課題研究Q2

発表者：大西義人　　発表日：5月2日(金)3・4限

3.2 Microscopic Aspects

前sectionでは，光と物質の相互作用をマクロな視点で捉えたが，このsectionではミクロな視点からアプローチする．
注：ここで扱うのは，気体のような希薄媒質を取り扱い，光と物質が弱く結合したような系を考える．固体と電磁波が強く結合したような系はChap.5で見る．

このsectionの流れ

§3.2.1　基本的な相互作用のメカニズム(吸収・自然放出・誘導放出)

↓

§3.2.2　摂動理論を用いて，線形光学の性質を定量的に扱う

3.2.1 Absorption,Stimulated and Spontaneous Emission,Virtual Excitation

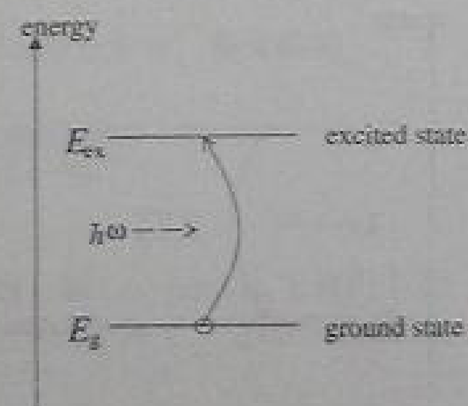
いくつかの2準位系の"原子"について考える $\rightarrow \begin{cases} \text{ground state} \\ \text{excited state} \end{cases}$

●吸収

入射したphotonが基底状態にある原子に衝突する

↓

photonが消滅して電子が励起状態にあがる



$$\boxed{\text{エネルギー保存則}：\hbar\omega = E_{ex} - E_g}$$

⇒ photonのエネルギーが他のエネルギーに変換されるとき(入射した場のcoherenceを破るような散乱過程)，§3.1.5の定義に従いこれを吸収(absorption)と呼ぶ．

●誘導放出

入射した photon が励起状態にある電子に衝突する

↓

電子が基底状態に落とされて，入射 photon と運動量・エネルギー・偏光・位相が等しい photon を新たに生成する

⇒この過程を誘導放出 (stimulated emission) とよぶ

●自然放出

励起状態にある電子

↓

ある確率で photon を放出したり，phonon などの別の形でエネルギーを失うことにより基底状態におちる

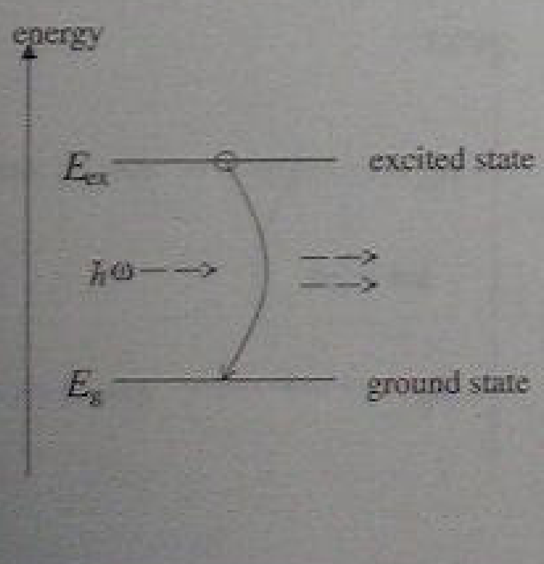
⇒ photon を放出する過程は自然放出 (spontaneous emission) と呼ばれ，後者のほうは"non-radiative recombination"として知られている

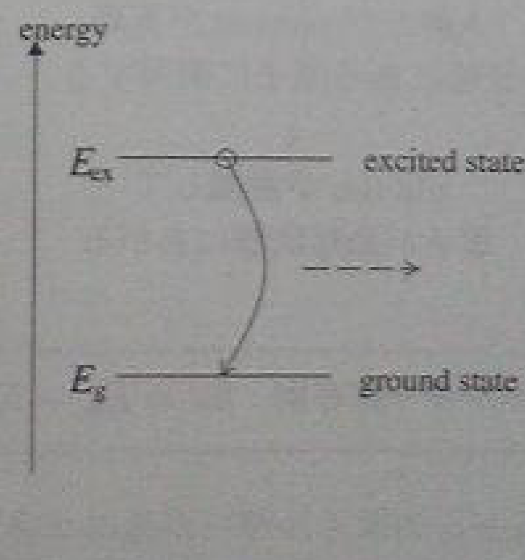
<u>自然放出の理解</u>

$$\text{photon}\sim \text{調和振動子} \Rightarrow E_n = \hbar\omega(n+\tfrac{1}{2})$$

たとえ，真空でも零点振動のエネルギーが存在する．結果，零点振動に誘導されて電子遷移が引き起こされる

自然放出 ⋯ 電磁場の零点振動により誘導される放射 (vacuum fluctuation)





