

大学院講義「レーザー物理学」 (subtitle) Atomic Spectroscopy

受講生と教員による講義ノート (まちがいを見つけたらご連絡ください)

2018年6月27日

目次

1	アルカリ金属原子と銀原子	2
2	角運動量の結合	2
2.1	対称性	2
2.2	磁気相互作用	3
2.3	分光学的記法	3
2.4	角運動量の合成	3
2.5	微細構造	4
2.6	超微細構造	5
3	ゼーマン効果	7
3.1	強磁場	7
3.2	中磁場	8
3.3	弱磁場	8
3.4	Breit-Rabi の式	9
4	光学遷移	10
4.1	遷移モーメント	10
4.2	自然放出	12
4.3	ドップラー効果	13
4.4	緩衝ガス	14
5	光ポンピング	14
5.1	光学遷移の選択	15
5.2	励起状態と基底状態の緩和	15
5.3	原子の内部状態と並進速度の相関	16
5.4	量子干渉効果	16
6	実験の紹介	18
6.1	光ポンピングの実験	18
6.2	光学素子と計測機器	18
6.3	プッシュプル光ポンピングの実験	19
6.4	光学素子と機器	20

1 アルカリ金属原子と銀原子

価電子が1個なので、エネルギー準位や光学遷移が単純($ns^2S_{1/2} \leftrightarrow np^2P_J$)で、原子を光で操作するのが容易である。これら原子の性質を表1に示す。

表 1: アルカリ金属原子と銀原子の性質。安定同位体の存在比(%), D_1 線と D_2 線の波長 (nm) と対応する励起状態の寿命 (ns), 原子密度が $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ になる温度 ($^{\circ}\text{C}$) を示した。

原子	質量数	I	存在比	波長	寿命	温度	その他
Li	6	1	7.5	D_2	671.0	27.10	340 反応性が比較的低い
	7	3/2	92.5	D_1	671.0	27.10	
Na	23	3/2	100	D_2	589.2	16.23	145 ランプ, レーザーガイドスター
				D_1	589.8	16.28	
K	39	3/2	93.3	D_2	766.7	26.34	80 イオン飲料, 超微細分裂が小
	41	3/2	6.7	D_1	770.1	26.69	
Rb	85	5/2	72.2	D_2	780.2	26.25	50 衛星の原子時計
	87	3/2	27.8	D_1	795.0	27.75	
Cs	133	7/2	100	D_2	852.3	30.46	35 原子時計, 核の電気四重極子モーメントが小
				D_1	894.6	34.88	
Ag	107	1/2	51.8	D_2	328.2	6.79	750 食器, イオン伝導度
	109	1/2	48.2	D_1	338.4	7.41	

2 角運動量の結合

講義で主に登場する角運動量は、電子の軌道角運動量 $L\hbar$, 電子スピン $S\hbar$, 核スピン $I\hbar$ である。ここでは、 L, S, I と合成された角運動量は無次元の量として表す。

2.1 対称性

対称性による角運動量の結合の例として、水素分子 H_2 を挙げる。水素原子核(プロトン)は、核スピン $I = 1/2$ のフェルミ粒子なので、プロトンの交換について波動関数は符号を変える。水素分子の電子基底状態の波動関数は、 $|e\rangle|v\rangle|r\rangle|n\rangle$ と書ける。ここで、 $|e\rangle$ は電子、 $|v\rangle$ は分子振動、 $|r\rangle$ は分子回転、 $|n\rangle$ は核スピンの波動関数である。2つのプロトンの交換に対し、電子基底状態($^1\Sigma_g^+$)は対称,¹ 伸縮振動 $|v\rangle$ は対称、 $|r\rangle$ は回転の量子数の偶奇と同じ対称性、 $|n\rangle$ は核スピン三重項状態は対称、一重項状態は反対称である。以上より、回転の量子数が偶数(0, 2, 4 ...)のとき核スピン一重項状態(パラ)、奇数のとき核スピンは三重項状態(オルト)である。² 何か力がはたらいているとか、エネルギー的に優位だとかではなく、対称性だけでスピンの結合状態が決まる。

¹ 分子の電子軌道を原子の電子軌道の線形結合(LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals)で、次のように書く。 $(\sigma_g s) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B)$ 。水素分子の電子基底状態は $(^1\Sigma_g^+) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{(\sigma_g s, \alpha)_1(\sigma_g s, \beta)_2 - (\sigma_g s, \alpha)_2(\sigma_g s, \beta)_1\}$ なので、電子1と2の交換については反対称、核AとBの交換については対称である。

² 水素分子は軽いので回転定数が大きく、回転準位のエネルギー間隔が大きい。したがって、室温のパラ水素とオルト水素は、ほとんどが最低の回転準位にあり、存在比は1:3である。適当な触媒が存在すると、低温で核スピン状態をオルトからパラへ変換できる。

2.2 磁気相互作用

角運動量は平行あるいは反平行の磁気双極子を伴っているため、角運動量どうしが磁氣的に結合する。結合の強さは、磁気双極子の距離やモーメントの大きさによりさまざまである。講義では、角運動量の磁氣的な結合をあつかう。

2.3 分光学的記法

原子のエネルギー準位間の遷移を考える際、原子の電子軌道の範囲では電場と磁場の空間分布が一様だとする近似(原子の大きさ \ll 電磁波の波長)を電気双極子近似という。高次の項 $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^n$ による遷移は、磁気双極子遷移($n = 1$)、電気四重極子遷移($n = 1$)... と呼ばれる。³ 電気双極子遷移(electric dipole transition)は、一般には強い遷移なので許容遷移(allowed transition)と呼ばれ、高次の遷移は禁制遷移(forbidden transition)と呼ばれる。電気双極子遷移では電場の作用により状態が変化するので、電磁波の偏りについて、特に電場の向きに注目することになる。振動電場 $\mathbf{E} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$ による定常状態 $|\psi_1\rangle$ と $|\psi_2\rangle$ の間の遷移モーメントは $\langle \psi_1 | (-\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{E}) | \psi_2 \rangle = e \langle \psi_1 | (\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}) | \psi_2 \rangle$ である。⁴

上で説明したように電磁波を多重極展開、 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \dots = j_0(kr) + 3ij_1(kr)P_1(\cos\theta) + \dots$,⁵ しているため、原子を角運動量状態 $(Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ 球面調和関数)⁶ で表すと計算が単純になる。原子の電子状態の角運動量を記す分光学的記法は $^{2S+1}L_J$ である。例えば、アルカリ金属原子の電子基底状態は電子1個が ns 軌道に入っているため、 $S = 1/2, L = 0, J = 1/2$ であり、 $^2S_{1/2}$ と書く。 J については、次項を参照せよ。遷移選択則(selection rule)は、 $\Delta L = 0, \pm 1$ ($L = 0 \leftrightarrow 0$)、 $\Delta M_L = 0, \pm 1$ である。⁷

2.4 角運動量の合成

角運動量 \mathbf{S}, \mathbf{L} 、合成した角運動量 $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$ と、それぞれの角運動量状態 $|SM_S\rangle, |LM_L\rangle, |JM_J\rangle$ を考える。中心対称ポテンシャル中に1個の電子が運動し、空間自由度と電子スピンの結合していなければ、ハミルトニアン \mathcal{H}_0 のエネルギー固有関数は直積で $|n\rangle|LM_L\rangle|SM_S\rangle$ と書ける。ここで、 $|n\rangle$ は動径方向の波動関数、 n は主量子数である。以下では、動径波動関数を省略する。⁸

次に、基底を $|LM_L\rangle|SM_S\rangle$ から $|JM_J\rangle$ に変える。 $|JM_J\rangle$ は $M_J = M_S + M_L$ をみたく $|SM_S\rangle|LM_L\rangle$ の重ね合わせで表すことができる。その線形結合の重みを CG 係数と呼ぶ。詳細は量子力学の教科書を参照してほしい。[1] ここでは、角運動量の結合の様子を理解するため、次のように説明する。ただし、CG 係数とは符号が異なる場合もある。

角運動量の z 成分が最も大きい状態 $|JM_J = J\rangle$ は $|SM_S = S\rangle|LM_L = L\rangle$ に1対1で対応しているため、 $|JJ\rangle = |SS\rangle|LL\rangle$ である。 M_J を1ずつ変える操作は次のようになる。

$$J_{\pm}|JM_J\rangle = \sqrt{(J \mp M_J)(J \pm M_J + 1)}|JM_J \pm 1\rangle. \quad (1)$$

³ 波数ベクトル \mathbf{k} を無視しているため、光の進む向きは重要でない。§4.3 ドップラー効果参照。

⁴ 電荷が空間分布しているとき、電気双極子モーメントは $\mathbf{p} = \sum q_i \mathbf{r}_i$ であり、電子1個であれば $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$ である。

⁵ 球 Bessel 関数 $j_n(z)$ 、Legendre の多項式 $P_n(z)$

⁶ 球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta, \phi) \propto P_{\ell}^m(\cos\theta)e^{im\phi}$ 、 $P_{\ell}^0(z) = P_{\ell}(z)$ 。具体的に小さな (ℓ, m) に対し書き下すと

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi}.$$

⁷ 遷移 ($L = 1 \leftrightarrow 0$) では、遷移モーメントの角度成分の積分は次のようになる。(複号同順)

$$\langle 1\pm 1 | \cos\theta | 00 \rangle = 0, \quad \langle 1\mp 1 | \sin\theta e^{\pm i\phi} | 00 \rangle = 0, \quad \langle 10 | \sin\theta e^{\pm i\phi} | 00 \rangle = 0,$$

$$\langle 10 | \cos\theta | 00 \rangle = \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{1,0}^*(\theta, \phi) \cos\theta Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

$$\langle 1\pm 1 | \frac{\sin\theta e^{\pm i\phi}}{\sqrt{2}} | 00 \rangle = \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{1,\pm 1}^*(\theta, \phi) \frac{\sin\theta e^{\pm i\phi}}{\sqrt{2}} Y_{0,0}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

⁸ $\mu_r = e\langle n' | \mathbf{r} | n \rangle$ の形で遷移モーメントに入るため、 n と n' が大きく異なると重なり積分が小さくなる。

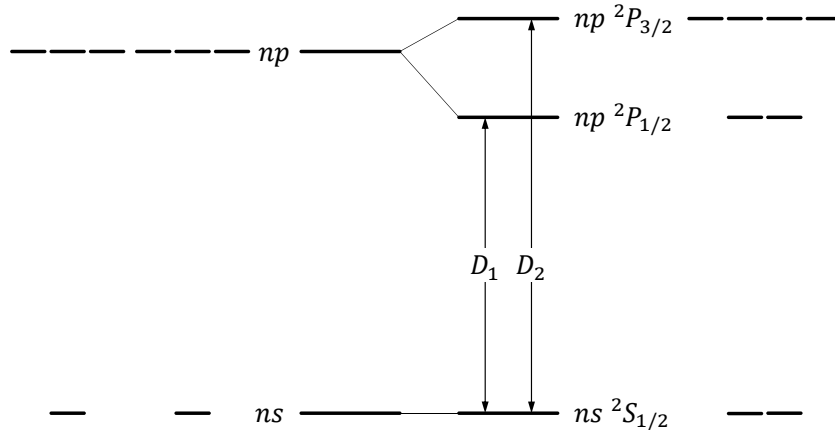


図 1: エネルギー準位の微細構造. 左) $|SM_S\rangle|LM_L\rangle$. $M_S = \pm 1/2$ ごとに $M_L = \pm 1, 0$ のグループに分かれる. 右) $|JM_J\rangle$. エネルギー準位の数 は励起状態, 基底状態それぞれで $(2S+1)(2L+1)$ 個である.

