

# 原子分子物理笔记

吕铭 Lyu Ming

2016 年 1 月 15 日

## 目录

1	原子的电子谱线结构	1
1.1	单电子原子的薛定谔方程	1
1.2	精细结构修正	1
1.3	Lamb 位移	2
1.4	超精细结构	2
2	原子与电磁场相互作用	2
2.1	Landé g 因子	2
2.2	跃迁	2
2.2.1	电偶极跃迁	3
2.2.2	磁偶极跃迁	3
2.2.3	电四极跃迁	3
2.3	Rabi 模型	3
2.4	Zeeman 效应与 Stark 能移	3
2.5	AC Stark 能移	3
3	二能级系统自发辐射	3
3.1	optical Bloch 方程	4
3.2	光吸收散射截面	4
3.3	饱和光强	4
4	多体理论	4
4.1	双电子原子体系	4
4.2	多电子	4
4.3	成键理论	5
4.3.1	Born-Oppenheimer 近似	5
4.3.2	双原子分子成键的表示	5
4.3.3	成键与反键	6
4.3.4	MO 方法	6
4.4	长程相互作用	6
5	散射理论	6
5.1	解的形式与分波法	7
5.2	散射长度	7
5.2.1	等效排斥势	7
5.2.2	Quantum defect theory	7
5.3	Feshbach 共振	7
5.4	shape resonance (optential resonance)	8

## 1 原子的电子谱线结构

### 1.1 单电子原子的薛定谔方程

薛定谔方程如

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.1)$$

本征函数  $H\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm}$

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.2)$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{2}\mu c^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2} \quad (1.3)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (1.4)$$

### 1.2 精细结构修正

相对论效应和场论引入  $H = H_0 + H'_1 + H'_2 + H'_3$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.5)$$

$$H'_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \quad \text{相对论动能} \quad (1.6)$$

$$H'_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \text{自旋轨道耦合} \quad (1.7)$$

$$H'_3 = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \delta(\vec{r}) \quad \text{Darwin 项} \quad (1.8)$$

各向产生的谱线结构:

- $H'_1$ : 不同  $l$  的精细结构分裂

$$\Delta E_1 = \langle \psi_{nlm} | H'_1 | \psi_{nlm} \rangle \quad (1.9)$$

$$= -E_n \left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2 \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2}\right) \quad (1.10)$$

- $H'_2$ : 相同  $l$  的精细结构分裂

$$\Delta E_2 = \langle \psi_{nlm m_s} | H'_2 | \psi_{nlm m_s} \rangle \quad (1.11)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi(r) \rangle \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (1.12)$$

$$\langle \xi(r) \rangle = -\frac{2E_n}{\hbar^2} \frac{(Z\alpha)^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} \quad (1.13)$$

- $H'_3$ : 只影响  $l = 0$  的结果, 即

$$\Delta E_3 = \langle \psi_{n00} | H'_3 | \psi_{n00} \rangle = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \quad (1.14)$$

- 总的结果恰好与  $l$  无关 (不计 Lamb 位移)

$$\Delta E_{nj} = E_n \left( \frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \left( \frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \quad (1.15)$$

### 1.3 Lamb 位移

原子量子场论的真空涨落, 使得  $^2S_{1/2}$  和  $^2P_{1/2}$  之间有  $10^3$  MHz 的分裂

### 1.4 超精细结构

来自于电子角动量  $\vec{J}$  与核自旋  $\vec{I}$  的相互作用:

$$H_{\text{hfs}} = A_{\text{hfs}} \vec{I} \cdot \vec{J} + B_{\text{hfs}} \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + 3(\vec{I} \cdot \vec{J})/2 - \vec{I}^2 \vec{J}^2}{2I(2I-1)J(2J-1)} \quad (1.16)$$

第一项来自磁偶极, 第二项来自电四极. 忽略第二项:

$$\Delta E = A [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \quad (1.17)$$

如  $^{87}\text{Rb}$  中  $A > 0$

## 2 原子与电磁场相互作用

一般的电荷与电磁场的哈密顿量:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \vec{v}_{\alpha}^2 + \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3\vec{r} [\vec{E}^2 + c^2 \vec{B}^2] \quad (2.1)$$

此外还包含包含守恒量:

$$\vec{P} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} + \varepsilon_0 \int d^3r \vec{E} \times \vec{B} \quad (2.2)$$

$$\vec{J} = \sum_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \times m_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} + \varepsilon_0 \int d^3r \vec{r} \times [\vec{E} \times \vec{B}] \quad (2.3)$$