●仮想励起

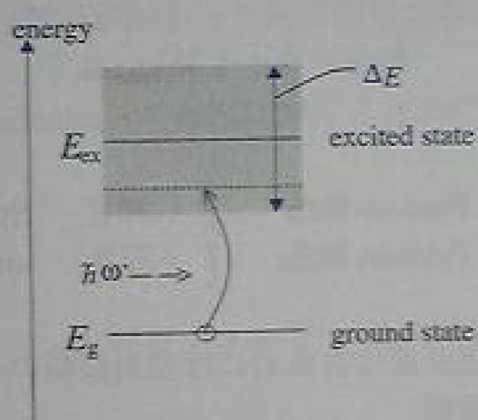
仮想励起 (virtual excitation)：励起状態と同じ波動関数をもつがエネルギーが励起状態の固有エネルギーとは異なる状態を生成すること．

$$\text{不確定性関係 } \Delta E \Delta t \geq \hbar$$

$$\downarrow$$

- Δt だけの間なら，ΔE だけエネルギー保存則を破ってもかまわない
- ΔE の精度でエネルギーを決めたいなら，その状態に Δt だけ存在しなければならない

cf.classical wave theory
Δt だけ続く振動数 ω の調和振動には $\Delta\omega \sim 1/\Delta t$ だけのスペクトル幅が現れる



光子エネルギー $\hbar\omega$ の photon を原子に入射させたとき，最大時間

$$\Delta t \sim \frac{\hbar}{|(E_{ex} - E_g) - \hbar\omega'|}$$

だけ電子を励起することができる．
⇒ Δt が経過した後，この仮想励起状態は崩壊し新しい photon を放出する．
この際，Δt の間だけ原子にエネルギーが蓄えられたので，位相の遅れが生じる．

$$\downarrow$$

位相速度は小さくなって光は伝播する (屈折率 $n(\omega)$)

注：共鳴条件に近づけば近づくほど，Δt は増加し物質中の波の伝播は真空中の波の伝播からずれる

仮想励起状態の電子が入射 photon とは別の方向に，photon を放出するとき，これはいわゆる散乱過程となっていて，特に光子エネルギーが共鳴エネルギーに近づくとき resonance fluorescence として知られている

<u>透過性の媒質中で光はどのようにして伝播するか？</u>

・dense media

光が coherence な領域中には多くの散乱原子が含まれている

↓

散乱波は位相が異なる別の散乱波を見つけ打ち消しあうので，結果的に干渉で残るのは散乱されていない通常の方向に伝播している波だけが残る

cf. 青空 (dense media ではない)$\cdots$ 散乱波の打ち消しあい方が完全でない

仮想励起状態が photon の自然放出と phonon の生成・消滅により消失するならば，エネルギー保存則より

$$\hbar\omega_R = \hbar\omega' \pm \hbar\Omega_{\text{phonon}}$$

が成り立つ．

$$\begin{cases} \text{光学 phonon の励起} \cdots \text{Raman 散乱} \\ \text{音響 phonon の励起} \cdots \text{Brilloin 散乱} \end{cases} \qquad \begin{cases} -\text{符号} \cdots \text{Stokes emission} \\ +\text{符号} \cdots \text{anti} - \text{Stokes emission} \end{cases}$$

注：量子力学における仮想励起は古典的には強制振動のモデルに対応している

・古典力学における強制振動

固有振動数 ω_0 の振動子に振動数 ω で振動する外場が加わった系

$$\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + 2\zeta\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2 x = fe^{-i\omega t}$$

