卒 業 研 究

光電効果の断面積計算

2013 年 2 月 13 日

埼玉大学理学部物理学科　2012 年度卒業
学籍番号　09RP011

荻野真由子

概要

本文では光電効果の断面積を、原子の低殻、高殻、それぞれの場合について計算する。そのための準備として、光電効果過程の固有関数、そして吸収過程の一般論について考察していく。

目次

1 導入

本論文の目的は、この光電効果の断面積を計算することである。

光電効果とは、原子が光子を吸収して、束縛されている電子を自由な状態の電子として放出する現象である。放出された電子のエネルギー W は、次式で書ける。

$$W = h\nu - I_b. \tag{1.1}$$

ここで、ν は入射光子の周波数、I_b は原子のイオン化ポテンシャル、すなわち、一つの電子を原子から取り除くのに必要なエネルギーである。

光電効果の研究は、歴史的には 1888 年に Heinrich Hertz が、放電装置の亜鉛製球状電極の一つを紫外線で照射すると、その間に火花が飛びやすくなることを発見したことから始まった。この現象は、後に Philipp Lenard によって詳しく研究された。Lenard が実験的に確かめたことは、光を波と考えると不可能であったが、Albert Einstein は Lenard の実験結果を光の粒子性の現れだと考えた。1905 年、Einstein の光量子仮説により光電効果は説明された。

一方で、断面積は、粒子の衝突に対して反応の頻度を与える量の一つである。断面積 σ は一般的に、単位面積あたり 1 個の粒子が入射し、衝突すべき標的粒子が単位体積中に 1 個存在するときの衝突確率と定義される。断面積 σ は面積の次元を持つ。

また、光電効果の断面積計算から、「質量吸収定数」という物理量が導かれる。単位体積あたりの標的粒子の個数を $\mathscr{N}$ とすると、$\tau = \mathscr{N}\sigma$ は入射粒子が単位長さを進むごとに標的粒子に衝突する確率である。そして、光電効果過程における衝突確率 τ を、吸収物質の密度で割った量が「質量吸収定数」と呼ばれる。「質量吸収定数」は、様々な波長の電磁波に対して、物質の電磁波の吸収のしやすさを表していて、物質固有の量である。例えば X 線を物質に照射して標的物質の構造を調べる実験で、線源から発せられる X 線のうち、必要な波長の X 線は透過させ、不要な波長の X 線だけを吸収する物質を見極める際に用いられる。

さらに、光電効果とは逆の過程である電子捕獲は、宇宙初期に起こったとされる「宇宙の晴れ上がり」に関連していて、光電効果の詳しい議論は宇宙論の観点からも有用である。

本論文ではまず、光電効果における電子の状態を理解するため、電子の始状態、終状態の固有関数について議論する。次に、光子の吸収を伴う遷移の一般的な断面積について議論し、その後、具体的に低殻、高殻に対する光電効果の断面積を計算する。そして最後に、光電効果の断面積の応用として、質量吸収定数について詳しく議論する。

2　使用する単位

本論文では、CGS 単位系と、Hartree によって導入された原子単位系を使用する。この章では、これらの単位系について説明する。

■CGS 単位系　CGS 単位系は、センチメートル [cm]、グラム [gm]、秒 [sec] を単位とする単位系のことである。CGS 単位系と MKSA 単位系の対応関係の例を以下に挙げる。

$$1[\mathrm{dyne}] = 10^{-5}[\mathrm{N}] = 10^{-5}[\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-2}], \tag{2.1}$$

$$1[\mathrm{erg}] = 10^{-7}[\mathrm{J}] = 10^{-7}[\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{sec}^{-2}. \tag{2.2}$$

■原子単位系　原子単位系は電荷 e と電子の質量 m、プランク定数 h の様々な組み合わせによって構成される。一般に、h の代わりに、

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0544\times10^{-27}[\mathrm{erg}\cdot\mathrm{sec}] \tag{2.3}$$

を導入する。さらに、無次元“微細構造定数”、

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.037} \tag{2.4}$$

を使う。ここで、c は光の速度　$c = 299793[\mathrm{km/sec}]$ である。

以下に、原子単位系での各物理量の単位を挙げる。

- 電荷の単位：

$$e = \text{電子の電荷} = 4.8029\times10^{10}[\mathrm{e.s.u.}] \tag{2.5}$$

$$= 1.6021\times10^{-20}[\mathrm{e.m.u.}] \tag{2.6}$$

  1. $1[\mathrm{e.s.u.}] = 1/2997924580[\mathrm{C}] \fallingdotseq 3.335641\times10^{-10}[\mathrm{C}]$
  2. $1[e.m.u.] = 10^{-8}[Volt]$

- 質量の単位：

$$m = \text{電子の質量} = 9.108\times10^{-28}[\mathrm{gm}] \tag{2.7}$$

- 長さの単位：

$$a = \text{“第一ボーア半径” (量子力学における水素原子中の電子の最も内側の円軌道半径)}$$

$$= \frac{\hbar^2}{me^2} = 5.2917\times10^{-9}[\mathrm{cm}] \tag{2.8}$$

- 速度の単位：

$$\begin{aligned} v_0 &= \text{第一ボーア半径での電子の速度} \\ &= \frac{e^2}{\hbar} = \alpha c \\ &= 2.1877\times10^{8}[\mathrm{cm/sec}] \end{aligned} \tag{2.9}$$

- 運動量の単位：

$$
\begin{aligned}
p_0 &= \text{第一ボーア軌道での電子の運動量} \\
&= \frac{me^2}{\hbar} = mv_0 \\
&= 1.9926 \times 10^{-19}[\mathrm{gm} \cdot \mathrm{cm/sec}]
\end{aligned}
\tag{2.10}
$$

- エネルギーの単位：

$$
\begin{aligned}
\frac{e^2}{a} &= \frac{me^4}{\hbar^2} = \frac{p_0^2}{m} \\
&= \text{水素のイオン化ポテンシャルの 2 倍} \\
&= 4.3590 \times 10^{-11}[\mathrm{erg}]
\end{aligned}
\tag{2.11}
$$

- 時間の単位：

$$
\frac{a}{v_0} = \frac{\hbar^3}{me^4} = 2.4189 \times 10^{-17}[\mathrm{sec}] \tag{2.12}
$$

- 振動数の単位：

$$
\begin{gathered}
\frac{v_0}{a} = \frac{me^4}{\hbar^3} = 4\pi Ry = 4.1341 \times 10^{16}[\mathrm{sec}^{-1}] \\
Ry(\text{リュードベリ振動数}) = \frac{v_0}{4\pi a} = \frac{e^2}{2ah} = 3.28985 \times 10^9[\mathrm{Mc/sec}] \\
1[\mathrm{c/sec}] = 1[\mathrm{H_z}]
\end{gathered}
\tag{2.13}
$$

- 電位の単位：

$$
\frac{e}{a} = \frac{me^3}{\hbar^2} = 0.09076[\mathrm{e.s.u.}] = 27.210[\mathrm{Volt}] \tag{2.14}
$$

- 電界の強さの単位：

$$
\frac{e}{a^2} = \frac{m^2e^5}{\hbar^4} = 5.142 \times 10^9[\mathrm{Volt/cm}] \tag{2.15}
$$

3　吸収断面積

この章では、光電効果の断面積の元になる、光子の吸収を伴う遷移の断面積を、特に離散スペクトルの状態から連続スペクトルの状態への遷移に対して計算する。そのためにまず、時間に依存する摂動論を用いて、離散スペクトルの状態から連続スペクトルの状態への遷移確率を導出する。また、光子の吸収を記述するために、電磁相互作用を導入する。そして、遷移確率を用いて断面積を導出した後に、具体的な計算への準備として、導出した断面積を簡単化する。

3.1　離散スペクトルの状態から連続スペクトルの状態への遷移確率

■時間に依存する摂動論　離散スペクトルの状態から連続スペクトルの状態への遷移確率を計算するために、まず、時間に依存する摂動論について述べる。本論文では離散スペクトル、連続スペクトルの二つの状態を扱うため、ここでも離散、連続スペクトルの両状態を用いて論ずる。

時間に依存する全ハミルトニアンを、仮に以下の様に表す。

$$
H = H_0 + \lambda H'(t). \tag{3.1}
$$

ここで、λ は任意定数である。また、H_0 は非摂動ハミルトニアンを表し、H' は時間変動する摂動ハミルトニアンとして以下の様に表される。

$$H'(\boldsymbol{x},t) = V(\boldsymbol{x})e^{-i\omega t} + V^{\dagger}(\boldsymbol{x})e^{i\omega t}. \tag{3.2}$$

