第七章 微扰理论

7.1 不含时微扰理论

7.1.1 非简并微扰理论

- 将系统的Hamiltonian（不含时）分成两部分

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

其中 $\hat{H}_0$ 可以严格求解，其本征值和相应的本征态都已知，

$$\hat{H}_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle$$

而 $\hat{V}$ 被看做微扰，即 $\hat{V}$ 是小量。

- 我们的目的是求出 $\hat{H}$ 的本征态，

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})|n\rangle = E_n|n\rangle$$

- 将 $|n\rangle$ 按 $\hat{H}_0$ 的本征态展开，

$$|n\rangle = \sum_k c_{kn}|k^{(0)}\rangle$$

于是，我们有 $(\hat{H}_0 + \hat{V})\sum_k c_{kn}|k^{(0)}\rangle = E_n\sum_k c_{kn}|k^{(0)}\rangle$

7.1 不含时微扰理论

- 展开系数满足的方程为

$$\sum_k V_{mk} c_{kn} = (E_n - E_m^{(0)}) c_{mn}$$

$$\boxed{(\hat{H}_0 + \hat{V}) \sum_k c_{kn} |k^{(0)}\rangle = E_n \sum_k c_{kn} |k^{(0)}\rangle}$$

其中 $V_{mk} = \langle m^{(0)} | \hat{V} | k^{(0)} \rangle$ 。

- 下面我们用微扰理论求 E_n 和 c_{kn} 的近似解。E_n 和 c_{kn} 都是$\hat{V}$ 的函数，我们可以将 E_n 和 c_{kn} 展开成$\hat{V}$ 的级数形式。
- 为了方便，我们引入一个实参数 λ，用来标记 $\hat{V}$ 的阶数。这样，E_n 和 c_{kn} 可以分别写为 $$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots$$

$$c_{kn} = c_{kn}^{(0)} + \lambda c_{kn}^{(1)} + \lambda^2 c_{kn}^{(2)} + \cdots \qquad c_{kn}^{(0)} = \delta_{kn}$$

Hamiltonian则写为 $$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$$

于是，展开系数满足的方程按 λ 的阶数合并后为

由于 λ 可取任意值，
λ 的各阶系数都为零

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})\delta_{mn} + \lambda[E_n^{(1)}\delta_{mn} + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})c_{mn}^{(1)} - V_{mn}]$$
$$+ \lambda^2[E_n^{(2)}\delta_{mn} + E_n^{(1)}c_{mn}^{(1)} + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})c_{mn}^{(2)} - \sum_k V_{mk}c_{kn}^{(1)}] + \cdots = 0$$

7.1 不含时微扰理论

- 零级近似方程显然成立

$$
\begin{aligned}
&(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})\delta_{mn} + \lambda[E_n^{(1)}\delta_{mn} + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})c_{mn}^{(1)} - V_{mn}] \\
&+ \lambda^2[E_n^{(2)}\delta_{mn} + E_n^{(1)}c_{mn}^{(1)} + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})c_{mn}^{(2)} - \sum_k V_{mk}c_{kn}^{(1)}] + \cdots = 0
\end{aligned}
$$

- 一级近似方程为

$$E_n^{(1)}\delta_{mn} + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})c_{mn}^{(1)} - V_{mn} = 0$$

取 $m = n$，可得本征能量的一级近似为

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle n^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle$$

取 $m \neq n$，可得本征态展开系数的一级近似为

$$c_{mn}^{(1)} = \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{\langle m^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

在一级近似下，我们取 $c_{nn}^{(1)} = 0$

于是，一级近似下的本征能量和本征态为

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle n^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n} \frac{\langle k^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}|k^{(0)}\rangle$$

7.1 不含时微扰理论

$$(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})\delta_{mn}+\lambda[E_n^{(1)}\delta_{mn}+(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})c_{mn}^{(1)}-V_{mn}]$$
$$+\lambda^2[E_n^{(2)}\delta_{mn}+E_n^{(1)}c_{mn}^{(1)}+(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})c_{mn}^{(2)}-\sum_k V_{mk}c_{kn}^{(1)}]+\cdots=0$$

