

## 講義

## 光と物質の相互作用—I

## 光と原子・分子

尾中 龍 猛

筑波大学名誉教授

(1987年8月31日受理)

## Interaction of Light with Matter—I

## Light with Atoms and Molecules

Ryumyo ONAKA

Professor Emeritus, Tsukuba University

## 1. はじめに

物質の光学的性質が、物質内の電荷の分布、とくに電子の運動によってきまることが最初に指摘したのは、ローレンツ (H. A. Lorentz) であった。まだ原子の構造が明らかにされる前であったが、彼は物質は負の電荷をもつ電子と正の電荷をもつ物質とでできており、電子の運動が光の放射や吸収の原因であると考えて、1896年発見されたゼーマン効果のみごとに説明した。その後、量子論が発展し、原子の構造が解明され、電磁波としての光と物質との相互作用のメカニズムも明らかとなった。この相互作用を通じて、物質の中の電子的構造を解明する学問は、分光学と呼ばれ、その諸法則を矛盾なく説明できる量子力学の基礎となったことはよく知られている。

この講座では、これらの研究の成果をふまえて、物質の光学的性質のきまる原因を理解することを目的とするものと考え、基礎として原子・分子における相互作用を最初に取り扱うことにした。ただし、予備的素養を必要とする量子力学による説明はできるだけ避け、古典的取扱いを主にしたい。残念ながら単位系としては、CGS ガウス単位系を用いているが、これは著者が MKS 有理系の取扱いに不慣れで自信がなく、また参考文献の多くがガウス系であるためであるが、読者のご寛恕をお願いする次第である。

## 2. 原子・分子の構造

相互作用に入る前に、原子・分子の構造と、電磁波の性質を簡単に説明することにする。

中性原子は、原子質量の大部分を受け持つ質量  $M$ 、電荷  $(+Ze, Z$  は原子番号) の原子核と、その回りを回転する  $Z$  個の電子 (質量  $m$ 、電荷  $-e$ ) でできている。各電子は、原子核と他の電子で作られるポテンシャルの中で運動しているが、その運動は独立で、電子の間の斥力は、大部分が平均されており、他の電子の影響は、中央の原子核の電荷を弱める効果と変わっている。したがって、ポテンシャルは中心対称であるから、各電子はその回転運動に対する明確な軌道角運動量  $l$  をもち、量子数  $l$  で特徴づけられている。  $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$  には、分光学の習慣で、 $s, p, d, f, \dots$  という名が与えられるので、主量子数  $n$  と合わせて、 $2s, 3p$  のように呼ばれる。電子は、軌道角運動のほかにスピン角運動量  $s$  をもち、その量子数  $s$  は  $1/2$  である。多少でも磁界があると前記軌道、スピン角運動量の磁界方向の成分が量子化されてそれぞれ  $m_l \hbar, m_s \hbar$  をもち ( $m_s = \pm 1/2$ )。  $l$  と  $s$  との間には、磁氣的相互作用があつて合成され、全角運動量  $j$  を作る。

複数の電子をもつ原子では、各角運動量はベクトル的に加算される。その間に相互作用があると、それぞれの角運動量は合成された結果作られた角運動量の回りを回転する。そして強い相互作用をもつものから順次に平均される。多くの原子では、軌道間、スピン間の相互作用

が強く (クーロン力によるため), スピン-軌道間は弱いので, まず

$$\sum_i \mathbf{L}_i = \mathbf{L}, \quad \sum_i \mathbf{s}_i = \mathbf{S} \quad (1)$$

が量子化され, つぎに  $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$  が原子全体の角運動量を与える. このような場合, 原子の性格は, 量子数  $L, S, J$  を用いて

$$2S+1L_J$$

の形に書かれる. ただし,  $L$  に関しては数字でなく記号で示される. たとえば,  $^3P_1, ^4F_{5/2}$  など, これはスペクトル項と呼ばれる.

原子のエネルギーは, 電磁場, その他外界との相互作用がなければ, 一定に保たれている. これを定常状態といい, その高さをエネルギー単位という. 原子のエネルギーは, ほとんど電子の運動エネルギー, 電子と原子核の間のクーロン引力に対するポテンシャルエネルギー, 電子間のクーロン斥力に対するポテンシャルエネルギーと各電子のもつ磁気的なスピン軌道相互作用のエネルギーの総和できまっている.

原子の定常状態のエネルギーを表わした図をエネルギー単位図またはグロトリアン図と呼ぶ<sup>1)</sup>. 一例として, Hg 原子に対するものを図 1 に示す. グロトリアン図に

は準位間の遷移によって生ずるおもなスペクトル線の波長が記入されている. グロトリアン図で, 上部へいってエネルギー準位の間隔がしだいにつまっていき, 極限に達したところで電子が電離する. それ以上のエネルギーでは電子は自由に飛行し, エネルギーは連続的である.

分子は複数の原子で形成されている. その結合力は原子間で移動した電荷によるクーロン・エネルギー, 電子が複数の原子で共有されているために生ずる量子力学特有の交換エネルギー, 電子偏極の揺動の結果生ずるファン・デル・ワールス力がおもなものである. 分子と原子の大きな相違は, 分子が複数の原子の結合系であるために, 原子核間の振動や, 分子全体の回転運動によるエネルギーが加わることである. 振動エネルギーは第一次近似で,

$$E_{vib} = \hbar\omega(n_v + 1/2) \quad (2)$$

で与えられる.  $\omega$  は振動の角周波数,  $n_v$  は振動量子数である. また, 回転エネルギーは

$$E_{rot} = (\hbar^2/2I)J(J+1) \quad (3)$$

で与えられる.  $I$  は回転の慣性能率,  $J$  は回転量子数である. 振動や回転が大きくなると, 高次の項や振動と回転の相互作用のエネルギーも加わる. 第一次近似で見る