次に、非摂動ハミルトニアンの離散スペクトルの状態の固有関数を、離散変数 (主量子数)n を用いて、$|n^{(0)}\rangle$ と表し、連続スペクトルの状態の固有関数を、連続変数 (波数)ν を用いて $|\nu^{(0)}\rangle$ と表す。すなわち、

$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle, \tag{3.3}$$
$$H_0|\nu^{(0)}\rangle = E_\nu^{(0)}|\nu^{(0)}\rangle. \tag{3.4}$$

また、それぞれの固有関数に対して、以下の正規直交関係が成立している。

$$\langle m^{(0)}|n^{(0)}\rangle = \delta_{mn}, \tag{3.5}$$
$$\langle \mu^{(0)}|\nu^{(0)}\rangle = \delta(\mu-\nu). \tag{3.6}$$

ここで、全ハミルトニアン H に対する固有関数を $|\psi\rangle$ とする。時間に依存するシュレディンガー方程式は、以下のように表される。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = H|\psi\rangle. \tag{3.7}$$

そして、$\lambda=0$ におけるシュレディンガー方程式は、以下のように非摂動ハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式となる。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = H_0|\psi\rangle. \tag{3.8}$$

非摂動ハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式の解は、以下のように表される。

$$|\varphi_m\rangle = |m^{(0)}\rangle e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t}. \tag{3.9}$$

次に、摂動ハミルトニアンも含む、全ハミルトニアンに対する解 $|\psi\rangle$ を、離散スペクトル状態に対する展開係数 C_n、連続スペクトルに対する展開係数 C_ν を用いて、離散スペクトルの固有関数 $|\varphi_m\rangle$ と、連続スペクトルの固有関数 $|\varphi_\nu\rangle$ で展開する。その結果は以下の様に表される。

$$|\psi\rangle = \sum_m C_m|\varphi_m\rangle + \int d\nu C_\nu|\varphi_\nu\rangle. \tag{3.10}$$

そして、全ハミルトニアンに対して得られた解 (3.10) を、全ハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式 (3.7) へ代入する。代入後の式を整理すると、以下のような式が得られる。

$$\sum_m \dot{C}_m\,|\varphi_m\rangle + \int d\nu\dot{C}_\nu\,|\varphi_\nu\rangle = \frac{\lambda}{i\hbar}\left(\sum_m C_m H'\,|\varphi_m\rangle + \int d\nu C_\nu H'\,|\varphi_\nu\rangle\right). \tag{3.11}$$

全ハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式の解を得るためには、展開係数 C_n、C_ν を導出すればよい。また、これらの係数は遷移確率にも関係するため、以下ではこれらの展開係数を導出する。

離散スペクトルについての展開係数 C_m　離散スペクトルについての展開係数 C_m を導出するために、式 (3.11) へ左から、離散スペクトルの新たな固有関数 $|\varphi_n\rangle$ のエルミート共役、

$$\langle\varphi_n| = \langle n^{(0)}|\, e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}, \tag{3.12}$$

を掛ける。これは、遷移の終状態に離散スペクトルの状態を選んだことを表す。その結果、$\dot{C}_m$ を導出する式は、

$$\dot{C}_n(t) = \frac{\lambda}{i\hbar}\left[\sum_m C_m(t)\,\langle n|H'|m\rangle\, e^{i\omega_{nm}t} + \int d\nu C_\nu(t)\,\langle n|H'|\nu\rangle\, e^{i\omega_{n\nu}t}\right]. \tag{3.13}$$

ここで、$\omega_{nm} = \frac{(E_n - E_m)}{\hbar}$ である。摂動ハミルトニアンは時間 $t=0$ から $t>0$ で作用すると仮定し、$t=0$ で状態は離散スペクトルの状態 $|\varphi_j\rangle$ と仮定する。このとき、展開係数は、$C_n(t=0) = \delta_{nj}$ となる。したがって、離散スペクトルについての展開係数 C_n を導出する式が以下の様に得られる。

$$C_n(t) = \delta_{nj} + \frac{\lambda}{i\hbar}\int_0^t dt'\left[\sum_m C_m(t')\,\langle n^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle\, e^{i\omega_{nm}t'} + \int d\nu C_\nu(t')\,\langle n^{(0)}|H'|\nu^{(0)}\rangle\, e^{i\omega_{n\nu}t'}\right]. \tag{3.14}$$

次に、離散スペクトル状態に対する展開係数 C_m(C_n についても同様である。)、連続スペクトルに対する展開係数 C_ν を、摂動パラメーター λ を用いて、それぞれ以下の様に展開する。

$$C_m = C_m^{(0)} + \lambda C_m^{(1)} + \lambda^2 C_m^{(2)} + \cdots \tag{3.15}$$
$$C_\nu = C_\nu^{(0)} + \lambda C_\nu^{(1)} + \lambda^2 C_\nu^{(2)} + \cdots. \tag{3.16}$$

そして、展開係数の展開式 (3.15),(3.16) を、展開係数を導出する式 (3.14) へ代入し、摂動パラメーター λ の次数ごとに式 (3.14) の要素を取り出す。

- λ の 0 次

$$C_n^{(0)} = \delta_{nj} \tag{3.17}$$

- λ の 1 次

$$C_n^{(1)} = \frac{\lambda}{i\hbar}\int_0^t \left[\sum_m C_m^{(0)}(t')\,\langle n^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle\, e^{i\omega_{nm}t'} + \int d\nu C_\nu^{(0)}(t')\,\langle n^{(0)}|H'|\nu^{(0)}\rangle\, e^{i\omega_{n\nu}t'}\right]. \tag{3.18}$$

- λ の 2 次

$$C_n^{(2)} = \frac{\lambda}{i\hbar}\int_0^t \left[\sum_m C_m^{(1)}(t')\,\langle n^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle\, e^{i\omega_{nm}t'} + \int d\nu C_\nu^{(1)}(t')\,\langle n^{(0)}|H'|\nu^{(0)}\rangle\, e^{i\omega_{n\nu}t'}\right]. \tag{3.19}$$

連続スペクトルについての展開係数 C_μ　離散スペクトルの展開係の場合と同様に、連続スペクトルについての展開係数 C_μ を導出する。連続スペクトルの場合は、式 (3.11) へ左から連続スペクトルの新たな固有関数 $|\varphi_\mu\rangle$ のエルミート共役、

$$\langle\varphi_n| = \langle n^{(0)}|\, e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}, \tag{3.20}$$

を掛ける。このことは、遷移の終状態に連続スペクトルの状態を選んだことを表す。その結果、$\dot{C}_\mu$ を導出する式は、以下の様になる。

$$\dot{C}_\mu(t) = \frac{\lambda}{i\hbar}\left[\sum_m C_m(t)\,\langle \mu^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle\, e^{i\omega_{\mu m}t} + \int d\nu C_\nu(t)\,\langle \mu^{(0)}|H'|\nu^{(0)}\rangle\, e^{i\omega_{\mu\nu}t}\right]. \tag{3.21}$$

また、離散スペクトルでの議論と同様に、摂動ハミルトニアンは時間 $t=0$ から $t>0$ で作用すると仮定し、$t=0$ で状態は離散スペクトルの状態 $|\varphi_j\rangle$ 唯一つと仮定する。このとき、連続スペクトルの展開係数は、$C_\mu(t=0)=0$ となる。したがって、連続スペクトルについての展開係数 C_μ を導出する式が以下の様に得られる。

$$C_\mu(t)=\frac{\lambda}{i\hbar}\int_0^t dt'\left[\sum_m C_m(t')\langle\mu^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle e^{i\omega_{\mu m}t'}+\int d\nu C_\nu(t')\langle\mu^{(0)}|H'|\nu^{(0)}\rangle e^{i\omega_{\mu\nu}t'}\right]. \tag{3.22}$$

摂動パラメーター λ を用いた展開係数の展開式 (3.15),(3.16) を、展開係数を導出する式 (3.22) へ代入し、摂動パラメーター λ の次数ごとに式 (3.22) の要素を取り出す。

- λ の 0 次

$$C_\mu^{(0)}=0 \tag{3.23}$$

- λ の 1 次

$$C_\mu^{(1)}=\frac{\lambda}{i\hbar}\int_0^t\left[\sum_m C_m^{(0)}(t')\langle\mu^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle e^{i\omega_{\mu m}t'}+\int d\nu C_\nu^{(0)}(t')\langle\mu^{(0)}|H'|\nu^{(0)}\rangle e^{i\omega_{\mu\nu}t'}\right]. \tag{3.24}$$