势场的定义和规范变换:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (2.4)$$

$$\vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{A} - \nabla U \quad (2.5)$$

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \nabla \chi \quad (2.6)$$

$$U \rightarrow U' = U - \frac{\partial \chi}{\partial t} \quad (2.7)$$

纵场 ( $\nabla \times \vec{V}_{\parallel} = 0$ ) 与横场 ( $\nabla \cdot \vec{V}_{\perp} = 0$ ) 分开, 可写为

$$H = T + V_c + H_t \quad (2.8)$$

$$T = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \left[ \vec{P}_{\alpha} - q_{\alpha} \vec{A}_{\perp}(\vec{r}_{\alpha}) \right]^2 \quad (2.9)$$

$$V_c = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}|} + \sum_{\alpha} E_{\text{self}} \quad (2.10)$$

$$H_t = \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3\vec{r} [\vec{E}_{\perp}^2 + \vec{B}^2] \quad (2.11)$$

选取库伦规范时,  $\vec{A}_{\perp} = \vec{A}$ .

引入常磁场  $\vec{B}$  时, 可以得到轨道磁矩与磁场作用<sup>1</sup>:

$$H_{\text{int}} = \frac{e\hbar}{2m} \vec{B} \cdot \vec{L} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{L} \quad (2.12)$$

### 2.1 Landé $g$ 因子

一般地, 加入自旋和场论修正, 磁场与角动量关系:

$$H_{\text{int}} = \mu_B \vec{B} \cdot (g_S \vec{S} + g_L \vec{L} + g_I \vec{I}) \quad (2.13)$$

近似地  $g_S \approx 2, g_L \approx 1, g_I \approx 10^{-3}$ . 复合关系

$$g_J \equiv \frac{\langle J, m_J | g_S \vec{S} + g_L \vec{L} | J, m_J' \rangle}{\langle J, m_J | \vec{S} + \vec{L} | J, m_J' \rangle} \quad (2.14)$$

$$= g_L \frac{\hat{J}^2 + \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2\hat{J}^2} + g_S \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2}{2\hat{J}^2} \quad (2.15)$$

其中  $\hat{J}^2 = J(J+1)$ . 同理考虑核自旋

$$g_F = g_J \frac{\hat{F}^2 + \hat{J}^2 - \hat{I}^2}{2\hat{F}^2} + g_I \frac{\hat{F}^2 - \hat{J}^2 + \hat{I}^2}{2\hat{F}^2} \quad (2.16)$$

### 2.2 跃迁

考虑单个电荷的哈密顿量 (库伦规范), 并考虑自旋

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{P} - q\vec{A})^2 + qV - \frac{q\hbar}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.17)$$

按照微扰多级展开,  $H_0 = \vec{P}^2/2m + qV$ . 忽略  $A^2$  项, 微扰项为

$$W_I = -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A} \quad (2.18)$$

$$W_{II} = -\frac{q\hbar}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.19)$$

选定坐标系, 并在频率空间  $\vec{A} = \mathcal{A}_0 \hat{z} e^{i(ky - \omega t)} + \text{c.c.}$ , 考虑空间展开各级次的关系

$$\frac{W_{II}}{W_I} \sim \frac{\hbar k}{P} \sim \frac{a_0}{\lambda} \quad (2.20)$$

$$ky \sim \frac{a_0}{\lambda} \quad (2.21)$$

其中玻尔半径  $a_0 \sim 0.5 \text{ \AA}$ , 对于一般电磁波,  $a_0/\lambda \ll 1$ . 据此做级数展开, 并且有  $i\omega \mathcal{A}_0 = \mathcal{E}/2, ik \mathcal{A}_0 = \mathcal{B}/2$  有:

$$W_I = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} P_z \sin \omega t - \frac{q}{m} \mathcal{B} \cos \omega t P_z y + \dots \quad (2.22)$$

$$P_z Y = \frac{1}{2} L_x + \frac{1}{2} (P_z y + z P_y) \quad (2.23)$$

<sup>1</sup>与讲义不同, 本整理中凡涉及自旋,  $L, S, I$  等都表示单位自旋, 不包含  $\hbar$  量纲.