ここで, $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ である.⁹ さらに $J_{\pm} = S_{\pm} + L_{\pm}$ を利用すると,

$$\begin{aligned} J_-|JJ\rangle &= (S_- + L_-)|SS\rangle|LL\rangle, \\ \sqrt{2J}|JJ-1\rangle &= \sqrt{2S}|SS-1\rangle|LL\rangle + \sqrt{2L}|SS\rangle|LL-1\rangle, \\ |JJ-1\rangle &= \sqrt{S/J}|SS-1\rangle|LL\rangle + \sqrt{L/J}|SS\rangle|LL-1\rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

になる. これを繰り返していくと $|JM_J\rangle$ ($-J \leq M_J \leq J$) を求めることができる. 例えば, $S = 1/2, L = 1$ のとき, $|J = \frac{3}{2} M_J\rangle$ は次のようになる.

$$|\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle = |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle|1 1\rangle, \quad (3)$$

$$|\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle|1 1\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle|1 0\rangle, \quad (4)$$

$$|\frac{3}{2} -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle|1 0\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle|1 -1\rangle, \quad (5)$$

$$|\frac{3}{2} -\frac{3}{2}\rangle = |\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle|1 -1\rangle. \quad (6)$$

$|J = \frac{1}{2} M_J\rangle$ は, $|\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$ と直交するように重みを決めると,

$$|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle|1 1\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle|1 0\rangle, \quad (7)$$

$$|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle|1 0\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle|1 -1\rangle, \quad (8)$$

になる. 準位の数 が $(2S+1) \times (2L+1) = 2 \times 3 = 6$ なので, これが全てである. (図 1 参照)

2.5 微細構造

スピン-軌道相互作用は角運動量 \mathbf{S} と \mathbf{L} の磁気相互作用である. 定性的には, 原子核の周りの電子の運動を, 電子が静止している座標系で見直すと説明できる. つまり, 電子の周りを回っている正電荷の原子核が, 電子の位置につくる磁場と, 電子の磁気モーメントの結合である. 正確には, 相対論効果も含めて計算できる. スピン-軌道相互作用を

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \xi \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \quad (9)$$

⁹ $[J_k, J_\ell] = i\epsilon_{k\ell m} J_m$ より $[J_{\pm}, J_z] = \mp J_{\pm}$ である. したがって, $(M_J \pm 1)(J_{\pm}|JM_J\rangle) = J_z(J_{\pm}|JM_J\rangle)$ になる.

表 2: 原子の基底状態と第一励起状態の超微細分裂 (MHz). アルカリ金属原子の超微細構造は論文 [2] で概観を見ることが出来る. 銀原子の超微細分裂は論文 [3][4] を参照した. 超微細構造定数 A などの最新の測定結果については, 個々の論文をあたればよい.

	⁶ Li	⁷ Li	²³ Na	³⁹ K	⁴¹ K	⁸⁵ Rb	⁸⁷ Rb	¹³³ Cs	¹⁰⁷ Ag	¹⁰⁹ Ag
$ns\ ^2S_{1/2}$	228.2	803.5	1771.6	461.7	254.0	3035.7	6834.7	9192.6	1767	1977
$np\ ^2P_{1/2}$	26.1	91.8	188.6	57.7	30.4	362.2	812.4	1167.6	-175.4	-201.6

とすると, \mathbf{J}^2, J_z とハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{SO}}$ が可換である. 例えば,

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}, J_z] &= [\mathcal{H}_{\text{SO}}, J_z] = \xi[S_x L_x + S_y L_y + S_z L_z, S_z + L_z] \\ &= \xi\{[S_x, S_z]L_x + [S_y, S_z]L_y + S_x[L_x, L_z] + S_y[L_y, L_z]\} \\ &= i\xi\{-S_y L_x + S_x L_y - S_x L_y + S_y L_x\} = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

同様の計算で, $[\mathcal{H}_{\text{SO}}, J_x^2 + J_y^2 + J_z^2] = 0$, $[\mathbf{J}^2, J_z] = 0$ なので, $\mathcal{H}, \mathbf{J}^2, J_z$ の同時固有関数は $|JM_J\rangle$ であり, 固有値はそれぞれ, $E_0 + E_{\text{SO}}, J(J+1), M_J$ である. $|JM_J\rangle$ は $\mathbf{S}^2, \mathbf{L}^2$ の固有関数でもあるので,

$$\mathcal{H}_{\text{SO}}|JM_J\rangle = \xi \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2}{2} |JM_J\rangle = \xi \frac{J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)}{2} |JM_J\rangle, \quad (11)$$

と書ける. 基底状態 $^2S_{1/2}$ は $L=0$ なので微細構造はない. 励起状態, 例えば, $^2P_{3/2}$ と $^2P_{1/2}$ 状態のエネルギーは, それぞれ,

$$\langle J = 3/2\ M_J | \mathcal{H}_{\text{SO}} | J = 3/2\ M_J \rangle = \xi/2, \quad (12)$$

$$\langle J = 1/2\ M_J | \mathcal{H}_{\text{SO}} | J = 1/2\ M_J \rangle = -\xi, \quad (13)$$

になる. (図 1) 講義で想定しているエネルギー準位では, ξ は常に主量子数や軌道角運動量の異なる準位間のエネルギー差 $E_{n'\ell'm'} - E_{n\ell m}$ より十分に小さいので, ある $|n\rangle|JM_J\rangle$ が主に $|n\rangle|LM_L\rangle$ からなる場合, 異なる $|n'\rangle|L'M'_L\rangle$ の成分は無視できる.

2.6 超微細構造

電子の軌道運動あるいは磁気双極子による磁場と, 核スピン \mathbf{I} との磁気相互作用は, 次のようになる.

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = A\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}, \quad (\mathbf{I} \text{ または } \mathbf{J} \text{ が } \frac{1}{2} \text{ のとき}). \quad (14)$$

$I, J \geq 1$ のときも式 (14) は主要な項である. 電子が s 軌道にあるとき A は $\psi(0)$ (原子核の位置における電子密度) に比例した大きな値になる. (表 2 参照) s 軌道にないとき, スピン-軌道相互作用と同様に, 電子の軌道運動の電流による磁場と核磁気モーメントの相互作用であり, s 軌道における超微細相互作用より小さい. どちらの場合でも, スピン-軌道相互作用と同じ形になっているので, 合成された角運動量 $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$ について, \mathbf{F}^2, F_z , ハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{SO}} + \mathcal{H}_{\text{HF}}$ の同時固有関数 $|FM_F\rangle$ が存在する.

$$\mathcal{H}_{\text{HF}}|FM_F\rangle = A \frac{\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2}{2} |FM_F\rangle = A \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2} |FM_F\rangle. \quad (15)$$

例えば, $I = 3/2$ の原子の基底状態 $^2S_{1/2}$ のエネルギー固有値は,

$$\langle F = 2\ M_F | \mathcal{H}_{\text{HF}} | F = 2\ M_F \rangle = \frac{3}{4}A, \quad (16)$$

$$\langle F = 1\ M_F | \mathcal{H}_{\text{HF}} | F = 1\ M_F \rangle = -\frac{5}{4}A, \quad (17)$$

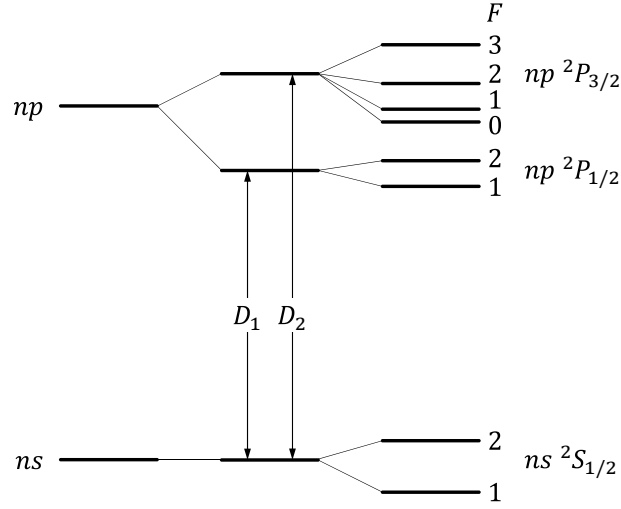


図 2: エネルギー準位の超微細構造. 光学遷移のエネルギーに比べ, 微細分裂と超微細分裂を拡大して描いた. エネルギー縮退した磁気副準位は描いていない. エネルギー準位の数, 励起状態, 基底状態それぞれで $(2I+1)(2S+1)(2L+1)$ 個である.

なので, 分裂の大きさは $2A$ である (図 2 参照). 式 (1) を使って, 最大の $M_F (= M_I + M_J)$ となる状態から, 次のようにエネルギー固有関数を求める.

$$|2\ 2\rangle = \left| \frac{3}{2}\ \frac{3}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (18)$$

$$|2\ 1\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \frac{3}{2}\ \frac{1}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2}\ \frac{3}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (19)$$

$$|2\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{3}{2}\ -\frac{1}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{3}{2}\ \frac{1}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (20)$$

$$|2\ -1\rangle = \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2}\ -\frac{3}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \frac{3}{2}\ -\frac{1}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (21)$$

$$|2\ -2\rangle = \left| \frac{3}{2}\ -\frac{3}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (22)$$

直交するように $|F=1\ M_F=1\rangle$ の係数を決めると, 他の $|F=1\ M_F\rangle$ は次のようになる.

$$|1\ 1\rangle = \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2}\ \frac{1}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \frac{3}{2}\ \frac{3}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (23)$$

$$|1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{3}{2}\ -\frac{1}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{3}{2}\ \frac{1}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (24)$$

$$|1\ -1\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \frac{3}{2}\ -\frac{3}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2}\ -\frac{1}{2} \right| \left| \frac{1}{2}\ -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (25)$$

原子 ($I = 3/2$) の励起状態 $^2P_{3/2}$ は $J \geq 1$ なので四重極項があるものの, 主要な磁気双極子項は次のようになる. ($^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ では A の値は異なる)

$$\langle F=3\ M_F | \mathcal{H}_{\text{HF}} | F=3\ M_F \rangle = \frac{9}{4} A, \quad (26)$$

$$\langle F=2\ M_F | \mathcal{H}_{\text{HF}} | F=2\ M_F \rangle = -\frac{3}{4} A, \quad (27)$$

$$\langle F=1\ M_F | \mathcal{H}_{\text{HF}} | F=1\ M_F \rangle = -\frac{11}{4} A, \quad (28)$$

$$\langle F=0\ M_F | \mathcal{H}_{\text{HF}} | F=0\ M_F \rangle = -\frac{15}{4} A. \quad (29)$$

超微細構造定数 A と微細構造定数 ξ は, 講義で想定しているエネルギー準位では, 常に $A \ll \xi$ である. したがって, ある $|FM_F\rangle$ が主に $|JM_J\rangle$ から成る場合, 異なる $|J'M'_J\rangle$ の成分は無視できる.