- λ の 2 次

$$C_\mu^{(2)}=\frac{\lambda}{i\hbar}\int_0^t\left[\sum_m C_m^{(1)}(t')\langle\mu^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle e^{i\omega_{\mu m}t'}+\int d\nu C_\nu^{(1)}(t')\langle\mu^{(0)}|H'|\nu^{(0)}\rangle e^{i\omega_{\mu\nu}t'}\right]. \tag{3.25}$$

以上から、摂動ハミルトニアン (3.2) を用いて、始状態の離散スペクトルの状態から、始状態とは異なる離散スペクトルの状態への遷移、及び、連続スペクトルの状態への展開係数を、摂動の一次近似で導出する。

□ 離散スペクトルから離散スペクトル状態へ遷移する際の展開係数 (摂動の一次近似)

$$C_n^{(1)}=-\langle n^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle\frac{e^{i(\omega_{nj}-\omega)t}-1}{\hbar(\omega_{nj}-\omega)}-\langle n^{(0)}|V^\dagger(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle\frac{e^{i(\omega_{nj}+\omega)t}-1}{\hbar(\omega_{nj}+\omega)}. \tag{3.26}$$

上記の二項のうち、共鳴条件、

$$\omega\sim\omega_{nj}=\frac{E_n-E_j}{\hbar}, \tag{3.27}$$

を満たす離散スペクトルの状態への遷移が圧倒的に大きく、式 (3.26) の第一項だけを考えれば十分である。したがって、

$$C_n^{(1)}=-\langle n^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle\frac{e^{i(\omega_{nj}-\omega)t}-1}{\hbar(\omega_{nj}-\omega)}. \tag{3.28}$$

□ 離散スペクトルから連続スペクトルの状態への遷移する際の展開係数 (摂動の一次近似)

$$C_\mu^{(1)}=-\langle\mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle\frac{e^{i(\omega_{\mu j}-\omega)t}-1}{\hbar(\omega_{\mu j}-\omega)}-\langle\mu^{(0)}|V^\dagger(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle\frac{e^{i(\omega_{\mu j}+\omega)t}-1}{\hbar(\omega_{\mu j}+\omega)}. \tag{3.29}$$

上記の二項のうち、共鳴条件、

$$\omega\sim\omega_{\mu j}=\frac{E_\mu-E_j}{\hbar}, \tag{3.30}$$

を満たす連続スペクトルの状態への遷移が圧倒的に大きく、式 (3.29) の第一項だけを考えれば十分である。したがって、

$$C_\mu^{(1)}=-\langle\mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle\frac{e^{i(\omega_{\mu j}-\omega)t}-1}{\hbar(\omega_{\mu j}-\omega)}. \tag{3.31}$$

さらに、離散スペクトルから離散スペクトル状態への遷移において、摂動の二次近似における展開係数を導出すると、以下の様になる。

$$C_n^{(2)} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' \sum_m \frac{e^{i(\omega_{mj}-\omega)t'}-1}{\hbar(\omega-\omega_{mj})} \langle m^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle \left\{ \langle n^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|m^{(0)}\rangle e^{i(\omega_{nm}-\omega)t'} + \langle n^{(0)}|V^\dagger|m^{(0)}\rangle e^{i(\omega_{nm}+\omega)t'} \right\}$$
$$+\int_0^t dt' \int d\nu \frac{e^{i(\omega_{\nu j}-\omega)t'}-1}{\hbar(\omega-\omega_{\nu j})} \langle \nu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle \left\{ \langle n^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|\nu^{(0)}\rangle e^{i(\omega_{n\nu}-\omega)t'} + \langle n^{(0)}|V^\dagger|\nu^{(0)}\rangle e^{i(\omega_{n\nu}+\omega)t'} \right\}. \tag{3.32}$$

上記から、摂動の二次の項による遷移は仮の中間状態 $|m^{(0)}\rangle, |\nu^{(0)}\rangle$ を経由していると解釈できる。仮の中間状態を経由する際、それぞれの遷移ではエネルギーは必ずしも保存していないが、全体の遷移ではエネルギーが保存している。本論文では、このような仮の中間状態を含まない、エネルギーを保存する遷移だけ見ていくため、摂動の一次を用いて断面積を計算する。

■遷移確率　断面積を導出するための準備として、遷移確率を導出する。摂動の一次近似で遷移確率を導出する。遷移確率は全ハミルトニアン (3.1) の固有関数 (3.10) の展開係数によって以下の様に表される。

離散的な状態 $|\varphi_j\rangle$ から離散的な状態 $|\varphi_n\rangle$ への遷移確率 $|C_n^{(1)}|^2$
離散的な状態 $|\varphi_j\rangle$ から連続的な状態 $|\varphi_\mu\rangle$ への遷移確率 $|C_\mu^{(1)}|^2 d\mu$
(遷移した先の状態に対する量子数 μ が μ と $\mu + d\mu$ の間にある確率)

$C_n^{(1)}$,$C_\mu^{(1)}$ は前パラグラフにおいて導出済みであり、それぞれ、(3.28),(3.31) の様に表されている。

ここからは、離散的な状態から連続的な状態への遷移を考える。遷移確率を表す式 $|C_\mu^{(1)}|^2 d\mu$ へ式 (3.31) の結果を用いると、遷移確率は以下の様に表される。

$$|C_\mu^{(1)}(t)|^2 d\mu = |\langle \mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle|^2 \left[\frac{2\sin\left(\frac{1}{2}(\omega_{\mu j}-\omega)t\right)}{\hbar(\omega_{\mu j}-\omega)} \right]^2 d\mu. \tag{3.33}$$

ここで、終状態のエネルギーが E_μ と $E_\mu + dE_\mu$ の間にある状態数を、

$$\rho(E_\mu)dE_\mu, \tag{3.34}$$

とする。さらに、展開係数 $C_\mu^{(1)}$ の具体的な表式 (3.31) は共鳴条件 (3.30) を満たしている。以上から、エネルギー $E_\mu \sim E_j + \hbar\omega$ の終状態への全遷移確率 $W_{j\to\mu}$ は、

$$W_{j\to\mu} = \int |C_\mu^{(1)}|^2 \rho(E_\mu)dE_\mu = \int \left[\frac{2\sin\left(\frac{1}{2}(\omega_{\mu j}-\omega)t\right)}{\hbar(\omega_{\mu j}-\omega)} \right]^2 |\langle \mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle|^2 \rho(E_\mu)dE_\mu, \tag{3.35}$$

と表される。そして、単位時間あたりの遷移確率 $\omega_{j\to\mu}$ は、十分長い時間間隔 $t(t\to\infty)$ に対して、

$$\omega_{j\to\mu} = \lim_{t\to\infty} \frac{W_{j\to\mu}}{t}, \tag{3.36}$$

である。ここで、公式、

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi\alpha^2 t} = \delta(\alpha), \tag{3.37}$$

を用いると、

$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \left[\frac{2\sin\left(\frac{1}{2}(\omega_{\mu j}-\omega)t\right)}{\hbar(\omega_{\mu j}-\omega)} \right]^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2}\delta(\omega_{\mu j}-\omega). \tag{3.38}$$

よって、単位時間あたりの遷移確率 $\omega_{j\to\mu}$ では、$|\langle\mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle|^2$ の平均値を積分の外に出すことができる。そして、離散スペクトルの状態から連続スペクトルの状態への単位時間あたりの遷移確率は以下の様に表される。

$$\begin{aligned}\omega_{j\to\mu} &= \int \frac{2\pi}{\hbar^2}\delta(\omega_{\mu j}-\omega)|\langle\mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle|^2\rho(E_\mu)dE_\mu \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}\overline{|\langle\mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle|^2}\rho(E_\mu)|_{E_\mu\backsim E_j+\hbar\omega}. \end{aligned} \tag{3.39}$$

3.2 電磁場の相互作用

この節では、行列要素 $|\langle\mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle|^2$ の計算で用いるポテンシャル $V(\boldsymbol{x})$ について考察する。

光子の吸収を記述するために、電磁場の相互作用を導入する。電磁場の相互作用ハミルトニアンは以下の様に表される。

$$H' = -\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}, \tag{3.40}$$

ここで $\boldsymbol{p}$ は電磁場内を運動する荷電粒子の運動量である。そして、電磁場のポテンシャル $\boldsymbol{A}$ は、

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = A_0\boldsymbol{\varepsilon}\left[\exp\left(i\frac{\omega}{c}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{x}-i\omega t\right)+\exp\left(-i\frac{\omega}{c}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{x}+i\omega t\right)\right]. \tag{3.41}$$

