

Stellar Atmospheres

4. Absorption Cross-sections

- 4.1 The Einstein Relations for Bound-Bound Transitions
- 4.2 The Calculation of Transition Probabilities

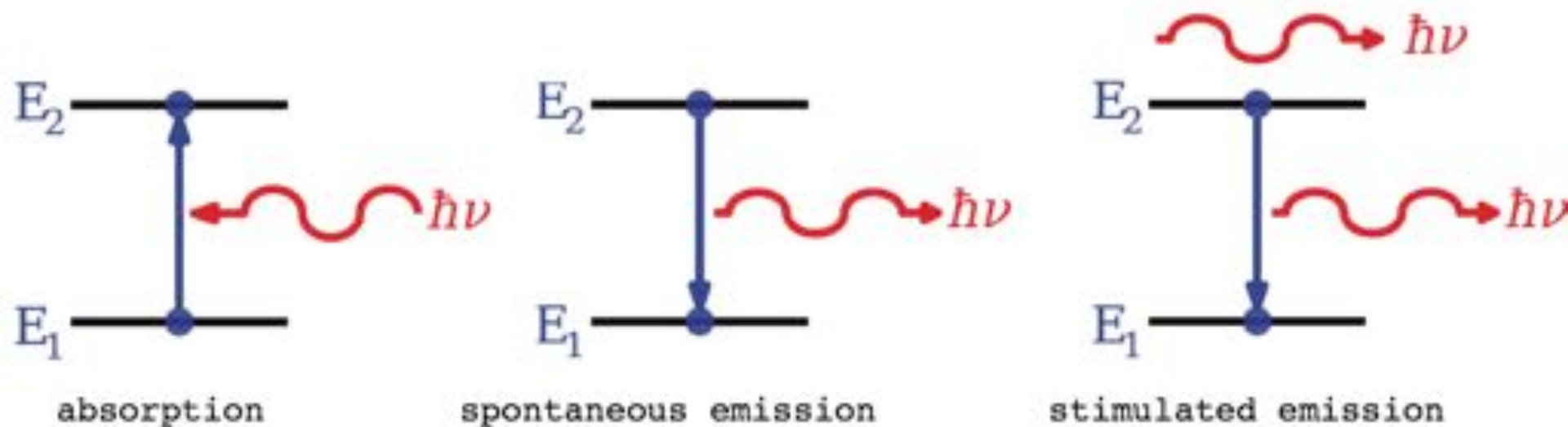
Tkawate
May 25 2017

4.1 The Einstein Relations for Bound-Bound Transitions

章の内容

- 2準位のみからなる原子の輻射場中における遷移確率
 - 吸収 (absorption)
 - 自然放射 (spontaneous emission)
 - 誘導放出 (stimulated emission)
- 熱動力学的平衡下における吸収係数と源泉関数

吸収・自然放射・誘導放出



Wikipedia (en)より

吸収(absorption)

Lower state i 、upper state j とする。

$I_\nu(d\omega/4\pi)$ が入射する時、 $n_i(\nu)$ を周波数 ν における原子の数密度とすると原子一つあたりの遷移確率 $R_{ij}(d\omega/4\pi)$ ：

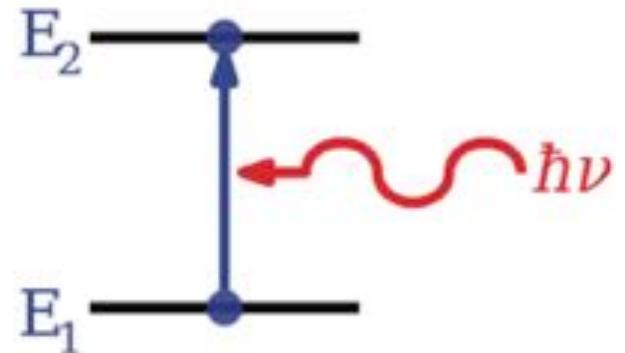
$$n_i(\nu)R_{ij}\left(\frac{d\omega}{4\pi}\right) = n_i(\nu)B_{ij}I_\nu\left(\frac{d\omega}{4\pi}\right)$$

周波数 ν における吸収の割合をabsorption profile ϕ_ν (s.t. $\int \phi_\nu d\nu = 1$) とすると、 ν の光子を吸収する原子の数密度： $n_i(\nu) = n_i\phi_\nu$