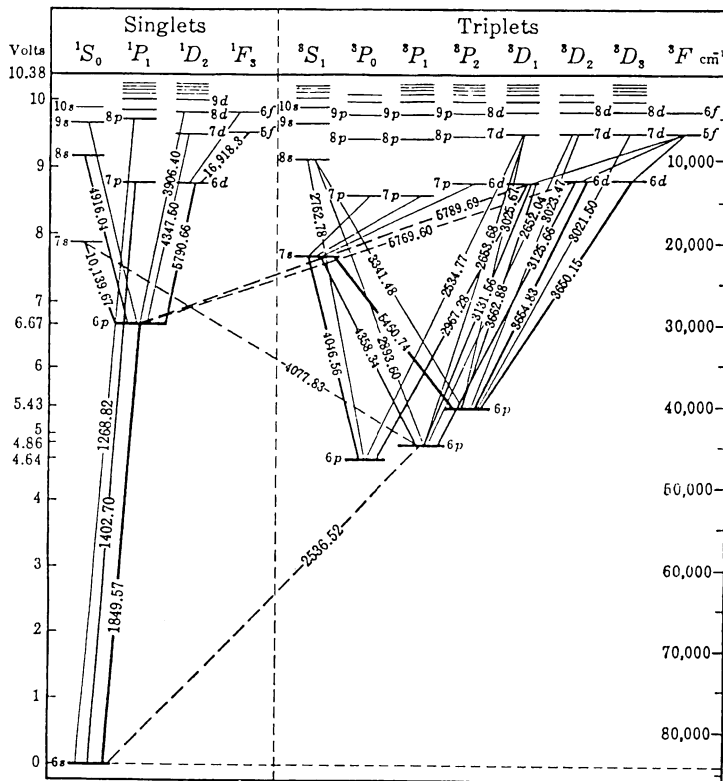


図 1 Hg 原子のグロトリアン図

と、振動エネルギーでは量子数が1違った準位間のエネルギー差は一定であるが、回転の場合は量子数に比例して増大する。振動エネルギーの場合量子数  $n_0$  のほかに  $1/2$  がついているのも、量子論特有のもので、ゼロ点振動と呼ばれ、不確定性原理を保証している。

分子が巨大となり、結晶構造を作ると、原子核の振動は格子波として伝播する。これが量子化されたものをフォノンという。また回転運動は、固体中では他の分子によって妨げられ、完全には回転できず、振動に似た形となることもある。

### 3. 電磁波としての光

マックスウェル (C. Maxwell) は 1864 年、それまでに研究されてきた電磁気に関する諸法則を数学的にまとめて、電気、磁気はほとんど対称的になった 4 個の方程式、いわゆるマックスウェル方程式を得た。ガウス単位系では

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} = \text{rot } \mathbf{H} \quad (\text{a}), \quad \text{div } \mathbf{D} = 4\pi\rho \quad (\text{b})$$

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \text{rot } \mathbf{E} \quad (\text{c}), \quad \text{div } \mathbf{B} = 0 \quad (\text{d})$$

(4)

と書かれる。ここで  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  は電界、磁界の強さ、 $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{B}$  は電束密度と磁気誘導、 $\rho$  は電荷密度、 $\sigma$  は電気伝導度、 $\mathbf{J}$  は外部電流である。 $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{B}$  と  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  の間には

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (\text{a}), \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (\text{b}) \quad (5)$$

の関係があり、 $\varepsilon$  を誘電率、 $\mu$  を透磁率という。真空中では

$$\sigma = \mathbf{J} = \rho = 0, \quad \varepsilon = \mu = 1 \quad (6)$$

であるので、(4)式は、

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \text{rot } \mathbf{H} \quad (\text{a}), \quad \text{div } \mathbf{E} = 0 \quad (\text{b})$$

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \text{rot } \mathbf{E} \quad (\text{c}), \quad \text{div } \mathbf{H} = 0 \quad (\text{d}) \quad (7)$$

となる。 $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{H}$  は (a), (c) でリンクしているの、一方を他に代入すると

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \mathbf{E} \equiv \Delta \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (\text{a})$$

および

$$\Delta \mathbf{H} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} \quad (\text{b}) \quad (8)$$

を得る。これらの式は  $\mathbf{E}$  も  $\mathbf{H}$  も速度  $c$  で伝わる波動の性格をもつことを示している。電磁学的に求められた  $c$  の値  $3 \times 10^{10}$  cm/s が、実測された光の速度に等しいことから、光は電磁波であると考えられるようになった。(8)式はともに2階の微分方程式で、独立な解が二

つあることがわかる。たとえば、 $z$  軸に沿って進む  $\mathbf{E}$  の  $x$  成分は

$$E_x = f_x(z-ct) + g_x(z+ct) \quad (9)$$

で、右辺第1項は  $z$  方向に、第2項は  $(-z)$  方向に進む波を表わす。

電磁波のエネルギーの流れは、ポインティングベクトルで与えられる。

$$\mathbf{S} = (c/4\pi) [\mathbf{E} \times \mathbf{H}] \quad (10)$$

したがって、 $\mathbf{E}$  も  $\mathbf{H}$  も流れの方向に垂直で、光が横波であることを示す。

電荷を帯びた粒子が加速運動をすると、そのエネルギーの一部は電磁波として放出される。これは、加速現象によって、電荷から放射状にでていた電力線に曲折部ができ、それが拡散していくためと解釈できる。数学的には、放射される電磁波の  $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{H}$  は加速粒子から遠い所では、

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (e/c^2 r^3) [\mathbf{r} \times [\mathbf{r} \times \ddot{\mathbf{x}}(t-r/c)]]$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = (e/c^2 r^2) [\mathbf{r} \times \ddot{\mathbf{x}}(t-r/c)] \quad (11)$$

で与えられる<sup>2)</sup>。ここで、原点近くにある加速粒子の電荷を  $e$ 、位置を  $\mathbf{x}$ 、ドットは時間微分を表わし、観測点を  $\mathbf{r}$  とする。(11)式からわかることは、観測時刻より  $r/c$  以前の  $\ddot{\mathbf{x}}$  が関係するということである。これはヴィーヘルトの遅滞ポテンシャルを用いて導かれる。 $\mathbf{E}$  も  $\mathbf{H}$  も  $1/r$  に比例するので、半径  $r$  の球面上を流れ出るエネルギーは  $r$  に関係しない。

