(r) + H_{em}$$

$$\sim \frac{p^2}{2m} + V(r) + H_{em} + \underbrace{\frac{e}{mc} A(r,t)\cdot p}_{H_{int}}$$

フェルミの黄金則:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_f | H_{int} | \Phi_i \rangle|^2 \rho(E_f)$$

dipole 近似: $A(r,t) \longrightarrow A(t)$

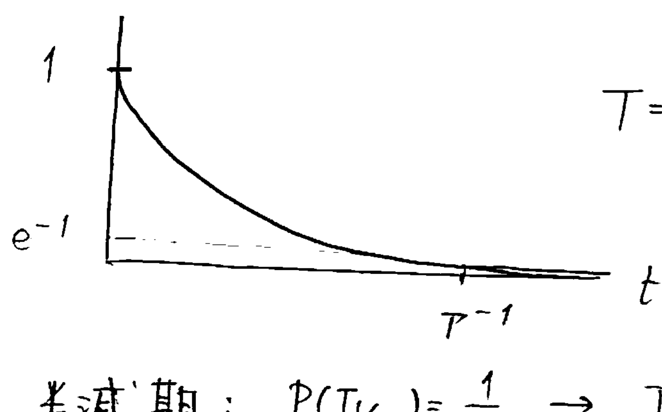
$\Rightarrow \quad \Gamma \propto |\langle \Phi_f | p | \Phi_i \rangle|^2$

寿命: $P(t+\Delta t) = P(t)(1-\Gamma t)$

$\sim P(t)\, e^{-\Gamma t}$

$\Rightarrow \quad P(t) = e^{-\Gamma t}$

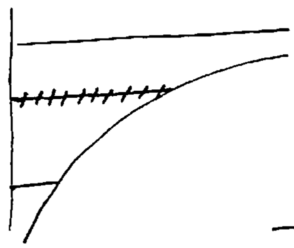
$\Rightarrow$ 寿命は $\frac{1}{\Gamma}$



$T = \frac{1}{\Gamma}$ で $P(t) = e^{-1}$
$= 0.3678\cdots$
を小さいとみなす.

半減期: $P(T_{1/2}) = \frac{1}{2} \longrightarrow T_{1/2} = \frac{1}{\Gamma} \overset{0.693}{\ln 2}$

Γt は無次元. → $\Gamma\hbar$ はエネルギーの次元。



不確性原理

→ エネルギーは幅をもつ。

$$E = E_0 \pm \frac{\Gamma\hbar}{2}$$

∘ r表示と選択則

$$[\mathbb{P}^2, \mathbb{r}] = -2i\hbar\,\mathbb{P}$$

↓

$$\langle \phi_k | \mathbb{P} | \phi_n \rangle = \langle \phi_k | \frac{1}{-2i\hbar} [\mathbb{P}^2, \mathbb{r}] | \phi_n \rangle$$

$$= \frac{im}{\hbar} \langle \phi_k | [\underbrace{\frac{\mathbb{P}^2}{2m} + V(\mathbb{r})}_{H}, \mathbb{r}] | \phi_n \rangle$$

$$= \frac{im}{\hbar} \langle \phi_k | H\mathbb{r} - \mathbb{r}H | \phi_n \rangle$$

$$\langle \phi_k | \varepsilon_k \qquad \varepsilon_n | \phi_n \rangle$$

$$= \frac{im}{\hbar} (\varepsilon_k - \varepsilon_n) \langle \phi_k | \mathbb{r} | \phi_n \rangle$$

・選択則

$$x = r\sin\theta\cos\varphi \propto r\,(Y_{11}(\theta,\varphi) - Y_{1-1}(\theta,\varphi))$$
$$y \propto r\,(Y_{11} + Y_{1-1})$$
$$z \propto r\,Y_{10}(\theta,\varphi)$$

$$\phi_n(\mathbb{r}) = R_n(r)\,\underline{Y_{\ell m}}(\hat{r})$$

↓ $\langle Y_{\ell' m'} | Y_{1\mu} | Y_{\ell m} \rangle$ という因子.

$$\langle Y_{l'm'} | \underbrace{Y_{1\mu} | Y_{lm} \rangle} = \langle Y_{l'm'} | Y_{LM} \rangle$$

