2022 秋量子力学 B
原子跃迁理论初步

课程主讲老师：易为 教授
助教：刘丰铨，宋冰睿

2022 年 12 月 31 日

在原子物理课程中，我们已经了解到，原子的偶极跃迁需服从选择定则. 然而，课程并未对选择定则的由来进行阐释. 现在，在量子力学知识的帮助下，我们已经能够对包括选择定则在内的原子跃迁基础理论进行考察. 在本材料中，我们考虑从含时微扰论入手，首先明确待求的物理量（矩阵元）；然后，我们再尝试利用矢量算符的一些性质，对矩阵元进行处理，在此过程中我们将得到 Wigner-Eckart 定理在矢量算符下的表达形式，它能将矩阵元与 Clebsch-Gordan 系数相联系；在此基础上，我们将能够轻松地对矩阵元是否为零进行判断，从而得到偶极跃迁选择定则.

1 简谐微扰

在本节中，我们讨论原子在单频交变电磁场中的能级跃迁行为. 我们记电场的表达式为：

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = \mathcal{E}\cos(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{n_k} \tag{1.1}$$

其中 $\mathcal{E}$ 为电场的振幅，ω 和 $\boldsymbol{k}$ 为对应的角频率和波矢，$\boldsymbol{n_k}$ 是波矢方向的单位矢量. 由是，我们有电势表达式：

$$\phi(\boldsymbol{r}, t) = -\int_0^r \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}', t)\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r}' = -\int_0^r \mathcal{E}\cos(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}')\,\boldsymbol{n_k}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \tag{1.2}$$

其中已取 $\boldsymbol{r} = 0$ 处为电势零点. 在我们所感兴趣的近红外至紫外波段，电磁波的波长 (10^{-7}m) 远远大于原子的尺寸 (10^{-10}m)，因而可以认为在原子内电场是均匀的，从而由电势表达式：

$$\phi(\boldsymbol{r}, t) \approx -\int_0^r \boldsymbol{E}(0, t)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r}' = -\mathcal{E}\cos(\omega t)\,\boldsymbol{n_k}\cdot\boldsymbol{r} \tag{1.3}$$

这一近似也被称为偶极近似. 由此，电子与这一交变电磁场相互作用的 Hamiltonian 算符可以写为：

$$\hat{V}(t) = -e\phi(\hat{\boldsymbol{r}}, t) = e\mathcal{E}\cos(\omega t)\,\boldsymbol{n_k}\cdot\hat{\boldsymbol{r}} \tag{1.4}$$

在写出上式的过程中使用了量子化程式，矢量算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 描述电子和原子核之间的相对位矢. 事实上，我们可以看到，这恰恰是将原子视为电偶极矩为 $-e\boldsymbol{r}$ 的电偶极子时相互作用 Hamiltonian 算符的表达式.

接下来，我们在量子力学框架下考虑交变电场对原子的影响. 电子的 Hamiltonian 算符可以写为：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \tag{1.5}$$

其中 $\hat{H}_0$ 为加入外电磁场前的 Hamiltonian 算符，我们自然地将其视为主要项，而把 $\hat{V}$ 视为含时的微扰项. 在不考虑超精细结构修正的情况下，可用 $\left|\alpha, j, m_j\right\rangle$ 标定 $\hat{H}_0$ 的本征态，其中 α 可视为主量子数，j 为电子在考虑了自旋和轨道角动量的情况下的总角动量量子数，m_j 为电子的总磁量子数. 考虑到指数函数相对三角函数而言易于处理，我们将 $\hat{V}$ 进一步写作：

$$\hat{V}(t) = e\mathcal{E}\cos(\omega t)\,\boldsymbol{n_k}\cdot\hat{\boldsymbol{r}} = \frac{\mathcal{E}}{2}\boldsymbol{n_k}\cdot\boldsymbol{r}\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\right) = \hat{F}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \hat{F}^{\dagger}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \tag{1.6}$$