$\mathbf{x}$  の時間的变化が周期的の場合、たとえば  $\exp(-i\omega t)$  で振動しているとき、電子の位置を

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 \exp(-i\omega t) \quad (12)$$

と書くと、

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \{(-e)\omega^2/c^2 r^3\} \exp\{-i\omega(t-r/c)\} [\mathbf{r} \times [\mathbf{r} \times \mathbf{x}_0]]$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = (-e\omega^2/c^2 r^2) \exp\{-i\omega(t-r/c)\} [\mathbf{r} \times \mathbf{x}_0] \quad (13)$$

となる。放出される電磁波の総エネルギーは、一般に

$$P = \int |\mathbf{S}| r^2 d\Omega = \frac{2e^2}{3c^3} |\ddot{\mathbf{x}}|^2 \quad (14)$$

となるが、振動双極子の場合には、

$$|\mathbf{S}| = (e^2/4\pi)(\omega^4/c^3 r^2) x_0^2 \sin \theta \quad (15)$$

$$|P| = (e^2/3c^3)\omega^4 x_0^2 \quad (16)$$

となる。 $\theta$  は振動双極子  $e\mathbf{x}$  と  $\mathbf{r}$  とのなす角である。双極子から横の方向へ大きな放射がなされる。励振を加えないでみると、双極子の振動は、電磁波の放出の結果、しだいに減衰する。

ある温度  $T$  で囲まれた空洞の中では、壁物質が電磁波を放射したり、吸収したりするために熱的平衡になり、電磁波が充満している。これを温度平衡輻射場とい

う。この場の中で、角振動数  $\omega$  と  $\omega+d\omega$  の間に存在する電磁波のエネルギー密度は、プランク (M. Planck) によって導出され、

$$\rho(\omega)d\omega = (\hbar\omega^3/\pi^2c^3) \cdot 1/[\exp(\hbar\omega/kT)-1] \cdot d\omega \quad (17)$$

で与えられる。 $\hbar \equiv h/2\pi$ ,  $h$  はプランク定数と呼ばれる。また  $k$  はボルツマン定数である。 $1/[\exp(\hbar\omega/kT)-1]$  という因子は電磁波を量子化した粒子、光子 (フォトン) がボース統計に従うことを示している。

#### 4. 光と物質の相互作用—微視的取扱い

前にも述べたように、量子論によると、原子や分子は、外界からの作用がなければ、定常状態にあって、いつまでも同じエネルギーをもちつづける。しかし、光 (電磁波) のような時間的周期性をもつ外力の作用を受けると、他の定常状態に変わることができる。これは遷移と呼ばれる。一方、古典電磁気学によれば、振動している電子は、加速運動をしているために、自然に電磁波を放射して、自らはエネルギーを失う。量子論と古典論のこの違いはどのように理解したらよいか。

まず、古典電子論によって光の放射、吸収を説明しよう。簡単のために原子核のようなある中心に捕えられて、その周囲で振動している電子を考えよう (回転している電子は直角方向に、 $\pi/2$  位相の違う二つの振動を合成すれば得られる)。

電子の質量を  $m$ , 電荷を  $(-e)$  とし、 $x$  方向に 1 次元振動をしている電子の自由振動の運動方程式は、

$$m\ddot{x} + \alpha\dot{x} + kx = 0 \quad (18)$$

となる。 $k$  は復元力 (束縛力),  $\alpha$  は摩擦力の力の定数で、ともに正の量である。これを書き直して、

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2x = 0 \quad (19)$$

とする。ここで  $\gamma = \alpha/m$ ,  $\omega_0^2 = k/m$  で、 $\omega_0$  は摩擦力のないときの自由振動の角周波数である。 $x = x_0 \exp(\lambda t)$  とおくと、 $\gamma/2$  が  $\omega_0$  に比べて十分小さいときは、

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -\gamma/2 + i\sqrt{(\gamma/2)^2 - \omega_0^2} \approx -\gamma/2 + i\omega \\ \lambda_2 &= -\gamma/2 - i\sqrt{(\gamma/2)^2 - \omega_0^2} \approx -\gamma/2 - i\omega \end{aligned} \quad (20)$$

の二つの解を得るので、一般的な解として、

$$x = A \exp(-\gamma/2) \exp(i\omega t) + B \exp(-\gamma/2) \exp(-i\omega t) \quad (21)$$

を得る。振動のエネルギーは振幅の 2 乗に比例するので、

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \exp(-\gamma t) \quad (22)$$

のように減衰する。振動子の初期エネルギー  $\mathcal{E}_0$  は

$$\mathcal{E}_0 = (1/2)m\omega_0^2 x_0^2 \quad (23)$$

である。摩擦力の原因が、加速に伴う放射損失(16)式と

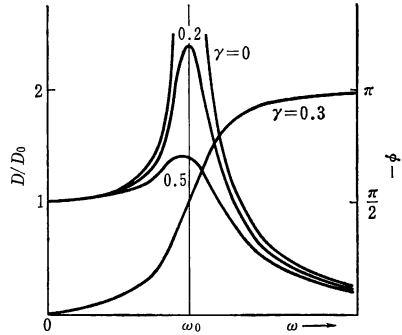


図 2 電磁波によって誘起された電子の振動の相対振幅  $D/D_0$  ( $D_0$  は  $\omega=0$  のときの値) と位相角  $\phi$

すると、

$$\gamma = (2e^2/3c^3)(\omega_0^2/m) \quad (24)$$

を得る。自由振動が  $5000 \text{ \AA}$  の光の波長に相当している場合、エネルギーが  $(1/e) \approx 37\%$  まで減少する時間  $T$  は

$$T = 1/\gamma = 1.1 \times 10^{-8} (\text{s}) \quad (25)$$

と計算される。これが古典的な寿命 (時定数) である。

上記のような振動子に、電磁波が作用したらどうなるか。いま外からの電磁波を  $E_0 \exp(-i\omega t)$  とすると、

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2x = \{(-e)/m\} E_0 \exp(-i\omega t) \quad (26)$$

