原子分子物理笔记

吕铭 Lyu Ming

2016 年 1 月 16 日

目录

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{1.1}$$

本征函数 $H\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm}$

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi) \tag{1.2}$$

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

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \tag{1.4}$$

1.2 精细结构修正

相对论效应和场论引入 $H = H_0 + H_1' + H_2' + H_3'$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{1.5}$$

$$H_1' = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \qquad \text{相对论动能} \tag{1.6}$$

$$H_2' = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\vec{L}\cdot\vec{S} \qquad \text{自旋轨道耦合} \tag{1.7}$$

$$H_3' = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\delta(\vec{r}) \qquad \text{Darwin 项} \tag{1.8}$$

各向产生的谱线结构:

- H_1': 不同 l 的精细结构分裂

$$\Delta E_1 = \langle\psi_{nlm}|H_1'|\psi_{nlm}\rangle \tag{1.9}$$

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

- H_2': 相同 l 的精细结构分裂

$$\Delta E_2 = \langle\psi_{nlmm_s}|H_1'|\psi_{nlmm_s}\rangle \tag{1.11}$$

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

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

- H_3': 只影响 $l=0$ 的结果, 即

$$\Delta E_3 = \langle\psi_{n00}|H_3'|\psi_{n00}\rangle = -E_n\frac{(Z\alpha)^2}{n} \tag{1.14}$$

- 总的结果恰好与 l 无关 (不计 Lamb 位移)

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

1.3 Lamb 位移

原子量子场论的真空涨落, 使得 $^2\mathrm{S}_{1/2}$ 和 $^2\mathrm{P}_{1/2}$ 之间有 $10^3\,\mathrm{MHz}$ 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:

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{hfs}} =& A_{\mathrm{hfs}}\vec{I}\cdot\vec{J} \\ &+ B_{\mathrm{hfs}}\frac{3(\vec{I}\cdot\vec{J})^2+3(\vec{I}\cdot\vec{J})/2-\vec{I}^2\vec{J}^2}{2I(2I-1)J(2J-1)} \end{aligned} \tag{1.16}$$

第一项来自磁偶极, 第二项来自电四极. 忽略第二项:

$$\Delta E = A\left[F(F+1)-I(I+1)-J(J+1)\right] \tag{1.17}$$

如^{87}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:

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

此外还包含包含守恒量:

$$\vec{P}=\sum_\alpha m_\alpha\vec{v}_\alpha+\varepsilon_0\int \mathrm{d}^3r\,\vec{E}\times\vec{B} \tag{2.2}$$

$$\vec{J}=\sum_\alpha \vec{r}_\alpha\times m_\alpha\vec{v}_\alpha+\varepsilon_0\int \mathrm{d}^3r\,\vec{r}\times\left[\vec{E}\times\vec{B}\right] \tag{2.3}$$

势场的定义和规范变换:

$$\vec{B}=\nabla\times\vec{A} \tag{2.4}$$

$$\vec{E}=-\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}-\nabla\vec{U} \tag{2.5}$$

$$\vec{A}\to\vec{A}'=\vec{A}+\nabla\chi \tag{2.6}$$

$$U\to U'=U-\frac{\partial\chi}{\partial t} \tag{2.7}$$

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

$$H=T+V_c+H_t \tag{2.8}$$

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

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

$$H_t=\frac{\varepsilon_0}{2}\int \mathrm{d}^3\vec{r}\left[\vec{E}_\perp^2+\vec{B}^2\right] \tag{2.11}$$

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 [1]:

$$H_{\mathrm{int}}=\frac{e\hbar}{2m}\vec{B}\cdot\vec{L}=\mu_B\vec{B}\cdot\vec{L} \tag{2.12}$$

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:

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

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

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

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

其中 $\hat{J}^2=J(J+1)$. 同理考虑核自旋

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

2.2 跃迁

考虑单个电荷的哈密顿量 (库仑规范), 并考虑自旋

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

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

$$W_I=-\frac{q}{m}\vec{P}\cdot\vec{A} \tag{2.18}$$

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

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

$$\frac{W_{II}}{W_I}\sim\frac{\hbar k}{P}\sim\frac{a_0}{\lambda} \tag{2.20}$$

$$ky\sim\frac{a_0}{\lambda} \tag{2.21}$$

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

$$W_I=\frac{q\mathscr{E}}{m\omega}P_z\sin\omega t-\frac{q}{m}\mathscr{B}\cos\omega tP_zy+\cdots \tag{2.22}$$

$$P_zY=\frac{1}{2}L_x+\frac{1}{2}\left(P_zy+zP_y\right) \tag{2.23}$$

[1] 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/λ 的零级项, 表现为电偶极矩

$$W_{DE} = \frac{q\mathscr{E}}{m\omega} P_z \sin\omega t = -q\vec{r}\cdot\vec{E} \tag{2.24}$$

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

$$W_{DM} = -\frac{q}{2m}\left(L_x + 2S_x\right)\mathscr{B}\cos\omega t \tag{2.25}$$

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

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

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 Δl 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:

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

相关知识包括旋波近似, 旋转坐标系等. 公式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G = [G, H] \tag{2.28}$$

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\sigma}}{\mathrm{d}t} = \vec{\Omega}\times\vec{\sigma} \tag{2.29}$$

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

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 $(\delta = \omega - \omega_0)$

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

的本征值

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

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 $|2\rangle \to |1\rangle$ 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:

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = N_2A_{21} - (N_1B_{12} - N_2B_{21})\langle W(\omega)\rangle \tag{3.1}$$

热浴中的稳态 $\mathrm{d}N/\mathrm{d}t = 0$, 于是

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

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

参照 Planck 黑体辐射公式

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

从而得到 AB 系数的关系

$$g_1B_{12} = g_2B_{21} \tag{3.5}$$

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

根据自发辐射率, 得到电偶极激发平均寿命

$$\frac{1}{\tau}=\frac{\omega^3}{3\pi\varepsilon_0\hbar c^3}\frac{2J+1}{2J'+1}|\langle J||e\vec{r}||J'\rangle|^2 \tag{3.7}$$

热激发系统中

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

通常来说室温下远红外区段 $\omega\sim 10^{13}\,\mathrm{Hz}$ 有 $\hbar\omega\ll k_BT$, 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 ρ, 在 Bloch 球上的描述

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

Rabi 振荡的描述

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

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

$$\dot{u}=\delta v-\frac{\Gamma}{2}u \tag{3.11}$$

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

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

其中 $\delta=\omega-\omega_0$. 方程具有稳态解

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

主要关心激发态

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

3.2 光吸收散射截面

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

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}z}=-N\sigma(\omega)I \tag{3.16}$$

对于稳态, 光强不再改变

$$(N_1-N_2)\sigma(\omega)I(\omega)=N_2A_{21}\hbar\omega \tag{3.17}$$

于是

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

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

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

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

特别的, 共振时 $\sigma(\omega_0)=3\lambda_0^2A_{21}/(2\pi\Gamma)$. 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

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

特别地, 当二能级系统共振时.

$$I_s=\frac{\pi}{3}\frac{hc}{\lambda^3\tau} \tag{3.22}$$

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

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

   (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

   $$H_{\mathrm{int}}=\left\langle\psi'\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\psi\right\rangle \tag{4.2}$$

   其中 $|\psi\rangle$ 表示两个电子 $n_1,n_2,l_1,l_2,\cdots$. 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:

$$\begin{aligned}H_c&=\sum_i\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2+V(r_i)\right)\\H_{\mathrm{cor}}&=\sum_{ij}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_i\frac{Z}{r_i}+V(r_i)\end{aligned} \tag{4.3}$$

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

2. 交换对称性 (Slater determinant)

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

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

3. Hartree-Fock equation 对于体系

$$H=\sum_i h_i+\sum_{ij}\frac{1}{r_{ij}} \tag{4.5}$$

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

$$\begin{aligned} h_i\left|u_{\lambda i}\right\rangle &+\sum_\mu\left\langle u_{\mu j}\left|\frac{1}{r_{ij}}\right|u_{\mu j}\right\rangle\left|u_{\lambda i}\right\rangle \\ -\sum_\mu\left\langle u_{\mu j}\left|\frac{1}{r_{ij}}\right|u_{\lambda j}\right\rangle\left|u_{\mu i}\right\rangle &=E_\lambda\left|u_{\lambda i}\right\rangle \end{aligned} \tag{4.6}$$