可以以此表达的含时微扰又称为简谐微扰，此类微扰的 Hamiltonian 算符简谐地依赖于时间. 在本问题中，我们有：

$$\hat{F} = \frac{\mathcal{E}}{2}\boldsymbol{n_k}\cdot\hat{\boldsymbol{r}} = \hat{F}^{\dagger} \tag{1.7}$$

根据含时微扰论，我们知道 $\hat{V}$ 将引起原子的能级跃迁. 具体地，分别记我们感兴趣的跃迁初态和跃迁末态为 $|i\rangle = \left|\alpha, j, m_j\right\rangle$ 和 $|f\rangle = \left|\alpha', j', m_j'\right\rangle$，并分别记它们的零级本征能量为 E_i 和 E_f，那么：

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} \tag{1.8}$$

记 t 时刻电子处于态 $|\psi(t)\rangle$，则一阶含时微扰论给出：

$$\begin{aligned}
\langle f|\psi(t)\rangle &= \langle f|i\rangle - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t \left\langle f\left|\hat{V}(\tau)\right|i\right\rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{fi}\tau}\mathrm{d}\tau \\
&= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t \left\langle f\left|\left(\hat{F}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau} + \hat{F}^{\dagger}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}\right)\right|i\right\rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{fi}\tau}\mathrm{d}\tau \\
&= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle f\left|\hat{F}\right|i\right\rangle \int_0^t \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{fi}\tau}\mathrm{d}\tau - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle f\left|\hat{F}^{\dagger}\right|i\right\rangle \int_0^t \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{fi}\tau}\mathrm{d}\tau \\
&= \frac{1 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\left(\omega_{fi}-\omega\right)t}}{\hbar\left(\omega_{fi} - \omega\right)}\left\langle f\left|\hat{F}\right|i\right\rangle + \frac{1 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\left(\omega_{fi}+\omega\right)t}}{\hbar\left(\omega_{fi} + \omega\right)}\left\langle f\left|\hat{F}^{\dagger}\right|i\right\rangle
\end{aligned} \tag{1.9}$$

我们假设 $E_f > E_i$，那么 $\omega_{fi} > 0$，可以看到在 $\omega \approx \omega_{fi}$ 时，上式最后一个等号右端的第一项一般远远大于第二项，此时电子由初态 $|i\rangle$ 吸收交变电磁场的能量跃迁到末态 $|f\rangle$，这一现象亦被称为共振吸收（*注：在这里我们并未讨论 $\omega = -\omega_{fi}$ 的情况，这是因为实际的交变电磁场原则上要求 $\omega > 0$. 仅当 $\omega_{fi} < 0$ 时，前述情况可以且必须进行讨论，而此时初态能量高于末态能量，恰恰对应共振发射的情形*）. 由此，我们有跃迁概率的表达式：

$$P_{fi}(t) = |\langle f|\psi(t)\rangle|^2 \approx \left|\frac{1 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\left(\omega_{fi}-\omega\right)t}}{\hbar\left(\omega_{fi} - \omega\right)}\left\langle f\left|\hat{F}\right|i\right\rangle\right|^2 = \left\{\frac{\sin\dfrac{\left(\omega_{fi} - \omega\right)t}{2}}{\dfrac{\left(\omega_{fi} - \omega\right)}{2}}\right\}^2 \frac{\left|\left\langle f\left|\hat{F}\right|i\right\rangle\right|^2}{\hbar^2} \tag{1.10}$$

我们感兴趣的是 $t \to +\infty$（亦即外场施加的时间足够长，以保证跃迁能充分发生）时的跃迁概率，而根据数学恒等式（证明见附录 A）：

$$\lim_{t\to+\infty}\frac{\sin^2(\beta t)}{\pi\beta^2 t} = \delta(\beta) \tag{1.11}$$