ここで、ε は偏極ベクトル、$\boldsymbol{n}$ は光子の進行方向である。また、ω は光子の周波数である。

次に、光の吸収・放出を記述する摂動ハミルトニアンを相互作用ポテンシャル $V(\boldsymbol{x})$ を用いて表すと次のように表される。

$$H'(\boldsymbol{x},t) = V(\boldsymbol{x})e^{-i\omega t}+V(\boldsymbol{x})^\dagger e^{i\omega t}, \tag{3.42}$$

ここで、第一項は光子の吸収を表す項であり、第二項は光子の放出を表す。また、式 (3.40) と式 (3.42) から、相互作用ポテンシャルは次のように表される。

$$V(\boldsymbol{x}) = -\frac{eA_0}{mc}\exp\left(+i\frac{\omega}{c}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{x}\right)\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}, \tag{3.43}$$

$$V(\boldsymbol{x})^\dagger = -\frac{eA_0}{mc}\exp\left(-i\frac{\omega}{c}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{x}\right)\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}, \tag{3.44}$$

光子の吸収を表す相互作用ポテンシャルは式 (3.43) であり、光子の吸収に用いられる行列要素 $|\langle\mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle|^2$ の結果は、

$$\langle\mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle = -\frac{eA_0}{mc}\langle\mu^{(0)}|\exp\left(+i\frac{\omega}{c}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{x}\right)\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}|j^{(0)}\rangle, \tag{3.45}$$

となる。

3.3 吸収断面積：離散スペクトルの状態から連続スペクトルの状態への遷移

これまでに導出した、離散スペクトルから連続スペクトルへの遷移確率 (3.39)、相互作用ポテンシャル (3.43) を用いて、吸収断面積を計算する。

次に、吸収断面積は以下の様に定義される。

$$\text{吸収断面積} \equiv \frac{\text{単位時間に吸収されるエネルギー}}{\text{電磁場のエネルギーフラックス}}. \tag{3.46}$$

■エネルギーフラックス　エネルギーフラックスは単位時間に単位面積を通過するエネルギーである。古典的な電磁場のエネルギー密度 u は、原子単位系で、

$$u = \frac{1}{2}\left(\frac{\overline{E^2}}{4\pi} + \frac{\overline{B^2}}{4\pi}\right), \tag{3.47}$$

である。$\overline{\boldsymbol{E}^2}, \overline{\boldsymbol{B}^2}$ はそれぞれ $\boldsymbol{E}^2, \boldsymbol{B}^2$ を一周期にわたって平均したものである。電場 $\boldsymbol{E}$ と磁場 $\boldsymbol{B}$ はベクトルポテンシャルから、

$$\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A}, \qquad \boldsymbol{B} = \bigtriangledown \times \boldsymbol{A}, \tag{3.48}$$

であるから、エネルギーフラックスは、

$$cu = \frac{1}{2\pi}\frac{\omega^2}{c}|A_0|^2, \tag{3.49}$$

となる。

■単位時間に吸収される光子のエネルギー　また、単位時間に吸収される光子のエネルギーは、遷移確率 $\omega_{j\to\mu}$ と光子のエネルギー $\hbar\omega$ の積である。すなわち、

$$\hbar\omega \cdot \frac{2\pi}{\hbar}\overline{|\langle\mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle|^2}\rho(E_\mu)|_{E_\mu \backsim E_j+\hbar\omega}. \tag{3.50}$$

以上から微分吸収断面積 $d\sigma$ は、以下の様に表される。

$$d\sigma = \frac{\hbar\omega \cdot \frac{2\pi}{\hbar}\overline{|\langle\mu^{(0)}|V(\boldsymbol{x})|j^{(0)}\rangle|^2}\rho(E_\mu)|_{E_\mu \backsim E_j+\hbar\omega}}{\frac{1}{2\pi}\frac{\omega^2}{c}|A_0|^2}. \tag{3.51}$$

さらに、行列要素の式 (3.45) について、$\omega = 2\pi\nu = ck$ を用いると、

$$d\sigma = \frac{2\pi e^2}{m^2 c\nu}|\langle\mu^{(0)}|\exp\left(+i\frac{\omega}{c}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{x}\right)\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}|j^{(0)}\rangle|^2\rho(E_\mu)|_{E_\mu \backsim E_j+\hbar\omega}, \tag{3.52}$$

となる。そして、積分を実行すると、

$$\sigma = \frac{2\pi e^2}{m^2 c\nu}|\langle\mu^{(0)}|\exp\left(+i\frac{\omega_{\mu j}}{c}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{x}\right)\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}|j^{(0)}\rangle|^2. \tag{3.53}$$

ここで、$\omega_{\mu j} = \frac{1}{\hbar}(E_\mu - E_j)$ である。

次に、運動量 $\boldsymbol{p}$ を運動量演算子 $\boldsymbol{p} = -i\hbar\bigtriangledown$ とする。また、行列要素、

$$D_{j\mu}^{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\varepsilon}} = \int u_\mu^* e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\bigtriangledown u_j d^3\boldsymbol{x}, \tag{3.54}$$

を導入する。ここで、$\boldsymbol{k}$ は光子の波数ベクトル $\boldsymbol{k} = \frac{\omega_{\mu j}}{c}\boldsymbol{n}$ であり、u_j、u_μ はそれぞれ始・終状態の固有関数の関数表示である。この行列要素を使うと、吸収断面積は以下の様に表される。

$$\sigma = \frac{2\pi e^2\hbar^2}{m^2 c\nu}|D_{j\mu}^{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\varepsilon}}|^2, \tag{3.55}$$

3.4　行列要素 $D_{j\mu}^{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\varepsilon}}$ の書き換え

双極子近似を用いて、具体的な計算に備え、行列要素 $D_{j\mu}^{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\varepsilon}}$ を簡略化する。

■双極子近似　$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} \backsim 1$

入射光子のエネルギー $h\nu$ が、

$$h\nu \ll p_0 c = \frac{me^2}{\hbar}c, \tag{3.56}$$

程度であるときを考える。入射光子のエネルギーがこの条件を満たすとき、電子が光子から得るエネルギーが、原子に束縛された状態の電子を連続スペクトルの状態に遷移させるために、最低限必要なエネルギーであるような場合を議論することができる。

ここで、$p_0 = \frac{me^2}{\hbar}$ はボーア半径程度に束縛されて運動する電子の運動量である。このときの入射光子の波長は、

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \gg 2\pi\frac{\hbar^2}{me^2} = 2\pi r_0, \tag{3.57}$$

となる。ここで、$r_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ はボーア半径である。 よって光子の波数 k は、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \ll \frac{1}{r_0}. \tag{3.58}$$

また、離散的なエネルギー状態の電子、つまり原子核に束縛されている電子と、連続的なエネルギー状態の電子の軌道が重なるのは、大体ボーア半径程度である。つまり、

$$|\boldsymbol{x}| \sim r_0, \tag{3.59}$$

であるから、

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x} \ll 1, \tag{3.60}$$

として良いので、双極子近似、

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} \sim 1, \tag{3.61}$$

が成立する。

したがって、行列要素 $D_{j\mu}^{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\varepsilon}}$ は以下の様に表される。

$$D_{j\mu}^{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\varepsilon}} = \int u_\mu^* \boldsymbol{\varepsilon}\cdot\nabla u_j d^3\boldsymbol{x}. \tag{3.62}$$

次に、簡単な演算子操作を用いて、行列要素をより簡単な形にする。そのために、

$$H = \sum_i \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + V(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, ...), \tag{3.63}$$