. 或者写成:

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

其中 $\mathscr{V}(q_i)$ 为依赖 u_α 的自洽场

4. Koopman theorem

$$E_N-E_{N-1}=E_\lambda \tag{4.8}$$

5. H-F 方法的修正,

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

   $$E_{\text{corr}}=E_{\text{exact}}-E_{\text{HF}} \tag{4.9}$$

   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_{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

   (a) 最低能的项有最大的 S

   (b) 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

$$H=T_N+T_e+V_{eN}+V_{ee}+V_{NN} \tag{4.10}$$

假定波函数可分离变量为:

$$\Psi(r,R)=\sum_s F_s(R)\Psi_s(r,R) \tag{4.11}$$

其中 Ψ_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

$$(H_N+E_s(R))F_s(R)=EF_s(R) \tag{4.12}$$

- 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:

$$^{2S+1}\Lambda^{+/-}_{g/u} \tag{4.13}$$

其中

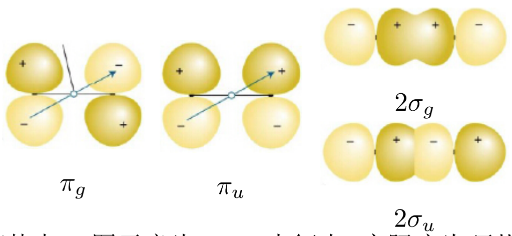
- S: 总自旋量子数
- Λ: 核连线方向上的轨道角动量, $L_z\Phi_s=M_L\hbar\Phi_s$, $\Lambda=|M_L|$

Λ 值	0	1	2	3	$\cdots$
分子轨道	Σ	Π	Δ	Φ	$\cdots$

(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 Λ-doubling
  - $\Lambda=0$ 时 (Σ 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 π 图示意为 $L_{y/z}$ 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

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

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

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

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

其中 χ_{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:

$$\Phi_A = \Phi_A^{\text{cov}} + \Phi_A^{\text{ion}} \tag{4.18}$$

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

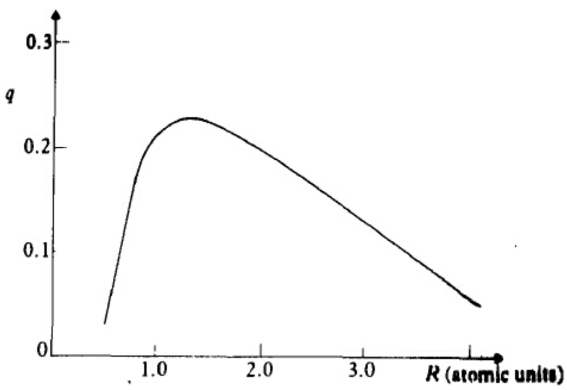
$$\Phi_A^{\text{ion}} = \frac{1}{2}\left[\psi(r_{1A})\psi(r_{2A}) + \psi(r_{1B})\psi(r_{2B})\right] \tag{4.20}$$

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

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

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 Φ_A^{cov} 和 Φ_D^{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 $R \gg r$

$$H = H_A + H_B + V \tag{4.22}$$

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

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

$$\sigma(\theta,\varphi) = I(\theta,\varphi)/I \tag{5.1}$$

- 全散射截面 (total cross-section):

$$\sigma = \int \sigma(\theta,\varphi)\,\mathrm{d}\Omega \tag{5.2}$$

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

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

$$\Psi(\vec{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} \exp(\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}) + f(\theta,\varphi)\frac{\exp(\mathrm{i}kr)}{r} \tag{5.4}$$

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

$$\sigma(\theta,\varphi) = |f(\theta,\varphi)|^2 \tag{5.5}$$

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 $-$)

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

5.1 解的形式与分波法

1. 球坐标下 $(\nabla^2 + k^2)\psi = 0$ 的解

$$\psi = j_l(kr)\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi) \text{ 或 } n_l(kr)\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi) \tag{5.7}$$

其中球贝塞尔函数的渐进情况:

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

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

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

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

- 平面波在球面波上展开

$$\mathrm{e}^{ikz} = \sum_{l=1}^{\infty}(2l+1)\mathrm{i}^l j_l(kr)\mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{5.12}$$

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

$$\psi = \sum_l C_l \frac{1}{r} F_l(r)\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi) \tag{5.13}$$

写有径向方程

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

要求边界 $F_l(0) = 0$. 对于有限势, 无穷远边界

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

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

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

据此有散射振幅和散射截面的表达式

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

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

其中 (5.18) 式称为 Optical Theorem

5.2 散射长度

定义 s 波散射长度

$$a_0 = -\lim_{k\to 0}\frac{\tan\eta_0}{k} \tag{5.19}$$

从而 s 波弹性散射截面 $(k \to 0)$

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

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

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} \longrightarrow E_n = -\frac{Rhc}{(n-\delta_l)^2} \tag{5.21}$$

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

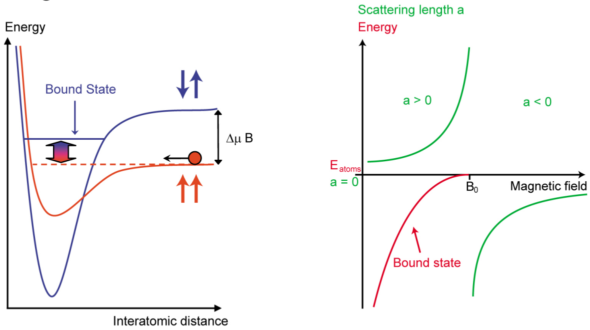
2. 最高束缚态能级低于阈值时 $a_0 > 0$, 反之则高于阈值

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

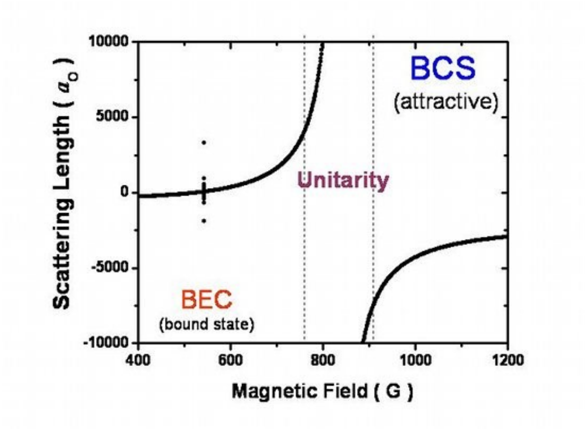
5.3 Feshbach 共振

通过调整外场影响原子-原子相互作用, 从而改变散射长度.

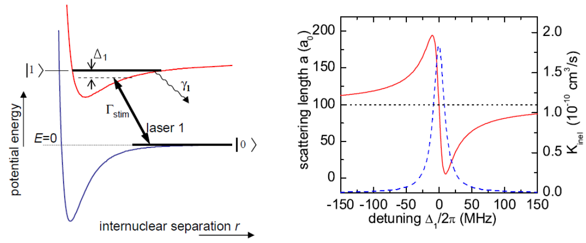
1. magnetic Feshbach 共振:



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

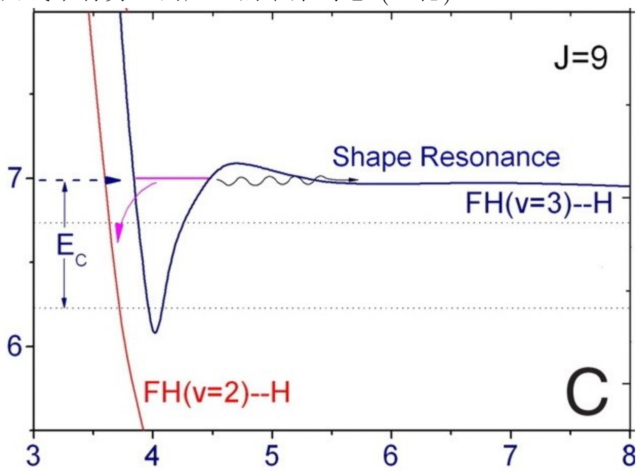


2. optical Feshbach 共振



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