$Y_{1\mu}$ と Y_{lm} を合成してできた状態,

$$\vec{L} = \vec{l} + \vec{1}$$

$$L = |l-1| \sim l+1$$

$$M = \mu + m$$

⤵

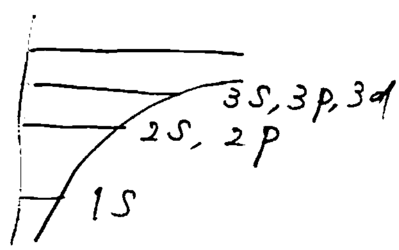
$$m' = \mu + m$$

$$l' = L = |l-1| \sim l+1$$

$Y_{1\mu}$ はパリティを変える

$|Y_{lm}\rangle$ のパリティは $(-1)^{l}$

$\rightarrow \quad (-)^{l'} = (-)^{l+1}$



⤵

2p → 1s は OK

3d → 1s は ×

2s → 1s は ×

(参考) 制動輻射

$$[H_0, \mathbb{P}] = [V_0(r), \mathbb{P}] = i\hbar (\nabla V_0)$$

↓ $$\langle \phi_k | \mathbb{P} | \phi_n \rangle = \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_n} \langle \phi_k | \underbrace{\varepsilon_k \mathbb{P} - \mathbb{P} \varepsilon_n}_{= [H_0, \mathbb{P}]} | \phi_n \rangle$$

$$= \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_n} \langle \phi_k | \underbrace{\nabla V_0}_{= -\ddot{\mathbb{r}}/m} | \phi_n \rangle$$

↓ 加速度運動する荷電粒子はフォトンを自発的に放出する(制動輻射 : bremsstrahlung)

⟶ フォトン・ビームの作り方 (放射光)

電子加速器で電子を加速、

(円運動) ⟶ フォトンが発生

別の近似法：変分法

変分原理

$$\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

（証明）$E_0 = 0$ となるようにエネルギーの基準をとる。

$$|\Psi\rangle = \sum_n C_n |\phi_n\rangle$$ と展開，

$$\left(H|\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \right)$$

$E_0 = 0,\ E_n > 0 \ (n \neq 0)$

$\downarrow$

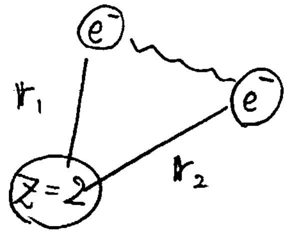
$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 > 0$$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n \geq 0$$

$\downarrow$

$$\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq 0 = E_0$$

6.2. He 原子の構造

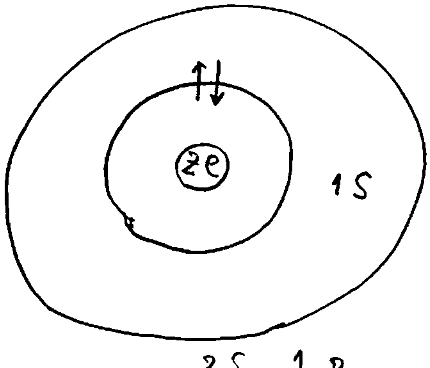


$$H = \frac{\mathbb{P}_1^2}{2m} + \frac{\mathbb{P}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

6.2.1. 電子間相互作用を無視する近似

$$H_0 = \underbrace{\frac{\mathbb{P}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1}}_{h_1} + \underbrace{\frac{\mathbb{P}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2}}_{h_2}$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{A}\left[\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\cdot\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)\right]$$



← 基底状態：

$$\Psi_{gs}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{A}\left[\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|\uparrow\rangle\cdot\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|\downarrow\rangle\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|\uparrow\rangle\,\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|\downarrow\rangle - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|\downarrow\rangle\,\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|\uparrow\rangle\right\}$$

$$= \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\ \boxed{\times\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)}$$

$$\| \quad |S=0\rangle$$

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}\cdot\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$a_0 = \hbar/mc\alpha$$

$$E_{gs}^{(0)} = -2E_1 = -mc^2(2\alpha)^2 = -108.8 \ \text{MeV}$$

(note) 正確な3体ハミルトニアンの解

$$\Psi_{n_1 n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A[\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)] \leftarrow \text{完全系}$$

$\downarrow$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\underset{n}{\underbrace{n_1, n_2}}} C_{n_1 n_2} \Psi_{n_1 n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

固有値問題：

$$H\Psi = E\Psi$$

$$\rightarrow \quad \sum_{n'} \langle \Psi_n | H | \Psi_{n'} \rangle C_{n'} = E C_n$$

$\rightarrow$ 行列 $H_{nn'}$ の対角化

(note) $E_{gs}^{(0)} = H_{11}$ $[1 = (1s, 1s)]$

$$\rightarrow \quad E_{gs.} = -78.975 \text{ eV}$$

6.2.2 電子間相互作用の効果

$$E_{gs}^{(0)} = -108.8\ eV \quad \longleftrightarrow \quad E_{gs} = -78.975\ eV$$

電子間相互作用の効果?