となる。この一般解は  $x = \{(-e)E/m\} [1/(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)]$  であるが、 $\exp(-i\omega t)$  の代りに実数  $\sin \omega t$  を用いると<sup>3)</sup>

$$\begin{aligned} x &= C \exp(-\gamma t/2) \cos(\omega_1 t + \delta) \\ &\quad - (eE_0/m) \{ \sin(\omega t + \phi) / \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \} \end{aligned} \quad (27)$$

となる。右辺第 1 項は強度が時定数  $1/\gamma$  で減衰する項で、第 2 項は外場が続く限り永続する強制振動項である。強制振動の位相角  $\phi$  は

$$\tan \phi = -\gamma\omega/(\omega_0^2 - \omega^2) \quad (28)$$

で与えられる。 $\omega$  がゼロから増加すると  $|\phi|$  も増加し、 $\omega_0 = \omega$  では、電子の振動は外場より  $\pi/2$  遅れる。強制振動の振幅の  $\omega=0$  のときに対する相対振幅  $D/D_0$  と位相角  $\phi$  を  $\omega$  の関数として図 2 に示す。

電子振動子と外界電磁場の間で移動するエネルギーは、時刻 0 から  $t'$  までの間で

$$E(t') = (-e) \int_{x(0)}^{x(t')} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{x} = (-e) \int_{t=0}^{t'=t'} \mathbf{E}(t) \cdot \dot{\mathbf{x}}(t) dt \quad (29)$$

である。 $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{x}$  がともに  $\exp(-i\omega t)$  の形で変化していても、変換されるエネルギーは両者の位相関係が変わり、正にも負にもなる。どちらの場合も位相が  $\pi/2$  違っているときが最も大きい。前に述べた例、電子振動が

電界振動より  $\pi/2$  遅れた場合は電磁波から電子のほうへエネルギーが移り、光の吸収に対応する。光(電磁波)にも、電子振動にも、いろいろの位相のものが混っている、位相関係が定まる場合は特別の場合だけであり、一般にはその両者が同時に起こっている。

### 5. アインシュタインの A 係数, B 係数

アインシュタイン(A. Einstein)は、1917年プランクの輻射公式が自然に成立するように、原子、分子における放射を2種類に分類した<sup>4)</sup>。すなわち、自発放射(アインシュタインはこれを外への放射 *Austrahlung* と名付けた)と誘導放射(アインシュタインは内への放射 *Einstrahlung* と名付けた)である。簡単に説明するために、いま原子は2個のエネルギー準位  $E_n$  と  $E_m$  をもっていると、 $E_m > E_n$  とする。両者の間の遷移によって  $\hbar\omega_{mn}$  のエネルギーをもつ光子が放射または吸収されるものとする。全系でエネルギーが保有されるためには、

$$E_m - E_n = \hbar\omega_{mn} \quad (30)$$

が成り立つ。

自発放射では、励起状態  $E_m$  にある原子は、自発的に光子  $\hbar\omega_{mn}$  を放射して、基底状態  $E_n$  に落下する。この現象が時間  $dt$  の間に起こる確率は

$$dW_{m \rightarrow n}^A = A_m^n dt \quad (31)$$

とする。この遷移は、ある時突然起こり、それに必要な時間は、電子が原子のまわりを1回転する程度の時間であり、励起状態に留まっている時間(これをエネルギー準位の寿命という)に比べると、無視できるほど短いと考える。

次に誘導放射では、外界の電磁波が原子(共鳴振動子)に作用することによって、遷移が誘導される。4章の終わりの部分で述べたように、これは両者の位相の関係で正にも負にもなる。この遷移が起こる確率は、角周波数  $\omega_{mn}$  の輻射場のエネルギー密度  $\rho(\omega_{mn})$  に比例する。したがって  $dt$  時間の間の

$$E_m \rightarrow E_n \text{ の遷移確率は } dW_{m \rightarrow n}^B = B_m^n \rho dt$$

$$E_n \rightarrow E_m \text{ の遷移確率は } dW_{n \rightarrow m}^B = B_n^m \rho dt \quad (32)$$

とする。プランクの取り扱った輻射平衡の成立している空洞の中では、遷移も平衡関係を保っている。

一方、原子が遷移を起こす実際の数は、初めの状態にある原子の数に比例する。原子が各エネルギー準位に存在している確率は、正準分布をしていると考えられ、

$$\begin{aligned} N_m &= p_m \exp(-E_m/kT) \\ N_n &= p_n \exp(-E_n/kT) \end{aligned} \quad (33)$$

である。ここで  $k$  はボルツマン定数、 $p_m, p_n$  は温度に無関係な準位の統計的重みである。

平衡状態では、

$$\begin{aligned} p_m \exp(-E_m/kT)(A_m^n + B_m^n \rho) \\ = p_n \exp(-E_n/kT)B_n^m \rho \end{aligned} \quad (34)$$

空洞の中の輻射エネルギー密度  $\rho$  は温度の上昇とともに急激に大きくなる。その極限においては、

$$p_n B_m^n = p_n B_n^m \quad (35)$$

$B_n^m = B_m^n$  を仮定して、これを(34)式に代入すると、

$$\rho = \frac{A_m^n/B_m^n}{\exp\{(E_m - E_n)/kT\} - 1} = \frac{A_m^n/B_m^n}{\exp(\hbar\omega_{mn}/kT) - 1} \quad (36)$$