- 二级近似方程为

$$E_n^{(2)}\delta_{mn}+E_n^{(1)}c_{mn}^{(1)}+(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})c_{mn}^{(2)}-\sum_k V_{mk}c_{kn}^{(1)}=0$$

取 $m=n$，可得本征能量的二级近似为

$$E_n^{(2)}=\sum_{k\neq n}\frac{V_{nk}V_{kn}}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}=\sum_{k\neq n}\frac{|\langle k^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}$$

于是，二级近似下的本征能量为

$$E_n=E_n^{(0)}+\langle n^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle+\sum_{k\neq n}\frac{|\langle k^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}$$

- 微扰理论适用的条件为 $|\langle k^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle|\ll|E_n^{(0)}-E_k^{(0)}|$

- **例题：**将氢原子置于弱的静电场中，计算氢原子基态能量的变化。

7.1 不含时微扰理论

7.1.2 简并微扰理论

- 如果未微扰的态是简并的，那么条件 $|\langle k^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_k^{(0)}|$ 并不满足，前面介绍的非简并微扰理论是不适用的。
- 我们在这个简并子空间中做非微扰的严格计算，将简并子空间的内部和外部区别对待。

$$\boxed{\sum_k V_{mk} c_{kn} = (E_n - E_m^{(0)}) c_{mn}}$$

- 考虑简并情况，则展开系数满足的方程变为

$$\sum_{k\gamma} V_{m_\alpha k_\gamma} c_{k_\gamma n_\beta} = (E_n - E_m^{(0)}) c_{m_\alpha n_\beta}$$

其中，α、β 和 γ 分别标记 m、n 和 k 能级的简并态。

- 我们仍然可以按 $\hat{V}$ 的微扰级数展开 E_n 和 $c_{k_\gamma n_\beta}$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots$$

$$c_{k_\gamma n_\beta} = c_{k_\gamma n_\beta}^{(0)} + \lambda c_{k_\gamma n_\beta}^{(1)} + \lambda^2 c_{k_\gamma n_\beta}^{(2)} + \cdots$$

对于同一能级的简并态之间没有 $c_{n_\gamma n_\beta}^{(0)} = \delta_{\gamma\beta}$，因为任何微扰都可能造成简并态之间发生大的重组。但是如果 $k \neq n$，我们仍然有 $c_{k_\gamma n_\beta}^{(0)} = 0$。

7.1 不含时微扰理论

➢ 类似于非简并微扰情况，零级近似方程显然成立，而一级近似下的方程为

$$\sum_{k\gamma} V_{m_\alpha k_\gamma} c^{(0)}_{k_\gamma n_\beta} = (E^{(0)}_n - E^{(0)}_m) c^{(1)}_{m_\alpha n_\beta} + E^{(1)}_n c^{(0)}_{m_\alpha n_\beta}$$

$$\sum_{k\gamma} V_{m_\alpha k_\gamma} c_{k_\gamma n_\beta} = (E_n - E^{(0)}_m) c_{m_\alpha n_\beta}$$

$$E_n = E^{(0)}_n + \lambda E^{(1)}_n + \lambda^2 E^{(2)}_n + \cdots$$

$$c_{k_\gamma n_\beta} = c^{(0)}_{k_\gamma n_\beta} + \lambda c^{(1)}_{k_\gamma n_\beta} + \lambda^2 c^{(2)}_{k_\gamma n_\beta} + \cdots$$

➢ 令 $m = n$，由于 $k \neq n$，$c^{(0)}_{k_\gamma n_\beta} = 0$，可以得到能量的一级修正所满足的方程

$$\sum_{\gamma} V_{n_\alpha n_\gamma} c^{(0)}_{n_\gamma n_\beta} = E^{(1)}_n c^{(0)}_{n_\alpha n_\beta}$$