エネルギー単位での吸収確率：

$$a_\nu I_\nu = n_i \frac{B_{ij} h \nu_{ij}}{4\pi} \phi_\nu I_\nu$$

a_ν を吸収係数(absorption coefficient)とよぶ。

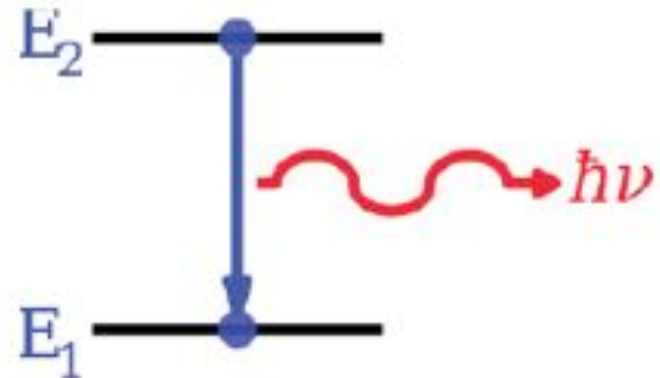


自然放射(spontaneous emission)

自発的に(spontaneous)発生する遷移。

単位時間あたりの自然放射が起こる確率 A_{ji} 、周波数 ν においてupper state j にいる原子の吸収の割合(emission profile) ψ_ν とした時の放射の割合 η_ν :

$$\eta_\nu(\text{spontaneous}) = n_j (A_{ji} h\nu_{ij} / 4\pi) \psi_\nu$$



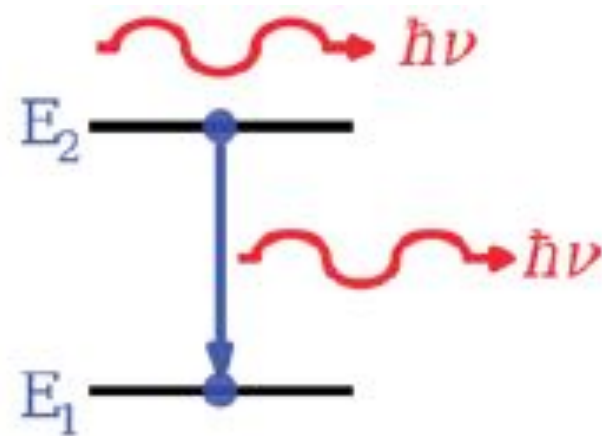
誘導放出 (stimulated/induced emission)

輻射が入射した時、そのエネルギーにより原子のエネルギーが上がることで輻射する。

一度吸収し、最終的に同じエネルギーの光子が2つ発生する。

単位時間あたりの誘導放出が起こる確率 B_{ji} 、周波数 ν において upper state にいる原子の放射の割合 (emission profile) ψ_ν とした時の放射の割合 η_ν :

$$\eta_\nu(\text{induced}) = n_j(B_{ji}h\nu_{ij}/4\pi)\psi_\nu I_\nu$$



熱動力学的平衡(thermodynamical equilibrium; T.E.)

T.E.を仮定することで、アインシュタイン係数 A_{ji} , B_{ji} , B_{ij} は単純な関係式で書ける。

T.E.の条件

- 輻射が等方的
- 輝度がプランク関数で記述される ($I_\nu \equiv B_\nu$)
- Upper level j と lower level i にいる原子の割合はボルツマン則 $(n_j/n_i)^* = (g_j/g_i) \exp(-h\nu_{ij}/kT)$ で書ける
- Absorption profileと emission profileが同じ ($\psi_\nu = \psi_\nu^* = \phi_\nu$)

T.E.におけるアインシュタイン係数

各周波数において放射・吸収する原子の個数が釣り合っている

$$n_i^* B_{ij} B_\nu = n_j^* A_{ji} + n_j^* B_{ji} B_\nu$$

$$\Leftrightarrow B_\nu = \frac{n_j^* A_{ji}}{n_i^* B_{ij} - n_j^* B_{ji}} = \left(\frac{A_{ji}}{B_{ji}} \right) \left[\left(\frac{g_i B_{ij}}{g_j B_{ji}} \right) \exp(h\nu_{ij}/kT) - 1 \right]^{-1}$$

プランク関数の元の値は $B_\nu = (2h\nu^3/c^2)[\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$,

なので、2つの式を比べると

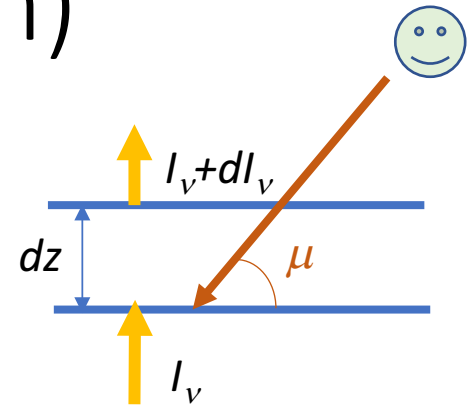
$$\left. \begin{aligned} A_{ji} &\equiv (2h\nu^3/c^2) B_{ji} \\ g_i B_{ij} &\equiv g_j B_{ji} \end{aligned} \right\} \text{Einstein relation}$$