を得る。この式をプランクの式(17)式と比較すると、

$$A_m^n/B_m^n = \hbar\omega_{mn}^3/\pi^2 c^3 \quad (37)$$

を得る。これがアインシュタインの考えで、 $A_m^n, B_m^n$  をアインシュタインの A 係数, B 係数と呼ぶ。

### 6. 量子力学的取扱い

遷移という考えは、もともと量子論的なもので、回転電子は自発的に光を放射するという古典論を改めて、光を放射しない定常状態という考えを導入したが、その代わり光を出す機構も必要なので遷移という考えが導入されたのである。この考えは、1913年ボーア(N. Bohr)によって、水素原子の構造を解明するのに応用されて、みごとにバルマー系列のスペクトル線の並び方が説明された<sup>5)</sup>。

ボーアの水素原子の取扱い方は、半古典的といわれる。それは、量子化という考えが用いられているが、電子を陽子の回りの円軌道を回転させ、電子-陽子間のクーロン引力が回転による遠心力とつり合っているという条件を利用しているからである。

1925年シュレーディンガー(E. Schrödinger)はド・ブロイ(de Broglie)の物質波という考えを水素原子内の電子に応用し、ボーアが角運動量の量子化によって得た量子数に関する条件は、実は電子波が定在波をつくる条件であることを示した。この成功によって、物質波の力学としての量子力学-波動力学が確立した<sup>6)</sup>。

波動力学では、各定常状態は波動関数  $\Psi$  で示される。さらに  $m$  番目の定常状態の波動関数は、空間座標の関数  $\phi_m(\mathbf{r})$  と時間の関数  $\phi_m(t)$  の積で表わされ、定常状態のエネルギーが  $E_m$  であるとする、時間の関数としては、

$$\phi_m(t) = \exp\{-i(E_m/\hbar)t\} \quad (38)$$

の形をもっている。エネルギー  $E_m$  が時間的に不変で

あるということは,  $\exp\{-i(E_m/\hbar)t\} = \exp(-i\omega_m t)$  は時間的に正弦関数で, 減衰することがないことを意味している.

原子はいろいろなエネルギー一定常状態になりうる. 定常状態間に遷移が起こると, その途中では, 両定常状態が混合した状態になっている. この状態を表わすのに,  $\Psi$  にある数を掛けて加え合わせる. すなわち  $\Psi$  の一次結合を用いる. たとえば, エネルギー  $E_m$  の定常状態と  $E_n$  の定常状態の間に遷移が起きると, その途中では

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = a(t)\Psi_m(\mathbf{r}, t) + b(t)\Psi_n(\mathbf{r}, t) \quad (39)$$

で表わされ, 遷移の進行に伴って, 係数  $a(t), b(t)$  (一般には複素数) が変化していく. ふつう, 波動関数は, その絶対値の2乗が1になるようにとられるので (規格化という), 常に

$$|a(t)|^2 + |b(t)|^2 = 1 \quad (40)$$

が成立する. 原子が定常状態  $E_m$  にあるときは,  $a(t) = 1, b(t) = 0$  であり,  $E_n$  の状態にあれば  $a(t) = 0, b(t) = 1$  である. 原子が定常状態  $E_n$  から定常状態  $E_m$  に遷移をし始めると,  $b(t)$  はしだいに減少し, 代わりに  $a(t)$  はゼロから立ち上がる. 遷移が時刻  $t=0$  において始まったとき,  $|a(t)|^2$  は時間に比例して増加するので, その増加速度を遷移確率という.

せっかく安定なエネルギー一定常状態にある原子を乱して, 遷移を引き起こさせる原因になるのは, 電磁波の作用である. この問題は, 量子力学では時間に依存する摂動として取り扱われる. 詳細は量子力学の教科書にゆずることにし必要なことだけを簡単に述べることにする.

量子力学では, 原子などの状態は, 波動関数  $\Psi$  で表わされることは前に述べた. そして, エネルギーや運動量のような物理量は, この波動関数に作用する演算子である. 演算子は, ある波動関数に作用すると, 一般にはそれを違った波動関数に変える作用をするもので, 微分など実際に数学的演算をするものもあり, 単に掛け算におわる場合もある. 演算子を作用させても, ある波動関数  $\Psi_f$  がせいぜい定数倍になるだけしか変化しない場合, その波動関数はその演算子  $\hat{F}$  の固有関数であるという (わかりやすいように演算子の記号の上にハ印を付けることにする). このとき, 演算子を波動関数ではさんで全空間にわたって積分した値

$$f = \int \Psi_f^* \hat{F} \Psi_f d\tau \quad (41)$$

を演算子  $\hat{F}$  の固有値といい, 固有関数  $\Psi_f$  で表わされた状態を固有状態という. 前に述べた定常状態というのは原子のもつエネルギーを表わすハミルトン演算子  $\hat{H}$

の固有状態であり,  $\hat{H}$  をそれぞれの固有関数ではさんで積分すると

$$\begin{aligned} \int \Psi_m^* \hat{H} \Psi_m d\tau &= E_m \\ \int \Psi_n^* \hat{H} \Psi_n d\tau &= E_n \end{aligned} \quad (42)$$

となって固有値  $E_m, E_n$  が計算できる. ここで \* を付けた関数は複素共役を意味している.

電磁波の作用があると, 原子の固有状態間に遷移が起こる. 状態の変化はすべて次のシュレーディンガー方程式で求められる. 電磁波の作用のないときの  $\hat{H}$  を  $\hat{H}_0$ , あるときの  $\hat{H}$  を  $(\hat{H}_0 + \hat{H}')$  とすると,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = (\hat{H}_0 + \hat{H}') \Psi(t) \quad (43)$$

が成立する. 簡単のため二つの固有状態  $\Psi_m, \Psi_n$  のみを考えることにして,  $E_m > E_n$  と仮定する. 遷移の途中の波動関数は,

$$\Psi(t) = a(t)\Psi_m + b(t)\Psi_n \quad (44)$$

である.  $\Psi_m, \Psi_n$  は  $\hat{H}_0$  の固有状態であるので

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial a(t)}{\partial t} \phi_m(\mathbf{r}) \exp\left\{-i\left(\frac{E_m}{\hbar}\right)t\right\} \\ + i\hbar \frac{\partial b(t)}{\partial t} \phi_n(\mathbf{r}) \exp\left\{-i\left(\frac{E_n}{\hbar}\right)t\right\} \\ = a(t)\hat{H}'\phi_m \exp\{-i(E_m/\hbar)t\} \\ + b(t)\hat{H}'\phi_n \exp\{-i(E_n/\hbar)t\} \end{aligned} \quad (45)$$