我们有：

$$\lim_{t\to+\infty}P_{fi}(t) = \frac{\left|\left\langle f\left|\hat{F}\right|i\right\rangle\right|^2}{\hbar^2}\pi t\delta\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}\right) = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\left\langle f\left|\hat{F}\right|i\right\rangle\right|^2 t\delta\left(E_f - E_i - \hbar\omega\right) \tag{1.12}$$

其中利用了 δ 函数的性质：

$$\delta\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)=\delta\left(\frac{E_f-E_i-\hbar\omega}{2\hbar}\right)=2\hbar\delta\left(E_f-E_i-\hbar\omega\right) \tag{1.13}$$

而由 1.12 我们可以得到跃迁速率：

$$W_{fi}\triangleq\frac{\mathrm{d}P_{fi}}{\mathrm{d}t}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\left\langle f\left|\hat{F}\right|i\right\rangle\right|^2\delta\left(E_f-E_i-\hbar\omega\right) \tag{1.14}$$

从以上讨论中，我们看到，跃迁是否可能发生（跃迁概率或速率为零与否）完全取决于跃迁矩阵元：

$$\left\langle f\left|\hat{F}\right|i\right\rangle=\frac{\mathcal{E}}{2}\langle f\,|\,\boldsymbol{n_k}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}\,|\,i\rangle=\frac{\mathcal{E}}{2}\left\langle\alpha',j',m_j'\left|\boldsymbol{n_k}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}\right|\alpha,j,m_j\right\rangle$$

是否为零. 而由于 $\boldsymbol{n_k}$ 是常矢量，问题即转化为对矩阵元：

$$\left\langle\alpha',j',m_j'\left|\hat{r}_i\right|\alpha,j,m_j\right\rangle$$

是否为零的判断，亦即我们现在关注位置算符的分量在角动量表象（也是 $\hat{H}_0$ 对应的能量表象）下的矩阵表示. 接下来，我们对这一问题进行讨论.

2 跃迁矩阵元处理

我们发现，直接计算矩阵元存在困难. 由于我们在角动量表象下考虑问题，构造对易子可能是一个合适的切入点，但根据矢量算符的性质：

$$\left[\hat{J}_i,\hat{r}_j\right]=\mathrm{i}\varepsilon_{ijk}\hbar\hat{r}_k \tag{2.1}$$

我们也难以由此直接对矩阵元进行处理（注：这实际上是一个需要经过计算得出的结论. 同学们可以仿照我们接下来的处理方法，利用对易子计算矩阵元，以对这一论断进行验证. ）. 不过，我们知道，有时对考察对象变换能够降低问题的求解难度. 根据球谐函数与轨道角动量算符在位置表象下的表达的关系：

$$\begin{cases}\hat{L}_z^X Y_{l,m}=m\hbar Y_{l,m}\\ \hat{L}_\pm^X Y_{l,m}=\sqrt{l\,(l+1)-m\,(m\pm1)}\,\hbar Y_{l,m\pm1}\end{cases} \tag{2.2}$$

同时注意到球谐函数可以表示为 $Y_{l,m}(\boldsymbol{n})$，其中：

$$\boldsymbol{n}=(\sin\theta\cos\varphi,\sin\theta\sin\varphi,\cos\theta) \tag{2.3}$$

我们不妨尝试以矢量算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 替代矢量 $\boldsymbol{n}$，并记 $\hat{T}_m^{(l)}=Y_{l,m}(\hat{\boldsymbol{r}})$. 它被称为 l 阶球谐张量算符，我们自然地希望它在角动量表象下具有比 $\hat{r}_i$ 更好的性质. 特别地，对于 $l=1$ 的球谐函数，替代后得到的表达式关于 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的分量是线性的，即：

$$\begin{cases}\hat{T}_0^{(1)}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\hat{r}_z\\ \hat{T}_{\pm1}^{(1)}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\left(\mp\dfrac{\hat{r}_x\pm\mathrm{i}\hat{r}_y}{\sqrt{2}}\right)\end{cases} \tag{2.4}$$

不难看出，将这三个算符线性组合即可以得到 $\hat{r}_i$. 接下来我们讨论 $\hat{T}_m^{(1)}$ 的性质，并将在此过程中得到对 1 阶球谐张量成立的 Wigner-Eckart 定理.