### 2.2.1 电偶极跃迁

$a_0/\lambda$  的零级项, 表现为电偶极矩

$$W_{DE} = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} P_z \sin \omega t = -q\vec{r} \cdot \vec{E} \quad (2.24)$$

数学上如何推导?

定义  $\Omega = \langle 1 | e\vec{r} \cdot \vec{E} | 2 \rangle / \hbar$  得到 Rabi 模型.

选择定则:  $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0$  当电场沿着  $z$  方向;  
 $\Delta m = \pm 1$  当波矢沿  $z$  方向时.

### 2.2.2 磁偶极跃迁

一级项中与角动量有关的项, 表现为磁偶极矩

$$W_{DM} = -\frac{q}{2m} (L_x + 2S_x) \mathcal{B} \cos \omega t \quad (2.25)$$

选择定则:  $\Delta l = 0, \Delta m_L = 0, \pm 1, \Delta m_S = 0, \pm 1$ . 在自旋轨道耦合表象下,  $\Delta l = 0, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$

### 2.2.3 电四极跃迁

一级项中余下的项表现为电四极矩

$$W_{QE} = -\frac{q}{2mc} (yP_z + zP_y) \mathcal{E} \cos \omega t \quad (2.26)$$

计算问题.. 以及课件算法要求  $\Delta n \neq 0$

选择定则:  $\Delta l = 0, \pm 2, \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$

讨论:

- 磁偶极和电四极的宇称守恒, 从而要求  $\Delta l$  是偶数
- 跃迁主要发生在微波和无线电波波段, 尤其是磁共振 (磁偶极跃迁)
- $\Delta l = 0, \Delta m = 0, \pm 1$  磁偶极和电四极跃迁都会发生. 但实验上可以通过控制电磁场予以区分
- $\Delta l = \pm 2$  时是纯的电四极跃迁. 如氧原子的绿色谱线 (5577 Å)

## 2.3 Rabi 模型

Rabi 模型哈密顿量:

$$H = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \sigma_z + \frac{1}{2} \hbar \Omega \sigma_x \cos \omega t \quad (2.27)$$

相关知识包括旋波近似, 旋转坐标系等. 公式

$$i\hbar \frac{d}{dt} G = [G, H] \quad (2.28)$$

$$\frac{d\vec{\sigma}}{dt} = \vec{\Omega} \times \vec{\sigma} \quad (2.29)$$

$$\vec{\Omega} = (\Omega \cos \omega t, -\Omega \sin \omega t, \omega_0) \quad (2.30)$$

## 2.4 Zeeman 效应与 Stark 能移

其中 Zeeman 效应源自静磁场, Stark 能移源自静电场

### 2.5 AC Stark 能移

对于弱场, 偏离共振的 Rabi 振荡会使得实际能级具有位移. 源自于旋波近似后, 旋转坐标系下的矩阵 ( $\delta = \omega - \omega_0$ )

$$H' = \hbar \begin{pmatrix} \delta/2 & \Omega/2 \\ \Omega/2 & -\delta/2 \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

的本征值

$$E = \pm \hbar \sqrt{\left(\frac{\delta}{2}\right)^2 + \left(\frac{\Omega}{2}\right)^2} \approx \pm \left(\frac{|\delta|}{2} + \frac{\Omega^2}{4|\delta|}\right) \quad (2.32)$$

谱线上观察到的能移  $\Delta\omega = \Omega^2/4\delta$ .

- $\delta > 0$ , 激发电磁波频率大于能级差, 则能级差变小
- $\delta < 0$ , 激发电磁波频率小于能级差, 则能级差变大

真实的解更复杂, 交流电磁场对于不同能级能移有其更丰富的影响

- 冷原子阱:  $U \propto 1/\delta$ , 而散射  $R \propto 1/\delta^2$ , 能够束缚原子.
- Magic 波长: 使得激发态与基态能移相等, 用于原子钟等.