であるが, 左から  $\phi_m^* \exp\{+i(E_m/\hbar)t\}$  を掛けて積分すると, 固有関数の規格直交性

$$\begin{aligned} \int \phi_m^* \phi_m d\tau &= \int \phi_n^* \phi_n d\tau = 1 \\ \int \phi_m^* \phi_n d\tau &= \int \phi_n^* \phi_m d\tau = 0 \end{aligned} \quad (46)$$

を用いて

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da(t)}{dt} &= a(t) \int \phi_m^* \exp\left(+i\frac{E_m}{\hbar}t\right) \hat{H}' \phi_m \exp\left(-i\frac{E_m}{\hbar}t\right) d\tau \\ &+ b(t) \int \phi_m^* \exp\left(+i\frac{E_m}{\hbar}t\right) \hat{H}' \phi_n \exp\left(-i\frac{E_n}{\hbar}t\right) d\tau \end{aligned} \quad (47)$$

を得る. 簡単のため, 電磁波との相互作用がスイッチオンされたとき, すなわち  $t=0$  で,  $a(t)=0, b(t)=1$  であったと仮定すると,

$$\begin{aligned} \frac{da(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \int \phi_m(\mathbf{r}) H' \phi_n(\mathbf{r}) d\tau \\ &\times \exp[i\{(E_m - E_n)/\hbar\}t] \end{aligned} \quad (48)$$

となる. 相互作用のエネルギー  $H'$  として最大のものは, 電気的雙極子  $(-e)\mathbf{r}$  と電界  $\mathbf{E}$  の間の作用で

$$\hat{H}' = -(-e)\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$$

$$= e\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r} \{ \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \} \quad (49)$$

と書くことができる。これを(48)式に代入すると、

$$\frac{d\mathbf{a}(t)}{dt} = \frac{e\mathbf{E}_0}{i\hbar} \int \psi_m(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_n(\mathbf{r}) d\tau \{ \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \} \exp \left[ i \left\{ \frac{(E_m - E_n)}{\hbar} \right\} t \right] \quad (50)$$

となる。ここで、

$$\left. \begin{aligned} \text{エネルギー差} \quad E_m - E_n &= \hbar\omega_{mn} \\ \text{および行列要素を} \quad \int \psi_m(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_n(\mathbf{r}) d\tau &= \mathbf{r}_{mn} \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

と書くことにする。時間に関して0から $t$ まで積分すると

$$\begin{aligned} \mathbf{a}(t) &= \frac{e\mathbf{E}_0}{i\hbar} \mathbf{r}_{mn} \int_0^t \{ \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \} \exp(i\omega_{mn}t) dt \\ &= \frac{\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{e} \mathbf{r}_{mn}}{\hbar} \left[ \frac{\exp\{i(\omega_{mn} + \omega)t\} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{\exp\{i(\omega_{mn} - \omega)t\} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right] \quad (52) \end{aligned}$$

を得る。 $E_m > E_n$  のとき、電磁波の角周波数  $\omega$  が  $\omega_{mn}$  に近づくと、右辺第2項の分母がゼロになるので、第2項は第1項に比べてはるかに大きい。これは電磁波の吸収に対応する。第1項が大きくなるのは  $\omega = -\omega_{mn}$  のときで、光の放射に対応する。以下では吸収の場合のみを考えることにする。電磁波の作用を受けて、エネルギーの低い状態  $n$  から高い状態  $m$  に移った量は  $|\mathbf{a}(t)|^2$  になるので、それを求めると、

$$\begin{aligned} |\mathbf{a}(t)|^2 &= \mathbf{a}(t) \cdot \mathbf{a}(t) \\ &= \frac{|\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{e} \mathbf{r}_{mn}|^2 \sin^2 \left\{ \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t \right\}}{\hbar^2 \left\{ \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega) \right\}^2} \quad (53) \end{aligned}$$

となる。この式は  $t$  の小さいところで  $t^2$  に比例するように見える。しかし、電磁波のスペクトルは  $\omega_{mn}$  の近傍である程度広がっているのが普通であり、 $\omega$  について積分しなければならぬが、 $\omega_{mn}$  が鋭いスペクトル線の場合は  $\omega$  の範囲を  $-\infty$  から  $+\infty$  まで広げても大きな誤差は生じない。ところで、数学的に

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{t \alpha^2} d\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = \pi \quad (54)$$

であるので、ディラックの  $\delta$  関数の性質を用いて

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (\sin^2 \alpha t / \pi t \alpha^2) = \delta(\alpha) \quad (55)$$

と書くことができる。したがって(53)式は

$$|\mathbf{a}(t)|^2 = t(2\pi/\hbar^2) |\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{e} \mathbf{r}_{mn}|^2 \delta(\omega_{mn} - \omega) \quad (56)$$

となり、 $|\mathbf{a}(t)|^2$  は  $t$  に比例する。単位時間に  $n \rightarrow m$  の遷移をする確率は

$$w_{n \rightarrow m} = |\mathbf{a}(t)|^2 / t = (2\pi/\hbar) |\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{e} \mathbf{r}_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \quad (57)$$

となる。ここで  $\delta$  関数の性質

$$\delta(E) = \delta(\hbar\omega) = (1/\hbar)\delta(\omega) \quad (58)$$

を用いた。終状態  $m$  のエネルギーが離散的なものではなく、連続的な場合には規格された状態の分布関数  $\rho(E_m)$  を用いて

$$w_{n \rightarrow m} = (2\pi/\hbar) (\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{e} \mathbf{r}_{mn})^2 \rho(E_m) \delta(E_m - E_n - \hbar\omega_{mn}) \quad (59)$$