2.1 Wigner-Eckart 定理

首先，我们考察 $\hat{T}_m^{(1)}$ 与角动量算符的对易关系，这仍是我们计算跃迁矩阵元的重要入手点. 经过简单的对易关系计算（仅需要使用对易子的基本性质以及2.1），我们不难总结出以下性质：

$$\begin{cases}\left[\hat{J}_z,\hat{T}_m^{(1)}\right]=m\hbar\hat{T}_m^{(1)}\\ \left[\hat{J}_\pm,\hat{T}_m^{(1)}\right]=\sqrt{1\times(1+1)-m\left(m\pm1\right)}\,\hbar\hat{T}_{m\pm1}^{(1)}\end{cases}\tag{2.5}$$

可以注意到上式与2.2在形式上非常相近，这也意味着我们引入球谐张量的处理确实能够将原先不易处理的位矢算符的三个分量“变换”成具有较为优良性质的算符. 基于此，我们不妨转而计算矩阵元：

$$\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\hat{T}_m^{(1)}\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle$$

我们期望它比矩阵元 $\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\hat{r}_i\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle$ 更易于计算，而后者无非是前者的线性组合. 按照我们已经熟知的处理方法，求2.5的第一式等号两端表达式的矩阵元，得：

$$\begin{aligned}m\hbar\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\hat{T}_m^{(1)}\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle&=\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\left[\hat{J}_z,\hat{T}_m^{(1)}\right]\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle\\&=\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\left(\hat{J}_z\hat{T}_m^{(1)}-\hat{T}_m^{(1)}\hat{J}_z\right)\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle\\&=\left(m_j'-m_j\right)\hbar\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\hat{T}_m^{(1)}\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle\end{aligned}\tag{2.6}$$

由此我们立即得知，$m_j'=m_j+m$ 是矩阵元 $\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\hat{T}_m^{(1)}\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle$ 不为零的必要条件. 考虑到 $m=0,\pm1$，我们已经得到了偶极跃迁选择定则的一部分：

$$\Delta m_j=0,\pm1\tag{2.7}$$

接下来我们求2.5的第二式等号两端表达式的矩阵元，得：

$$\begin{aligned}&\sqrt{1\times(1+1)-m\left(m\pm1\right)}\,\hbar\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\hat{T}_{m\pm1}^{(1)}\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle\\&=\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\left[\hat{J}_\pm,\hat{T}_m^{(1)}\right]\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle\\&=\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\left(\hat{J}_\pm\hat{T}_m^{(1)}-\hat{T}_m^{(1)}\hat{J}_\pm\right)\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle\\&=\sqrt{j'\left(j'+1\right)-m_j'\left(m_j'\mp1\right)}\,\hbar\left\langle\alpha',j',m_j'\mp1\middle|\hat{T}_m^{(1)}\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle\\&\quad-\sqrt{j\left(j+1\right)-m_j\left(m_j\pm1\right)}\,\hbar\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\hat{T}_m^{(1)}\middle|\alpha,j,m_j\pm1\right\rangle\end{aligned}\tag{2.8}$$

这简直是一团乱麻. 然而，它确实能够给予我们有用的信息. 我们首先对上式进行移项整理，得到：

$$\begin{aligned}&\sqrt{j'\left(j'+1\right)-m_j'\left(m_j'\mp1\right)}\left\langle\alpha',j',m_j'\mp1\middle|\hat{T}_m^{(1)}\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle\\&=\sqrt{j\left(j+1\right)-m_j\left(m_j\pm1\right)}\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\hat{T}_m^{(1)}\middle|\alpha,j,m_j\pm1\right\rangle\\&\quad+\sqrt{1\times(1+1)-m\left(m\pm1\right)}\left\langle\alpha',j',m_j'\middle|\hat{T}_{m\pm1}^{(1)}\middle|\alpha,j,m_j\right\rangle\end{aligned}\tag{2.9}$$