3 ゼーマン効果

アルカリ金属原子と銀原子では、超微細相互作用と微細相互作用が角運動量の結合状態(coupling case)を決めている。¹⁰ しかし、磁場が加えられると、ゼーマン相互作用、超微細相互作用と微細相互作用の大小関係により角運動量の結合状態が変わる。以下では、磁場の大きさについて3つに場合分けして原子のエネルギー準位を求める。

3.1 強磁場

磁場 \mathbf{B} 中の磁気双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の磁気双極子のエネルギーは、一般に、 $\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ である。原子の磁気モーメントは、次のように書くことができる。

$$\boldsymbol{\mu} = -g_L\mu_B\mathbf{L} - g_S\mu_B\mathbf{S} + g_I\mu_N\mathbf{I}. \quad (30)$$

ここで、電子軌道の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_L = -g_L\mu_B\mathbf{L}$ 、 g 因子 $g_L = 1$ 、ボーア磁子 μ_B 、電子スピンの磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_S = -g_S\mu_B\mathbf{S}$ 、 g 因子 $g_S \approx 2$ 、核磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_I = g_I\mu_N\mathbf{I}$ 、 g 因子 g_I 、核磁子 μ_N である。¹¹ 電子の電気量が負なので第1項と第2項に負号がついている。静磁場を z 軸の向きに加えると、

$$\mathcal{H}_Z = g_L\mu_B M_L B_z + g_S\mu_B M_S B_z - \frac{\mu_I}{I} M_I B_z, \quad (31)$$

になる。磁場が非常に強い($\xi \ll \mu_B B$)とき、 $|IM_I\rangle|SM_S\rangle|LM_L\rangle$ を基底とし \mathcal{H}_Z を近似せず、 \mathcal{H}_{SO} を摂動と考える。^{12 13}

$$\mathcal{H}_{SO} = \xi \left(S_z L_z + \frac{S_+ L_- + S_- L_+}{2} \right). \quad (32)$$

第1項が対角成分、第2項が非対角成分である。超微細相互作用 \mathcal{H}_{HF} は小さいから、対角成分も無視するのが適当である。例えば、形式的に、

$$\mathcal{H}_{HF} = \mathbf{AI} \cdot (\mathbf{S} + \mathbf{L}) = A \left(I_z S_z + I_z L_z + \frac{I_+ S_- + I_- S_+}{2} + \frac{I_+ L_- + I_- L_+}{2} \right), \quad (33)$$

と書くことができるが、微細構造がなくなった軌道の超微細構造定数 A の値について知識がない。

磁場を弱くしていくと、非対角成分の大きさが変わらないのに対角成分が小さくなる。その場合、式(32)と式(31)を数値計算で対角化(エネルギー準位を求めること)¹⁴ できるが、無視している項があるので $|\mathcal{H}_{SO}| \approx |\mathcal{H}_Z|$ の磁場まで適用するのがよい。数値計算の具体例を簡単に示す。まず、基底($\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_Z$ の右固有状態)を長さ1の列ベクトルで表す。

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle |11\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle |10\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle |1-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle |11\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle |10\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle |1-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (34)$$

¹⁰ \mathbf{S} と \mathbf{L} が結合し、合成された \mathbf{J} と \mathbf{I} が結合する。

¹¹ Cs 原子基底状態の超微細分裂は $\Delta E_{HF}/h = 9.2$ GHz なので、実効的に、核から電子に $\Delta E_{HF}/2\mu_B = 9.2/28 = 0.33$ T の磁場が加わっているとみなせるし、電子から核に $\Delta E_{HF}/\mu_I = 1260$ T の磁場が加わっているとみなせる。

¹² $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_Z \approx (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{SO}^{diag}) + (\mathcal{H}_{SO} - \mathcal{H}_{SO}^{diag})$

¹³ 微細分裂が小さな Li 原子 $2p$ 軌道($3\xi/2h \approx 10$ GHz)の場合、 $\xi = \mu_B B_z$ になるのは $B_z = 0.5$ T のときである。

¹⁴ ソフト(Mathematica, Matlab etc.)の対角化コマンド一つを実行すれば、数値で表された行列の固有値と固有関数が得られる。対角化を具体的にイメージできない人は、 2×2 の実行列の対角化により固有値と固有関数を求めてみるのがよい演習である。

エルミート行列しか考えないので、左固有状態は右固有状態のエルミート共役である。実の列ベクトルのエルミート共役は、単に転置した行ベクトルである。

$$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \langle 11 | = (1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0), \quad \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \langle 10 | = (0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0), \quad \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \langle 1-1 | = (0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0),$$

$$\langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | \langle 11 | = (0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0), \quad \langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | \langle 10 | = (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0), \quad \langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | \langle 1-1 | = (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1). \quad (35)$$

ハミルトニアン of 行列要素の例を次に挙げる。

$$(\mathcal{H}_{\text{SO}})_{11} = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \langle 11 | \mathcal{H}_{\text{SO}} | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle | 11 \rangle = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \langle 11 | \xi S_z L_z | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle | 11 \rangle = \frac{\xi}{2}, \quad (36)$$

$$(\mathcal{H}_{\text{SO}})_{24} = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \langle 10 | \mathcal{H}_{\text{SO}} | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle | 11 \rangle = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \langle 10 | \xi \frac{S_+ L_-}{2} | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle | 11 \rangle = \frac{\xi}{\sqrt{2}}. \quad (37)$$

3.2 中磁場

ゼーマン分裂が微細分裂より小さいが、超微細分裂より大きい ($A \ll \mu_B B \ll \xi$) とき、

$$\boldsymbol{\mu} = -g_J \mu_B \mathbf{J} + \frac{\mu_I}{I} \mathbf{I}, \quad (38)$$

と書く。ここで、Landé の g 因子 g_J により、電子の(軌道運動とスピンに関する双方の)磁気モーメントの \mathbf{J} への射影を表す。¹⁵ 基底を $|IM_I\rangle |JM_J\rangle$ として \mathcal{H}_Z を計算し、

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = A \left(I_z J_z + \frac{I_+ J_- + I_- J_+}{2} \right), \quad (39)$$

を摂動とする。これらの対角成分は次のようになる。

$$E \approx E_0 + E_{\text{SO}} + \left(g_J \mu_B M_J - \frac{\mu_I}{I} M_I \right) B_z + A M_I M_J. \quad (40)$$

非対角成分も計算すれば近似がないので、対角化により弱磁場 ($\mu_B B \ll \xi$) までエネルギー準位を求めることができる。 $I = 1/2$ または $J = 1/2$ のとき、§3.4 で解析解を求める。それ以外の I, J では数値計算する。

3.3 弱磁場

弱磁場 ($\mu_B B \ll A$) では \mathbf{I} と \mathbf{J} は強く結合しているので、原子の磁気モーメントを \mathbf{F} の向きへ射影する。 $J = 1/2$ のとき、

$$\boldsymbol{\mu}_{F=I+1/2} = \frac{1}{2I+1} \left(-g_J \mu_B + \frac{2\mu_I}{I} \right) \mathbf{F}, \quad (41)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{F=I-1/2} = \frac{1}{2I+1} \left(g_J \mu_B + \frac{2\mu_I}{I} (I+1) \right) \mathbf{F}, \quad (42)$$

である。¹⁶ 第1項が電子の磁気モーメント、第2項が核の磁気モーメントの \mathbf{F} 方向成分である。 $F = I \pm \frac{1}{2}$ に対し $E_{\text{HF}} = \frac{I}{2} A, -\frac{I+1}{2} A$ として、状態 $|FM_F\rangle$ のエネルギーは次のようになる。

$$E = E_0 + E_{\text{SO}} + E_{\text{HF}} - \boldsymbol{\mu}_F \cdot \mathbf{B}. \quad (43)$$

¹⁵ 基底状態では式 (38) で $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{S}$, $g_J \rightarrow g_S$ と置き換える。励起状態 $np^2 P_J$ では、 $g_J = g_L \frac{J(J+1) - S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)} + g_S \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \approx \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ である。ここで、 $g_L = 1$, $g_S \approx 2$ を代入した。さらに $L = 1$, $S = 1/2$ を代入すると $g_{1/2} = 2/3$, $g_{3/2} = 4/3$ になる。

¹⁶ $J > 1/2$ のときも、同様に、磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ を求め、エネルギーを計算できる。

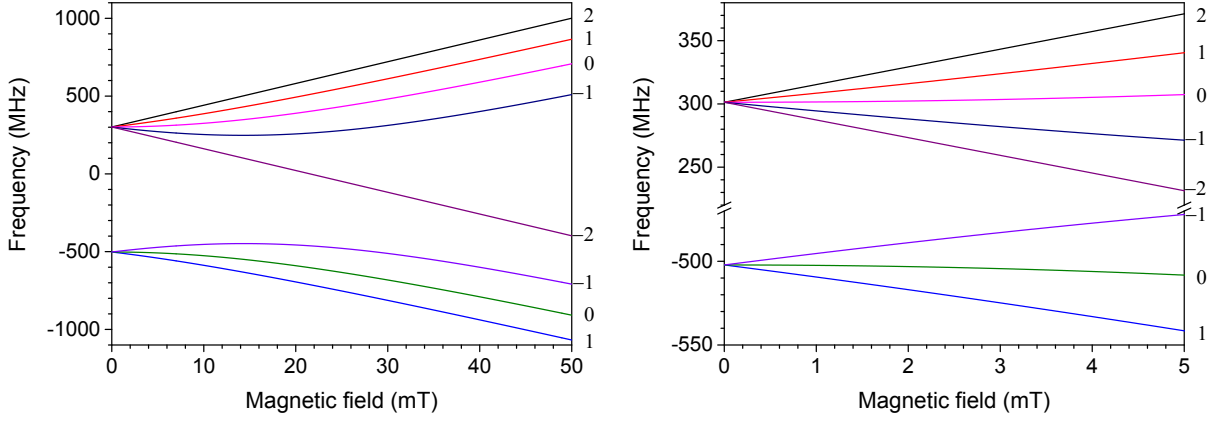


図 3: Breit-Rabi の式 (46) で計算した ${}^7\text{Li}$ 原子基底状態のゼーマン分裂. 左) 同じ $M_F = M_I + M_J$ になる準位は反発するような磁場依存性を示す. 静磁場が $B_z > A$ の範囲まで描いた. 右) は拡大図である.

3.4 Breit-Rabi の式

ゼーマン分裂も超微細分裂のどちらも無視できないが微細分裂は十分に大きい ($0 \lesssim \mu_B B_z \ll \xi$) とき, エネルギー準位を求める. 基底を $|IM_I\rangle|JM_J\rangle$ とすると, 原子の磁気モーメントの式 (38) より \mathcal{H}_Z は対角成分, 超微細相互作用の式 (39) は第 1 項が対角成分, 第 2 項が非対角成分を表す. ハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{SO}} + \mathcal{H}_{\text{HF}} + \mathcal{H}_Z$ を対角化するには, 一般に, 原子ごとに精密計測されている係数 A, g_J, μ_I を使って数値計算すればよい. しかし, $I = 1/2$ または $J = 1/2$ のとき, 解析的にエネルギー固有値と固有状態を求めることができる.¹⁷ ハミルトニアンが 2×2 の部分行列に分かれ, 対角化のために 2 次方程式を解けばよいからである. 以下では $J = 1/2$ とし, 基底を $M_I + M_J (= M_F)$ の大きい順に並べる.¹⁸ ハミルトニアン $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{SO}}$ は共通なので, ここでは省略する.