という形式のハミルトニアンを用いる。i 番目の粒子に対する演算子 $\boldsymbol{p}_i, \boldsymbol{x}_i$ は次の交換関係を満たす。

$$[x_i, p_{xj}] = i\hbar\delta_{ij},\ [x_i, p_{yj}] = 0. \tag{3.64}$$

したがって、

$$[\boldsymbol{x}, H] = \left[\boldsymbol{x}, \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\right] \tag{3.65}$$

$$= \frac{1}{2m}\{[\boldsymbol{x},\boldsymbol{p}]\boldsymbol{p} + \boldsymbol{p}[\boldsymbol{x},\boldsymbol{p}]\}$$

$$= \frac{i\hbar}{m}\boldsymbol{p}, \tag{3.66}$$

となる。

ここで、$\boldsymbol{x} = \sum_i \boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{p} = \sum_i \boldsymbol{p}_i$ である。固有値 E_n と $E_{n'}$ を持つハミルトニアン $\mathscr{H}$ の 2 つの固有状態間の遷移に対し、次の関係式が得られる。

$$\langle n'| [\boldsymbol{x}, H] |n\rangle = \langle n'| \{\boldsymbol{x}H - H\boldsymbol{x}\} |n\rangle$$

$$= (E_n - E_{n'}) \langle n'|\boldsymbol{x}|n\rangle . \tag{3.67}$$

このことから、運動量演算子の期待値を次のように変形することができる。

$$\langle n'|\boldsymbol{p}|n\rangle = \frac{m}{i\hbar}(E_n - E_{n'}) \langle n'|\boldsymbol{x}|n\rangle \tag{3.68}$$

$$= -im\omega_{n'n} \langle n'|\boldsymbol{x}|n\rangle . \tag{3.69}$$

また、運動量演算子 $\boldsymbol{p} = -i\hbar\bigtriangledown$ であるから、行列要素 $D^{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\varepsilon}}_{j\mu}$ は、

$$D^{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\varepsilon}}_{j\mu} = \int u^*_\mu \boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{x}u_j d^3\boldsymbol{x}, \tag{3.70}$$

となり、計算しやすい形に変形された。

3.5 軌道・磁気量子数に対する選択則

この節では、具体的に計算する際に終状態の量子数を見通し良くするため、双極子近似を用いた時にどのような遷移が許されるのかを見る。

双極子近似を用いた時、断面積は行列要素、

$$D^{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\varepsilon}}_{j\mu} = \int u^*_\mu \boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{x}u_j d^3\boldsymbol{x}, \tag{3.71}$$

に比例する。このとき、原子内の電子の固有関数を極座標で書くと、

$$u_{nlm} = R_{nl}\mathscr{P}_{lm}(\cos\theta)e^{im\phi}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}. \tag{3.72}$$

ここで、$\mathscr{P}_{lm}(\cos\theta)$ とルジャンドル多項式 $P_{lm}(\cos\theta)$ との関係式は、

$$\mathscr{P}_{lm}(\cos\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2}\cdot\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_{lm}(\cos\theta). \tag{3.73}$$

また、$\mathscr{P}_{lm}(\cos\theta)$ の満たす直交関係式は、

$$\int_0^\pi \mathscr{P}_{l'm}(\cos\theta)\mathscr{P}_{lm}(\cos\theta)\sin\theta d\theta = \delta_{ll'}. \tag{3.74}$$

入射光子の進行方向を z 方向にとる。このとき、光子の偏極方向は x, y 方向である。したがって、座標 x, y に対して行列要素を評価する。その際、x, y の線形結合、

$$x + iy = r\sin\theta e^{i\phi},\ x - iy = r\sin\theta e^{-i\phi}, \tag{3.75}$$

に対する行列要素を計算すると簡単である。

■$x \pm iy$ に対する行列要素　$x \pm iy$ の $u_{nlm}, un'l'm'$ についての行列要素を便宜的に $(x \pm iy)_{nlm}^{n'l'm'}$ と書くことにする。

$$(x \pm iy)_{nlm}^{n'l'm'} \equiv \int u_{n'l'm'}^*(x \pm iy)u_{nlm}d^3\boldsymbol{x}. \tag{3.76}$$

更に動径方向の積分を便宜的に $R_{nl}^{n'l'}$ と書くことにする。

$$R_{nl}^{n'l'} = \int_0^\infty R_{n'l'}(r)R_{nl}(r)r^3dr. \tag{3.77}$$

行列要素 $(x \pm iy)_{nlm}^{n'l'm'}$ の計算は、

$$(x \pm iy)_{nlm}^{n'l'm'} = R_{nl}^{n'l'}\int_0^\pi \mathscr{P}_{l'm'}(\cos\theta)\mathscr{P}_{lm}(\cos\theta)\sin\theta\cdot\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi} e^{i(m\pm 1-m')}\frac{1}{2\pi}d\phi. \tag{3.78}$$

□ **$\boldsymbol{\phi}$ についての積分**

$$\Delta m = m' - m = \pm 1, \tag{3.79}$$

でなければ無視される。

□ **$\boldsymbol{\theta}$ についての積分**

– $m' = m + 1$ のとき

$$\sin\theta\mathscr{P}_{lm}(\cos\theta) = \sqrt{\frac{(l+m+2)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}\mathscr{P}_{l+1\ m+1}(\cos\theta) - \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\mathscr{P}_{l-1\ m+1}(\cos\theta), \tag{3.80}$$

– $m' = m - 1$ のとき

$$\sin\theta\mathscr{P}_{lm}(\cos\theta) = \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\mathscr{P}_{l-1\ m-1}(\cos\theta) - \sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\mathscr{P}_{l+1\ m-1}(\cos\theta), \tag{3.81}$$

であるから、直交関係と合わせて、θ についての積分は、

$$\Delta l = l' - l = \pm 1, \tag{3.82}$$

でなければ、無視される。$\Delta l = 0$ が無視されるのはパリティ保存のためである。

4　固有関数

この章では、光電効果の断面積の表式に現れる、行列要素を計算するため、始状態と終状態の電子の固有関数について述べる。

4.1　離散スペクトルの固有関数

離散スペクトル、すなわち始状態では、電子は原子核に束縛されている。したがって、始状態の固有関数として、水素様原子の波動関数を用いる。

核電荷 Ze の構成する場に束縛される単一電子の固有状態 $u(\boldsymbol{r})$ に対するシュレディンガー方程式は、

$$\triangle u(\boldsymbol{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze}{r}\right)u(\boldsymbol{r}) = 0, \tag{4.1}$$

である。ハートリー原子単位を使用すると、

$$\triangle u(\boldsymbol{r}) + 2\left(E + \frac{Z}{r}\right)u(\boldsymbol{r}) = 0. \tag{4.2}$$

波動関数 $u(\boldsymbol{r})$ を変数分離形の形、

$$u(\boldsymbol{r}) = R(r)Y(\theta,\phi), \tag{4.3}$$

と記述すると、分離定数 λ を用いて方程式を次のように分離可能である。

$$\frac{r^2}{R(r)}\left[\frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr} + 2\left(E + \frac{Z}{r}\right)R(r)\right] = \lambda, \tag{4.4}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi} + \lambda Y(\theta,\phi) = 0. \tag{4.5}$$

■角度方向について　角度方向の方程式 (4.5) は、

$$\lambda = l(l+1); l = 0,1,2,\cdots, \tag{4.6}$$

である時のみ解くことができて、その解 $Y(\theta,\phi)$ は球面調和関数と呼ばれる。すなわち、

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\cdot\frac{2l+1}{4\pi}}\cdot P_{lm}(\cos\theta)\ ;\ m = -l,\cdots,l-1,l. \tag{4.7}$$

$P_l^m(\cos\theta)$ は規格化されていない、ルジャンドル関数である。

■動径方向について　動径方向の式 (4.4) は、

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr} + 2\left(E + \frac{Z}{r}\right)R(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}R(r) = 0, \tag{4.8}$$

となる。系の固有エネルギーを表すパラメーターがこの方程式に現れる。したがって、エネルギー固有値を導出する場合は動径方向の式だけを考えればよい。

今、電子は原子核により束縛されている。しかし、核 (原点) から十分離れたところでは核の構成するポテンシャルが無視できるくらいに小さくなる。すなわち、電子のエネルギーは $E > 0$ で与えられる。したがって、束縛されている電子のエネルギー E は負である。

方程式 (4.4) を解くために、まず核 (原点) から十分離れたところでの、動径方向の波動関数の振る舞いを見る。遠方での波動方程式は、

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2} + 2ER(r) = 0. \tag{4.9}$$

これを解くと、

$$R(r) = e^{\pm\sqrt{-2Er}}. \tag{4.10}$$

ここで、$R(\infty)$ で解が有限の値を持つために解は、

$$R(r) = e^{-\varepsilon r}, \tag{4.11}$$

を選ぶ。また、ここでは表記の便宜のために、

$$\varepsilon = +\sqrt{-2E}, \tag{4.12}$$

を用いた。漸近解 (4.10) を r に対する正当な解へ拡張すると、

$$R(r) = e^{-\varepsilon r} f(r). \tag{4.13}$$

ここで $f(r)$ は遠方で緩やかに変化する関数である。式 (4.13) を、動径方向の波動方程式 (4.8) へ代入する。

$$\frac{d^2f(r)}{dr^2} + 2\left(\frac{1}{r} - \varepsilon\right)\frac{df(r)}{dr} + \left[2\frac{(Z-\varepsilon)}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]f(r) = 0. \tag{4.14}$$