→ 摂動論で見積もる

$$E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \Delta E_n$$

$$\Delta E_n = \langle \Psi_n | V | \Psi_n \rangle$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\Psi_{gs}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right]^* \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \left[\Psi_{gs}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right]$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ |\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \ |\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 \ \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$= \cdots$

$$= +\frac{5}{8}\frac{Ze^2}{a_0}$$

↓

$$E_{gs}^{(1)} = -108.8 + 34\ eV$$
$$= -74.8\ eV.$$

・2次のオーダーの見積り

→ 少したいへん　⇒ 別な方法(変分法)で E_{gs} を近似的に求める

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | V | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

6.2.3. 変分法による基底状態エネルギー

別の電子がいることにより原子核の電荷が
「遮蔽」されるかもしれない

$$Z \longrightarrow \tilde{Z} \qquad \left[-\frac{Ze^2}{r} \longrightarrow -\frac{\tilde{Z}e^2}{r} \right]$$

↓

$$\tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{r}) = 2\left(\frac{\tilde{Z}}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\tilde{Z}r/a_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$\tilde{Z}$ は変分法で決める。

変分法： $E_0 \leq \dfrac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$

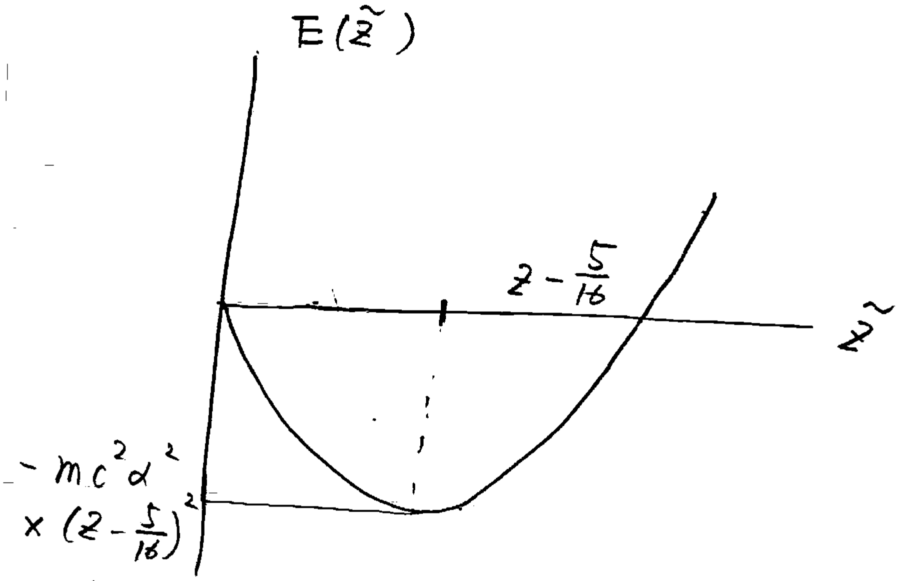
最も確からしい $\tilde{Z}$ は $E(\tilde{Z}) = \dfrac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$

が最小となるもの。

$$E(\tilde{Z}) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{r}_1) \tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{r}_2) \right]^* H \left[\tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{r}_1) \tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{r}_2) \right]$$

$$= \cdots$$

$$= mc^2\alpha^2 \Big(\underbrace{\tilde{Z}^2 - 2Z\tilde{Z} + \tfrac{5}{8}\tilde{Z}}_{= \left(\tilde{Z} - Z + \frac{5}{16}\right)^2 - \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2} \Big)$$



$\parallel$

-77.38 eV $\leftrightarrow$ $E_{g.s.} = -78.975$

$E_{g.s.}^{(0)} = -108.8$ eV
$E_{gs}^{(1)} = -74.8$ eV
$E_{g.s.}^{(V)} = -77.38$ eV
$E_{g.s.}^{(exact)} = -78.975$ eV.