T.E.仮定のもと導出したが、アインシュタイン係数は原子のみによって決まる値であり輻射場によらない。従ってこの2つの式は一般にも成立する。

源泉関数 (Source function)

dz の距離の間でのエネルギー輸送を考える。

$$\mu(\partial I_\nu / \partial z) = [n_j A_{ji} \psi_\nu - \underbrace{(n_i B_{ij} \phi_\nu)}_{\eta_\nu \text{ (spontaneous)}} - \underbrace{n_j B_{ji} \psi_\nu}_{\alpha_\nu I_\nu} I_\nu] (h\nu_{ij} / 4\pi)$$



吸収と誘導放出はともに背景放射が必要となり負の吸収として扱う。

誘導放射で補正した各周波数 ν の吸収係数：

$$\chi_l(\nu) = \left(\frac{n_i B_{ij} h\nu_{ij}}{4\pi} \right) \phi_\nu \left(1 - \frac{n_j B_{ji} \psi_\nu}{n_i B_{ij} \phi_\nu} \right) = \left(\frac{n_i B_{ij} h\nu_{ij}}{4\pi} \right) \phi_\nu \left(1 - \frac{n_j g_i \psi_\nu}{n_i g_j \phi_\nu} \right)$$

従って各周波数 ν の源泉関数(source function; emissivity η /opacity χ)は

$$S_l = \frac{n_j A_{ji} \psi_\nu}{n_i B_{ij} \phi_\nu - n_j B_{ji} \psi_\nu} = \left(\frac{2h\nu_{ij}^3}{c^2} \right) \left[\frac{n_i g_j \phi_\nu}{n_j g_i \psi_\nu} - 1 \right]^{-1}$$

Complete redistributionを仮定すると、 $\psi_\nu \equiv \phi_\nu$ となり、吸収係数と源泉関数は

$$\chi_l(\nu) = \left(\frac{n_i B_{ij} h\nu_{ij}}{4\pi} \right) \phi_\nu \left(1 - \frac{n_j g_i}{n_i g_j} \right)$$

$$S_l = (2h\nu_{ij}^3 / c^2) [(n_i g_j / n_j g_i) - 1]^{-1}$$

※ $\psi_\nu \neq \phi_\nu$ の場合については13章で扱う。

LTEにおける源泉関数

局所熱力学的平衡 (local thermodynamical equilibrium; LTE) の場合、upper level j と lower level i の状態にいる原子数はボルツマン統計に従い、温度のみで決まる

$$(n_j/n_i) = (n_j/n_i)^* = (g_j/g_i) \exp(-hv_{ij}/kT),$$

吸収係数は $\chi_i^*(\nu) = (n_i B_{ij} h \nu_{ij} / 4\pi) \phi_\nu [1 - \exp(-hv_{ij}/kT)]$

誘導放出の補正項
(LTEの時のみ)

LTEにおける源泉関数は

$$S_i^* = (2h\nu_{ij}^3/c^2) [\exp(h\nu_{ij}/kT) - 1]^{-1} \equiv B_\nu$$

Kirchhoff-Planck relation

一般には n_j/n_i は温度・密度・輻射場の関数となる。

4.2 The Calculation of Transition Probabilities

B_{ij} は A_{ji} と B_{ji} から求められたが、アインシュタイン係数自体について導出を行う

- 古典力学的な原子論+古典電磁気学
 - 電子は調和振動子で記述
 - 吸収係数は一意に定まる
 - 強い輝線なら精度は高いが、弱いラインでは数桁間違っている可能性がある
- 量子力学的な原子論+古典電磁気学
 - B_{ij} と B_{ji} の値は正しいが、 A_{ji} は形式上でてこない
- 量子力学的な原子論+量子電磁気学
 - 3つの係数で正確な解
 - 本章では取り扱わない

古典振動子

動いている荷電粒子からの電磁波は、

Lienard-Wiechertポテンシャルより

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (e\dot{v}/c^2 r) \sin \theta \hat{\boldsymbol{\theta}}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = (e\dot{v}/c^2 r) \sin \theta \hat{\boldsymbol{\phi}}$$