## 3 二能级系统自发辐射

假定  $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$  自发辐射率  $A_{21}$ , 受激辐射和受激吸收率正比光强  $\langle W(\omega) \rangle$ , 比例  $B_{12}, B_{21}$ , 于是迁移:

$$\frac{dN_1}{dt} = N_2 A_{21} - (N_1 B_{12} - N_2 B_{21}) \langle W(\omega) \rangle \quad (3.1)$$

热浴中的稳态  $dN/dt = 0$ , 于是

$$\langle W(\omega) \rangle = \frac{A_{21}}{(N_1/N_2) B_{12} - B_{21}} \quad (3.2)$$

$$= \frac{A_{21}}{(g_1/g_2) \exp(\hbar\omega/k_B T) B_{12} - B_{21}} \quad (3.3)$$

参照 Planck 黑体辐射公式

$$\langle W(\omega) \rangle = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (3.4)$$

从而得到 AB 系数的关系

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (3.5)$$

$$\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{21} = A_{21} \quad (3.6)$$

根据自发辐射率, 得到电偶极激发平均寿命

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \frac{2J+1}{2J'+1} |\langle J || e\vec{r} || J' \rangle|^2 \quad (3.7)$$

热激发系统中

$$B_{21} \langle W(\omega) \rangle = \frac{A_{21}}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (3.8)$$

通常来说室温下远红外区段  $\omega \sim 10^{13}$  Hz 有  $\hbar\omega \ll k_B T$ , 从而自发辐射远小于受激辐射, 而对于红外, 可见光, 紫外与 X 光区段则反之

### 3.1 optical Bloch 方程

加入自发辐射项的 Rabi 模型. 对于一个态  $\rho$ , 在 Bloch 球上的描述

$$\vec{R} = (u, v, w) = (\rho_{12} + \rho_{21}, i(\rho_{12} - \rho_{21}), \rho_{11} - \rho_{22}) \quad (3.9)$$

Rabi 振荡的描述

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{R} \times \vec{W} = \vec{R} \times (\Omega\hat{x} + \delta\hat{z}) \quad (3.10)$$

添加衰减  $\dot{\rho}_{22} = -\Gamma\rho_{22} + \Omega v/2$  并注意保持自治

$$\dot{u} = \delta v - \frac{\Gamma}{2}u \quad (3.11)$$

$$\dot{v} = -\delta u + \Omega w - \frac{\Gamma}{2}v \quad (3.12)$$

$$\dot{w} = -\Omega v - \Gamma(w - 1) \quad (3.13)$$

其中  $\delta = \omega - \omega_0$ . 方程具有稳态解

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \frac{1}{\delta^2 + \Omega^2/2 + \Gamma^2/4} \begin{pmatrix} \Omega\delta \\ \Omega\Gamma/2 \\ \delta^2 + \Gamma^2/4 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

主要关心激发态

$$\rho_{22} = \frac{1-w}{2} = \frac{\Omega^2/4}{\delta^2 + \Omega^2/2 + \Gamma^2/4} \quad (3.15)$$

### 3.2 光吸收散射截面

定义散射截面  $\sigma(\omega)$  为频率  $\omega$  光强下  $z$  入射到介质的吸收衰减

$$\frac{dI}{dz} = -N\sigma(\omega)I \quad (3.16)$$

对于稳态, 光强不再改变

$$(N_1 - N_2)\sigma(\omega)I(\omega) = N_2 A_{21} \hbar\omega \quad (3.17)$$

于是

$$\sigma(\omega) = \frac{\rho_{22}}{w} \frac{A_{21} \hbar\omega}{I} \quad (3.18)$$

$$= \frac{3\pi^2 c^2}{\omega_0^2} A_{21} g_H(\omega) \quad (3.19)$$

其中  $g_H(\omega)$  是洛伦茨线形 (其中代入了 (3.15) 式和光强关系)

$$g_H(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (3.20)$$

特别的, 共振时  $\sigma(\omega_0) = 3\lambda_0^2 A_{21}/(2\pi\Gamma)$ . 对于非简并二能级系统,  $\sigma(\omega_0) = 3\lambda_0^2/2\pi$

### 3.3 饱和光强

定义饱和光强为

$$I_s(\omega) = \frac{\hbar\omega A_{21}}{2\sigma(\omega)} \quad (3.21)$$

特别地, 当二能级系统共振时.

$$I_s = \frac{\pi}{3} \frac{\hbar c}{\lambda^3 \tau} \quad (3.22)$$

## 4 多体理论

### 4.1 双电子原子体系

1. 近似理论:

(a) 轻电子近似

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (4.1)$$

(b) 费米子交换对称性  $\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  (para state) 或  $-\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  (ortho state), 分别对应  $s = 0$  (singlet) 和  $s = 1$  (triplet)

(c) 相互作用项  $H' = 1/r_{12}$  类氢原子轨道微扰

$$H_{\text{int}} = \left\langle \psi' \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle \quad (4.2)$$

其中  $|\psi\rangle$  表示两个电子  $n_1, n_2, l_1, l_2, \dots$ . 对于基态  $\psi = \psi_0(r_1)\psi_0(r_2)$  表现为能量修正. 对于单电子激发  $\psi = \psi_0\psi_1 \pm \psi_1\psi_0$ , 相当于简并微扰, 表现为能级分裂.