この解を求めると$\cdots$

振動数 ω_0 の振動をした後，振動数 ω で振動を始める

↓

このときの振動の振幅は $|\omega - \omega_0|$ が減少するにつれて増加する

3.2.2 Pertubative Treatment of the Linear Interaction of Light with Matter

このsectionの目的

2準位系の電子の問題に摂動項を取り入れたHamiltonianを導入して，摂動が固有状態間の遷移をどのように引き起こすかを見る

$$\downarrow$$

$$\boxed{\text{吸収・誘導放出・自然放出の理解}}$$

2準位系の電子・輻射場・これら2つの系の相互作用からなるHamiltonian

$$H = H_{\mathrm{el}} + H_{\mathrm{rad}} + H_{\mathrm{int}}$$

注：第2量子化の観点から言えば，相互作用Hamiltonianの部分は，例えばphotonと基底状態にある電子を消滅させて，励起状態の電子を生成するような演算子により，遷移行列要素を含む因子がかかった形で構成されているはず．

このsectionでは，全Hamiltonianを厳密に解くことはせずに，輻射場を摂動として取り扱う．

仮定(輻射場の半古典近似)

- H_{el}の固有ケット$|\varphi_n>$と固有エネルギーE_nは輻射場の存在により変化することはない
- 輻射場のHamiltonianH_{rad}の固有状態はphotonである

電磁場中の荷電粒子の運動なので運動量を共変運動量に置き換えれば，1粒子状態のHamiltonianは

$$H = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - e\boldsymbol{A})^2 + V(\boldsymbol{r})$$

となる．ここで，$V(\boldsymbol{r})$は粒子が感じるポテンシャルである．今，Coulombゲージを採用すれば$\nabla \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = 0$なので，Hamiltonianは

$$H = H_{\mathrm{el}} + H^{(1)} + H^{(2)}$$

$$\begin{cases} H_{\mathrm{el}} = \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2 + V(\boldsymbol{r}) & : \text{外場のないときのHamiltonian} \\ H^{(1)} = -\frac{e}{m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p} & : \text{1次の摂動項} \\ H^{(2)} = \frac{e^2}{2m}\boldsymbol{A}^2 & : \text{2次の摂動項} \end{cases}$$

●復習：時間を含む摂動論

系の Hamiltonian　$H(t) = H_0 + V(t)$.

今，H_0 に関する固有値問題は解けているとする，すなわち

$$H_0|\varphi_n> = E_n|\varphi_n>$$

となるエネルギー固有ケット $|\varphi_n>$ とエネルギー固有値 E_n が求まっているとする．摂動 $V(t)$ が存在するとき，任意の状態ケットがどのような時間変化をするかを調べる：

$$\begin{array}{llcl} \text{始状態} & |\psi(0)> & = & \sum_n a_n(0)|\varphi_n> \\ & & \downarrow & \\ \text{終状態} & |\psi(t)> & = & \sum_n a_n(t)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}|\varphi_n> \end{array}$$

時刻 $t=0$ から系に摂動を加えるものとする．摂動を加える以前は系は状態 i にいるものとすれば

$$a_n(t) = \delta_{ni} \qquad (t \leq 0)$$

が成り立つ．このとき，Shrödinger 方程式を用いて $a_n(t)$ に対する摂動展開の式を求めることができて，

$$\begin{aligned} a_n^{(0)}(t) &= \delta_{ni} \\ a_n^{(1)}(t) &= \frac{-i}{\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t_1 e^{i\omega_{ni}t_1}V_{ni}(t_1) \\ a_n^{(2)}(t) &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^{t_1} \mathrm{d}t_2 e^{i\omega_{nm}t_1}V_{nm}(t_1)e^{i\omega_{mi}t_2}V_{mi}(t_2) \end{aligned}$$

と得られる．ここで，

$$V_{nm}(t) := <\varphi_n|V(t)|\varphi_m> , \qquad \omega_{nm} := \frac{E_n - E_m}{\hbar}$$