輻射のpowerはPoynting vector \mathbf{S} で表される。

$$\mathbf{S} = (c/4\pi)(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = (e^2\dot{v}^2/4\pi c^3 r^2) \sin^2 \theta \hat{\mathbf{r}}$$

全球積分すると、全方向への輻射のpower $P(t)$ が導出される。

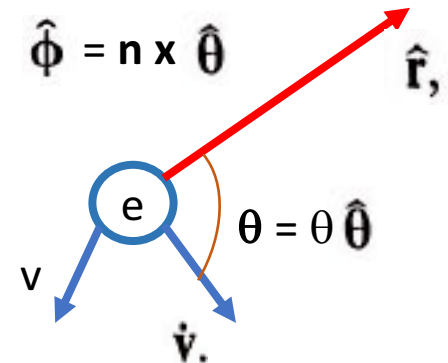
$$(\mathbf{dA} = (r^2 d\omega)\hat{\mathbf{r}} = (r^2 d\mu d\phi)\hat{\mathbf{r}})$$

$$P(t) = \mathbf{S} \cdot \mathbf{dA} = (e^2\dot{v}^2/4\pi c^3) \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 (1 - \mu^2) d\mu = (2e^2\dot{v}^2/3c^3)$$

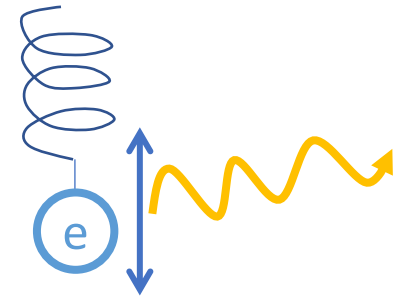
調和振動子であった場合、 $\mathbf{x}(t) = x_0 \cos \omega t$, $v(t) = -\omega x_0 \sin \omega t$,

$\dot{v}(t) = -\omega^2 x_0 \cos \omega t$. であるので、時間平均したpowerは

$$\langle P(\omega) \rangle = (e^2 x_0^2 \omega^4 / 3c^3)$$



振動子の減衰



輻射エネルギーを失っているので、この振動子は減衰していく。減衰力は輻射のエネルギー損失分となるので

$$\mathbf{F}_{\text{rad}} \cdot \mathbf{v} + (2e^2\dot{v}^2/3c^3) = 0$$

$$\text{時間積分は } \int_{t_1}^{t_2} (\mathbf{F}_{\text{rad}} \cdot \mathbf{v}) dt + (2e^2/3c^3) \left(\underbrace{\int_{t_1}^{t_2} \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}}}_{=0} - \int_{t_1}^{t_2} \ddot{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v} dt \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \mathbf{F}_{\text{rad}} = (2e^2/3c^3)\ddot{\mathbf{v}}$$

減衰がない時の振動数 ω_0 を用いると $\ddot{\mathbf{v}} = -\omega_0^2\mathbf{v}$ より

$$\mathbf{F}_{\text{rad}} = -m\gamma\mathbf{v}$$

ただし $\gamma \equiv (2e^2\omega_0^2/3mc^3)$ (classical damping constant)

散乱係数 (scattering coefficient)

運動方程式

$$m(\ddot{\mathbf{x}} + \omega_0^2 \mathbf{x}) = e\mathbf{E}_0 e^{i\omega t} - m\gamma \dot{\mathbf{x}}$$

\mathbf{x} を $\exp(i\omega t)$ に比例すると考えると、定常解が得られる。

$$\mathbf{x} = \text{Re} \left[\frac{(e/m)\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\gamma\omega} \right]$$

$$\Rightarrow \ddot{\mathbf{x}} = \dot{\mathbf{v}} = \text{Re} \left[\frac{-(e\omega^2/m)\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\gamma\omega} \right]$$

したがって輻射のpowerの時間平均(i.e. 散乱で失う全エネルギー)は

$$\langle P(\omega) \rangle = \left(\frac{e^4 \omega^4}{3m^2 c^3} \right) \frac{E_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

散乱断面面積

散乱断面面積が等方的であると仮定すると、

$$\begin{aligned}\langle P(\omega) \rangle &= \sigma(\omega) \oint I d\Omega && I(\mu, \phi) = I_0 \delta(\mu - \mu_0) \delta(\phi - \phi_0) \\ &= \sigma(\omega) \left(\frac{cE_0^2}{8\pi} \right) \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\mu \delta(\mu - \mu_0) \delta(\phi - \phi_0) \\ &= (cE_0^2/8\pi)\sigma(\omega)\end{aligned}$$