また、関数 $f(r)$ を r に関してべき展開し、

$$f(r) = r^\lambda \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu r^\nu, \tag{4.15}$$

さらに、式 (4.15) を式 (4.14) へ代入する。

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu [((\lambda+\nu)(\lambda+\nu+1) - l(l+1))r^{\lambda+\nu-2} - 2(\varepsilon(\lambda+\nu+1) - Z)r^{\lambda+\nu-1}] = 0. \tag{4.16}$$

$\nu = 0$ の場合、式 (4.16) で $r^{\lambda-2}$(r のべきの最低次) の係数が 0 でなければならない。すなわち、

$$\lambda(\lambda+1) = l(l+1), \tag{4.17}$$

であるから、λ が、

$$\lambda = +l, \mathrm{or} - l - 1. \tag{4.18}$$

と求められる。ここで、原点 $(r=0)$ で有限であるために、$\lambda = l$ を選ぶ。そして、$r^{\lambda+\nu-2}$ の係数を取り出すと、関数 $f(r)$ の r に関するべき展開の式 (4.15) の係数についての関係式が得られる。すなわち、

$$a_\nu = \frac{2\varepsilon(l+\nu) - Z}{(l+\nu)(2l+\nu+1) - l(l+1)} a_{\nu-1}. \tag{4.19}$$

$f(\infty)$ で有限であるために、$f(r)$ は多項式であるべきである。そのために係数 a_ν の漸化式を有限で終結させる。$a_{n-l-1}r^{n-1}$ を最後の項にするような、整数 n を導入する。つまり、

$$\varepsilon = \frac{Z}{n}. \tag{4.20}$$

エネルギー固有値 E は、式 (4.12) によって ε と対応づけられているので、

$$E = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{n^2}. \tag{4.21}$$

さらに、式 (4.19) 整理すると、

$$\begin{aligned} a_\nu &= -2\varepsilon \frac{n-l-\nu}{\nu(2l+\nu+1)} a_{\nu-1} && (4.22) \\ &= (2\varepsilon)^\nu c \frac{(\nu+l-n)!(2l+1)!}{\nu!(2l+1+\nu)!(l-n)!}. && (4.23) \end{aligned}$$

初項 $a_0 \equiv c$(c:任意定数) とした。
式 (4.13)、(4.15) から、

$$R(r) = e^{-\varepsilon r} r^l \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu r^\nu. \tag{4.24}$$

さらに、

$$\rho = 2\varepsilon r, \tag{4.25}$$

とおく。すると、動径方向の波動関数は、

$$\begin{aligned} R(r) &= c(2\varepsilon)^{-l} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(\nu+l-n)!(2l+1)!}{\nu!(2l+1+\nu)!(l-n)!}\rho^\nu && (4.26) \\ &= c(2\varepsilon)^{-l} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l \left[\frac{(l-n)!(2l+1)!}{(2l+1)!(l-n)!} + \frac{(l-n+1)!(2l+1)!}{(2l+2)!(l-n)!1!}\rho + \frac{(l-n+2)!(2l+1)!}{(2l+3)!(l-n)!2!}\rho^2 + \cdots \right] \\ &= c(2\varepsilon)^{-l} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l \left[1 + \frac{l-n+1}{2l+2}\rho + \frac{(l-n+2)(l-n+1)}{(2l+3)(2l+2)}\rho^2 + \cdots \right], && (4.27) \end{aligned}$$

となる。

■超幾何関数　ここで超幾何関数 $F(\alpha, \beta, x)$ を導入する。

$$F(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha}{\beta \cdot 1!}x + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1) \cdot 2!}x^2 + \cdots. \tag{4.28}$$

超幾何関数のパラメータをそれぞれ、

$$(\alpha, \beta, x) = (-(n-l-1), 2l+2, \rho), \tag{4.29}$$

とおくと、動径方向の波動関数は次のように書ける。

$$R_{nl}(r) = c(2\varepsilon)^{-l} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l F(-(n-l-1), 2l+2, \rho). \tag{4.30}$$

■Laguerre 多項式　また、動径方向の固有関数は Laguerre 多項式、陪多項式でも記述できる。Laguerre 多項式、陪多項式は、

$$L^\mu_\lambda(\rho) = \frac{d^\mu}{d\rho^\mu} L_\lambda(\rho); \quad L_\lambda(\rho) = e^\rho \frac{d^\lambda}{d\rho^\lambda}(e^{-\rho}\rho^\lambda). \tag{4.31}$$

ラゲールの多項式、倍多項式の微分を実行させると、

$$L_\lambda(\varrho) = \sum_{\alpha=0}^{\lambda} (-1)^\alpha \binom{\lambda}{\alpha} \frac{\lambda!}{\alpha!} \varrho^\alpha, \tag{4.32}$$

$$L^\mu_\lambda(\varrho) = (-1)^\mu \lambda! \sum_{\alpha=0}^{\lambda-\mu} \binom{\lambda}{\mu+\alpha} \frac{(-\varrho)^\alpha}{\alpha!} = (-1)^\mu \lambda! \binom{\lambda}{\mu} F(-(\lambda-\mu), \mu+1, \varrho). \tag{4.33}$$

よって、規格化定数 c を用いて、動径方向の波動関数は、

$$R_{nl}(\varrho) = -c\frac{(2\varepsilon)^{-l}}{(n+l)!^2}(2l+1)!(n-l-1)!e - -\frac{\varrho}{2}\varrho^l L^{2l+1}_{n+l}(\varrho), \tag{4.34}$$

と書ける。規格化すると、

$$R_{nl}(r) = -\frac{(n-l-1)!^{\frac{1}{2}}}{(n+l)!^{\frac{3}{2}}(2n)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{2Z}{n}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{n}} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l L^{2l+1}_{n+l}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \tag{4.35}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!2n}} \\ &\times \left(\frac{2Z}{n}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{n}} \left(\frac{2Zr}{n}\right) F\left(-(n-l-1), 2l+2, \frac{2Zr}{n}\right). \end{aligned} \tag{4.36}$$

と書ける。

4.2 連続スペクトルの固有関数

この節では、水素原子核のポテンシャルの影響を受けているが、束縛されていない単一電子の固有関数について考える。ここで、この単一電子は連続的なエネルギー準位を持つ。そして、前節で定義した量 ε は、エネルギー E を正と考えるため純虚数である。すなわち、

$$\varepsilon = \sqrt{-2E} = i\sqrt{2E} = ik. \tag{4.37}$$

他の点で、固有関数を導出するための漸化式 (4.19) に至るまでの誘導は、前節の離散スペクトルの場合 (式 (4.8)〜式 (4.19)) と変わらない。しかし、ε が虚数であるため、漸化式を有限で終えるための条件をつけることは難しい。その一方で、$e^{\varepsilon r}, e^{-\varepsilon r}$ は $r=\infty$ で有限であるので、漸化式について考える必要はない。また、連続的な正のエネルギー準位と、離散的な負のエネルギーは隣接している。

連続スペクトルの固有関数は、漸化式が有効であるため超幾何関数によって表現できる。しかしながら、

$$n = \frac{Z}{\varepsilon} = -i\frac{Z}{\sqrt{2E}} = -i\frac{Z}{k}, \tag{4.38}$$

は虚数である。したがって、ラゲール多項式の変数、

$$\varrho = 2\varepsilon r = 2ikr, \tag{4.39}$$

もまた虚数である。したがって、ラゲール多項式の定義 (4.31) は意味を持たない。しかし、コーシーの理論から、

$$\frac{d^\lambda f(x)}{dx^\lambda} = \frac{\Gamma(\lambda+1)}{2\pi i} e^\varrho \int \frac{f(z)}{(z-x)^{\lambda+1}} dz, \tag{4.40}$$

を使用すると、ラゲールの多項式の表現、

$$L_\lambda(\varrho) = \frac{\Gamma(\lambda+1)}{2\pi i} e^\varrho \int \frac{e^{-z} z^\lambda}{(z-\varrho)^{\lambda+1}} dz = \frac{\Gamma(\lambda+1)}{2\pi i} \int e^{-x}(x+\varrho)^{\mu-\lambda} x^{-(\lambda+1)} dx \;; z-\varrho = x. \tag{4.41}$$