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} + \mathcal{H}_Z = \begin{pmatrix} M_I + M_J = I + \frac{1}{2} & I - \frac{1}{2} & \cdots & -I + \frac{1}{2} & -I - \frac{1}{2} \\ \left(\frac{AI}{2} + \left(\frac{g_J \mu_B}{2} - \mu_I \right) B_z \right. & O & \cdots & O & O \\ O & H_{I-\frac{1}{2}} & \cdots & O & O \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ O & O & \cdots & H_{-I+\frac{1}{2}} & O \\ O & O & \cdots & O & \left. \frac{AI}{2} - \left(\frac{g_J \mu_B}{2} - \mu_I \right) B_z \right) \end{pmatrix}. \quad (44)$$

角運動量 z 成分の和が $M + \frac{1}{2}$ である $|M_I = M\rangle|M_J = \frac{1}{2}\rangle, |M_I = M + 1\rangle|M_J = -\frac{1}{2}\rangle$ からなる部分行列は,

$$H_{M+\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \frac{AM}{2} + \frac{g_J \mu_B}{2} B_z - \frac{\mu_I}{I} M B_z & A \frac{\sqrt{(I+M+1)(I-M)}}{2} \\ A \frac{\sqrt{(I-M)(I+M+1)}}{2} & -\frac{A(M+1)}{2} - \frac{g_J \mu_B}{2} B_z - \frac{\mu_I}{I} (M+1) B_z \end{pmatrix}, \quad (45)$$

であり, $M_F = M + \frac{1}{2}$ とおくと, エネルギー固有値は次のようになる.

$$E_{M_F=M+\frac{1}{2}} = -\frac{A}{4} - \frac{\mu_I}{I} M_F B_z \pm \frac{1}{2} \sqrt{A^2 \left(I + \frac{1}{2}\right)^2 + 2A\mu_{\text{en}} M_F B_z + \mu_{\text{en}}^2 B_z^2}. \quad (46)$$

ここで, $\mu_{\text{en}} = g_J \mu_B + \frac{\mu_I}{I}$ とおいた. 図 3 は, ${}^7\text{Li}$ 原子基底状態エネルギー準位の磁場依存性を示す.

¹⁷ アルカリ金属原子の基底状態 ${}^2S_{1/2}$ と励起状態 ${}^2P_{1/2}$, 銀原子 ($I = 1/2$) の基底状態 ${}^2S_{1/2}$, 励起状態 ${}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}$ に適用可.

¹⁸ 式 (39) 第 2 項は, $M_I + M_J$ が同じ状態を混ぜるだけだから.

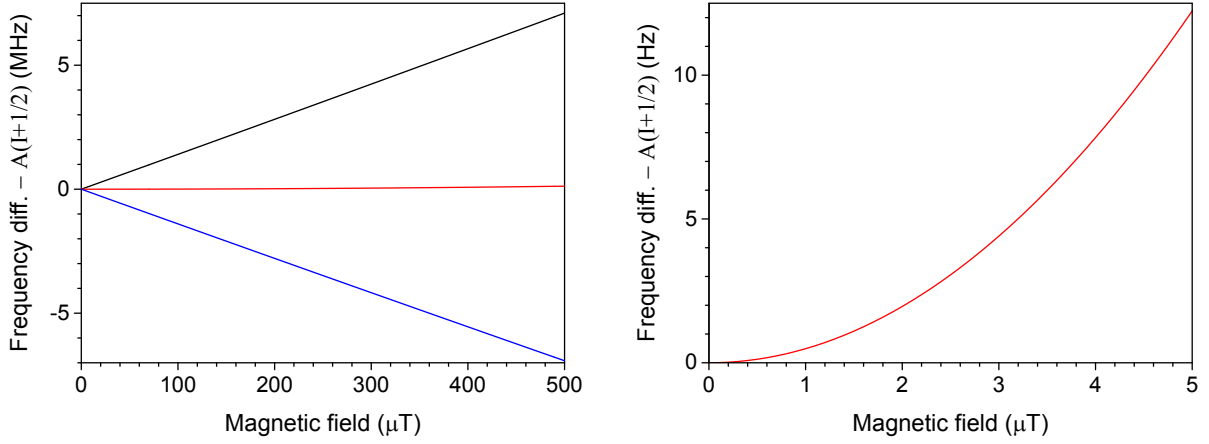


図 4: 式 (49) による ${}^7\text{Li}$ 原子基底状態の超微細分裂. 左) $M_F = 1 \leftrightarrow 1, 0 \leftrightarrow 0, -1 \leftrightarrow -1$, 右) $M_F = 0 \leftrightarrow 0$.

磁場が弱いとき, 式 (46) の根号を展開し, 折角なので B_z^2 の項まで求め, 式 (43) と比較する.

$$E_{F=I+\frac{1}{2}} = \frac{I}{2}A + \frac{g_J\mu_B M_F B_z}{2I+1} - \frac{2I}{2I+1} \frac{\mu_I}{I} M_F B_z + \frac{(\mu_{\text{en}} B_z)^2}{2A(2I+1)} \left(1 - \frac{4M_F^2}{(2I+1)^2}\right), \quad (47)$$

$$E_{F=I-\frac{1}{2}} = -\frac{I+1}{2}A - \frac{g_J\mu_B M_F B_z}{2I+1} - \frac{2(I+1)}{2I+1} \frac{\mu_I}{I} M_F B_z - \frac{(\mu_{\text{en}} B_z)^2}{2A(2I+1)} \left(1 - \frac{4M_F^2}{(2I+1)^2}\right). \quad (48)$$

下で重要になる超微細準位間の遷移 $\Delta M_F = 0$ のエネルギー ΔE_{M_F} を求める.

$$\Delta E_{M_F} = \left(I + \frac{1}{2}\right)A + \frac{\mu_{\text{en}} M_F B_z}{I+1/2} + \frac{(\mu_{\text{en}} B_z)^2}{2(I+1/2)A} \left(1 - \frac{M_F^2}{(I+1/2)^2}\right). \quad (49)$$

図 4 に示すように, $M_F = 0 \leftrightarrow 0$ では, 磁場の 1 次に比例する項がないので, 原子本来の超微細分裂の大きさを測定するのに有用である.

4 光学遷移

レーザー光と振動磁場を加える原子分光実験を考える. これら外場は周波数が異なるだけでなく, 異なる種類の遷移を引き起こす. レーザー光は, ある電子状態を電気双極子遷移により別の状態に変化させる.¹⁹ 振動磁場は, 副準位間 $(F, M_F) \leftrightarrow (F, M'_F)$ や超微細準位間 $(F, M_F) \leftrightarrow (F', M'_F)$ の磁気双極子遷移を誘起(磁気共鳴—NMR, ESR)する. 磁気双極子遷移は, 原子の磁気双極子と振動磁場との相互作用 $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ に起因し, $-\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{E}$ からの類推で, 電気双極子遷移とほとんど同じ角運動量の選択側であると想像できる. 電気双極子遷移では軌道 (L, M_L) が変化するが, 磁気双極子である電子スピン (S, M_S) と核スピン (I, M_I) 状態は変わらない. 講義では, 電気双極子遷移モーメントを求める. 遷移レートは $|\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{E}|^2$ に比例する.

4.1 遷移モーメント

原子 $(I = 3/2)$ の D_1 線 (${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$) の電気双極子遷移モーメント $\langle F' M'_F | e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | F M_F \rangle$ を求める.²⁰ 通常, CG 係数の積和の式を利用し遷移モーメントを計算するが, ここでは, 上で求めた固有状態の展開係数を利用する. [5] 以下では, z 軸を量子化軸, $\mathbf{r} = r(\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$ とし, 動径方向の遷移モーメント $\mu_r = -e\langle n' | r | n \rangle$ は共通なので $-\mu_r E$ は省略する.

¹⁹ 分光実験では, 電気四重極子遷移も多用されるが, 講義では扱わない.

²⁰ 多少複雑になるが, 同様に, D_2 線の遷移モーメントを計算できる.

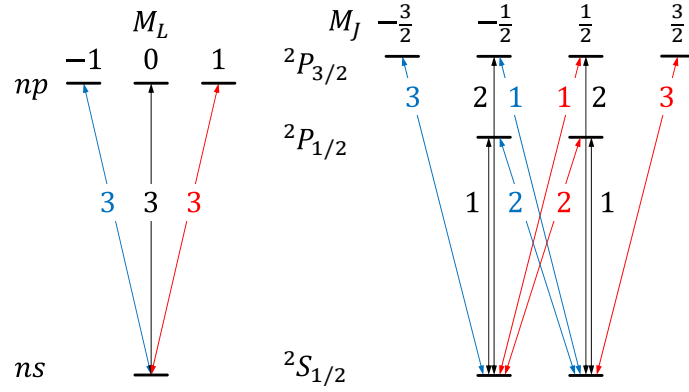


図 5: 電気双極子遷移と角運動量の結合. 左) $|\langle L'M'_L|\epsilon_i|LM_L\rangle|^2$, 右) $|\langle J'M'_J|\epsilon_i|JM_J\rangle|^2$. 表示している数値と共通項 $(-\mu_r E/3)^2$ の積が遷移強度.

4.1.1 π 偏光

電磁波 $\mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$ が平面波²¹で電場ベクトル $\mathbf{E}_0 = (0, 0, E)$, 波数ベクトル $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$ のとき, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} = rE \cos \theta = rE\epsilon_0$ である. §2.3 脚注より, $\langle L'M'_L|\epsilon_0|LM\rangle$ のうちゼロでないのは, $\langle 10|\epsilon_0|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}$ である. これと §2.4 の展開を利用し, ゼロでない $\langle J'M'_J|\epsilon_0|JM\rangle$ は次の項である. 以下, 複号同順である.

$$\langle \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}|\epsilon_0|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = \frac{\sqrt{2}}{3}, \quad \langle \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}|\epsilon_0|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = \mp \frac{1}{3}. \quad (50)$$

それぞれを 2 乗した値を図 5 に示した. 励起状態 $2P_{1/2}$ の電子スピンの z 成分は, $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}|S_z|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{6}$, $\langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2}|S_z|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{6}$ であり, 基底状態 $2S_{1/2}$ では $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}|S_z|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{2}$, $\langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2}|S_z|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{2}$ なので, 式 (50) の π 遷移では $\Delta S_z = \mp \frac{2}{3}$ である. したがって, スピン-軌道相互作用により, z 方向に角運動量の成分を持たない π 偏光で励起しても電子スピンの z 成分の期待値が変化する.