➢ 这是一个本征值方程，设第 n 个能级有 g 重简并，而且为了方便可以去掉方程中的标记 n，得到如下的本征值方程

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \cdots & V_{1g} \\ V_{21} & V_{22} & \cdots & V_{2g} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{g1} & V_{g2} & \cdots & V_{gg} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c^{(0)}_{n_1} \\ c^{(0)}_{n_2} \\ \vdots \\ c^{(0)}_{n_g} \end{pmatrix} = E^{(1)}_n \begin{pmatrix} c^{(0)}_{n_1} \\ c^{(0)}_{n_2} \\ \vdots \\ c^{(0)}_{n_g} \end{pmatrix}$$

其中 $V_{\alpha\beta} = \langle n^{(0)}_\alpha | \hat{V} | n^{(0)}_\beta \rangle$。

7.1 不含时微扰理论

- 要计算能量的二级修正，我们需要先计算展开系数的一级修正。
- 令 $m \neq n$，并利用对于 $k \neq n$ 时 $c^{(0)}_{k_\gamma n_\beta} = 0$ 的结论，我们有

$$c^{(1)}_{m_\alpha n_\beta} = \sum_\gamma \frac{V_{m_\alpha n_\gamma} c^{(0)}_{n_\gamma n_\beta}}{E^{(0)}_n - E^{(0)}_m}, \quad (m \neq n)$$

$$\boxed{\sum_{k\gamma} V_{m_\alpha k_\gamma} c^{(0)}_{k_\gamma n_\beta} = (E^{(0)}_n - E^{(0)}_m) c^{(1)}_{m_\alpha n_\beta} + E^{(1)}_n c^{(0)}_{m_\alpha n_\beta}}$$

类似于非简并微扰，这里我们也取 $c^{(1)}_{n_\alpha n_\beta} = 0$。

- 因为任意小的微扰都会导致简并态之间发生大的重组，所以我们将一级和二级修正一起考虑，准确到二级近似下能量和态矢量修正所满足的方程为

$$\sum_{k\gamma} V_{m_\alpha k_\gamma} (c^{(0)}_{k_\gamma n_\beta} + c^{(1)}_{k_\gamma n_\beta}) = (E^{(0)}_n - E^{(0)}_m)(c^{(1)}_{m_\alpha n_\beta} + c^{(2)}_{m_\alpha n_\beta}) + E^{(1)}_n (c^{(0)}_{m_\alpha n_\beta} + c^{(1)}_{m_\alpha n_\beta}) + E^{(2)}_n c^{(0)}_{m_\alpha n_\beta}$$

- 令 $m = n$，考虑到对于 $k \neq n$，$c^{(0)}_{k_\gamma n_\beta} = 0$，对于 $k = n$，$c^{(1)}_{k_\gamma n_\beta} = 0$， 我们有

$$\sum_\gamma V_{n_\alpha n_\gamma} c^{(0)}_{n_\gamma n_\beta} + \sum_{k \neq n, \gamma} V_{n_\alpha k_\gamma} c^{(1)}_{k_\gamma n_\beta} = (E^{(1)}_n + E^{(2)}_n) c^{(0)}_{n_\alpha n_\beta}$$

7.1 不含时微扰理论

- 根据 $c^{(1)}_{m_\alpha n_\beta}=\sum_\gamma \frac{V_{m_\alpha n_\gamma}c^{(0)}_{n_\gamma n_\beta}}{E^{(0)}_n-E^{(0)}_m}$ 和 $\sum_\gamma V_{n_\alpha n_\gamma}c^{(0)}_{n_\gamma n_\beta}+\sum_{k\neq n,\gamma} V_{n_\alpha k_\gamma}c^{(1)}_{k_\gamma n_\beta}=(E^{(1)}_n+E^{(2)}_n)c^{(0)}_{n_\alpha n_\beta}$