を得る。この式はすべての λ で有効である。

積分経路は、被積分関数の 2 つの特異点 $x=-\varrho$ と $x=0$ を囲んだ単純ループ a で構成される。式の μ 回微分はラゲール倍多項式の積分表示を得る。すなわち、

$$L_\lambda^\mu(\varrho) = \frac{(\Gamma(\lambda+1))^2}{2\pi i \Gamma(\lambda-\mu+1)} \int e^{-x}(x+\varrho)^\lambda x^{-(\lambda+1)} dx. \tag{4.42}$$

動径方向の波動関数は、ラゲールの倍多項式 (4.41) で $\lambda = n+l,\ \mu = 2l+1$ とし、$e^{-\frac{\varrho}{2}} r^l$ を掛け、すべての定数因子を定数 c に含めることで得られる。すなわち、

$$R(\varrho) = c(-i\varrho)^l e^{-\frac{\varrho}{2}} \frac{1}{2\pi i} \int (x+\varrho)^{n-l-1} x^{-n-l-1} e^{-x} dx \tag{4.43}$$

$$= c\frac{(i\varrho)^{-l-1}}{2\pi} \int e^{-\varrho\xi} \left(\xi + \frac{1}{2}\right)^{n-l-1} \left(\xi - \frac{1}{2}\right)^{-n-l-1} d\xi. \tag{4.44}$$

式 (4.42) は $x = \varrho(\xi - \frac{1}{2})$ とおいた。この変数変換によって、式 (4.44) の積分経路は、特異点 $\xi = \pm\frac{1}{2}$ を正の向きに囲むものとなる。式 (4.43) を ϱ で展開し、コーシーの理論にしたがって、積分を実行する。

$$R_{nl}(\varrho) = c\frac{(-i\varrho)^l e^{\frac{\varrho}{2}}}{2\pi i} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \binom{n-l-1}{\alpha} \varrho^\alpha \int \frac{e^{-x}}{x^{2l+2+\alpha}} dx \tag{4.45}$$

$$= (-i\varrho)^l \frac{c}{(2l+1)!} e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot F(-(n-l-1), 2l+2, \varrho) \tag{4.46}$$

ここで、超幾何関数 F の級数はすべての ϱ に対して収束するが、収束性は大きな ϱ に対して遅い。そのため、ϱ の下降冪での漸近的な級数を求めておく。そこでまず、経路 a を無限に遠いところから来る b と c の 2 つのループへ変形する。ここで、それぞれの経路は特異点の一つを正の向きに進む。

b の経路に沿って ϱ の下降冪で $(x+\varrho)^{n-l-1}$ を展開する。すなわち、

$$(x+\varrho)^{n-l-1} = \sum_{\alpha} \binom{n-l-1}{\alpha} \varrho^{n-l-1-\alpha} x^{\alpha}. \tag{4.47}$$

この展開は積分経路の遠くの部分 ($|x| > |\varrho|$) で発散する。したがって、動径方向の波動関数 R_{nl} に対する漸近的展開は、半収束性を持つ。ここでは、積分の結果だけを書く。経路 b の寄与は、

$$R^{(2)} = c\frac{e^{-\frac{1}{2}-i\pi(n+\frac{3}{2})+n\ln\varrho}}{\Gamma(n+l+1)} G(n+l, l+1-n, \frac{1}{\varrho}). \tag{4.48}$$

ここで、

$$G(\alpha,\beta,x) = 1 + \frac{\alpha\beta}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{2!}x^2 + \cdots \tag{4.49}$$

は超幾何関数である。経路 c に沿って積分を行った場合、固有関数の漸近的な表示への寄与は、結果として $R^{(2)}$ の複素共役となる。

以上の寄与をまとめると、波動関数の漸近展開は以下のように得られる。

$$R(r) = \frac{ce^{-\frac{\pi}{2}\frac{Z}{k}}}{|\Gamma(l+1-iZ(k))|kr} \cos\left[kr + \frac{Z}{k}\ln 2kr - \frac{\pi}{2}(l-1) - \sigma_l\right]. \tag{4.50}$$

ここで、

$$\sigma_l = \arg\Gamma(l+1-i\frac{Z}{k}), \tag{4.51}$$

は Γ 関数の複素位相。このように、漸近的に固有関数は球面波のように広がる。

■動径方向の波動関数 $R(r)$ の規格化　次に、この固有関数 $R(r)$ を規格化する。連続スペクトルの固有関数の規格化に対する規則は、

$$\int_0^{\infty} r^2 dr R_{Tl}(r) \int_{T-\Delta T}^{T+\Delta T} R_{T'l}(r) dT' = 1. \tag{4.52}$$

ここで T は波数 k の任意関数である。例えば、エネルギー $W = \frac{1}{2}k^2$、もしくは k 自身である。ΔT は小間隔を表す。もし、条件 (4.52) が満たされていて、離散スペクトルに属する固有関数が、

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1, \tag{4.53}$$

のように規格化されるのなら、任意関数 $f(r,\vartheta,\varphi)$ は次のように固有関数で展開できる。

$$
\begin{aligned}
f(r,\theta,\phi) &= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}(\theta,\phi) \\
&\times \left(\sum_{n=l+1}^{\infty} a_{nlm}R_{nl}(r) + \int_{k=0}^{\infty} dT(k)a_{Tlm}R_{Tl}(x)\right), \qquad (4.54)\\
&= \sum_{nlm} a_{nlm}u_{nlm}(r,\theta,\phi) + \int\limits_{k=0}^{\infty} \sum_{lm} a_{Tlm}u_{Tlm}(r,\theta,\phi). \qquad (4.55)
\end{aligned}
$$

冪展開の係数は、

$$
\begin{aligned}
a_{nlm} &= \int\limits_{0}^{\infty} r^2dr \int\limits_{0}^{\pi} \sin\theta d\theta \int\limits_{0}^{2\pi} d\phi f(r.\theta,\phi)R_{nl}(r)Y_{lm}^{*}(\theta,\phi)\\
&= \int d^3\boldsymbol{r} f(r,\theta,\phi)u_{nlm}^{*}(r,\theta,\phi), \qquad (4.56)\\
a_{Tlm} &= \int\limits_{0}^{\infty} r^2dr \int\limits_{0}^{\pi} \sin\theta d\theta \int\limits_{0}^{2\pi} d\phi f(r.\theta,\phi)R_{Tl}(r)Y_{lm}^{*}(\theta,\phi). \qquad (4.57)
\end{aligned}
$$

固有関数 R_{Tl} は、T で積分しているので、T-scale で規格化されると呼ばれる。K-scale、T-scale で規格化された固有関数は、それぞれ (4.52) に従い、

$$
R_T = \left(\frac{dT}{dk}\right)^{-\frac{1}{2}} R_k, \qquad (4.58)
$$

によって関連づけられる。

次に、(4.50) に一致するように、

$$
R(r) = \frac{b}{r}\cdot\cos\left(kr + \frac{Z}{k}\ln 2kr - \delta_l\right), \qquad (4.59)
$$

と置くことによって、K-scale での規格化因子を計算する。b は規格化因子、δ_l は r に独立である。$\frac{1}{kr}$ と $\frac{\Delta k}{k}$ の次数の量を無視できるとすると、

$$
\int_{k-\Delta k}^{k+\Delta k} dk' \cos\left(k'r + \frac{Z}{k'}\ln 2k'r - \delta\right) = 2\cos\left(kr + \frac{Z}{k}\ln 2kr - \delta\right)\frac{\sin\Delta kr}{r}. \qquad (4.60)
$$

式 (4.52) へ式 (4.59)、式 (4.60) を用いて、速く振動する $\cos^2$ の項を、平均の値 $\frac{1}{2}$ へ書きかえると、

$$
2b^2\int_0^{\infty}\frac{\sin\Delta kr}{r}dr\cos^2\left(kr + \frac{Z}{k}\ln 2kr - \delta\right) \quad = b^2\cdot\frac{\pi}{2} = 1. \qquad (4.61)
$$

このように、K-scale で規格化した動径方向の波動関数は、

$$
b = \sqrt{\frac{2}{\pi}}, \quad R_k = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\cdot\frac{1}{r}\cdot\cos\left[kr + \frac{Z}{k}\ln 2kr - \frac{\pi}{2}(l-1) - \sigma_l\right]. \qquad (4.62)
$$

