

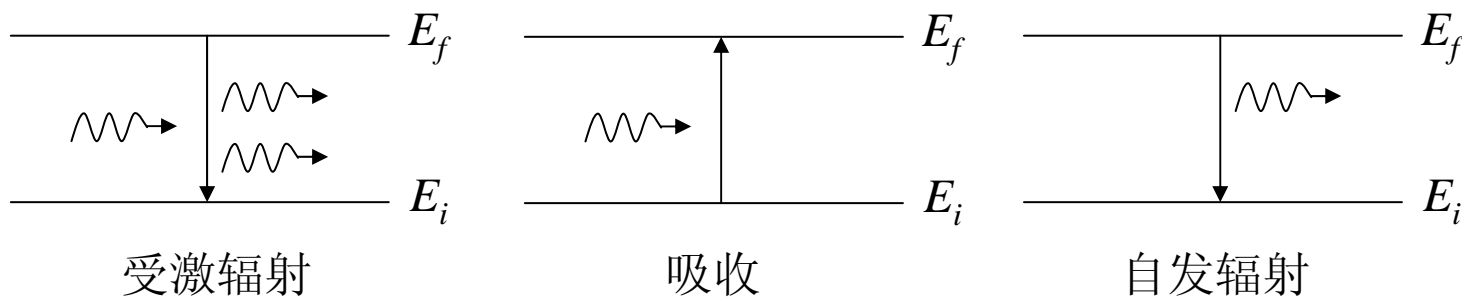
三、跃迁类型和选择定则

对于二能级系统，有三种辐射跃迁过程：

受激辐射：处于高能级 E_f 的原子受辐射场感应跃迁到低能级 E_i 而发出辐射 $h\nu$ ；

吸收：处于低能级的原子吸收辐射 $h\nu$ 后跃迁到高能级；

自发辐射：处于高能级 E_f 的原子自发地跃迁到低能级 E_i 而发出辐射 $h\nu = E_f - E_i$ 。



吸收和受激辐射可以用非相对论量子力学来处理，把它们当作是在电磁辐射场作用下原子在不同能级之间跃迁。

但普通的量子力学无法解释自发辐射：当原子在初始时刻处于某激发能级的定态上，如没有外界作用，原子的哈密顿量是守恒的，原子应该保持在该定态，电子不会跃迁到较低能级。

严格处理要用量子电动力学。

象对兰姆移位和电子反常磁矩的解释一样，与零点能相联系的真空涨落电磁场造成了自发辐射。

将原子和电偶极辐射场作为一个整体系统处理，用 \mathbf{k} 表示辐射的波矢， ε 表示偏振态， $-\mathbf{er}$ 是电偶极矩。

如果系统处在有 $n_{\mathbf{k}, \varepsilon}$ 个量子的初始态（用 i 标记）中，则单位时间内系统跃迁到有 $n_{\mathbf{k}, \varepsilon+1}$ 个量子的终态（用 f 标记）的跃迁速率为

$$\lambda_{if} = \frac{(E_i - E_f)^3}{3\pi\varepsilon_0\hbar^4 c^3} \left| \int \psi_f^* (-\mathbf{er}) \psi_i d\tau \right|^2 (n_{\mathbf{k}, \varepsilon} + 1)$$

式中 $E_i - E_f = h\nu$ ，上式已对 \mathbf{k} 和 ε 的各个方向取了平均，相当于原子与各向同性的非偏振辐射的相互作用。

跃迁速率包括两项：

第一项对应于受激辐射，在通常光源作用下可以忽略，只有在较强光场中才明显出现。

第二项对应于自发辐射，即外界不存在辐射 ($n_{\mathbf{k}, \varepsilon} = 0$) 时的辐射速率。

如果存在简并态，自发辐射的速率变为

$$\lambda_{if} = \frac{(E_i - E_f)^3}{3\pi\epsilon_0\hbar^4 c^3} \sum \left| \int \psi_f^* (-e\mathbf{r}) \psi_i d\tau \right|^2$$

Σ 表示对末态 f 的所有跃迁速率求和，对初态 i 的所有跃迁速率求平均。

电偶极辐射的选择定则（以单电子原子为例）

在不考虑自旋的情况下，原子能级用量子数 n 、 l 和 m 来表征。上能级 $i(n, l, m)$ 和下能级 $f(n', l', m')$ 之间的自发跃迁速率：

$$\lambda_{if} = \frac{(E_i - E_f)^3}{3\pi\epsilon_0\hbar^4 c^3} \left| \int \psi_{n'l'm'}^*(-e\mathbf{r})\psi_{nlm} d\tau \right|^2$$