一方 $\langle P(\omega) \rangle = \left(\frac{e^4 \omega^4}{3m^2 c^3} \right) \frac{E_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$ より

$$\sigma(\omega) = (8\pi e^4 \omega^4 / 3m^2 c^4) [(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]^{-1}$$

$\gamma \ll \omega$ なので、 $(\omega^2 - \omega_0^2) = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0) \approx 2\omega_0(\omega - \omega_0)$

全断面積

$\gamma \equiv (2e^2\omega_0^2/3mc^3)$ を用いると

$$\sigma(\omega) = \left(\frac{\pi e^2}{mc}\right) \left[\frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right]$$

全周波数で積分すると全断面積が得られる。

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{\pi e^2}{mc} \int_0^\infty \frac{(\gamma/4\pi^2) d\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2} = \frac{\pi e^2}{mc} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{dx}{1 + x^2} = \frac{\pi e^2}{mc}$$

ただし $x = 4\pi(\nu - \nu_0)/\gamma$ で実効的には $-4\pi\nu_0/\gamma = -\infty$

量子力学の結果では

$$\sigma_{\text{tot}} = (\pi e^2/mc)f_{ij}$$

ただし f_{ij} は遷移の oscillator strength といい、アインシュタイン係数とは次のように関係づけられる。

$$\sigma_{\text{tot}} = (\pi e^2/mc)f_{ij} = B_{ij}(h\nu_{ij}/4\pi)$$

量子力学 + 古典電磁気

原子の状態を波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ で表す。ここで、 \mathbf{r}_i は結合している電子の位置。

$\psi\psi^* d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N$ は電子が $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1)$ に存在する原子がいる確率をしめし、波動関数はシュレーディンガー方程式の解になる。

$$H\psi = i\hbar(\partial\psi/\partial t)$$

ハミルトニアン演算子は古典力学のハミルトニアンと関連づけられる。

$$H(q_i, p_i) \rightarrow H[q_i, (\hbar/i)(\partial/\partial q_i)]$$

原子はエネルギーが一定の定常状態(固有状態)を持ち、ハミルトニアンの固有値・固有関数が定常状態の解になる。ある定常状態 j における解は H_A を定常な原子のハミルトニアンとして

$$H_A\psi_j = (i\hbar)(\partial\psi_j/\partial t) \equiv E_j\psi_j$$

$$\Rightarrow \psi_j(t) = \psi_j(0) \exp(-iE_j t/\hbar)$$

シュレーディンガー方程式の解

一般解は $\psi_j(\mathbf{r}, t) = \phi_j(\mathbf{r}) \exp(-iE_j t/\hbar)$

ただし ϕ_j は時間によらない $H_A \phi_j = E_j \phi_j$ の解で直交系。

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau \equiv \langle \phi_i^* | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$t=0$ における全ての状態における解は、 $a_j = \langle \phi_j^* | \psi(0) \rangle$ として

$$\psi(0) = \sum_j a_j \phi_j$$

であり、任意の時刻における解は

$$\psi(t) = \sum_j a_j(t) \psi_j(t) = \sum_j a_j(t) \phi_j \exp(-iE_j t/\hbar)$$

ここで系のある状態 j の確率は $a_j^* a_j = |a_j|^2$.

摂動

原子に何の摂動も与えられていない (i.e. $H \equiv H_A$) であった場合、 a_j は定数。

あるポテンシャル V で原子が摂動を受けていた時、 a は時間の関数となる。

例 → 系外の電磁場による電子の摂動

一様な時間変動する電場 $\mathbf{E} = (E_0 \cos \omega t)\mathbf{i}$ の中に原子がある場合を考える。

(原子の大きさ ~ ボーア半径 $a_0 = 5 \times 10^{-9} \text{ cm}$ のため、

$\lambda \sim 10^{-5} \text{ cm}$ の可視光を考えるとだいたいOK)

電場中の電子のポテンシャルは \mathbf{d} を原子の dipole moment として

$$V = e \sum_{i=1}^N \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_i \equiv \mathbf{E} \cdot \mathbf{d} = (E_0 \cos \omega t)(\mathbf{i} \cdot \mathbf{d})$$

摂動下でのシュレーディンガー方程式

摂動下でのシュレーディンガー方程式は

$$(H_A + V)\psi = i\hbar(\partial\psi/\partial t)$$

$$\psi(t) = \sum_j a_j(t)\psi_j(t)$$

$$\Leftrightarrow (H_A + V) \sum_n a_n(t)\psi_n(t) = i\hbar \sum_n \dot{a}_n \psi_n + i\hbar \sum_n a_n(\partial\psi_n/\partial t)$$

$$H_A\psi_j = (i\hbar)(\partial\psi_j/\partial t) \equiv E_j\psi_j \quad \text{から} \quad i\hbar \sum_n \dot{a}_n \psi_n = \sum_n a_n V\psi_n$$