  我们有
$$\sum_\gamma V_{n_\alpha n_\gamma}c^{(0)}_{n_\gamma n_\beta}+\sum_{k\neq n,\gamma\mu}\frac{V_{n_\alpha k_\gamma}V_{k_\gamma n_\mu}}{E^{(0)}_n-E^{(0)}_k}c^{(0)}_{n_\mu n_\beta}=(E^{(1)}_n+E^{(2)}_n)c^{(0)}_{n_\alpha n_\beta}$$
  在等式左边第二个求和号中交换指标 $\gamma\leftrightarrow\mu$，有
$$\sum_\gamma\left(V_{n_\alpha n_\gamma}+\sum_{k\neq n,\mu}\frac{V_{n_\alpha k_\mu}V_{k_\mu n_\gamma}}{E^{(0)}_n-E^{(0)}_k}\right)c^{(0)}_{n_\gamma n_\beta}=(E^{(1)}_n+E^{(2)}_n)c^{(0)}_{n_\alpha n_\beta}$$
- 可以发现，准确至二级近似下能量修正满足的方程，与一级近似相比，相当于 $V_{n_\alpha n_\gamma}$ 做了如下变换，
$$V_{n_\alpha n_\gamma}\to V_{n_\alpha n_\gamma}+\sum_{k\neq n,\mu}\frac{V_{n_\alpha k_\mu}V_{k_\mu n_\gamma}}{E^{(0)}_n-E^{(0)}_k}$$
- 我们的做法相当于得到了我们所关心的子空间中的有效Hamiltonian
$$H^{eff}_{\alpha,\beta}=E^{(0)}_n\delta_{\alpha,\beta}+V_{n_\alpha n_\beta}$$
  对角化 $\hat{H}^{eff}$ 就可以得到在这个子空间中的近似本征能量。

- **例题：**将氢原子置于弱的静电场中，计算氢原子第一激发态能量的变化。

7.2 含时微扰理论

7.2.1 一般形式

- 将系统的Hamiltonian可以写为

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

其中 $\hat{V}(t)$是含时微扰项

- 系统的状态随时间演化的方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle$$

其解可以用 $\hat{H}_0$ 的本征态来展开

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t)|n\rangle$$

其中 $|n\rangle$ 是 $\hat{H}_0$ 的本征值为 E_n 的本征态。

- 为了方便做微扰，我们将 $|\psi(t)\rangle$ 写为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)e^{-iE_nt/\hbar}|n\rangle$$

- 于是，我们有

$$\sum_n [i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_n(t) + E_nc_n(t)]e^{-iE_nt/\hbar}|n\rangle = \sum_n c_n(t)e^{-iE_nt/\hbar}[E_n + \hat{V}(t)]|n\rangle$$

7.2 含时微扰理论

$$\boxed{\sum_n [i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_n(t)+E_nc_n(t)]e^{-iE_nt/\hbar}|n\rangle=\sum_n c_n(t)e^{-iE_nt/\hbar}[E_n+\hat{V}(t)]|n\rangle}$$

➢ 展开系数满足的方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}c_m(t)=\frac{1}{i\hbar}\sum_n c_n(t)e^{i(E_m-E_n)t/\hbar}\langle m|\hat{V}(t)|n\rangle$$

➢ 方程两边积分有

$$c_m(t)=c_m(0)+\frac{1}{i\hbar}\sum_n\int_0^t dt'c_n(t')e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}\langle m|\hat{V}(t')|n\rangle$$

➢ 采用迭代方法，求级数解，

$$\begin{aligned}c_m(t)=&c_m(0)+\frac{1}{i\hbar}\sum_n\int_0^t dt'c_n(0)e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}\langle m|\hat{V}(t')|n\rangle\\&+\frac{1}{(i\hbar)^2}\sum_{nk}\int_0^t dt'\int_0^{t'}dt''c_n(0)e^{i(E_m-E_k)t'/\hbar}e^{i(E_k-E_n)t''/\hbar}\\&\langle m|\hat{V}(t')|k\rangle\langle k|\hat{V}(t'')|n\rangle+\cdots,\end{aligned}$$