电偶极跃迁的球坐标分量：($q = 0, \pm 1$)

$$I_{n'l'm';nlm}^q = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \int_0^\infty r^3 R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) dr \\ \times \int d\Omega Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{1,q}(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

宇称:

在空间反演下, $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$

$$I_{n'l'm';nlm}^q = (-1)^{l+l'+1} I_{n'l'm';nlm}^q$$

$I_{n'l'm';nlm}^q$ 只有在 $l+l'+1$ =偶数时才不为零。即电偶极算符只联系具有相反宇称的两个态。

$I_{n'l'm';nlm}^q$ 角向部分的积分可以表示成 *Clebsch-Gordan* 系数:

$$\begin{aligned}\mathcal{A}(l, m; l', m'; q) &= \int d\Omega Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{1,q}(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= \left(\frac{3}{4\pi} \frac{2l+1}{2l'+1} \right)^{1/2} \langle l100 | l'0 \rangle \langle l1mq | l'm' \rangle\end{aligned}$$

根据 C-G 系数的性质, 上式不为零的条件为

$$m' = m + q \quad \text{即 } \Delta m = 0, \pm 1$$

$$l' = l \pm 1 \quad \text{即 } \Delta l = \pm 1$$

考虑自旋-轨道耦合，本征函数 $|nlsjm_j\rangle$

光子的内禀角动量为**1**，设原子初态的总角动量为**j**，末态的总角动量量子数为**j'**。

光子+原子的体系的角动量守恒。则有：

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}' + \mathbf{1}$$

有，量子数 $j = j' + 1, j', j' - 1$

所以关于**j** 量子数的选择定则为：

$$\Delta j = j - j' = 0, \pm 1$$

磁量子数**m_j**的选择定则仍为 $\Delta m_j = 0, \pm 1$ 。

LS 耦合:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{当 } \Delta J = 0 \text{ 时, } M_J = 0 \rightarrow M_J = 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

jj 耦合

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{跃迁电子}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{当 } \Delta J = 0 \text{ 时, } M_J = 0 \rightarrow M_J = 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

辐射跃迁矩阵元:

$$M_{ba} = \langle \psi_b | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle$$

kr 的数量级为 10^{-3} , 是一个小量。

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 - (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \frac{1}{2!} (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 - \dots$$

如果忽略一次以上项, 即取 $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$

则有

$$M_{ba}^{E_1} = \frac{m\omega_{ba}}{e\hbar} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{D}_{ba} \quad (\mathbf{D}_{ba} = -e\mathbf{r}_{ba})$$

这就是电偶极近似。与这一部分对应的跃迁称为电偶极跃迁(用E1表示)。

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 - (i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + \frac{1}{2!}(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 - \dots$$

第二项包含两部分，分别含有来源于电荷运动的电流产生的磁偶极矩和电荷分布产生的电四极矩，相应的辐射是磁偶极辐射（ $M1$ ）和电四极辐射（ $E2$ ）。

第二项之后还有磁四极辐射（ $M2$ ）和电八极辐射（ $E3$ ）等。

我们把除电偶极辐射之外的辐射称为禁戒辐射。

这里的禁戒指的是对电偶极辐射禁戒，它可以通过其它种辐射跃迁，只是跃迁概率比电偶极辐射小很多。

$$\begin{aligned}
 M_{ba}^{M_1 E_2} &= \langle \psi_b | (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla) | \psi_a \rangle \\
 &= M_{ba}^{M_1} + M_{ba}^{E_2}
 \end{aligned}$$

其中

$$M_{ba}^{M_1} = -\frac{\omega_{ba}}{2\hbar c} \langle \psi_b | l_y | \psi_a \rangle$$

$$M_{ba}^{E_2} = -\frac{im\omega_{ba}^2}{2\hbar c} \langle \psi_b | x_i z_i | \psi_a \rangle$$

原子序数为 Z 的类氢离子的磁偶极跃迁的跃迁速率与电偶极跃迁速率之比为：

$$\frac{\lambda_{m1}}{\lambda_{E1}} \approx \frac{1}{c^2} \left| \frac{\mu}{e\mathbf{r}} \right|^2 \approx \left(\frac{Z\mu_B}{ea_0c} \right)^2 = \left(\frac{Z\alpha}{2} \right)^2 \approx 10^{-5}$$

电四极跃迁的跃迁速率与电偶极跃迁速率之比为

$$\frac{\lambda_{E2}}{\lambda_{E1}} \approx \frac{3}{40} \left(\frac{\omega r}{c} \right)^2 = \frac{3}{40} \left(\frac{Z\alpha}{2} \right)^2 \approx 10^{-6}$$