\dot{a}_m は ϕ が直交であることから分離できる。

シュレーディンガー方程式に ψ_m^* をかけて空間積分する。

$$i\hbar \sum_n \dot{a}_n \exp[i(E_m - E_n)t/\hbar] \langle \phi_m^* | \phi_n \rangle = \sum_n a_n(t) \exp[i(E_m - E_n)t/\hbar] \langle \phi_m^* | V | \phi_n \rangle$$

$$\omega_{mn} \equiv (E_m - E_n)/\hbar, \quad V_{mn} \equiv \langle \phi_m^* | V | \phi_n \rangle \quad \text{と書くと,} \quad \int \phi_i^* \phi_j d\tau \equiv \langle \phi_i^* | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

なので

$$\dot{a}_m(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_n a_n(t) V_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$$

電磁波での摂動

電磁波における摂動を考えると

$$\begin{aligned} V_{mn} &= (E_0 \cos \omega t) \hat{\mathbf{i}} \cdot \langle \phi_m^* | \mathbf{d} | \phi_n \rangle = (E_0 \cos \omega t) (\hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{d}_{mn}) \\ &\equiv 2h_{mn} \cos \omega t = h_{mn} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \end{aligned}$$

であり、 $\dot{a}_m(t)$ を書き直すと

$$\dot{a}_m(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_n a_n(t) h_{mn} e^{i\omega_{mn}t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

単純化して考える。 $t=0$ のとき原子は固有状態 k にあり、 $a_k(0) = 1$
 $a_n(0) = 0$ for all $n \neq k$. を仮定する。また、すべての T について
 $t \leq T$. となるような時間範囲を考えると

$$\dot{a}_m(t) = (i\hbar)^{-1} h_{mk} e^{i\omega_{mk}t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

となり時間積分すると以下を得る。

$$a_m(t) = \frac{h_{mk}}{i\hbar} \left\{ \frac{\exp[i(\omega_{mk} - \omega)t] - 1}{(\omega_{mk} - \omega)} + \frac{\exp[i(\omega_{mk} + \omega)t] - 1}{(\omega_{mk} + \omega)} \right\}$$

単色周波数での遷移確率

今、吸収過程を考えているので、 $E_m > E_k$ であり、 $\omega_{mk} > 0$.

$$a_m(t) = \frac{h_{mk}}{i\hbar} \left\{ \frac{\exp[i(\omega_{mk} - \omega)t] - 1}{(\omega_{mk} - \omega)} + \frac{\exp[i(\omega_{mk} + \omega)t] - 1}{(\omega_{mk} + \omega)} \right\}$$

第一項: $a_m(t)$ は $\omega \approx \omega_{mk}$ の時 (i.e. 輻射の周波数が輝線の周波数に近い時) もっとも強くなる。一方第二項 \ll 第一項なので、第二項は無視できる。

$x = (\omega - \omega_{mk})$: とかくと、 $|a_m|^2 = a_m^* a_m$, なので、初期状態が k の原子あたりの時刻 t における放射の周波数 $\nu = \omega/2\pi$ の

$k \rightarrow m$ の遷移確率は次のようになる。

$$|a_m(t)|^2 = 4\hbar^{-2} h_{mk}^2 x^{-2} \sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right) = \hbar^{-2} E_0^2 |\mathbf{i} \cdot \mathbf{d}_{mk}|^2 x^{-2} \sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)$$

アインシュタイン係数の導出

一般的な遷移確率は周波数積分で得られる。

$\Delta\nu$ の周波数幅をもち、その間で輻射の輝度 E_0^2 が定数 \bar{J}_ν であるようなLine profile ϕ_ν を仮定する。単色の遷移確率を

$d\nu = d\omega/2\pi = dx/2\pi$, で積分し、 $u \equiv \frac{1}{2}xt$, とおくと以下を得る。

$$\mathcal{N}_{km} = (E_0^2/4\pi\hbar^2)|\mathbf{i} \cdot \mathbf{d}_{mk}|^2 t \int_{-U}^U u^{-2} \sin^2 u \, du$$

熱輻射の場合、輝度が一定になる周波数幅 $\Delta\omega$ は $(kT/h) \sim 10^{15}$

一方遷移の時間は $t \sim 10^{-8}$ sec なので、積分区間 $\pm U$ は $\pm\infty$ でよく、(積分部分) = π になる。 $E_R = (4\pi\bar{J}_\nu/c) = (E_0^2/8\pi)$, より、

$$\mathcal{N}_{km} = (8\pi^2/\hbar^2 c)|\mathbf{i} \cdot \mathbf{d}_{mk}|^2 \bar{J}_\nu t$$