で表わされる。この式はフェルミ (E. Fermi) の黄金律として知られている。

今までは、簡単のために原子の単位として  $E_m, E_n$  の2個のみを考えてきたが、実際には無数にあるといつてよい。始状態  $E_n$  は一つの状態に限っても、終状態としては多くの  $E_m$  があるので、それらの準位にそれぞれ遷移が起こる。それぞれの状態に対する遷移の確率は(59)式で与えられ、一般には等しくない。古典論との比較から<sup>7)</sup>

$$f_{mn} = (2m/e^2)(\omega_{mn}/3\hbar) |\mathbf{e} \mathbf{r}_{mn}|^2 \quad (60)$$

が定義され、振動子強度とよばれている。振動子強度には総和則

$$\sum_m f_{mn} = 1 \quad (61)$$

がある。

$(-e)\mathbf{r}_{mn}$  は電子の分布で生ずる電気的雙極子能率である。上の計算では、遷移の原因となったのは、この雙極子能率と電界との相互作用で、電気的雙極子が電界に平行に並ぼうとする性質である。光の吸収や放射を引き起こす力としては、この相互作用が最も強く作用するが、このほかに磁氣的雙極子や電気的九重極子と電磁界との相互作用もある。しかし、これらは電気的雙極子によるものに比べると、

$$(\text{原子の大きさ/光の波長})^2$$

の程度小さくなり、可視光では、 $10^{-5} \sim 10^{-8}$  程度小さい量である。したがって、原子で光の吸収や放射が起こるかどうかを判定するのに、 $\mathbf{e} \mathbf{r}_{mn}$  という行列要素がゼロでないか、ゼロであるかを基準とし、ゼロでない場合は許容遷移、ゼロの場合を禁制遷移といい、それを決める法則を選択則という。

## 7. 光と物質の相互作用—巨視的取扱い

物質は多くの原子、分子の集合体である。固体結晶では、原子・分子は一定の規則正しい配列をしており、非晶質固体や液体では、配列が乱れている。気体では、各原子・分子は互いに衝突を繰り返しながら、空間の中を飛び回っている。光との相互作用を考える場合、単独の原子、分子の場合と異なる点は、各原子・分子が光によって受けた影響が、さらに他の原子・分子に及ぼす効果

を考えなければならない点である。すなわち、電磁波は、各原子・分子を偏極するが、その偏極の間に相互作用が存在し、物質の巨視的な電磁氣的性質を決定している。その結果、原子中の電子に作用する電磁界は、外部から加えた電磁界と違ったものになり、局所場と呼ばれる。4.~6.章で使われてきた電子に作用する電界はすべて局所電界  $\mathbf{E}_{loc}$  である。

物質の光学的性質を知るには、巨視的なマクスウェル方程式(4)から出発するのが便利である。ここでは、均質、等方性物質から出発する。等方晶系に属する純粋な結晶や均質な液体や気体では、この取扱いができる。さらに  $(\rho = \mathbf{J} = 0)$  の仮定と、非強磁性  $(\mu = 1)$  の仮定を加えると、マクスウェル方程式は

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} = \text{rot } \mathbf{H} \quad (\text{a}), \quad \text{div } \mathbf{D} = 0 \quad (\text{b}) \\ -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \text{rot } \mathbf{E} \quad (\text{c}), \quad \text{div } \mathbf{B} = 0 \quad (\text{d}) \end{aligned} \quad (62)$$

となり、(5)式は

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} \quad (63)$$

と簡単になる。等方性物質では、 $\sigma$  も  $\varepsilon$  もスカラー量である。書き直すと、

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} = \text{rot } \mathbf{H} \quad (\text{a}) \\ -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \text{rot } \mathbf{E} \quad (\text{c}) \end{aligned} \quad (64)$$

となるので、これから  $\mathbf{H}$  を消去すれば

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (65)$$

を得る。この式は波動方程式で、右辺の第2項は、波動の減衰の原因となる。その解として、

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (66)$$

が存在しうるのは、代入して見ればわかる。ただし  $\mathbf{q}$  は波動の伝播ベクトルで、

$$\hat{q}^2 = (\omega/c)^2 \{ \varepsilon + i(4\pi/\omega)\sigma \} \equiv (\omega/c)^2 \varepsilon \quad (67)$$

である。 $\varepsilon, q$  の上に  $\sim$ 印を付けたのは複素量であることを意味している。さらに複素屈折率  $(\hat{n} \equiv n + ik)$  を、

$$\hat{q} = (\omega/c) \hat{n} \quad (68)$$

で定義する。 $n, k$  はともに実数で、前者は波面の進行速度が真空中の  $1/n$  になる意味をもつ普通の屈折率であり、 $k$  は消衰係数と呼ばれる量で、次のように波の減衰を与える。 $x$  方向に進行する波は

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp \{ -(\omega/c) k x \} \exp i \{ (\omega/c) n x - \omega t \} \quad (69)$$

で表わすことができる。光の強度は  $|\mathbf{E}|^2$  に比例するので、 $\mathbf{E}$  が減衰すれば、強度も減衰する。きわめて強いレーザーのような場合を除き、光の強度を  $I$  とすると、

$dx$  進む間の強度の減衰量は入射光の量に比例し

$$dI = -\mu I dx$$

と書ける。したがって

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (70)$$

となる。比例係数  $\mu$  を吸収係数と呼ぶ\*1。(69)式から

$$\mu = (2\omega/c)k \quad (71)$$

を得る。さらに複素誘電率と複素屈折率の間には

$$\hat{\varepsilon} \equiv \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \hat{n}^2 \quad (72)$$

の関係があるので、

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= (n^2 - k^2) \\ \varepsilon_2 &= 2nk \end{aligned} \quad (73)$$

となる。逆の関係式を求めると、

$$\begin{aligned} n^2 &= (1/2)(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1) \\ k^2 &= (1/2)(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1) \end{aligned} \quad (74)$$