我们这里只展开到了 $\hat{V}(t)$ 的二阶。

7.2 含时微扰理论

$$c_m(t) = c_m(0) + \frac{1}{i\hbar}\sum_n \int_0^t dt' c_n(0) e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}\langle m|\hat{V}(t')|n\rangle$$
$$+\frac{1}{(i\hbar)^2}\sum_{nk}\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' c_n(0) e^{i(E_m-E_k)t'/\hbar} e^{i(E_k-E_n)t''/\hbar}$$
$$\langle m|\hat{V}(t')|k\rangle\langle k|\hat{V}(t'')|n\rangle + \cdots ,$$

- 大多数情况，我们只需要准确到一级近似，即

$$c_m(t) \approx c_m(0) + \frac{1}{i\hbar}\sum_n \int_0^t dt' c_n(0) e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}\langle m|\hat{V}(t')|n\rangle$$

- 设 $t = 0$ 时，系统处在 $\hat{H}_0$ 的本征态 $|i\rangle$，则对于任意 n，有 $c_n(0) = \delta_{ni}$。因此，在 t 时刻系统状态中 $\hat{H}_0$ 的本征态 $|f\rangle$（$f \neq i$）的一阶系数为

$$c_{fi}^{(1)}(t) = c_f(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' e^{i(E_f-E_i)t'/\hbar}\langle f|\hat{V}(t')|i\rangle$$

- 于是，在 t 时刻系统可以测量到 $|f\rangle$ 的概率为（即从 $|i\rangle$ 跃迁到 $|f\rangle$ 的概率）

$$P_{fi}(t) = |c_{fi}^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t dt' e^{i(E_f-E_i)t'/\hbar}\langle f|\hat{V}(t')|i\rangle\right|^2$$

➡ 7.2.2 简谐振荡微扰

- 考虑如下随时间简谐振荡的微扰

$$\hat{V}(t) = 2\hat{V}\cos(\omega t)$$

其中，ω 是振荡频率，$\hat{V}$ 与时间无关。

- 假定在 $t = 0$ 时刻只有初态 $|i\rangle$，在一级近似下，

$$c_{fi}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle f|\hat{V}|i\rangle 2\cos\omega t' e^{i\omega_{fi}t'}dt' = \frac{V_{fi}}{i\hbar}\int_0^t (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'})e^{i\omega_{fi}t'}dt'$$

$$= -\frac{V_{fi}}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi}-\omega}\right],$$

其中，$\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$。

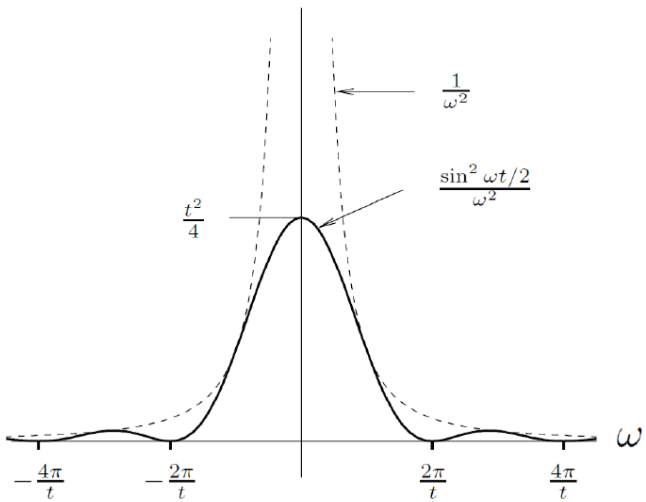
- 在通常应用中，我们更关心两个极限情况，$\omega \approx \omega_{fi}$ 和 $\omega \approx -\omega_{fi}$，这在 $|\omega_{fi}|$ 很大时尤其重要。在这两种情况下，分别只有第二项和第一项有贡献，它们分别对应于系统吸收和释放 $\hbar\omega$ 能量从 $|i\rangle$ 态跃迁到 $|f\rangle$ 态。