事实上，它在形式上与 Clebsch-Gordan 系数满足的递归关系非常相近，后者的一般形式写做：

$$\begin{aligned}&\sqrt{J\left(J+1\right)-M_J\left(M_J\mp1\right)}\left\langle j_1,m_1;j_2,m_2\middle|j_1,j_2,J,M_J\mp1\right\rangle\\&=\sqrt{j_1\left(j_1+1\right)-m_1\left(m_1\pm1\right)}\left\langle j_1,m_1\pm1;j_2,m_2\middle|j_1,j_2,J,M_J\right\rangle\\&\quad+\sqrt{j_2\left(j_2+1\right)-m_2\left(m_2\pm1\right)}\left\langle j_1,m_1;j_2,m_2\pm1\middle|j_1,j_2,J,M_J\right\rangle\end{aligned}\tag{2.10}$$

其中我们记 $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ 为非耦合表象的基矢量，并记 $|j_1, j_2, J, M_J\rangle$ 为耦合表象的基矢量（其证明非常简单，同学们可以先尝试利用升降算符性质和完备性关系自证，我们也将在附录 B 中给出参考证明）. 我们已经能够看到，前两式存在相近之处. 进一步地，做如下变量替换：

$$\{j_1, m_1; j_2, m_2; J, M_J\} \to \left\{j, m_j; 1, m; j', m'_j\right\}$$

并在等号两端取复共轭（按照一般约定，CG 系数均为实数），即可得到：

$$\begin{aligned}\sqrt{j'(j'+1) - m'_j\left(m'_j \mp 1\right)}\left\langle j, 1, j', m'_j \mp 1 \,\middle|\, j, m_j; 1, m\right\rangle \\ = \sqrt{j(j+1) - m_j\left(m_j \pm 1\right)}\left\langle j, 1, j', m'_j \,\middle|\, j, m_j \pm 1; 1, m\right\rangle \\ + \sqrt{1 \times (1+1) - m(m \pm 1)}\left\langle j, 1, j', m'_j \,\middle|\, j, m_j; 1, m \pm 1\right\rangle\end{aligned} \tag{2.11}$$

其系数与2.9已经完全一致. 由此，我们非常自然地猜想：

$$\left\langle \alpha', j', m'_j \middle| \hat{T}^{(1)}_m \middle| \alpha, j, m_j \right\rangle = c\left(\alpha', j'; \alpha, j\right)\left\langle j, 1, j', m'_j \,\middle|\, j, m_j; 1, m\right\rangle \tag{2.12}$$

其中 $c\left(\alpha', j'; \alpha, j\right)$ 与 m'_j, m_j, m 均无关. 然而，直接给出上式是较为武断的，我们还需对其正确性做进一步说明. 事实上，由于 m'_j, m_j, m 对于给定的 α', j', α, j 均有下限，给定矩阵元 $\left\langle \alpha', j', m'_j \middle| \hat{T}^{(1)}_m \middle| \alpha, j, m_j \right\rangle$，只要不断利用2.9，总可以将其用 $\left\langle \alpha', j', -j' \middle| \hat{T}^{(1)}_{-1} \middle| \alpha, j, -j \right\rangle$ 表达. 这就是说，对于给定的 α', j', α, j，由 $\left\langle \alpha', j', -j' \middle| \hat{T}^{(1)}_{-1} \middle| \alpha, j, -j \right\rangle$ 可以定出所有的矩阵元 $\left\langle \alpha', j', m'_j \middle| \hat{T}^{(1)}_m \middle| \alpha, j, m_j \right\rangle$. 与此同时，CG 系数的逆推规则和球谐张量矩阵元的逆推规则完全一致. 在此基础上，我们注意到，总存在常数 c，使得：

$$\left\langle \alpha', j', -j' \middle| \hat{T}^{(1)}_{-1} \middle| \alpha, j, -j \right\rangle = c\left\langle j, 1, j', -j' \,|\, j, -j; 1, -1\right\rangle \tag{2.13}$$