とする．

摂動として調和摂動を考える．すなわち，

$$V(t) = ve^{i\omega t} + v^\dagger e^{-i\omega t}$$

という摂動を考える．このとき，１次の摂動は

$$\begin{aligned} a_n^{(1)} &= \frac{1}{\hbar}\left[\frac{1-e^{i(\omega_{ni}+\omega)t}}{\omega_{ni}+\omega}v_{ni} + \frac{1-e^{i(\omega_{ni}-\omega)t}}{\omega_{ni}-\omega}v_{ni}^\dagger\right] \\ |a_n^{(1)}|^2 &\simeq \frac{4|v_{ni}|^2}{|E_n - E_i + \hbar\omega|^2}\sin^2\left[\frac{(\omega_{ni}+\omega)t}{2}\right] + \frac{4|v_{ni}^\dagger|^2}{|E_n - E_i - \hbar\omega|^2}\sin^2\left[\frac{(\omega_{ni}-\omega)t}{2}\right] \end{aligned}$$

となり，$t \to \infty$ のとき，$|a_n^{(1)}|^2$ が効いてくるのは，

$$E_n \simeq E_i - \hbar\omega(\text{誘導放出}) \quad \text{or} \quad E_n = E_i + \hbar\omega(\text{吸収})$$

となるときである．このとき，単位時間当たりの遷移確率，すなわち遷移率 (transition rate) は

$$w_{i\to[n]} = \frac{2\pi}{\hbar}\overline{|v_{ni}|^2}D(E_n)\Big|_{E_n=E_i-\hbar\omega} \qquad (\text{誘導放出})$$
$$w_{i\to[n]} = \frac{2\pi}{\hbar}\overline{|v_{ni}^\dagger|^2}D(E_n)\Big|_{E_n=E_i+\hbar\omega} \qquad (\text{吸収})$$

で与えられる．ただし，$D(\omega)$ は状態密度である．

pf. 誘導放出の場合を示せば十分である．今興味があるのは，エネルギー固有値が $E_n \simeq E_i - \hbar\omega$ となるような状態群 $[n]$ への遷移なので，状態 i からそのような状態群 $[n]$ に遷移する確率は

$$\sum_{n,E_n\simeq E_i+\hbar\omega}|a_n^{(1)}|^2$$

で与えられる．状態密度を $D(E)$ とすると，この和は積分に置き換えることができて，

$$\begin{aligned}\sum_{n,E_n\simeq E_i+\hbar\omega}|a_n^{(1)}|^2 &= \int \mathrm{d}E_n D(E_n)|a_n^{(1)}|^2 \\ &= \int \mathrm{d}E_n D(E_n)\frac{4|v_{ni}|^2}{|E_n-E_i+\hbar\omega|^2}\sin^2\left[\frac{(\omega_{ni}+\omega)t}{2}\right]\end{aligned}$$

公式

$$\lim_{\alpha\to\infty}\frac{\sin^2\alpha x}{\alpha x^2} = \pi\delta(x)$$

を用いることにより，十分大きな t に対して，

$$\sum_{n,E_n\simeq E_i+\hbar\omega}|a_n^{(1)}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar}\overline{|v_{ni}|^2}D(E_n)t\Big|_{E_n=E_i-\hbar\omega}$$

となる．ここで，行列要素を平均化したのは終状態に対して状態群 $[n]$ のすべてが同じ行列要素を与えるとは限らないからである．遷移率はこれを t で微分することにより得られる．■

●摂動論を光と物質の相互作用に関する問題に応用する

今，考えている系に対しては，1次の摂動は輻射場と同じ振動をする摂動 Hamiltonian である．ここで，ベクトルポテンシャルの表式を

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = 2A_0\boldsymbol{e}_A\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t) \qquad (\boldsymbol{e}_A\text{は偏光方向})$$

とすると，吸収過程の遷移率は

$$\begin{aligned} w_{g \to ex} &= \frac{2\pi}{\hbar}\left| < ex| - \frac{\hbar}{m}A_0 e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{e}_A\cdot\boldsymbol{p}|g > \right|^2 D(E_g + \hbar\omega) \\ &\propto |A_0|^2| < ex|e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{e}_A\cdot\boldsymbol{p}|g > |^2 D(E_g + \hbar\omega) \end{aligned}$$

で与えられる．したがって，$|A_0|^2$ に遷移率は比例するので，

遷移率は光の強度 or モードに存在する photon 数密度に比例する

行列要素に対して

$$< n|v|i > = < i|v^\dagger|n >^*$$

$$|v_{ni}|^2 = |v^\dagger_{in}|^2$$

が成立するので，

$$\frac{i \to [n] \text{ の放出率}}{[n] \text{ の終状態密度}} = \frac{[n] \to i \text{ の吸収率}}{[i] \text{ の終状態密度}}$$