なので、アインシュタイン係数 B_{km} は以下になる。

$$\mathcal{N}_{km} = B_{km} \bar{J}_\nu t$$

$$B_{km} = (8\pi^2/\hbar^2 c)|\mathbf{i} \cdot \mathbf{d}_{mk}|^2$$

空間全体の吸収係数

ある空間にある原子が輻射の方向に対してランダムな方向を向いている場合、

$$\langle |\mathbf{i} \cdot \mathbf{d}_{mk}|^2 \rangle = d_{mk}^2 \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} d_{mk}^2$$

であるので $B_{km} = (8\pi^2 d_{mk}^2 / 3\hbar^2 c)$ を得る。

Einstein relationから $A_{mk} = (64\pi^4 \nu^3 / 3hc^3) S(i, j)$

ここで $S(i, j)$ は line strength であり、lower state i の substate k 、upper state j の substate m の準位が縮退している場合を含めて

$$S(i, j) \equiv \sum_{mk} d_{mk}^2$$

であり、 $g_j A_{ji} = (64\pi^4 \nu^3 / 3hc^3) S(i, j)$

$$g_i B_{ij} = (32\pi^4 / 3h^2 c) S(i, j)$$

$\sigma_{\text{tot}} = (\pi e^2 / mc) f_{ij} = B_{ij} (h\nu_{ij} / 4\pi)$ を思い出すと

$$g_i f_{ij} = (8\pi^2 m \nu / 3he^2) S(i, j)$$

水素原子の場合

水素原子の場合には、波動関数と oscillator strength の解析解がもとまる。
以下の4つの量子数で水素の状態が記述される。

- n : 主量子数 (エネルギー)
- l : 方位量子数 (軌道角運動量)
- m : 磁気量子数 (量子化軸にそって軌道角運動量を投影)
- s : スピン磁気量子数 ($\pm 1/2$)

多くの原子の場合 (n, l) でエネルギーは異なるが、水素では主量子数 n のみでエネルギー状態が定まる。

$$E_n = -\mathcal{R}/n^2$$

R : Rydberg constant $\mathcal{R} = (2\pi^2\mu_H e^4/h^2)$

μ_H は換算質量 (reduced mass) であり、陽子質量 m_p と電子質量 m_e を用いて以下でかける。

$$\mu_H^{-1} \equiv m_p^{-1} + m_e^{-1}$$

水素原子の場合（続き）

波動関数は球面調和関数 Y_{lm} とradial function $R_{nl}(r)$ をもちいて

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

とかける。またこれらの関数は以下のように規格化できる。

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r)r^2 dr = 1$$
$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta [Y_l^m(\theta, \phi)]^* Y_l^{m'}(\theta, \phi) \sin \theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

主量子数 n にある状態は全て縮退している。統計的重みは、方位量子数 l が $0 \leq l \leq n - 1$ の値をとり、磁気量子数 m が $-l \leq m \leq l$

各 nlm がスピン方向 $s = \pm 1/2$ をとるので

$$g_n = 2n^2$$

となる。

水素原子の場合（続き）

波動関数は解析的に求まるので、oscillator strength も解析的に求まる。

$$f(n', l'; n, l) = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \frac{\max(l, l')}{(2l' + 1)} \sigma^2(n', l'; n, l)$$
$$f(n', n) = \frac{1}{3n'^2} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \left[\sum_{l'=1}^{n'-1} l' \sigma^2(n', l'; n, l' - 1) \right. \\ \left. + \sum_{l'=0}^{n'-1} (l' + 1) \sigma^2(n', l'; n, l' + 1) \right]$$

ここで $\sigma^2(n', l'; n, l) \equiv \left(\int_0^\infty P_{n'l'}(r) P_{nl}(r) r dr \right)^2$
 $P_{nl}(r) \equiv r R_{nl}(r)$

Kramersの準古典力学での水素のoscillator strengthは

$$f_K(n', n) = \frac{32}{3\pi\sqrt{3}} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)^{-3} \left(\frac{1}{n^3 n'^5} \right)$$

なので、実際の oscillator strengthは $g_l(n', n)$ を Gaunt factor として

$$f(n', n) = g_l(n', n) f_K(n', n)$$

軽い元素における遷移確率

原子が2個以上の電子を持つ時、波動方程式は閉形式では解けない。

N電子原子におけるハミルトニアン:

$$H = \underbrace{-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\text{電子の運動エネルギー}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N (Ze^2/r_i)}_{\text{原子核の静電ポテンシャル}} + \underbrace{\sum_{\text{all pairs } (i, j)} (e^2/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}_{\text{電子同士のクーロンポテンシャル}}$$