2. 选择定则  $\Delta\vec{S} = 0$

### 4.2 多电子

1. Central field approximation:

$$H_c = \sum_i \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(r_i) \right) \quad (4.3)$$

$$H_{\text{cor}} = \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \frac{Z}{r_i} + V(r_i)$$

$H_{\text{cor}}$  作为微扰项, 以  $H_c$  计算独立粒子. 势  $V(r)$  在 0 和  $\infty$  渐进下分别为库伦势

## 2. 交换对称性 (Slater determinant)

$$\Psi_c(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \cdots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \cdots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \cdots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad (4.4)$$

其中  $\alpha, \beta, \dots, \nu$  表示  $n, l, m_l, m_s$

## 3. Hartree-Fock equation 对于体系

$$H = \sum_i h_i + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.5)$$

分析交换对称性和并假定可以写成 Slater determinant 形式, 利用泛函极小导出自洽场方程

$$h_i |u_{\lambda i}\rangle + \sum_{\mu} \left\langle u_{\mu j} \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_{\mu j} \right\rangle |u_{\lambda i}\rangle - \sum_{\mu} \left\langle u_{\mu j} \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_{\lambda j} \right\rangle |u_{\mu i}\rangle = E_{\lambda} |u_{\lambda i}\rangle \quad (4.6)$$

或者写成:

$$\hat{h}_{\text{HF}} u_{\lambda} \equiv \left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + \mathcal{V}(q_i) \right] u_{\lambda} = E_{\lambda} u_{\lambda} \quad (4.7)$$

其中  $\mathcal{V}(q_i)$  为依赖  $u_{\alpha}$  的自洽场

## 4. Koopman theorem

$$E_N - E_{N-1} = E_{\lambda} \quad (4.8)$$

## 5. H-F 方法的修正,

(a) Correlation effects  $H_{\text{cor}}$ : 对于非相对论方程的严格解  $E_{\text{exact}}$

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \quad (4.9)$$

称为 correlation energy, 使用泛函微扰方法, 假定  $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$ , 使用 Slater determinant 的组合计算 (configuration-interaction method)

(b)  $L$ - $S$  和  $j$ - $j$  耦合  $H_{\text{SO}}$

- $|H_{\text{cor}}| \gg |H_{\text{SO}}|$ : 更常见,  $L$ - $S$  情况或 Russel-Saunders 情况, 通常在  $Z$  不太大时
- $|H_{\text{cor}}| \ll |H_{\text{SO}}|$ :  $j$ - $j$  耦合情况,  $Z$  更大的时候

## 6. Hund 规则

- 最低能的项有最大的  $S$
- 给定  $S$ , 最低能级有最大的  $L$

## 4.3 成键理论

### 4.3.1 Born-Oppenheimer 近似

对于原子实相置  $R$ , 电子  $r$ , 哈密顿量

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (4.10)$$

假定波函数可分离变量为:

$$\Psi(r, R) = \sum_s F_s(R) \Psi_s(r, R) \quad (4.11)$$

其中  $\Psi_e$  是  $H - T_N$  本征函数, 本征值  $E_s(R)$  (构成等效的原子相互势), 同时认为  $|\nabla_R F_q| \gg |\nabla_R \Psi_s|$ , 从而

$$(H_N + E_s(R)) F_s(R) = E F_s(R) \quad (4.12)$$

- 获取  $E_s(R)$ ?  
使用光谱测量手段分析, 长程势通过冷原子散射. 计算对于重核以及非碱金属精度不好.

### 4.3.2 双原子分子成键的表示

双原子中的电子波函数按对称性表示为:

$$^{2S+1} \Lambda_{g/u}^{+/-} \quad (4.13)$$

其中

- $S$ : 总自旋量子数
- $\Lambda$ : 核连线方向上的轨道角动量,  $L_z \Phi_s = M_L \hbar \Phi_s$ ,  $\Lambda = |M_L|$

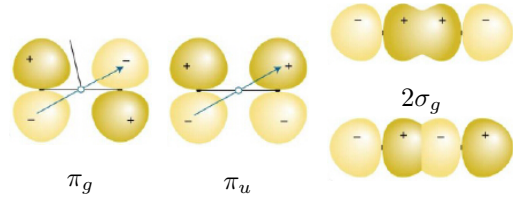
$\Lambda$ 值	0	1	2	3	...
分子轨道	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	...