が成立する．

●双極子近似

遷移率の表式に現れた $| < j|e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{e}_A\cdot\boldsymbol{p}|i > |^2$ について，その物理的意味を詳しく調べる．

原子半径 (0.1nm)<< 可視光の波長 (500nm)

↓

原子間を電磁場が伝播する際の phase shift は無視できる

$\Rightarrow e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \sim 1$ と近似

これの意味は photon の運動量を無視したことをあらわしている

行列要素 $< j|\boldsymbol{p}|i >$ の計算

交換関係

$$[x, H_0] = \frac{i\hbar p_x}{m}$$

を用いると，

$$< j|p_x|i > = \frac{m}{i\hbar} < j|[x, H_0]|i > = im\omega_{ji} < j|x|i >$$

以上より，遷移率は

$$w_{ij} \propto I\omega^2|\boldsymbol{e}_A\cdot < e\boldsymbol{r} >_{ij}|^2 D(E) = I\omega^2|H^D_{ij}|^2 D(E)$$

と与えられる．

これは電場 $\boldsymbol{E} = -\dot{\boldsymbol{A}}$ 中の電気双極子 $e\boldsymbol{r}$ のエネルギー

$$H^{(1)} = -e\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}$$

を摂動とした結果と一致する．

注：この結果は gauge 変換を行うことによっても得ることができる：

$$\boldsymbol{A} \to \boldsymbol{A}' = \boldsymbol{A} + \nabla\chi, \Phi \to \Phi' = \Phi - \partial_t\chi$$

$$\begin{array}{ccc} \underline{\text{Coulomb ゲージ}} & & \underline{\text{新しいゲージ}} \\ H = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - e\boldsymbol{A})^2 + V(\boldsymbol{r}) & \Longrightarrow & H' = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - e\boldsymbol{A} - e\nabla\chi)^2 + V(\boldsymbol{r}) - e\partial_t\chi \\ \boldsymbol{E} = -\partial_t\boldsymbol{A} = i\omega\boldsymbol{A} & & \boldsymbol{E}' = -\partial_t\boldsymbol{A}' - \nabla\phi' = -\partial_t\boldsymbol{A} = \boldsymbol{E} \end{array}$$

$\chi(\boldsymbol{r},t)$ を $\chi(\boldsymbol{r},t) = i\omega^{-1}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}_0\exp[i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)]$ に選ぶと，

$$\begin{aligned} \nabla\chi(\boldsymbol{r},t) &= i\omega^{-1}\boldsymbol{E}_0\exp[i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)] - \omega^{-1}\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}_0)\exp[i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)] \\ &= -\boldsymbol{A} - i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{A}) \simeq -\boldsymbol{A} \end{aligned}$$

なので，

$$H' \simeq \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2 + V(\boldsymbol{r}) - e\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}$$

である．

●全遷移率

N_{ph}　photon の数密度．同じ波数，偏光，振動数を持つモードに対して数える

N_A　2 準位原子の数密度

α_g　基底状態にある電子の割合 (⇒励起状態にある電子の割合は $1-\alpha_g$ である)

このとき，photon 数密度の正味の時間変化率は

$$\frac{\partial N_{ph}}{\partial t} = -N_A\alpha_g N_{ph}|H^{\mathrm{D}}_{g\to ex}|^2 + N_A(1-\alpha_g)(1+N_{ph})|H^{\mathrm{D}}_{ex\to g}|^2$$

で与えられる．

$$\begin{cases} \text{第 1 項:photon の吸収} \\ \text{第 2 項:自然放出・誘導放出} \end{cases}$$

$|H^{\mathrm{D}}_{g\to ex}|^2 = |H^{\mathrm{D}}_{ex\to g}|^2 = |H^{\mathrm{D}}|^2$ より，

$$\frac{1}{|H^{\mathrm{D}}|^2}\frac{\partial N_{ph}}{\partial t} = N_{ph}\cdot N_A(1-2\alpha_g) + N_A(1-\alpha_g)$$

- $\alpha_g > 1/2$ のとき，吸収がおこる (吸収係数は正)
- $\alpha_g < 1/2$ のとき，電磁波が増幅する … 励起状態に過半数の原子が励起されている必要がある