となる。

4.章に述べたように、物質中の電子は、電磁波の作用で振動する。このとき作用する電界は局所場である。局所電界を

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) \quad (75)$$

とすると、それによって誘起される電子の変位は

$$\tilde{\mathbf{x}} = \frac{(-e)\mathbf{E}_{loc}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (76)$$

となる。したがって、電子偏極は、

$$\tilde{\mathbf{p}} = (-e)\tilde{\mathbf{x}} = \frac{e^2\mathbf{E}_{loc}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (77)$$

となる。また電子偏極率  $\tilde{\alpha}$  は

$$\tilde{\alpha} = \frac{\tilde{\mathbf{p}}}{\mathbf{E}_{loc}} = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (78)$$

である。媒質中にはたくさんの原子(各電子1個をもつと仮定する)が存在し、その密度を  $N$  とすると、他の原子に誘起された偏極もまた考えている電子の  $\mathbf{E}_{loc}$  に影響を与えるので、媒質中の平均電界  $\mathbf{E}$  は  $\mathbf{E}_{loc}$  と必ずしも同じではない。希薄な気体中では小さいが密度の高い液体や固体では著しい。媒質の偏極は

$$\tilde{\mathbf{P}} = \sum \tilde{\mathbf{p}} = \sum \tilde{\alpha} \langle \mathbf{E}_{loc} \rangle = N \tilde{\alpha} \langle \mathbf{E}_{loc} \rangle \quad (79)$$

であるが、密度の高い物質中では

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + (4\pi/3)\mathbf{P} \quad (80)$$

という式が、ローレンツによって導かれている。一方、電磁気学の法則で

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (81)$$

である。

密度の高い物質中の相互作用は次編にゆずり、ここでは希薄な気体に話を限定する。したがって、 $\mathbf{E}_{loc} \approx \mathbf{E}$  で

\*1 吸収係数の  $\mu$  と透磁率  $\mu$  を混同しないこと。



表 1 0°C, 1気圧における気体の屈折率と誘電率 (理化年表より)

	$n$ (589.3 nm)	$\epsilon$ ( $10^6$ Hz)
空 気	1.000292	1.000590
アルゴン	1.000284	1.000545
酸 素	1.000272	1.000523
水 素	1.000138	1.000262
ヘリウム	1.000035	1.000069
窒 素	1.000297	1.000580

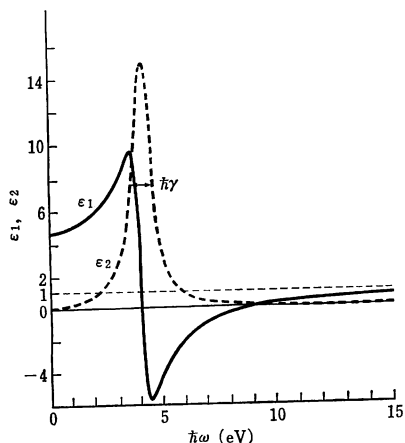


図 3 単一振動子モデルによる  $\epsilon_1, \epsilon_2$  のスペクトル

あり,

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= 1 + 4\pi N\bar{\alpha} \\ &= 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \end{aligned} \quad (82)$$

を得る。これを実数部と虚数部に分けると,

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \\ \epsilon_2 &= \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \end{aligned} \quad (83)$$

となる。これから(74)式を用いて,  $n, k$  に対する関係式を求めることができる。いくつかの気体の  $n$  と  $\epsilon$  の実測値を表1に示す。  $\epsilon \approx n^2$  が成り立っている。また  $\epsilon_1, \epsilon_2; n, k$  の  $\omega$  依存性を図示すると, 図3, 図4となる。これらの図から見られるように,  $\epsilon_2$  および  $k$  は共鳴周波数  $\omega_0$  (4 eV) の付近でのみ大きな値をもっており, こ

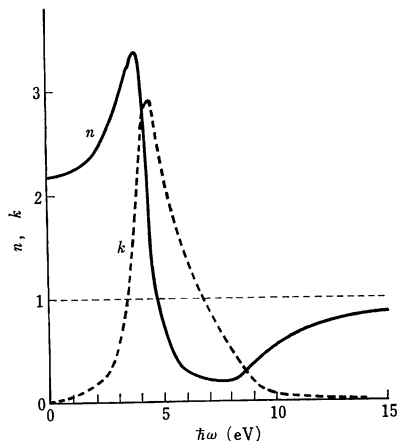


図 4 単一振動子モデルによる  $n, k$  のスペクトル

こに強い吸収帯が存在することに対応している。これに対し,  $\epsilon_1$  と  $n$  は共鳴周波数の低エネルギー側でピークを持ち, 高エネルギー側で最小となっている。ピークの低エネルギー側では,  $n$  は  $\omega$  とともに増加する。これを屈折率の正常分散という。これに反し, 吸収領域では,  $n$  が  $\omega$  の増大に伴って急激に減少する。これを屈折率の異常分散という。広い範囲にわたって  $\epsilon_1$  や  $n$  のスペクトルを観察すると, 吸収帯のある場所ですれぞれ異常分散が見られ, それらの間の領域は, 反転S字型の正常分散領域で占められている。

## 8. おわりに

紙数の関係で, スペクトル線の強度や振動子強度について詳述できなかった。これらは第2講以降で必要な場合にとりあげてもらいたいと思う。

## 文 献

- 1) W. Grotrian: *Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen* (Springer Verlag, Berlin, 1928).
- 2) M. Garbuny: *Optical Physics* (Academic Press, New York, 1965) p. 71.
- 3) 戸田盛和: 振動論 (裳華房, 東京, 1964) p. 323.
- 4) A. Einstein: *Phys. Z.*, **18** (1917) 121.
- 5) N. Bohr: *Philos. Mag.*, **26**, 6 (1913) 1.
- 6) E. Schrödinger: *Ann. Phys.*, **79**, (1925) 361, 489.
- 7) F. Wooten: *Optical Properties of Solids* (Academic Press, New York, 1972) p. 72.