7.2 含时微扰理论

- 以 $\omega \approx \omega_{fi}$ 为例，从 $t = 0$ 时刻到 t，由初态 $|i\rangle$ 到末态 $|f\rangle$ 的跃迁概率为

$$P_{fi}(t) = \left|c_{fi}^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{4\left|V_{fi}\right|^2}{\hbar^2(\omega_{fi}-\omega)^2}\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{fi}-\omega)t$$

$$\boxed{c_{fi}^{(1)}(t) = -\frac{V_{fi}}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{\omega_{fi}-\omega}\right]}$$



❖ $\sin^2(\omega t/2)/\omega^2$ 的最大峰值在 $\omega = 0$，并且正比于 t^2，其他峰值按 $1/\omega^2$ 衰减，峰的宽度正比于 $1/t$。因此，随着 t 增大，只有 $\omega = \omega_{fi}$ 时才会发生明显的从 $|i\rangle$ 到 $|f\rangle$ 的跃迁。

- 利用 $\dfrac{\sin^2\alpha x}{x^2}\xrightarrow{\alpha\to\infty}\pi\alpha\delta(x)$，当微扰长时间作用后，可以将 P_{fi} 近似为

$$P_{fi}(t) = \frac{2\pi\left|V_{fi}\right|^2 t}{\hbar}\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

7.2 含时微扰理论

$$P_{fi}(t) = \frac{2\pi\left|V_{fi}\right|^2 t}{\hbar}\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

- 跃迁速率为

$$w_{fi}(t) = \frac{d}{dt}P_{fi}(t) = \frac{2\pi\left|V_{fi}\right|^2}{\hbar}\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

  - 这里的 δ 函数反映的是能量守恒（Hamiltonian是含时的，为什么会有能量守恒？）
  - 跃迁速率决定于矩阵元 $V_{fi} = \langle f|\hat{V}|i\rangle$，如果 $V_{fi} = 0$ 的话，跃迁是不能发生的，由 $V_{fi} \neq 0$ 所确定的跃迁能够发生的条件称为选择定则。

- 对于连续谱，末态能量可以连续变化，跃迁概率需要考虑 E_f 附近一小段能量范围内的积分，在给定初态和微扰的情况下，末态附近很小的能量间隔 ΔE 范围内的状态对跃迁速率的贡献为

$$w_{fi}(t) = \int_{E_f-\Delta E/2}^{E_f+\Delta E/2} dE\rho_f(E)\frac{2\pi\left|V_{fi}\right|^2}{\hbar}\delta(E - E_i - \hbar\omega) = \frac{2\pi\left|V_{fi}\right|^2}{\hbar}\rho_f(E_i + \hbar\omega)$$

  - 这个结果称为Fermi 黄金规则。

7.2 含时微扰理论

➡ 7.2.3 原子对电磁波的吸收和辐射

- 下面讨论简谐振荡微扰的一个例子—原子中的电子与经典电磁场的相互作用。考虑电子与电磁场相互作用后的Hamiltonian为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}})^2 - e\hat{\Phi} + V(\hat{\mathbf{r}})$$

其中 $V(\mathbf{r})$ 是原子中电子感受到的Coulomb势。不考虑外加电场，我们可以选择规范使得 $\Phi = 0$。在原子范围内，可以认为电磁场是均匀的，因此电磁场矢势可以近似为 $\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) \approx \mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_0 \cos(\omega t)$ 。

- 我们做规范变换 $\hat{G} = e^{ie\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{A}(t)/\hbar}$，将Hamiltonian变换为

$$\hat{H}' = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(\hat{\mathbf{r}}) - \frac{\partial \mathbf{A}(t)}{\partial t} \cdot e\hat{\mathbf{r}}$$

$$\mathbf{A}(t) \to \mathbf{A}'(t) = \mathbf{A}(t) + \nabla[-\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}(t)] = 0$$

$$\hat{\Phi} = 0 \to \hat{\Phi}' = -\frac{\partial}{\partial t}[-\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{A}(t)] = \hat{\mathbf{r}}\cdot\frac{\partial \mathbf{A}(t)}{\partial t}$$