在原子分子物理涉及电磁相互作用的跃迁中，磁偶极和电四极跃迁速率比电偶极跃迁速率小很多。

如果两个能级之间满足上述选择定则，则电偶极跃迁是允许的，电偶极辐射是主要的，磁偶极和电四极跃迁可以忽略不考虑，它们对能级寿命、宽度影响很小。

只有当电偶极跃迁是禁戒的情况下，才要考虑磁偶极和电四极跃迁，能级预计寿命在 10^{-3} 秒量级或更长，因此称为亚稳能级。

例如，氦原子的 2^1S_0 和 2^3S_1 态，无法通过电偶极跃迁到基态 1^1S_0 (偶极禁戒)，这两个状态为亚稳态。

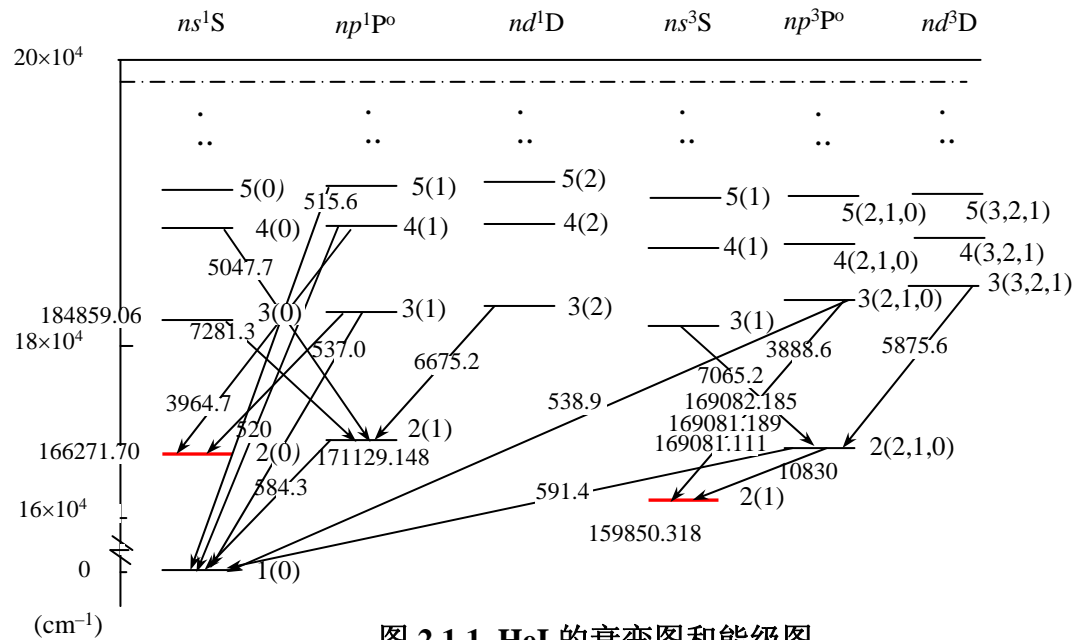


图 2.1.1 HeI 的衰变图和能级图

磁偶极辐射和电四极辐射的选择定则

定则	电偶极跃迁 $E1$	磁偶极跃迁 $M1$	电四极跃迁 $E2$
1	$\Delta J = 0, \pm 1, \quad 0 \not\rightarrow 0$	$\Delta J = 0, \pm 1, \quad 0 \not\rightarrow 0$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ $0 \not\rightarrow 0, 1 \quad \frac{1}{2} \not\rightarrow \frac{1}{2}$
2	$\Delta M = 0, \pm 1$	$\Delta M = 0, \pm 1$	$\Delta M = 0, \pm 1, \pm 2$
3	宇称改变	宇称不变	宇称不变
4	有单电子跃迁 $\Delta l = \pm 1$	无单电子跃迁 $\Delta l = 0, \Delta n = 0$	有或无单电子跃迁 $\Delta l = 0, \pm 2$
5	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
6	$\Delta L = 0, \pm 1, \quad 0 \not\rightarrow 0$	$\Delta L = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ $0 \not\rightarrow 0, 1$