由此可以逆推得到其它矩阵元，那么其它矩阵元也无非是 CG 系数的常数 c 倍；同时，上式保证了 c 只能与 α', j', α, j 有关. 至此，我们说明了2.12的正确性. 事实上，它就是一阶球谐张量算符的 Wigner-Eckart 定理.

注：完整的 Wigner-Eckart 定理的表达可参看 J.J. Sakurai 所著 *Modern Quantum Mechanics* 的 3.11 节. 事实上，其证明过程和以上所述基本一致，本材料仅对一阶球谐张量算符的定理形式做证明，一方面是为了更好地突出计算偶极跃迁矩阵元的主线，另一方面是希望避免对球谐张量算符的复杂数学讨论. 在讨论电四极跃迁等更高阶的跃迁矩阵元时，更高阶的球谐张量算符的使用将不可避免.

2.2 偶极跃迁选择定则

在前文的讨论中，我们提到，给出偶极允许和禁戒跃迁的关键可以归结于矩阵元 $\left\langle \alpha', j', m'_j \middle| \hat{T}^{(1)}_m \middle| \alpha, j, m_j \right\rangle$ 为零与否的判断. 倘若对于 $m = 0, \pm 1$ 矩阵元均为零，那么任何偏振方向的光都将无法驱动原子在给定能级间发生偶极跃迁，我们即可以断定这些跃迁是禁戒的（注：它只是偶极禁戒跃迁，而仍可能是电四极或更高阶的允许跃迁）. 现在，2.12给予了我们判定矩阵元为零与否的方法. 由于跃迁矩阵元正比于对应的 CG 系数，我们想要得到偶极跃迁的选择定则，只需要给出 CG 系数不为零的条件. 具体地，对于本问题中的 CG 系数：

$$\left\langle j, 1, j', m'_j \,\middle|\, j, m_j; 1, m\right\rangle$$

我们知道，它不为零的必要条件是：

$$m'_j = m_j + m, \quad |j - 1| \le j' \le |j + 1| \tag{2.14}$$

换言之，我们有：

$$\Delta m_j = 0, \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1 \tag{2.15}$$

事实上，满足以上条件的跃迁，除了 $j = 0 \to j' = 0$ 以及 $\Delta j = 0$ 时 $m_j = 0 \to m'_j = 0$ 禁戒（前者禁戒原因是 $j = 0$ 与 $l = 1$ 耦合后一定得到 $j' = 1$；后者禁戒原因是对应的 CG 系数为零），均是电偶极允许跃迁，这就是我们在原子物理课程中学习的偶极跃迁选择定则. 我们可以看到，所考虑的 CG 系数给出的是系统与角动量为 1 的粒子耦合后的状况. 事实上，电偶极跃迁即可以看成系统与光场的耦合，同时，结合我们在第一节进行的讨论，不难判断，$\hat{T}^{(1)}_{+1}, \hat{T}^{(1)}_{0}, \hat{T}^{(1)}_{-1}$ 对应的电场矢量 $\boldsymbol{n_k}$ 分别代表左旋圆偏振光、线偏振光和右旋圆偏振光；由这三类光驱动的跃迁又分别被称为 σ^+, π, σ^- 跃迁，并对应 $\Delta m_j = +1, 0, -1$ 的情形. 利用不同偏振的光对磁量子数的特异性影响和原子的自发辐射，我们可以将原子定向地泵浦到 m_j 最高或最低的态上，这一技术也被称为光抽运，它在实验原子分子物理中有广泛的应用.