§2.6 の展開式を利用し $\langle F'M'_F|\epsilon_0|FM_F\rangle$ ($M'_F = M_F$) を計算すると, 次のようになる. $M'_F \neq M_F$ の項はゼロである. それぞれを 2 乗した値を図 6 に示す.

$$\langle 22|\epsilon_0|22\rangle = -\frac{1}{3}, \quad \langle 21|\epsilon_0|21\rangle = -\frac{1}{6}, \quad \langle 20|\epsilon_0|20\rangle = 0, \quad \langle 2-1|\epsilon_0|2-1\rangle = \frac{1}{6}, \quad \langle 2-2|\epsilon_0|2-2\rangle = \frac{1}{3}. \quad (51)$$

$$\langle 11|\epsilon_0|11\rangle = \frac{1}{6}, \quad \langle 10|\epsilon_0|10\rangle = 0, \quad \langle 1-1|\epsilon_0|1-1\rangle = -\frac{1}{6}. \quad (52)$$

$$\langle 21|\epsilon_0|11\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{3}}, \quad \langle 20|\epsilon_0|10\rangle = -\frac{1}{3}, \quad \langle 2-1|\epsilon_0|1-1\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{3}}. \quad (53)$$

$$\langle 11|\epsilon_0|21\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{3}}, \quad \langle 10|\epsilon_0|20\rangle = -\frac{1}{3}, \quad \langle 1-1|\epsilon_0|2-1\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{3}}. \quad (54)$$

π 偏光で励起しても, 超微細相互作用により核スピンの z 成分の期待値が変化する.²²

4.1.2 σ_{\pm} 偏光

電磁波 $\mathbf{E}_{\pm 1} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$ が平面波で電場ベクトル $\mathbf{E}_{\pm 1} = \mp \frac{(1, \pm i, 0)}{\sqrt{2}} E$, 波数ベクトル $\mathbf{k} = (0, 0, k_z)$ のとき, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_{\pm 1} = rE \frac{\mp \sin \theta e^{\pm i\phi}}{\sqrt{2}} = rE\epsilon_{\pm 1}$ である. §2.3 脚注より, $\langle L'M'_L|\epsilon_{\pm 1}|LM\rangle$ のうちゼロでないのは

²¹ 平面波は, 十分に大きなビーム径の平行光線, または, 集光した焦点近傍で近似的に実現できる.

²² 例えば, 励起状態 $\langle 21|I_z|21\rangle = 3/4$, 基底状態 $\langle 11|I_z|11\rangle = 7/8$ である.

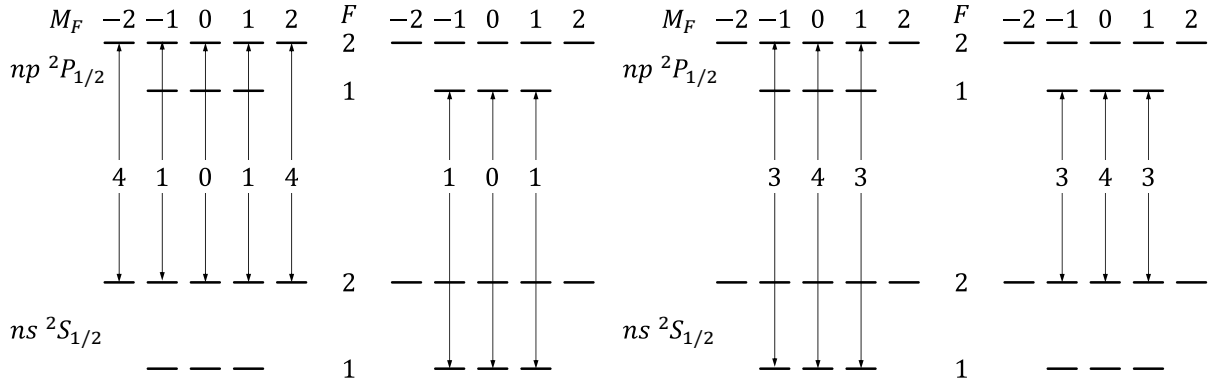


図 6: π 偏光による電気双極子遷移. 数値と共通項 $(-\mu_r E/6)^2$ の積が遷移強度.

$\langle 1 \pm 1 | \epsilon_{\pm 1} | 00 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}$ である. これと §2.4 の展開を利用し, ゼロでない $\langle J' M' | \epsilon_{\pm 1} | J M \rangle$ は次の項である.

$$\langle \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} | \epsilon_{\pm 1} | \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \langle \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} | \epsilon_{\pm 1} | \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{3}, \quad \langle \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} | \epsilon_{\pm 1} | \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \rangle = \pm \frac{\sqrt{2}}{3}. \quad (55)$$

それぞれを 2 乗した値を図 5 に示した. 式 (55) に示す σ_{\pm} 遷移のうち励起状態 ${}^2P_{1/2}$ への遷移では $\Delta S_z = \pm \frac{1}{3}$ である. (前ページ π 遷移の ΔS_z と比較するのは面白い) §2.6 の展開式を利用し $\langle F' M'_F | \epsilon_{\pm 1} | F M_F \rangle$ ($M'_F = M_F \pm 1$) を計算すると, 次のようになる. $M'_F \neq M_F \pm 1$ の項はゼロである.

$$\langle 2 \pm 2 | \epsilon_{\pm 1} | 2 \pm 1 \rangle = \frac{\pm 1}{3\sqrt{2}}, \quad \langle 2 \pm 1 | \epsilon_{\pm 1} | 20 \rangle = \frac{\pm 1}{2\sqrt{3}}, \quad \langle 2 \pm 1 | \epsilon_{\mp 1} | 2 \pm 2 \rangle = \frac{\mp 1}{3\sqrt{2}}, \quad \langle 20 | \epsilon_{\mp 1} | 2 \pm 1 \rangle = \frac{\mp 1}{2\sqrt{3}}. \quad (56)$$

$$\langle 1 \pm 1 | \epsilon_{\pm 1} | 10 \rangle = \mp \frac{1}{6}, \quad \langle 10 | \epsilon_{\mp 1} | 1 \pm 1 \rangle = \pm \frac{1}{6}. \quad (57)$$

$$\langle 2 \pm 2 | \epsilon_{\pm 1} | 1 \pm 1 \rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}}, \quad \langle 2 \pm 1 | \epsilon_{\pm 1} | 10 \rangle = -\frac{1}{2\sqrt{3}}, \quad \langle 20 | \epsilon_{\mp 1} | 1 \pm 1 \rangle = -\frac{1}{6}. \quad (58)$$

$$\langle 1 \pm 1 | \epsilon_{\mp 1} | 2 \pm 2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}, \quad \langle 10 | \epsilon_{\mp 1} | 2 \pm 1 \rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}}, \quad \langle 1 \pm 1 | \epsilon_{\pm 1} | 20 \rangle = \frac{1}{6}. \quad (59)$$

それぞれを 2 乗した値を図 7 に示した.

4.2 自然放出

輻射緩和や無輻射緩和により, 励起状態の寿命は有限になる.²³ コヒーレント光の照射中に励起状態が緩和すると, 電磁波と原子のコヒーレントな相互作用が中断されるため, 共鳴線の幅が広がる. その幅を自然幅 (natural width) と呼ぶ. 励起状態の占有数が指数関数的に減少するので, 共鳴線はローレンツ型 $g(\nu) = \frac{\delta\nu_n/2\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + (\delta\nu_n/2)^2}$ (面積で規格化) になる. 遷移の一方の状態が基底状態など寿命が非常に長い場合, 他方の状態の寿命を T_1 とすると, 周波数単位の自然幅は半値全幅 (FWHM, Full Width at Half Maximum) で, 次のように表される.

$$\delta\nu_n = \frac{1}{2\pi T_1}. \quad (60)$$

²³ 前節で計算した超微細準位の遷移レートの和を求めるとわかるように, どの磁気副準位も同じ寿命になる. 自然放出の場合, 遷移モーメント間には相関がないので, 緩和レート (遷移モーメントの 2 乗) の和が各副準位の緩和レートになる.

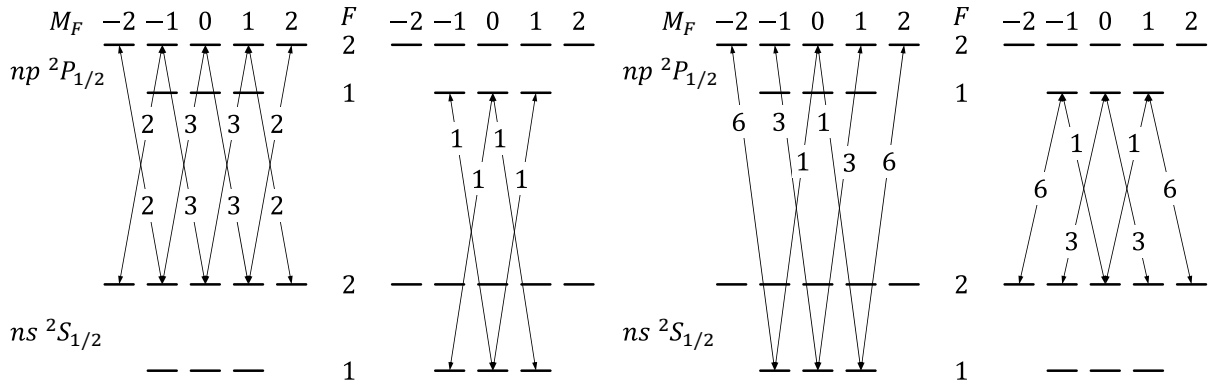


図 7: σ_{\pm} 偏光による電気双極子遷移. 数値と共通項 $(-\mu_r E/6)^2$ の積が遷移強度.

どの原子の共鳴も中心周波数や幅が等しいので、均一広がりが (homogeneous broadening) と呼ぶ。励起状態が他の励起状態に緩和せず、基底状態にのみ輻射緩和する場合、遷移モーメントが小さいほど寿命が長く、線幅が狭くなる。アインシュタインの A 係数は $A = \frac{1}{T_1} = \frac{16\pi^3 |\mu_e|^2}{3\varepsilon_0 \hbar \lambda^3}$, 吸収係数は $\alpha(\nu) = \delta n \frac{\pi^2 |\mu_e|^2}{3\varepsilon_0 \hbar \lambda} g(\nu)$ と表され, λ は光の波長, $\delta n = n_\ell - n_u$, n_ℓ と n_u はそれぞれ基底状態と励起状態にある単位体積あたりの原子数である。自然幅より十分に周波数安定なレーザー光を照射する場合, 吸収係数は $\alpha(\nu_0) = \delta n \pi (\lambda/2\pi)^2$, 面積で $\delta n \lambda^2 \delta \nu_n / 8$ になる。つまり, 2 準位原子の遷移モーメントが小さくても, レーザー周波数が安定ならば十分な吸収が得られる。ただし, 吸収の飽和に注意する。

4.3 ドップラー効果

光のドップラー (Doppler) 効果により, 並進運動している原子の共鳴周波数はシフトする。1 次のドップラー効果は次のように表される。

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{v}{c}\right). \quad (61)$$

ここで, c は真空中の光速, ν は実験室座標系の光の周波数, ν_0 は実験室に静止している原子の共鳴周波数, v は原子の光軸方向の速さで光源から遠ざかる向きを正とした。真空中を熱運動する原子の速度は, 皆同じではなく分布する。原子の質量を m としてマクスウェル-ボルツマン分布は,

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x dv_y dv_z, \quad (62)$$

である。²⁴ 光軸を z 軸として x, y 方向について積分すると,

$$f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m v_z^2}{2k_B T}\right) dv_z, \quad (63)$$

である。式 (61) を式 (63) に代入すると,

$$f(\nu) d\nu = \sqrt{\frac{m c^2}{2\pi k_B T \nu_0^2}} \exp\left(-\frac{m c^2}{2k_B T} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2\right) d\nu, \quad (64)$$

になり, 原子の並進運動により共鳴線が広がることがわかる。線形はガウス型で, 個々の原子によって共鳴周波数が異なり, 集団として広がっているので不均一広がりが (inhomogeneous broadening) と呼ぶ。

²⁴ 熱運動の平均の速さ $\langle v \rangle = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} v f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \int_0^{\infty} 4\pi v^3 f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$.