表中前三个选择定则在不考虑核自旋条件下是严格成立的，它们是从普遍的对称性和守恒定律导出的。

定则1来自角动量守恒

在量子电动力学中偶极辐射、四极辐射和八极辐射对应于总角动量量子数 $j = 1, 2$ 和 3 的光子场。

对初 J_i 到末态 J_f 的确定的跃迁，由角动量守恒

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{j} + \mathbf{J}_f,$$

可得

$$J_i = J_f + j, J_f + j - 1, \dots, |J_f - j|$$

对一定的多极辐射场 j ，原子分子初态和末态之间可能取的角动量差为

$$\Delta J = \pm j, \pm(j-1), \dots, 0$$

由于跃迁速率随跃迁多极次 j 增加而迅速减少，一般情况下只有最小极次 $j = |J_i - J_f|$ 的辐射才能出现。如果它被禁戒，则可出现下一极次的辐射。

光谱实验上能够观测到辐射除了电偶极辐射 E_1 之外，

只有 $M_1 + E_2$ 和 $M_2 + E_3$ 的混合辐射。

由于 $j \geq 1$, 所以 $0 \rightarrow 0$ 的跃迁是禁戒的。

$j = 0$ (无辐射) 的跃迁，称为单极跃迁，只能通过电子碰撞或其他无辐射方式跃迁。

定则2同样来自角动量守恒以及原子波函数相对量子化轴的角向对称性。

定则3来自宇称守恒。

电偶极辐射的宇称：

$$\lambda_{if} = \frac{(E_i - E_f)^3}{3\pi\epsilon_0\hbar^4 c^3} \left| \int \psi_{n'l'm'}^* (-e\mathbf{r}) \psi_{nlm} d\tau \right|^2$$

电偶极矩 $-e\mathbf{r}$ 在空间反演下变号，宇称为奇， $P = -1$ 。由于宇称守恒，初态和末态波函数的宇称必须改变。

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 - (i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + \frac{1}{2!}(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 - \dots$$

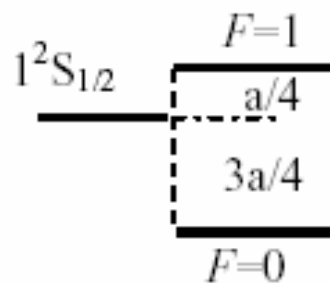
磁偶极和电四极辐射由展开式第二项贡献，要多乘一项 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ 。因而磁偶极和电四极辐射作用算符是偶宇称的， $P = 1$ ，由于宇称守恒，初态和末态波函数的宇称应不变。

由此可以得到电多极辐射和磁多极辐射的宇称，以及原子分子初态和末态宇称 P_f 和 P_i 与光子角动量有如下关系：

$$P = P_f / P_i = \begin{cases} (-1)^j & \text{对 } E_j \\ (-1)^{j+1} & \text{对 } M_j \end{cases}$$

后三个选择定则是近似成立的。定则4只对所涉及的每个态都能用单一电子组态描述才成立，定则5和定则6适用于多电子原子的 LS 耦合。

氢原子基态 $1^2S_{1/2}$ 的两条超精细劈裂能级之间的跃迁是磁偶极辐射的一个例子，它们的所有量子数都满足磁偶极辐射的选择定则，定则3和定则4使电偶极辐射禁戒。



(a) ^1H

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \right] \Psi(\mathbf{r}, t)$$

上述几种跃迁过程均只涉及一个光子的辐射，事实上还存在多光子辐射和吸收过程。

对于最简单的同时辐射出两个光子的双光子辐射过程，两个光子角动量的耦合方式满足角动量守恒，它们的能量之和等于初态和末态的能量差：

$$h\nu_1 + h\nu_2 = E_i - E_f$$

双光子跃迁概率与电偶极跃迁速率之比为

$$\frac{\lambda_{2\gamma}}{\lambda_{E1}} \approx \alpha \left(\frac{\omega r}{c} \right)^2 \approx \alpha (ka_0)^2 \approx \alpha \left(\frac{Z\alpha}{2} \right)^2 \approx 10^{-7}$$

比磁偶极跃迁速率还小两个量级。只有当电偶极、磁偶极和电四极跃迁均为禁戒时，双光子跃迁过程才能显示出来。

例如，

从氢的 $2^2S_{1/2}$ 亚稳能级到 $1^2S_{1/2}$ 基态的跃迁。

$\Delta l = 0$ 使电偶极跃迁禁戒，

$\Delta n = 1$ 使磁偶极跃迁禁戒，

$\Delta J = 0$ ($1/2 \rightarrow 1/2$) 使电四极跃迁禁戒。

虽然由于兰姆移动， $2^2P_{1/2}$ 能级低于 $2^2S_{1/2}$ ，但由于它们的能量差太小，电偶极跃迁速率与能量的三次方成正比，因而数值很小，可以忽略。

因此可以利用氢来研究 $2^2S_{1/2}$ 和 $1^2S_{1/2}$ 之间的双光子跃迁过程。

同样，氦的 2^1S_0 到基态 1^1S_0 也不能进行电和磁的单光子跃迁，它们之间主要的是双光子跃迁过程。

在激光的强相干场中，双光子过程才变得重要。

现在经常利用功率较大的可调频率激光器来研究双光子和多光子跃迁等极小概率过程。