- 因为 $\mathbf{E}(t) = -\nabla\hat{\Phi}' - \frac{\partial}{\partial t}\hat{\mathbf{A}}' = -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(t)$，所以

$$\hat{H}' = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{E}(t)\cdot e\hat{\mathbf{r}}$$

电子与电磁场的相互作用可以用电偶极子 $\hat{\mathbf{D}} = e\hat{\mathbf{r}}$ 在电场中的势能代替，因此这种近似称为电偶极近似

7.2 含时微扰理论

- $\hat{H}_0' = \frac{1}{2m_e}\hat{\mathbf{p}}^2 + V(\hat{\mathbf{r}})$ 的解我们是清楚的，即原子轨道，微扰项为 $\hat{H}_1' = \mathbf{E}(t)\cdot e\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{E}_0\cdot e\hat{\mathbf{r}}\cos(\omega t)$

$$\boxed{\hat{H}' = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{E}(t)\cdot e\hat{\mathbf{r}}}$$

$$\boxed{\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar}$$

- 微扰项是一种简谐振荡微扰，在一级微扰近似下，

$$c_{fi}^{(1)}(t) = -\frac{\langle f|\mathbf{E}_0\cdot e\hat{\mathbf{r}}|i\rangle}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{\omega_{fi}-\omega}\right]$$

- 我们的问题中 ω_{fi} 很大（$\omega_{fi}\sim 10^{15}/s$），只有 $\omega\sim\omega_{fi}$（吸收电磁波）或者 $\omega\sim-\omega_{fi}$（发射电磁波）时 $c^{(1)}{}_{fi}$ 才有显著的值。
- 对于 $E_f > E_i$ 的情况，即原子吸收电磁波，只有 $\omega\sim\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ 时才有显著的 $c^{(1)}{}_{fi}$ 。根据前面的讨论，如果时间足够长，取 $t\to\infty$，有

$$P_{fi}(t) = \frac{\pi t}{2\hbar^2}|\langle f|\mathbf{E}_0\cdot e\hat{\mathbf{r}}|i\rangle|^2\delta(\omega_{fi}-\omega)$$

跃迁速率为

$$w_{fi}^{(a)}(t) = \frac{\pi}{2\hbar^2}|\langle f|\mathbf{E}_0\cdot e\hat{\mathbf{r}}|i\rangle|^2\delta(\omega_{fi}-\omega) = \frac{\pi}{2\hbar}|\langle f|\mathbf{E}_0\cdot e\hat{\mathbf{r}}|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

- 类似地，原子发射电磁波时的跃迁速率为

$$w_{fi}^{(e)}(t) = \frac{\pi}{2\hbar}|\langle f|\mathbf{E}_0\cdot e\hat{\mathbf{r}}|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i + \hbar\omega)$$

选择定则

- $|i\rangle$ 和 $|f\rangle$ 都为原子轨道，可以用 $|nlm\rangle$ 表示。前面我们讨论过要使跃迁矩阵元不为零，量子数 l 要满足 $\Delta l = l' - l = \pm 1$。下面我们讨论量子数 m 要满足的条件。我们需要利用如下关系，

$$[\hat{L}_z, \hat{x}] = i\hbar\hat{y}, \quad [\hat{L}_z, \hat{y}] = -i\hbar\hat{x}, \quad [\hat{L}_z, \hat{z}] = 0$$

- 如果发射或者吸收 z 方向的偏振光，则根据

$$\langle n'l'm'|[\hat{L}_z, \hat{z}]|nlm\rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad (m'-m)\hbar\langle n'l'm'|\hat{z}|nlm\rangle = 0$$

可得 m 要满足的条件为 $\Delta m = 0$。

- 如果发射或者吸收 x 或者 y 方向的偏振光，

$$(m'-m)\hbar\langle n'l'm'|\hat{x}|nlm\rangle = i\hbar\langle n'l'm'|\hat{y}|nlm\rangle$$
$$(m'-m)\hbar\langle n'l'm'|\hat{y}|nlm\rangle = -i\hbar\langle n'l'm'|\hat{x}|nlm\rangle$$