4.4 緩衝ガス

容器中の原子を分光する際、原子が容器の壁に衝突するのは避けたい。容器の大きさを L とすると、真空中の原子は弾道軌道により約 L/v の時間で壁に衝突する。それに対し、容器中に他の気体を入れ、原子の運動を拡散運動にすると、壁に衝突するまでの時間はおよそ L^2/D になる。ここで、 D は拡散係数である。緩衝ガスとのある衝突から次の衝突までに原子が自由に弾道運動する距離を平均自由行程 ℓ_m (mean free path), その時間を平均自由時間 τ_m (mean free time) とよぶ。²⁵ 容器に封入する気体は、注目している原子の内部状態になるべく影響を与えないもの、例えば、希ガスのヘリウムなどである。²⁶ 逆に、励起状態を無輻射緩和 (non-radiative relaxation) させる気体、例えば、窒素やメタンなどである。²⁷

原子と緩衝ガスとの衝突により、電磁波のコヒーレント相互作用が中断されるため、共鳴周波数があいまいになる。これを、共鳴線の圧力広がり (pressure broadening) とよぶ。どの原子の共鳴も中心周波数と幅がそれぞれ等しいので、均一広がりである。励起状態の緩和と同様に、原子衝突は確率的な現象なので、共鳴線の線形はローレンツ型である。ドップラー幅より圧力幅が広い ($\omega \frac{\langle v \rangle}{c} = k \langle v \rangle \ll \frac{1}{\tau_m}$) とき、原子は並進運動によって光の波長ほども動かないうちに緩衝ガスと衝突している。均一な圧力幅の中に超微細構造のような複数の光学遷移が重なっている場合、エネルギー縮退した準位 (例えば、微細準位) への遷移と同様に考えることができる。

緩衝ガスの圧力を上げていくと、原子衝突の頻度が高くなり、平均自由行程や平均自由時間が短くなる。さらに圧力を上げると、原子の周りに常に緩衝ガスが存在するようになる。このような圧力では、原子と緩衝ガスの電子軌道が影響しあい、原子のエネルギー準位が変化する。ファンデルワールス分子を形成することもある。共鳴線は広がり、共鳴の中心周波数に変化し、非対称な形になることもある。

5 光ポンピング

レーザー光で原子の状態を選択する方法として、光パルスを組み合わせたコヒーレント過渡現象、断熱透過などを利用する方法がある。これらは chemical reaction engineering として面白いが、逆の発想として、緩和を利用した状態選択法が (古くから利用される) 光ポンピングである。²⁸ 光子のエネルギー ($h\nu \approx 6.63 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8 / 5.0 \times 10^{-7} \text{ J} \approx 4.0 \times 10^{-19} \text{ J}$) は、熱エネルギー ($k_B T \approx 1.38 \times 10^{-23} \times 300 \text{ J} \approx 4.1 \times 10^{-21} \text{ J}$) に比べて大きい。光を照射する前の初期状態として、ほとんどの原子が光学遷移の下準位に存在する。²⁹ 遷移はエネルギーの高低について対称だが、この初期状態により現象が非対称になる。レーザー光を照射すると、下準位にある原子が励起される。励起された原子は、レーザー光により元の下準位に遷移するが、³⁰ 一部、自然放出や原子衝突により励起状態が緩和する。³¹ 緩和した先の準位が光の吸収や放出をしないときは、原子衝突などが生じるまで同じ準位であり続ける。³² このような光励起と緩和を繰り返すと

²⁵ ℓ_m が一定値では、拡散係数は $D = \frac{\bar{v}\ell_m}{3} = \frac{\ell_m^2}{3\tau_m}$ である。 ℓ_m が分布する場合、原子が思いのほか速くまで移動することがある。

²⁶ 衝突による励起状態の副準位緩和は考慮したいが衝突断面積などの観測データは少ない。基底状態については、内部自由度と並進速度の変化の有無で区別できる。内部自由度も速度も変化させる強い衝突、内部自由度は変化しないが速度変化だけを起す速度変化衝突、内部自由度は変化するが速度変化がわずかな衝突である。速度変化衝突 (§5.3) は、内部自由度と速度の偏りの相関を変化させる。内部自由度のみを変化させるのは、常磁性原子が大きな衝突パラメータで衝突するようなときである。

²⁷ 光ポンピングや気体レーザーでは、振動や回転自由度のある分子により励起状態間または基底状態への無輻射緩和を促進させる。

²⁸ ここで緩和とは、ユニタリでない時間発展をいう。

²⁹ $h\nu/k_B T \approx 100$ なので、励起状態の占有数が基底状態に比べ (1/100 ではなく) およそ $e^{-100} \approx 0$ である。原子集団と熱浴の相互作用により原子の内部状態が熱平衡状態に至る。光学遷移をとおして原子を励起するのは、熱浴の黒体輻射である。一方、磁気双極子遷移の確率は非常に小さいので、基底状態の副準位が熱平衡状態にあるのは原子衝突によると考えられる。

³⁰ 誘導放出 stimulated emission.

³¹ 講義ではアルカリ金属原子や銀原子の基底状態 $^2S_{1/2}$ と励起状態 $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ を扱うので、自然放出で緩和する先は基底状態、原子衝突による $^2P_{1/2} \leftrightarrow ^2P_{3/2}$ の緩和、基底状態への無輻射緩和、励起状態と基底状態の副準位緩和を考える。

³² ある準位の原子が励起されても、自然放出や緩和により、元の準位に高い確率で戻ってくる場合も、光ポンピング可能である。

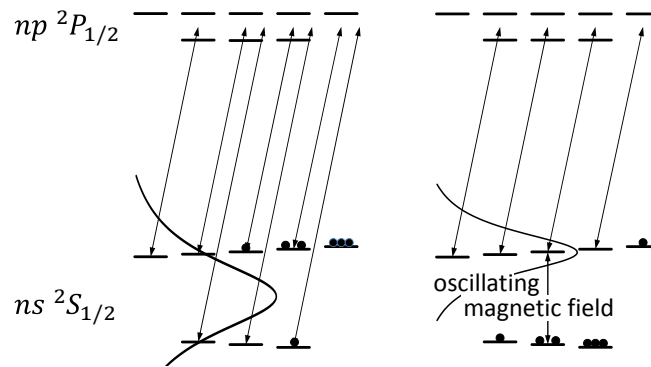


図 8: 光ポンピングの原理. 左) 超微細分裂 < 圧力幅, 右) 圧力幅 < 超微細分裂.

(optical pumping cycle), あるエネルギー準位の占有数 (population) が増える. このように, 光を使ってあるエネルギー準位から別の準位に占有数を移動させることを光ポンピング (optical pumping) という. [6]

5.1 光学遷移の選択

GPS 衛星に載っている Rb 原子時計では, 原子ランプの発光をガラス容器中の原子蒸気に照射し, 原子を光ポンピングする. ランプの光スペクトルは吸収線とほぼ同じであるにもかかわらず, 円偏光にすることで光ポンピングを可能にする.³³ 緩衝ガスにより広がった吸収線幅 (圧力幅) がドップラー幅や超微細分裂より十分に大きいとき, 図 8(左)のように電子スピン偏極された状態, あるいは, 電子スピンと核スピンの偏極した状態になる. また, 図 5(右)のような単純な遷移確率になる.

光源がレーザーのとき, 偏光に加え, 周波数により遷移を選ぶことができる. 図 8(右)のように, 圧力幅 \approx ドップラー幅 < 超微細分裂の大小関係にあるとき,³⁴ 超微細分裂した一方の遷移に共鳴させると, 他方の超微細準位に占有数を移すこと (hyperfine pumping) ができる. 例えば, 超微細準位間の遷移³⁵に共鳴する振動磁場を照射すると空だった準位に占有数が戻ってくるので, レーザー光で原子を励起できるようになる. 吸収あるいは発光の強さが変化するので, 振動磁場が超微細準位間の遷移に共鳴したことがわかる.

5.2 励起状態と基底状態の緩和

自然放出, 原子衝突による励起状態の副準位の緩和, 超微細準位間の緩和, 微細準位間の緩和, 基底状態への無輻射緩和, 基底状態の副準位の緩和, 超微細準位間の緩和により光ポンピングの効果が変わる.

緩衝ガスがヘリウムガスの場合, 圧力幅が支配的な圧力でも, 励起状態から基底状態への緩和が自然放出によると考えることができる. 図 5(右) D_1 線の遷移強度を参照すると, $|J = \frac{1}{2} M_J = -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |J' = \frac{1}{2} M'_J = -\frac{1}{2}\rangle$ の励起後, 励起原子は $|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$ と $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ に 2:1 でもどる. つまり, 自然放出により元の準位にもどる割合が大きく, 十分に光ポンピングされるまで多くのサイクルが必要である.³⁶

緩衝ガスを窒素ガスにしたとき, 励起状態の寿命より短い時間で原子衝突が生じると無輻射緩和が支配的になる.³⁷ 状態 $|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$ にある励起原子は $|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$ と $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ に 1:1 でもどる. つまり, 窒素ガスを入れる

³³ 発光と吸収のスペクトルがほぼ同じであるため, むしろ, ポンピングの効率が低い.

³⁴ Rb 原子や Cs 原子は, この条件をみたす. ⁸⁷Rb 原子ランプの光を ⁸⁵Rb 原子蒸気に通過させると, ⁸⁷Rb 原子の超微細分裂した発光の一方が吸収される. このような特殊な場合, レーザーでなくても超微細準位の一方を励起する光を生成することができる.

³⁵ 電子スピンと核スピンの状態は磁気双極子遷移をとおして変化するので振動磁場を加える.

³⁶ 励起光パワーを調整し励起レートを自然放出のレートと等しくすると, 光ポンピングサイクルの周期は励起状態の輻射寿命 T_1 の 2 倍である. 光ポンピングにより $|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$ の占有数が 1% 以下になるのは $n = 12$ サイクル後 $(2/3)^n < 0.01$ なので, 光ポンピングにかかる時間はおよそ $24T_1 \sim 600$ ns である.

³⁷ 窒素ガスは振動や回転の内部自由度があるので, 励起原子のエネルギーを輻射以外のエネルギーに変換できる.