(相应的, 讨论单电子轨道时用小写  $\lambda = \sigma, \pi, \delta, \phi$ )

- $+/-$ : 平面反射对称性, 关于任意过核连线的平面
  - 反射算符和角动量反对易
  - $\Lambda \neq 0$  时二简并, 以及电子与分子旋转耦合导致去简并, 称为  $\Lambda$ -doubling
  - $\Lambda = 0$  时 ( $\Sigma$  态), 反射算符本征值区分  $\Sigma^{\pm}$
- $u/g$ : 宇称 (parity)
  - 对于同核双原子分子, 具有原点反射对称性

反对称	$u$ (ungerade)
对称	$g$ (gerade)

- 也会用单电子的轨道表达为形如  $\pi_{u/g}, \sigma_{u/g}$  的形式.



(其中  $\pi$  图示意图为  $L_{y/z}$  本征态, 实际应为环状  $L_x$  本征态)

#### 4.3.3 成键与反键

以  $H_2^+$  为例,  $r \gg R$  时

- bonding:  $\Phi_g = [\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)]/\sqrt{2}$   
 $E_g - E_{1s}$  体现出 L-J 势的特征
- anti-bonding:  $\Phi_u = [\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)]/\sqrt{2}$   
 $E_u - E_{1s} > 0, E_g - E_{1s}$ , 且表现为纯斥力

#### 4.3.4 MO 方法

参照 Hartree-Fock 方法, 基于单电子成键计算多电子的情形: Hund-Mulliken 或者分子轨道 (molecular orbital (MO)) 方法

$$\Phi_A = \Phi_g(1)\Phi_g(2)\chi_{0,0} \quad (4.14)$$

$$\Phi_B = \Phi_u(1)\Phi_u(2)\chi_{0,0} \quad (4.15)$$

$$\Phi_C = [\Phi_g(1)\Phi_u(2) + \Phi_u(1)\Phi_g(2)]\chi_{0,0}/\sqrt{2} \quad (4.16)$$

$$\Phi_D = [\Phi_g(1)\Phi_u(2) - \Phi_u(1)\Phi_g(2)]\chi_{1,m_s}/\sqrt{2} \quad (4.17)$$

其中  $\chi_{s,m_s}$  表示自旋波函数. 四个基分别  $^1\Sigma_g^+, ^1\Sigma_g^+, ^1\Sigma_u^+, ^3\Sigma_u^+$

省略自旋波函数, 写为:

$$\Phi_A = \Phi_A^{\text{cov}} + \Phi_A^{\text{ion}} \quad (4.18)$$

$$\Phi_A^{\text{cov}} = \frac{1}{2} [\psi(r_{1A})\psi(r_{2B}) + \psi(r_{2A})\psi(r_{1B})] \quad (4.19)$$

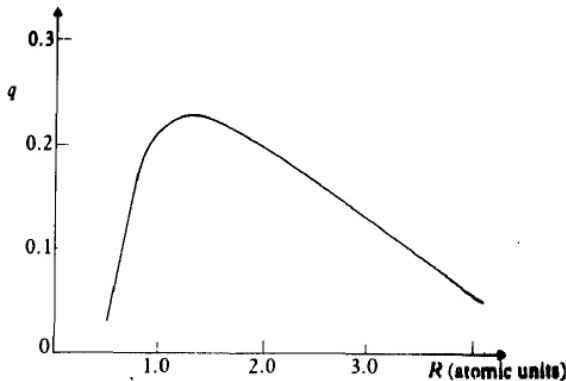
$$\Phi_A^{\text{ion}} = \frac{1}{2} [\psi(r_{1A})\psi(r_{2A}) + \psi(r_{1B})\psi(r_{2B})] \quad (4.20)$$

其中  $\psi = \psi_{1s}$ . 分离的两式分别表示共价键和离子键.

于是对于  $^1\Sigma_g^+$  态, 泛函试探函数写为

$$\Phi_T = \Phi_A + \lambda\Phi_B = (1 - \lambda)\Phi_A^{\text{cov}} + (1 + \lambda)\Phi_A^{\text{ion}} \quad (4.21)$$

定义离子键比  $q = (1 + \lambda)/(1 - \lambda)$



其他方法还包括 Heitler-London 或价键方法 (基于  $\Phi_A^{\text{cov}}$  和  $\Phi_D^{\text{cov}}$ ).