值得注意的是，含时微扰论只是考察原子跃迁问题的一种手段，而非必由之路，因此也并非导出选择定则的前提. 事实上，对于本问题中所考虑的含时 Hamiltonian，可以利用第 13 次作业第 3 题的方法，直接由 Schrödinger 方程进行求解得到相同的跃迁矩阵元，同学们不妨一试. 倘若应用我们在第一次习题课讲义中讨论的电磁场量子化技巧，在量子力学框架下考虑电磁场的影响（本材料中对电磁场的处理仍是经典的），我们还能将自发辐射的理论与受激辐射和共振吸收相统一. 同时，在 Wigner-Eckart 定理的基础上，我们还可以对不同能级之间的跃迁速率比值进行定量的考察. 这些内容已经大大超出了作为理论基础的量子力学课程的要求，后续课程将带领同学们进行更深层次的探索. 希望这一材料能给大家日后的学习或多或少地打下一点基础.

附录

A 数学恒等式1.11的证明

要证明1.11，只需证明对于定义在 $(-\infty, +\infty)$ 上的任意有界连续函数 $g(\beta)$，皆有：

$$\lim_{t\to+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(\beta t)}{\pi\beta^2 t}g(\beta)\,\mathrm{d}\beta = g(0)$$

事实上，这即是 δ 函数的一种定义. 注意到：

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(\beta t)}{\pi\beta^2 t}g(\beta)\,\mathrm{d}\beta = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{t\sin^2(x)}{\pi x^2}g\left(\frac{x}{t}\right)\frac{1}{t}\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(x)}{\pi x^2}g\left(\frac{x}{t}\right)\mathrm{d}x \tag{A.1}$$

其中已利用换元 $x=\beta t$. 现在，在上式等号两端取极限 $t\to+\infty$，利用控制收敛定理交换极限和积分顺序，有：

$$\begin{aligned}\lim_{t\to+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(\beta t)}{\pi\beta^2 t}g(\beta)\,\mathrm{d}\beta &= \lim_{t\to+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(x)}{\pi x^2}g\left(\frac{x}{t}\right)\mathrm{d}x \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(x)}{\pi x^2}\lim_{t\to+\infty}\left[g\left(\frac{x}{t}\right)\right]\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(x)}{\pi x^2}g(0)\,\mathrm{d}x\end{aligned} \tag{A.2}$$

而：

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(x)}{\pi x^2}\mathrm{d}x &= \frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}\frac{\sin^2(x)}{x^2}\mathrm{d}x \\ &= \frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}\frac{1-\cos(x)}{2x^2}\mathrm{d}x \\ &= \frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}\frac{1}{2x^2}\int_0^x 2\sin(2y)\,\mathrm{d}y\mathrm{d}x \\ &= \frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}\int_0^x\frac{\sin(2y)}{x^2}\mathrm{d}y\mathrm{d}x \\ &= \frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}\int_y^{+\infty}\frac{\sin(2y)}{x^2}\mathrm{d}x\mathrm{d}y \\ &= \frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}\frac{\sin(2y)}{y}\mathrm{d}y = \frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}\frac{\sin(z)}{z}\mathrm{d}z = 1\end{aligned} \tag{A.3}$$

其中最后一个积分可以通过构造复变函数 $f(z)=\dfrac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}z}}{z}$，取半圆形围道积分并利用 Cauchy 积分定理计算得到，其过程较为简单，同学们可以考虑自行尝试实现. 在上式的基础上，结合A.2，我们有：

$$\lim_{t\to+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(\beta t)}{\pi\beta^2 t}g(\beta)\,\mathrm{d}\beta = g(0) \tag{A.4}$$

即为欲证表达式.

本方法由北京大学数学科学学院冯宣瑞同学提供，特此致谢.