と、少ないサイクルで光ポンピングできるようになる。³⁸

緩衝ガスとの衝突により基底状態の副準位間で緩和が生じると、光ポンピングにより集められた占有数が分布してしまう。窒素ガスは、基底状態を緩和させる衝突断面積が大きいので、圧力が高すぎるのは悪影響である。したがって、無輻射緩和を促進、基底状態の副準位緩和を防ぐ、壁との衝突を避けるなどを満足させるため、複数のガスを混合し緩衝ガスとすることが多い。

5.3 原子の内部状態と並進速度の相関

狭線幅のレーザー光を熱い原子蒸気に照射すると、ドップラー効果の式 (61) をみたく速度の原子を光ポンピングすることができる。ドップラー幅の吸収スペクトルに、光ポンピングにより(透過率が大きくなった)ホールが生成される。速度選択された原子の集団は、内部状態の占有数分布が熱平衡状態からずれている。つまり、内部状態と並進速度には、ある種の相関が存在する。^[7] この相関を利用したのが飽和吸収分光である。励起光で生成した相関を検出光で観測することにより、ドップラー広がりのある吸収線からドップラーフリーのスペクトルを得ることができる。原子衝突が内部状態を緩和させるとともに速度も変化させる場合、相関の分布は変わらず、相関の程度が小さくなる。原子衝突により内部状態は緩和しないが速度が変化する場合(速度変化衝突)、内部状態が熱平衡状態からずれた原子の速度分布は広がる(内部状態と速度の相関の分布が変化)。

原子集団にレーザー光を照射すると、原子の内部状態が熱平衡状態からずれる。光により正確に操作でき、精密に光計測できるので、原子集団は統計力学の実証モデルになる。^[8] 揺動散逸定理(fluctuation-dissipation theorem)より、熱平衡状態にある系の線形応答は、その量の揺らぎから求められる。これを利用した雑音分光法(noise spectroscopy)では、ウィーナー-ヒンチンの定理(Wiener-Khinchin theorem)を使い、ある量(例えば S_z)のパワースペクトル(線形応答)を、その2次の相関(ノイズスペクトル)から求める。^[9] 原子と緩衝ガスを1つの系とみなせば、原子の内部状態だけでなく外部状態(並進運動)も雑音分光で調べることができる。^[10] 原子系は、強く光ポンピングすれば非平衡統計力学、非線形統計力学のモデルにもなる。

5.4 量子干渉効果

量子干渉効果により、光を吸収しない状態(暗状態 dark state)に原子を集めることができる。^[11] 図9(左)のように、下にエネルギー縮退した2準位 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ 、上に準位 $|3\rangle$ があるとする。それぞれの遷移双極子モーメントを $\mu_+ = -e\langle 3|re_+|1\rangle$, $\mu_- = -e\langle 3|re_-|2\rangle$ とする。このとき、 σ_+ 偏光で励起すると原子は状態 $|2\rangle$ に光ポンピングされ、 σ_- 偏光を照射すると状態 $|1\rangle$ にポンピングされる。次に、 σ_+ と σ_- を重ね合わせた光を照射する。例えば、 x 軸方向に直線偏光した電磁波 $(1, 0, 0)E \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) = \frac{\mathbf{E}_{-1} - \mathbf{E}_{+1}}{\sqrt{2}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$ を照射する。基底状態(ground state)の基底(basis)として、 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の代わりに、

$$|a\rangle = \frac{\mu_-|2\rangle - \mu_+|1\rangle}{\sqrt{|\mu_+|^2 + |\mu_-|^2}}, \quad |b\rangle = \frac{\mu_+|2\rangle + \mu_-|1\rangle}{\sqrt{|\mu_+|^2 + |\mu_-|^2}}, \quad (65)$$

をとる。上の準位を共有しているので位相関係が明確になり、遷移モーメントは次のようになる。

$$\langle 3|e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}|a\rangle = \sqrt{\frac{|\mu_+|^2 + |\mu_-|^2}{2}} E, \quad \langle 3|e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}|b\rangle = 0. \quad (66)$$

励起された原子は基底状態に戻るが、暗状態に戻ってきたとき、副準位間緩和がなければ暗状態であり続ける。³⁹ したがって、 x 軸に偏った直線偏光を照射すると、原子は状態 $|a\rangle$ から $|b\rangle$ に光ポンピングされ、吸

³⁸ $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$ の占有数を 1% 以下にするには 7 サイクル以上必要なので、光ポンピングにかかる時間は $14T_1 \sim 350$ ns である。

³⁹ CPT (Coherent Population Trapping)

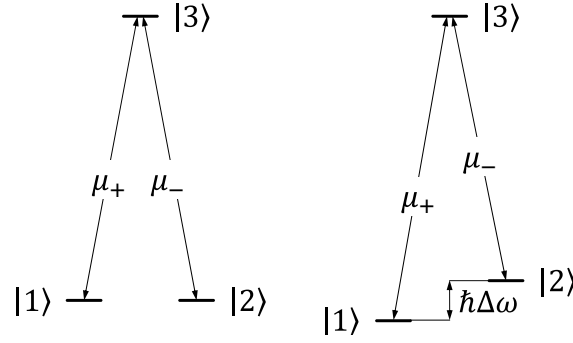


図 9: 量子干渉効果. 左) 下 2 準位がエネルギー縮退している, 右) 縮退していない.

収率が減少する.⁴⁰ y 軸方向の直線偏光 $(0, 1, 0)E \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) = \frac{\mathbf{E}_{-1} + \mathbf{E}_{+1}}{-i\sqrt{2}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$ を照射した場合, $|a'\rangle = \frac{\mu_-|2\rangle + \mu_+|1\rangle}{\sqrt{|\mu_+|^2 + |\mu_-|^2}}$ から $|b'\rangle = \frac{\mu_+|2\rangle - \mu_-|1\rangle}{\sqrt{|\mu_+|^2 + |\mu_-|^2}}$ に光ポンピングされる.

図 9(右)のように下 2 準位がエネルギー縮退していないとき, エネルギー準位ごとの位相項 $\exp\left(\frac{E_j t}{i\hbar}\right)$ を考慮し,⁴¹ 偏光と周波数を調整したレーザー光を照射する.

$$-\mathbf{E}_{+1} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{31}t) + \mathbf{E}_{-1} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{32}t). \quad (67)$$

$|\mathbf{E}_{+1}| = |\mathbf{E}_{-1}| = E/\sqrt{2}$ のとき, それぞれの準位を $|j\rangle \rightarrow \exp\left(\frac{E_j t}{i\hbar}\right)|j\rangle$ と置き換え, 基底を式 (65) のように $|a\rangle, |b\rangle$ とすると, 遷移モーメントは式 (66) のようになり, 状態 $|b\rangle$ が暗状態である.⁴² 暗状態の重ね合わせの振幅(大きさ)と位相は, それぞれの電場振幅と偏光に依存する. 原子衝突により, 重ね合わせの相対位相やエネルギー差 $(E_2 - E_1)$ が変化するので, 共鳴線幅や共鳴周波数を精密測定すれば衝突効果を調べられる.⁴³ 重ね合わせが続く時間 (~ 1 ms) は, 励起状態の寿命 (~ 10 ns) に比べると非常に長い. したがって, 式 (67) に示すように, 実験では周波数の異なる光の位相関係が明確であることが重要である.

Λ 型のラマン共鳴では, 2 つの励起光の波数ベクトルを等しくするとドップラー効果が打ち消され, 周波数差を正確に測定できる. しかし, 図 9(右)のようにエネルギー縮退していない場合, 光周波数のドップラー効果を完全に相殺できず, 次式のように, マイクロ波周波数 (\sim GHz) にドップラーシフトが残る. [12]

$$\nu_{31}\left(1 - \frac{v}{c}\right) - \nu_{32}\left(1 - \frac{v}{c}\right) = (\nu_{31} - \nu_{32})\left(1 - \frac{v}{c}\right) = \nu_{21}\left(1 - \frac{v}{c}\right). \quad (68)$$

圧力幅が小さいと, 暗状態と並進速度に相関が生まれる. 例えば, ${}^7\text{Li}$ 原子の基底状態超微細分裂 $\nu_{21} = 803.5$ MHz, 熱運動の速さ $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = 1300$ m/s @ 563 K なので, $\frac{803.5 \times 10^6 \times 1300}{3.00 \times 10^8} = 3.5$ kHz 程度ドップラーシフトする.⁴⁴ 装置由来の測定精度は 1 Hz より良いので, レーザー周波数をドップラー幅スペクトルの中心に合わせるのが重要である. さらに異なる励起準位 $|4\rangle$ が存在し, その遷移がドップラー幅で重なっている場合, 異なる速度の原子に異なる暗状態が生成される. 圧力幅がドップラー幅より大きいとき, 暗状態と並進速度に相関は生成されない. 均一広がりした 1 つの吸収線なので, 狭線幅のレーザー光で, すべての原子を同じ暗状態にしうる.⁴⁵ 暗状態のラマン共鳴線はドップラー広がりががないので, 線幅は, 緩衝ガスとの衝突や観測する原子どうしの衝突による緩和を反映する.

⁴⁰ 電磁誘導透過 (EIT, Electromagnetically Induced Transparency)

⁴¹ Schrödinger equation, $i\hbar(\partial\psi/\partial t) = \mathcal{H}\psi$, を思い出そう. ここで, \mathcal{H} は時間に依存しないハミルトニアンである.

⁴² ここでは屈折率の周波数依存性を無視したが, 一般に, 高密度な原子蒸気の共鳴周波数近傍では, 屈折率変化が大きくなりうる.

⁴³ レーザー光の位相と強度の揺らぎ, 光パワーによる飽和 (線幅の広がり) やエネルギー準位のシフトに注意する.

⁴⁴ Li 原子は熱的に速くドップラーシフトが大きい, 実験では光ビーム径を原子が横切る時間 τ による線幅の広がり (transit-time broadening) を考える必要がある. ビーム径 13 mm, 速さ 1300 m/s では $\tau = 10$ μ s なので線幅 $\delta\nu_{\text{tr}} \sim 16$ kHz である. 対照的なのは, 熱的には遅いが超微細分裂の大きい Cs 原子である. 周波数シフトは Li 原子と同程度だが, 線幅 $\delta\nu_{\text{tr}}$ が狭い.

⁴⁵ 重ね合わせ状態 $|b\rangle = (e^{-i\omega_2 t}|20\rangle + e^{-i\omega_1 t}|10\rangle)/\sqrt{2}$ について, 式 (20), (24) を使うと, 期待値 $\langle b|S_z|b\rangle = \cos(\omega_{21}t)/2$.

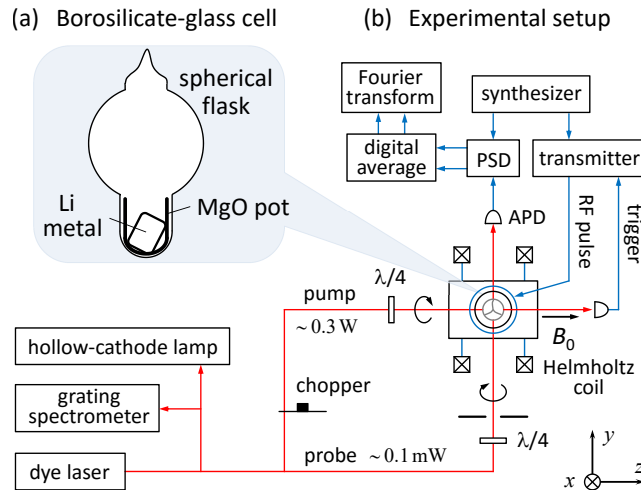


図 10: 光検知磁気共鳴による原子の拡散運動を観測する装置。スピンエコー振幅の磁場勾配依存性より原子の相互拡散係数を求める。

6 実験の紹介

6.1 光ポンピングの実験

光ポンピングにより原子のあるエネルギー準位に占有数が集中するので、熱平衡状態に比べ光の吸収率が高い(低い)、スピン偏極率が格段に高い⁴⁶など、特徴ある原子集団を作り出すことができる。光で操作された原子状態は、さらに、光によって高感度に検知できる。ここでは、私の行っている実験の具体例を示す。

図 10 は、光ポンピングした Li 原子集団の光検知磁気共鳴の実験配置である。[13] 金属試料をガラス容器に入れ、適当な原子密度になるまで加熱する(約 300 °C)。RF (Radio frequency) コイルにより基底状態の磁気副準位間周波数($\lesssim 1$ MHz)に共鳴する振動磁場を加える。ガラス容器は、窓を取り付けた金属容器などと比べ、電流が流れないので外から振動磁場を加えやすい、磁性体でないので静磁場コイルによって発生させた磁場の均一性もよい。