エネルギー Wscale で規格化すると、

$$W = \frac{1}{2}k^2, \quad \frac{dW}{dk} = k, \tag{4.63}$$

$$R_W = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \cdot \frac{1}{r}\cos\left[kr + \frac{Z}{k}\ln 2kr - \frac{\pi}{2}(l-1) - \sigma_l\right]. \tag{4.64}$$

となる。K-scale での規格化された固有関数 (4.62) と (4.50) を比べると、(4.50) での任意定数 c は、

$$c_k = \sqrt{\frac{2}{\pi}}k\left|\Gamma\left(l+1-i\frac{Z}{k}\right)\right|e^{\frac{\pi}{2}\frac{Z}{k}}, \quad c_W = \frac{c_k}{\sqrt{k}}. \tag{4.65}$$

したがって、規格化された固有関数の、積分表示と、r が小さい場合の級数表示が得られた。

最後に、式 (4.44) と式 (4.46) に戻って、式 (4.65) を代入する。ここで、規格化定数内での Γ 関数の絶対値を見やすくするために、Γ 関数の基本的な関係式、

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x), \tag{4.66}$$

と、公式、

$$\Gamma(x)\Gamma(1-x) = \frac{\pi}{\sin\pi x}, \tag{4.67}$$

を用いると、

$$|\Gamma(l+1-in')| = \sqrt{\pi n'}\prod_{s=1}^{l}\sqrt{s^2+n'^2}(\sinh\pi n')^{-\frac{1}{2}}, \quad n' = \frac{Z}{k}. \tag{4.68}$$

以上から、エネルギー scale で規格化した固有関数、

$$\begin{aligned} R_W = {} & (-1)^{l+1}\frac{2\sqrt{Z}}{\sqrt{1-e^{-2\pi n'}}}\prod_{s=1}^{l}\sqrt{s^2+n'^2}\cdot(2kr)^{-(l+1)} \\ & \times \frac{1}{2\pi}\int e^{-\varrho\xi}\left(\xi+\frac{1}{2}\right)^{-in'-l-1}\left(\xi-\frac{1}{2}\right)^{in'-l-1}d\xi, \end{aligned} \tag{4.69}$$

$$\begin{aligned} R_W = {} & \frac{2\sqrt{Z}}{\sqrt{1-e^{-2\pi n'}}}\prod_{s=1}^{l}\sqrt{s^2+n'^2}\frac{(2kr)^l}{(2l+1)!}e^{-ikr} \\ & \times F(in'+l+1, 2l+2, 2ikr), \end{aligned} \tag{4.70}$$

を得る。

5 光電効果の断面積

今まで導出した式を用いて、具体的に光電効果の断面積を、以下の条件で計算する。

- 相対論的効果は無視する。
- 双極子近似を用いる。
- 終状態は長波長極限 ($h\nu = I_b$) で正当な値を与える、水素様原子の正確な波動関数を用いる。
  ※ 長波長極限:放出される電子の運動エネルギーが 0 であるような、入射光子のエネルギーの極限
- 始状態の束縛状態の波動関数として u_b、終状態の連続スペクトルの状態のエネルギーとして u_W を用いる。

主量子数 b の束縛状態から、エネルギー Wscale で規格化した連続スペクトル状態への遷移の断面積は、偏極方向を x 方向にとると、

$$\sigma_W = \frac{8\pi^3 e^2 \nu}{c} \left| D_{Wb}^{\boldsymbol{k}x} \right|^2. \tag{5.1}$$

ここで、

$$D_{Wb}^{\boldsymbol{k}x} = \int u_W^* x u_b d^3\boldsymbol{r}. \tag{5.2}$$

5.1　水素原子:K 殻電子

この節では水素原子の K 殻 (主量指数 $n=1$) 電子の光電効果の断面積を計算する。全断面積を得るために、量子数 $l.m$ に対して全ての和をとる。

- 始状態の波動関数

$$u_b = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \phi) \tag{5.3}$$

$$= 2Z^{\frac{3}{2}} e^{-Zr} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \tag{5.4}$$

- 終状態の波動関数

$$u_W = R_{W,l=1}(r) \cdot \frac{1}{2} \left(Y_{11}(\theta,\phi) + Y_{1-1}(\theta,\phi) \right) \tag{5.5}$$

$$= R_{W,l=1}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta\cos\phi. \tag{5.6}$$

角運動量の選択則 $(l \to l \pm 1, m \to m \pm 1)$ から、終状態の量子数は $l = 1, m = \pm 1$ である。

■行列要素 $\left| D_{Wb}^{\boldsymbol{k}x} \right|^2$ の計算　上記の波動関数を用いて、行列要素 $D_{Wb}^{\boldsymbol{k}x}$ を計算する。

$$D_{Wb}^{\boldsymbol{k}x} = \int_0^\infty r^3 dr R_{W,l=1} \cdot 2Z^3 2e^{-Zr} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta\cos\phi \cdot \sin\theta\cos\phi \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}. \tag{5.7}$$

角度方向の積分　角度方向の積分を実行すると、

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta\cos\phi \cdot \sin\theta\cos\phi \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}} = \frac{1}{\sqrt{3}}. \tag{5.8}$$

動径方向の積分　動径方向の積分を実行する。用いる連続状態の波動関数、

$$R_{W,l=1} = \frac{2\sqrt{Z}}{sqrt1 - e^{-2\pi n'}} \sqrt{1+n'^2} (2kr)^{-2} \frac{1}{2\pi} \int e^{-2ikr\xi} \left(\xi + \frac{1}{2} \right)^{-in'-2} \left(\xi - \frac{1}{2} \right)^{in'-2} d\xi, \tag{5.9}$$

を用いると、動径方向の積分 I は、

$$I = \int_0^\infty r^3 dr R_{W,l=1} \cdot 2Z^{\frac{3}{2}} e^{-Zr} \tag{5.10}$$

$$= \frac{4Z^2\sqrt{1+n'^2}}{\sqrt{1-e^{-2\pi n'}}} \cdot \frac{1}{2\pi} \left[\int_0^\infty (2kr)^{-2} r^3 e^{-Zr} dr \int \left(\xi + \frac{1}{2} \right)^{-in'-2} \left(\xi - \frac{1}{2} \right)^{in'-2} e^{-2ikr\xi} d\xi \right]. \tag{5.11}$$

ここで、$n' = \frac{Z}{\sqrt{2W}}$, $k = \sqrt{2W}$ である。先に r の積分を実行する。すると、大括弧内の積分 J は、

$$J = -\frac{1}{16k^4} \oint d\xi \left(\xi + \frac{1}{2} \right)^{-in'-2} \left(\xi - \frac{1}{2} \right)^{in'-2} \left(\xi - \frac{1}{2} in' \right)^{-2}. \tag{5.12}$$

被積分関数は ξ^{-6} に比例するので、$|\xi|$ の十分大きいところでは被積分関数は無視できる。このことを利用して積分経路の外形は無限に拡張され、外形は極 $\xi = \frac{1}{2}in'$ 周りになるように変形される。したがって、J は、

$$J = \frac{8\pi n'}{k^4(1+n'^2)}\left(\frac{in'-1}{in'+1}\right)^{in'}. \tag{5.13}$$

また、I は、

$$I = \frac{4Z^2\sqrt{1+n'^2}}{\sqrt{1-e^{-2\pi n'}}}\cdot\frac{1}{2\pi}\cdot\frac{8\pi n'}{k^4(1+n'^2)}\left(\frac{in'-1}{in'+1}\right)^{in'}. \tag{5.14}$$

ここで、

$$\left(\frac{in'-1}{in'+1}\right)^{in'} = e^{-2n'\mathrm{arccot}}n', \tag{5.15}$$

であることを用いると、式が見やすくなる。

以上から、行列要素 $\left|D_{Wb}^{\boldsymbol{kx}}\right|^2$ を計算すると、

$$\left|D_{Wb}^{\boldsymbol{kx}}\right|^2 = \frac{2^8}{3Z^4}\left(\frac{n'^2}{1+n'^2}\right)^5\frac{e^{-4n'\mathrm{arccot}n'}}{1-e^{-2\pi n'}}. \tag{5.16}$$

■断面積:K 殻電子　式 (5.1) を用いると、水素原子の K 殻電子の断面積は、

$$\sigma_W = \frac{8\pi^3e^2\nu}{c}\frac{2^8}{3Z^4}\left(\frac{n'^2}{1+n'^2}\right)^5\frac{e^{-4n'\mathrm{arccot}n'}}{1-e^{-2\pi n'}}. \tag{5.17}$$