- 近似方法在势能最低点附近往往偏离 (泛函方法总是偏大) 较多, 因为此时离子键, 共价键, 库伦势, 交换势都对于分子势有显著影响

#### 4.4 长程相互作用

原子  $A$  和原子  $B$  的长程相互作用  $R \gg r$

$$H = H_A + H_B + V \quad (4.22)$$

$$V = \sum_{ab} \frac{e_a e_b}{\vec{R} + \vec{r}_a - \vec{r}_b} \quad (4.23)$$

对于  $V$  做多极展开

- $Q_A, Q_B \neq 0$ :  $V \sim 1/R$
- $Q_A = 0, Q_B \neq 0$ :  $V \sim 1/R^4$
- $Q_A = Q_B = 0$ :  $V$  的一级微扰消失, 二级  $1/R^6$ . (van der Waals 势)

### 5 散射理论

定义:

- 微分散射截面 (differential cross-section): 单位时间特定方向上的散射与入射之比

$$\sigma(\theta, \varphi) = I(\theta, \varphi)/I \quad (5.1)$$

- 全散射截面 (total cross-section):

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \quad (5.2)$$

$$= \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sigma(\theta, \varphi) \quad (5.3)$$

设本征波函数分为平面波入射  $\Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$  和球面波散射  $\Phi_s$

$$\Psi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + f(\theta, \varphi) \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (5.4)$$

带入波函数流公式  $\vec{J} = -i\hbar\Phi^*\nabla\Phi/2m + \text{c.c.}$

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f(\theta, \varphi)|^2 \quad (5.5)$$

称  $f(\theta, \varphi)$  为散射振幅 (scattering amplitude). 对于全同粒子的修正 (玻色子 +, 费米子 -)

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f(\theta, \varphi) \pm f(\pi - \theta, \varphi + \pi)|^2 \quad (5.6)$$

## 5.1 解的形式与分波法

1. 球坐标下  $(\nabla^2 + k^2)\psi = 0$  的解

$$\psi = j_l(kr)Y_l^m(\theta, \varphi) \text{ 或 } n_l(kr)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.7)$$

其中球贝塞尔函数的渐近情况:

$$j_l(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} \frac{x^l}{(2l+1)!!} \quad (5.8)$$

$$n_l(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} -\frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \quad (5.9)$$

$$j_l(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) \quad (5.10)$$

$$n_l(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) \quad (5.11)$$

• 平面波在球面波上展开

$$e^{ikz} = \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)i^l j_l(kr)P_l(\cos\theta) \quad (5.12)$$

2. 对于含势  $(\nabla^2 + k^2 - U)\psi = 0$ , 解的形式

$$\psi = \sum_l C_l \frac{1}{r} F_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.13)$$

写有径向方程

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + k^2 \right] F_l(r) = 0 \quad (5.14)$$

要求边界  $F_l(0) = 0$ . 对于有限势, 无穷远边界

$$F_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right) \quad (5.15)$$

在无穷远出参照  $U = 0$  的结果, 即 (5.12) 式, 满足边界 (5.4) 式时系数

$$C_l = \frac{(2l+1)i^l e^{i\eta_l}}{k} \quad (5.16)$$

据此有散射振幅和散射截面的表达式

$$f(\theta, \varphi) = \frac{1}{k} \sum_l (2l+1) e^{i\eta_l} \sin \eta_l P_l(\cos \theta) \quad (5.17)$$

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \eta_l = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(0) \quad (5.18)$$

其中 (5.18) 式称为 Optical Theorem

## 5.2 散射长度

定义  $s$  波散射长度

$$a_0 = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\tan \eta_0}{k} \quad (5.19)$$

从而  $s$  波弹性散射截面 ( $k \rightarrow 0$ )

$$\sigma_s = \frac{4\pi a^2}{1 + k^2 a^2} \quad (5.20)$$

对于全同粒子  $k = 0$  时, 根据 (5.5) 式

- 玻色子  $\sigma_s = 8\pi a^2$
- 费米子  $\sigma_s = 0$

### 5.2.1 等效排斥势

1.  $U > 0$  时, 总有  $a > 0$

2.  $U < 0$  时, 对于不同的势阱深度有  $a > 0$  和  $a < 0$

- $a > 0$  表现为排斥????
- $a < 0$  表现为吸引????