Li 原子の D_1 線に共鳴させたレーザー光を 2 つに分け励起光と検出光にする。それぞれ円偏光にし、静磁場と平行に励起光、直交するように検出光を照射する。励起光を 1 ms 程度のパルスにし、励起光パルス、RF $\pi/2$ パルス、RF π パルスの順に照射する。連続の検出光の透過率により、基底状態のスピンエコーを検出する。傾斜磁場を加えると並進運動している原子の位相が戻らず、スピンエコーが小さくなる。エコー振幅と磁場勾配の大きさにより原子の拡散の速さ(拡散係数)を調べられる。以下では、実験で多用される光学素子や装置について説明する。

6.2 光学素子と計測機器

レーザー(Laser) 実験室では、リチウム原子(671 nm)と銀原子(676 nm)用に、シングル縦モード色素レーザーを使っている。周波数や強度が安定なレーザーではないが、この波長域では比較的強い(0.1 ~ 1 W)光を発生できる市販のレーザーである。レーザー発振させるため励起グリーンレーザーが必要である。

⁴⁶ $J = \frac{1}{2}$ の場合、熱平衡状態のスピン偏極率 $P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \sim \frac{\hbar\nu}{2k_B T} \ll 1$ であるのに対し、光ポンピングにより $P \sim 1$ になる。

共振器増強型2倍波発生装置(Cavity-Enhanced 2nd-Harmonic Generator) 連続レーザー光を非線形光学結晶により2倍の周波数にするためには、現在、2種類の手法が利用されている。1つは、擬似位相整合結晶を使うことであるが、銀原子の共鳴波長ではカタログ品が存在せず、不可能ではないが超高価になってしまう。2つめは、光共振器内で光電場を強めて非線形結晶を挿入する方法である。パルス光でないが10%程度の変換効率が得られる。

フォトダイオード(Photo-Diode) 光強度(光子数)を電流にする。量子効率が高い。アバランシェ(avalanche)作用により増幅機能を持った素子は光電子増倍管並みの信号雑音比(SNR)になる。

位相板(Phase Plate) 偏光を変換する。代表的な位相板は $\lambda/2$ 板と $\lambda/4$ 板である。前者は直線偏光を直線偏光のまま偏光方向を変える、後者は直線偏光を円偏光、円偏光を直線偏光に変換する。

直線偏向素子(Linear polarizer) ある向きの直線偏光のみを通過させる。安価なものは、不要な偏光成分を吸収することにより直線偏光を得る。吸収型は、光エネルギーが熱に変わるので、強い光には使えない。結晶を用いた広帯域な直線偏光素子、ある波長のみ誘電体膜により偏光を選択できる素子がある。直交する直線偏光のどちらも使える優れものである。

波長計(Wavemeter) 古くから、マイケルソンの干渉計を利用した波長計が多用されている。参照となる周波数安定化されたレーザー光と比較して正確に波長を求めることができる。フーリエ変換分光器も同様の原理である。

ロックインアンプ(Lock-in Amplifier) 低周波は雑音が大きいため、信号を直流成分として観測するのは良くない。通常、何か実験パラメータを変調し、雑音の少ない帯域まで変調周波数を上げ、位相検波して信号とする。参照信号と 90° 位相の異なる信号も重要な情報を含むことが多々あるので捨てないようにする。

ヘルムホルツコイル(Helmholtz Coil) 1対のコイルの半径と距離を等しくすると、軸方向の磁場の不均一が、軸上で4次の微小量になる。

6.3 プッシュプル光ポンピングの実験

量子干渉効果を利用した光ポンピングの実験例を示す。原理は文献[14]で説明されている。図11は、超微細分裂周波数 ν_{HF} を測定する実験配置である。GPS周波数標準の10MHz信号にロックしたシンセサイザーを使って超微細分裂近傍の周波数 $\nu_{\text{TH}} = 803.507 \text{ MHz}$ を発生させる。音響光学変調器(AOM)の超音波周波数を2倍にし、シンセサイザーの信号に位相ロックする($\nu_{\text{TH}} = 2\nu_{\text{S}}$)。レーザー周波数 ν_0 と超音波周波数 ν_{S} の和と差の周波数の光をAOMにより発生させ、 $\lambda/4$ 板により直線偏光を直交させる。この2つの光を、偏波保持シングルモードファイバーに入力し、空間モードを一致させる。レーザー光の周波数安定度は約1MHzだが、1つのレーザーから周波数安定な超音波により2つの光を生成しているため、式(67)に示すような相対位相の安定な光が得られている。ファイバー出力光を2つに分け、一方を光検出器に入射させ、強度が安定するようにAOMの駆動電圧を調整する。残りの一方をLi原子蒸気に照射し、透過光をフォトダイオードで検知する。周波数が $\nu_{\text{HF}} = \nu_{\text{TH}}$ をみたすと、原子が暗状態になり透過光が強くなる。超微細準位間の $M_F = 0 \leftrightarrow 0$ 遷移を他の遷移と分けるため、約 $2 \mu\text{T}$ の静磁場を光軸方向に加えた。傾斜磁場を発生させるコイル(3軸)に電流を流し、直流磁場の不均一を補正する。通常、実験室には約 $0.1 \mu\text{T}$

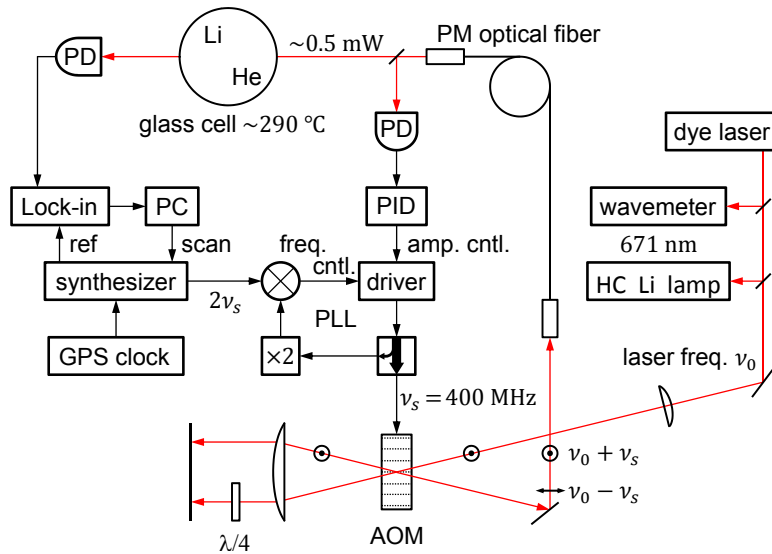


図 11: 量子干渉による Li 原子の超微細分裂周波数を測定する実験装置。異なる周波数の 2 つの光を生成する AOM を中心に描いた。

の AC ライン周波数の磁場ノイズがあるので、磁気シールドにより遮蔽する。以下では、実験でよく使われる光学素子について説明する。

6.4 光学素子と機器

光ファイバー(Optical Fiber) 光ファイバーには、時間変化の緩やかな照明光のようにパワーが伝わるだけでよいマルチモードファイバー、1つの空間モードのみで光が伝播するシングルモードファイバー、直線偏光の向きを保持したまま伝える偏波保持シングルモードファイバーなどがある。この順番に、光を伝えるコア径が小さくなるので、顕微鏡に使うような(非球面)対物レンズが必要になる。シングルモードファイバーと言っても、カットオフ波長より短い光ではマルチモードファイバーになってしまう。シングルモードファイバーではコア内の光パワー密度が高い($\lesssim 100 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$)なので、強い光を入射すると非線形波長変換、熱的損傷などがおきる。

音響光学素子(AOM, Acousto-Optic Modulator) 光弾性係数の大きな光学材料に超音波を発生させ、音波の粗密により屈折率が変調された回折格子を作る。超音波の強度を変えると、回折効率が変化するので光を強度変調することができる。超音波をオフにしても弱い透過光が残ることがあるので注意する。また、超音波の周波数だけ光の周波数をシフトさせることができる。ただし、超音波周波数により回折格子の格子定数が変化するので、ブラッグ(Bragg)条件で使用しているとき回折効率が変化し、ラマン-ナス(Raman-Nath)配置では回折角が変化する。

位相ロックスープ(PLL, Phase-Locked Loop) 2つの波を比較し、位相がずれたら、位相関係を元に戻すようにフィードバックする。電気信号を比較するにはダブルバランスドミキサー(DBM)が使われる。信号発生器であるシンセサイザーは、基準信号に位相ロックしている。周波数ロックでは、周波数弁別器(frequency discriminator)による分散型の誤差信号をフィードバックする。通常、周波数ロックより位相ロックの方が周波数の安定度が高い。

参考文献

- [1] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton Univ. Press, 1960.
- [2] E. Arimondo, M. Inguscio, P. Violino, Experimental determinations of the hyperfine structure in the alkali atoms, *Rev. Mod. Phys.* 49 (1977) 31. doi:10.1103/RevModPhys.49.31.
- [3] P. S. L. Carlsson, J. and Jönsson, Accurate time-resolved laser spectroscopy on silver atoms, *Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Clusters* 16 (2) (1990) 87. doi:10.1007/BF01679568.
- [4] G. Uhlenberg, J. Dirscherl, H. Walther, Magneto-optical trapping of silver atoms, *Phys. Rev. A* 62 (2000) 063404. doi:10.1103/PhysRevA.62.063404.
- [5] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1968.
- [6] W. Happer, Y.-Y. Jau, T. G. Walker, *Optically Pumped Atoms*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010. URL <http://digital.library.wisc.edu/1793/35675>
- [7] R. Marsland, B. H. McGuyer, B. A. Olsen, W. Happer, Spin-velocity correlations of optically pumped atoms, *Phys. Rev. A* 86 (2012) 023404. doi:10.1103/PhysRevA.86.023404.
- [8] C. Jarzynski, Equalities and inequalities: Irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2 (2011) 329. doi:10.1146/annurev-conmatphys-062910-140506.
- [9] N. A. Sinitsyn, Y. V. Pershin, The theory of spin noise spectroscopy: a review, *Reports on Progress in Physics* 79 (2016) 106501. doi:10.1088/0034-4885/79/10/106501.
- [10] K. Aoki, T. Mitsui, Observing random walks of atoms in buffer gas through resonant light absorption, *Phys. Rev. A* 94 (2016) 012703. doi:10.1103/PhysRevA.94.012703.
- [11] V. Shah, J. Kitching, *Advances in Coherent Population Trapping for Atomic Clocks*, Vol. 59, Elsevier, 2010. doi:10.1016/S1049-250X(10)59002-5.
- [12] E. Arimondo, *Coherent Population Trapping in Laser Spectroscopy*, Vol. 35 of *Progress in Optics*, Elsevier, 1996. doi:https://doi.org/10.1016/S0079-6638(08)70531-6.
- [13] K. Ishikawa, Spin-polarized lithium diffusion in a glass hot-vapor cell, *Applied Physics B* 122 (8) (2016) 1. doi:10.1007/s00340-016-6505-x.
- [14] Y.-Y. Jau, E. Miron, A. B. Post, N. N. Kuzma, W. Happer, Push-pull optical pumping of pure superposition states, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 160802. doi:10.1103/PhysRevLett.93.160802.