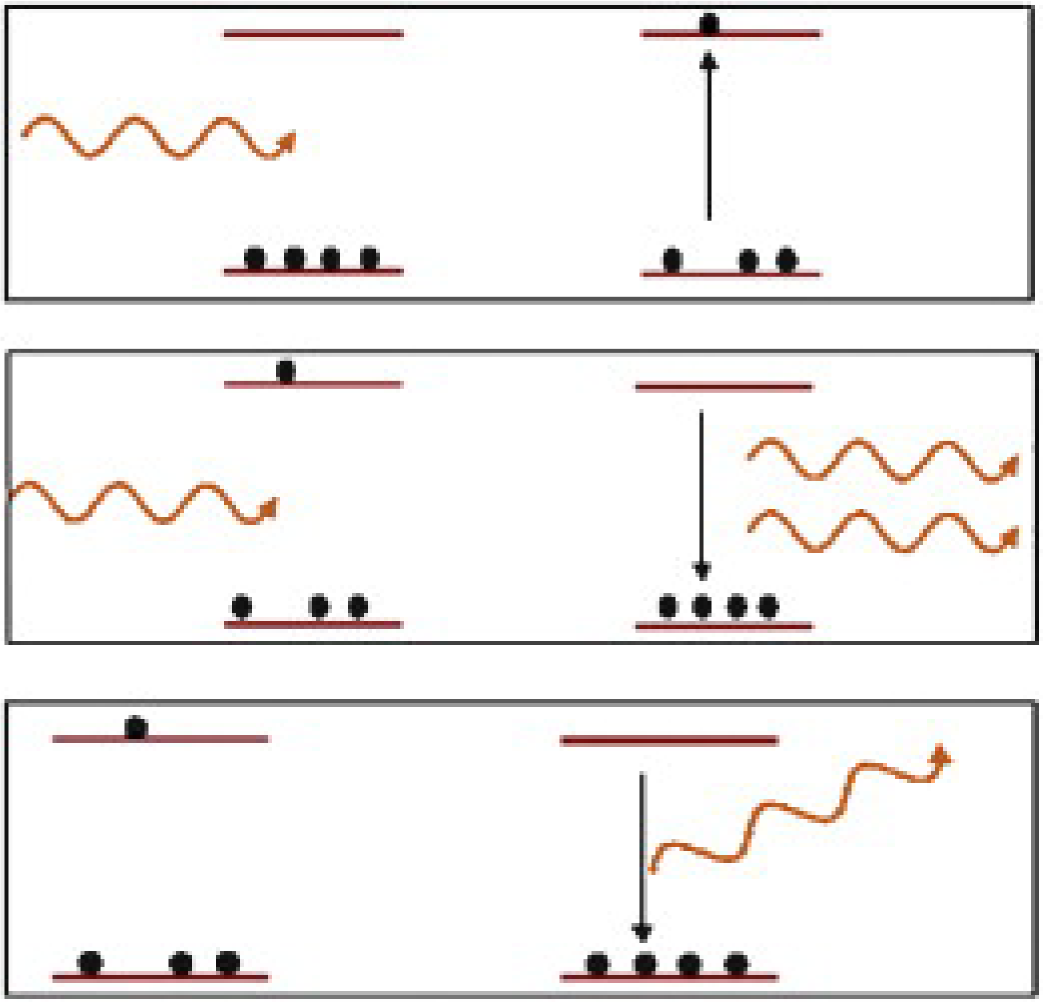
可得 $(m'-m)^2 = 1$，即 $\Delta m = \pm 1$。

- 因此，只有量子数 l 和 m 发生下列变化的跃迁是可能的：

$$\Delta l = \pm 1(\text{改变宇称}), \Delta m = \begin{cases} 0, & \text{发射或吸收 } z \text{ 方向偏振光;} \\ \pm 1, & \text{发射或吸收 } x\text{（}y\text{）方向偏振光.} \end{cases}$$

7.2 含时微扰理论

原子与电磁波相互作用的三种方式



吸收

受激辐射

自发辐射