B CG 系数递归关系2.10的证明

在本证明中，我们沿用正文中的符号约定. 首先，我们利用完备性关系，将耦合表象的基矢量在非耦合表象的基下展开，得到：

$$|j_1, j_2, J, M_J\rangle = \sum_{m_1'}\sum_{m_2'} \left|j_1, m_1'; j_2, m_2'\right\rangle \left\langle j_1, m_1'; j_2, m_2' \,\middle|\, j_1, j_2, J, M_J\right\rangle \tag{B.1}$$

然后，我们在上式等号两端以升降算符作用，有：

$$\begin{aligned}
\sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)}\,|j_1, j_2, J, M_J\rangle &= \hat{J}_\pm |j_1, j_2, J, M_J \pm 1\rangle \\
&= \hat{J}_\pm \sum_{m_1'}\sum_{m_2'} \left|j_1, m_1'; j_2, m_2'\right\rangle \left\langle j_1, m_1'; j_2, m_2' \,\middle|\, j_1, j_2, J, M_J\right\rangle \\
&= \sum_{m_1'}\sum_{m_2'} \left(\hat{J}_{1,\pm} + \hat{J}_{2,\pm}\right) \left|j_1, m_1'; j_2, m_2'\right\rangle \left\langle j_1, m_1'; j_2, m_2' \,\middle|\, j_1, j_2, J, M_J\right\rangle \\
&= \sum_{m_1'}\sum_{m_2'} \left[\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1'\left(m_1' \pm 1\right)} \left|j_1, m_1' \pm 1; j_2, m_2'\right\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2'\left(m_2' \pm 1\right)} \left|j_1, m_1'; j_2, m_2' \pm 1\right\rangle \right] \left\langle j_1, m_1'; j_2, m_2' \,\middle|\, j_1, j_2, J, M_J\right\rangle
\end{aligned} \tag{B.2}$$

再将 $\langle j_1, m_1; j_2, m_2|$ 作用其上，并利用正交性，得到：

$$\begin{aligned}
&\sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)}\,\langle j_1, m_1; j_2, m_2 \,|\, j_1, j_2, J, M_J \pm 1\rangle \\
&= \sum_{m_1'}\sum_{m_2'} \left[\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1'\left(m_1' \pm 1\right)} \left\langle j_1, m_1; j_2, m_2 \,\middle|\, j_1, m_1' \pm 1; j_2, m_2'\right\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2'\left(m_2' \pm 1\right)} \left\langle j_1, m_1; j_2, m_2 \,\middle|\, j_1, m_1'; j_2, m_2' \pm 1\right\rangle \right] \left\langle j_1, m_1'; j_2, m_2' \,\middle|\, j_1, j_2, J, M_J\right\rangle \\
&= \sum_{m_1'}\sum_{m_2'} \left[\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1'\left(m_1' \pm 1\right)}\, \delta_{m_1 \mp 1, m_1'} \delta_{m_2, m_2'} \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2'\left(m_2' \pm 1\right)}\, \delta_{m_1, m_1'} \delta_{m_2 \mp 1, m_2'} \right] \left\langle j_1, m_1'; j_2, m_2' \,\middle|\, j_1, j_2, J, M_J\right\rangle \\
&= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)}\,\langle j_1, m_1 \mp 1; j_2, m_2 \,|\, j_1, j_2, J, M_J\rangle \\
&\quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)}\,\langle j_1, m_1; j_2, m_2 \mp 1 \,|\, j_1, j_2, J, M_J\rangle
\end{aligned} \tag{B.3}$$

将全式 $\pm$ 和 $\mp$ 互换，得：

$$\begin{aligned}
\sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \mp 1)}\,\langle j_1, m_1; j_2, m_2 \,|\, j_1, j_2, J, M_J \mp 1\rangle &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)}\,\langle j_1, m_1 \pm 1; j_2, m_2 \,|\, j_1, j_2, J, M_J\rangle \\
&\quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)}\,\langle j_1, m_1; j_2, m_2 \pm 1 \,|\, j_1, j_2, J, M_J\rangle
\end{aligned} \tag{B.4}$$

即为欲证表达式.