ここでは波動関数の解法として以下の3つの方法を扱う

- Hartree-Fock Method
- The Coulomb Approximation
- Experimental Methods

Hartree-Fock Method

電子ペアの足しあわせを各電子の球状平均として扱う

→各電子は原子核からの距離で決まるポテンシャル中を動く。

$$\sum_{\substack{\text{all pairs} \\ (i, j)}} (e^2/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rightarrow \sum_i V_i(r_i)$$

従って、実際のポテンシャルは中心力場で近似できる。

中心力場の場合、シュレーディンガー方程式の角度項は水素の場合のように分離できる。各電子の波動関数は

$$U_i(r, \theta, \phi; n, l, m, s) = r^{-1} P_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) X(s)$$

関数 U_i はelectron orbitalsと呼ばれる。

各軌道のRadial equationは

$$(d^2 P_{nl}/dr^2) + [E_{nl} + 2r^{-1} Z_{\text{eff}}(r) - l(l+1)r^{-2}] P_{nl} = 0$$

ただし $Z_{\text{eff}}(r)$: effective nuclear charge

Hartree-Fock Method (続き)

パウリの排他原理(Pauli exclusion principle)から、各軌道の4つの量子数(n, l, m, s)は同じ値を取れない

また2つの電子の入れ替えに対して、原子の波動関数は反対称でなければならない。

波動関数をSlater determinantを用いて書くとこれらは成立する。

$$\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} U_1(\alpha) & U_1(\beta) & \cdots & U_1(\nu) \\ U_2(\alpha) & U_2(\beta) & \cdots & U_2(\nu) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_N(\alpha) & U_N(\beta) & \cdots & U_N(\nu) \end{vmatrix}$$

数字: 電子軌道
ギリシャ文字: 電子の
空間・スピン軌道

波動関数の解は逐次近似で求まる。

軌道の推定 $\rightarrow Z_{eff}$ 計算 $\rightarrow P_{nl}$ で解く $\rightarrow Z_{eff}$ 再計算 $\rightarrow \dots$

L-S coupling

原子のスペクトルにおける各termは量子数で記述される。

軽い原子の場合、

- 総軌道角運動量 L
- 総スピン角運動量 S
- 総角運動量 $J = L + S$

で記述され、(L-S) coupling, Russell-Saunders couplingとよばれる。

遷移確率計算

遷移確率計算の際、1つの電子だけが遷移するという仮定をおく。

行列要素 r_{ji} は、初期・終了時の波動関数の動径要素と角度・スピン要素に分離できる。したがって、line strengthは

$$S(n', L', S', J'; n, L, S, J) = a_0^2 e^2 \sigma^2(n', l'; n, l) \mathcal{S}(\mathcal{M}) \mathcal{S}(\mathcal{L})$$

ここで

$$\sigma^2 \equiv (4l_{\max}^2 - 1)^{-1} \left(\int_0^\infty P_{n'l'} P_{nl} r dr \right)^2$$

$$l_{\max} = \max(l, l').$$

$\mathcal{S}(\mathcal{M})$: strength of the multiplet depending on nLS and $n'L'S'$

$\mathcal{S}(\mathcal{L})$: strength of the line within the multiplet

もっとも計算が困難なのは σ^2 だが、L-S couplingを求める際も複雑。

The Coulomb Approximation

σ^2 を求める時に仮定が必要。

動径積分で最も寄与が大きいのは r が大きい時で、電子がクーロンポテンシャル中を動く時。このとき積分は水素の波動関数を用いて近似できる。

漸近するポテンシャルの中を Z が動く時、 ε_{nl} をRydbergできまるエネルギーとして実行的な量子数は $n_l^* = Z/\varepsilon_{nl}^{1/2}$ となる。

※一般に n_l^* は整数ではない。

従って、Bates と Damgaardは σ が以下のようにかけると示した。

$$\sigma(n_{l-1}^*, l-1; n_l^*, l) = \mathcal{F}(n_l^*, l) \mathcal{I}(n_{l-1}^*, n_l^*, l) / Z$$

シンプルなので宇宙物理の解析でよく用いられる。

ただし、多くの場合Coulomb approximationは正しくない。が、より正確な量子力学計算は困難。この場合、oscillator strength f は実験から求められ、理論計算の精度の確認に用いられている。