### 5.2.2 Quantum defect theory

碱金属对于里德伯定理的修正

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} -\frac{Rhc}{(n - \delta_l)^2} \quad (5.21)$$

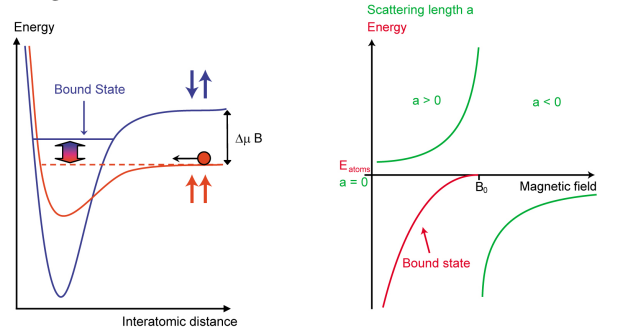
来源于原子实-价电子极化以及价电子隧穿入原子实. 用于计算高激发态可以得到结果

1.  $s$  波散射的散射长度和最高能级的束缚态能量有关
2. 最高束缚态能级低于阈值时  $a_0 > 0$ , 反之则高于阈值
3. 据此可以解释为什么同位素间散射的散射长度与质量数有关

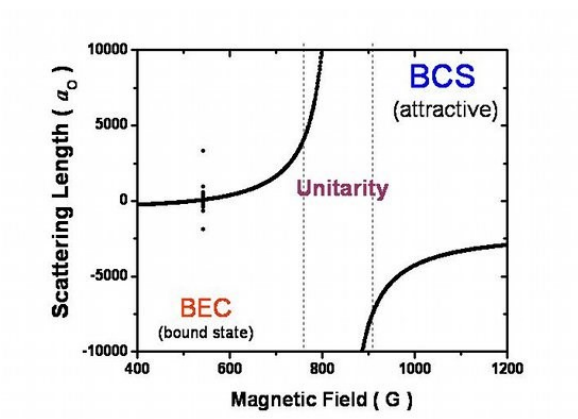
## 5.3 Feshbach 共振

通过调整外场影响原子-原子相互作用, 从而改变散射长度.

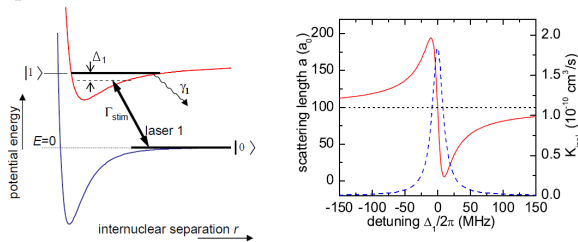
1. magnetic Feshbach 共振:



在产生束缚态的磁场附近, 散射长度  $a$  出现奇点 ( $\eta \approx \pi/2$ ), 从而较小的磁场调节范围能显著改变散射长度. 对于费米子体系, 不同散射长度下, 同时产生分子 BEC 到原子 BCS 转换

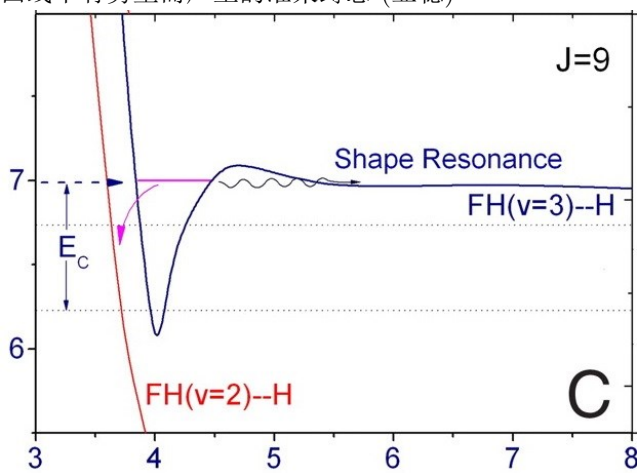


## 2. optical Feshbach 共振



## 5.4 shape resonance (optential resonance)

shape resonance (optential resonance): 由于势能曲线中有势垒而产生的准束缚态 (亚稳)



当亚稳态被破坏时, 内部状态不变.

鸣谢

本文档参考郑盟锟老师的讲义, 由唐如麟校对