量子力學

第七章：变分原理与含时微扰论

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院近代物理系

hyang@ustc.edu.cn

December 27, 2018

定态问题的变分法:

首先给出并证明力学量平均值的一个简单而重要的推论:

> 哈密顿算符在任一量子态下的平均值都不小于体系基态能量的精确值.

设体系的包含 $\hat{H}$ 在内的一组力学量完全集合的共同本征矢量完备集是 $\{|n\rangle\}$, 相应的能量本征值集合为 $\{E_n\}$. 按照态叠加原理, 体系的任一状态可以表示为:

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle$$

$|\psi\rangle$ 态的归一化条件可等价地写作

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle \quad = \sum\nolimits_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle \quad = \sum\nolimits_n \left|\langle n|\psi\rangle\right|^2$$

当 $|\psi\rangle$ 态的归一化完成后, 此态下体系的能量平均值计算如下:

$$\begin{aligned}\langle E\rangle \quad &= \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \\ &= \sum\nolimits_{m,n} \langle\psi|m\rangle\langle m|\hat{H}|n\rangle\langle n|\psi\rangle\end{aligned}$$

$$= \sum_{m,n} \langle\psi|m\rangle E_n \delta_{mn} \langle n|\psi\rangle$$
$$= \sum_n E_n |\langle n|\psi\rangle|^2 \geqslant E_0 \sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2 = E_0$$

所以，任一量子态 $|\psi\rangle$ 下体系的能量平均值均可看作体系基态能量的一个上限，$\langle E\rangle \geqslant E_0$.

变分原理：

量子力学体系的能量本征值与本征态矢量

$$\hat{H}|n\rangle = E_n |n\rangle$$

可以在任意选择的态矢量 $|\psi\rangle$ 的归一化条件 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ 下通过让能量平均值

$$\langle E\rangle = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$$

取极值得到.

证明如下.

设 $|\psi\rangle$ 是体系某一候选的量子态矢量. 让 $\langle E\rangle$ 在态矢量 $|\psi\rangle$ 满足归一化条件 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ 的前提下取极值,

$$\delta\Big[\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle - \lambda(\langle\psi|\psi\rangle - 1)\Big] = 0$$

式中 λ 是 Lagrangian 乘子, 待定. 利用 $\hat{H}$ 的 Hermite 性, 我们有:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle - \lambda\langle\delta\psi|\psi\rangle - \lambda\langle\psi|\delta\psi\rangle \\ &= \langle\delta\psi|(\hat{H}-\lambda)|\psi\rangle + \langle\psi|(\hat{H}-\lambda)|\delta\psi\rangle \end{aligned}$$

因为 $\langle\delta\psi|$ 和 $|\delta\psi\rangle$ 的任意性及相互独立性, 上式的成立意味着:

$$(\hat{H}-\lambda)\,|\psi\rangle = 0, \quad \langle\psi|\,(\hat{H}-\lambda) = 0.$$

这正是定态薛定谔方程及其 Hermite 共轭方程, Lagrangian 乘子 λ 正是体系的能量本征值. 证毕.

Ritz 变分法:

设通过某种途径得出了体系基态试探波函数 ψ 的具体形式,

$$\psi = \psi(c_1, c_2, \cdots, \vec{r})$$

式中 c_1, c_2, $\cdots$ 等是待定参数. 此情形下,

$$\langle E\rangle_\psi = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$$

依赖于这组参数, $\langle E\rangle_\psi = \mathcal{E}(c_1,\ c_2,\ \cdots)$. 按照变分原理, 欲求体系基态能量的近似值, 须调整参数 $\{c_i\}$ 使 $\langle E\rangle_\psi$ 取极值:

$$0 = \delta\langle E\rangle_\psi = \sum_i \delta c_i \frac{\partial\langle E\rangle_\psi}{\partial c_i} = \sum_i \delta c_i \frac{\partial}{\partial c_i}\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$$

鉴于 δc_i 的任意性,

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = 0, \quad i = 1,\ 2,\ 3,\ \cdots.$$

解之, 得 c_i. 把这组优化的参数 c_i 代回到试探波函数与能量平均值中, 即得体系基态的近似波函数和基态能量的近似值.

例：氦原子与类氦离子的基态能量

在原子单位制下，类氦离子的 Hamilton 算符可以写为：

$$\hat{H}=\Big(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}\Big)+\Big(-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{Z}{r_2}\Big)+\frac{1}{r_{12}}$$

设类氦离子基态波函数的空间因子可以粗略地取做两个类氢离子基态波函数之积：

$$\frac{Z^3}{\pi}e^{-Z(r_1+r_2)}$$

此处取了原子单位制[1]，且波函数已经归一化. 考虑到两个电子同处于 1s 态，除了感受原子核的库仑引力之外，每个电子还要受到另一个电子的库仑斥力，它可以抵消部分来自于核的引力. 计入这一屏蔽效应，我们尝试把类氦离子基态波函数的空间因子修正为：

$$\psi_g(r_1,r_2,\sigma)=\frac{\sigma^3}{\pi}e^{-\sigma(r_1+r_2)}$$

这里 σ 是一描写屏蔽效应大小的参数，待定.

[1] 即取：$\hbar=\mu_e=e=1$.

显然，

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\frac{\sigma}{r_i}\right)\psi_g(r_1,r_2,\sigma)=-\frac{\sigma^2}{2}\psi_g(r_1,r_2,\sigma)\qquad (i=1,\ 2.)$$

哈密顿算符 $\hat{H}$ 在此态下的平均值计算如下：

$$\begin{aligned}\langle E\rangle_\psi &= \iint d\tau_1 d\tau_2 \psi_g^*\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{Z}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right)\psi_g\\ &= -\sigma^2-2(Z-\sigma)\frac{\sigma^6}{\pi^2}\iint d\tau_1 d\tau_2\frac{e^{-2\sigma r_1}}{r_1}\\ &\qquad +\frac{\sigma^6}{\pi^2}\iint d\tau_1 d\tau_2\frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_{12}}\\ &= -\sigma^2-2(Z-\sigma)\sigma+\frac{5}{8}\sigma\end{aligned}$$

上式中的积分计算如下:

$$
\begin{aligned}
\iint d\tau_1 d\tau_2 \frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_1} &= (4\pi)^2 \left(\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2\sigma r_1}\right)\left(\int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2\sigma r_2}\right) \\
&= (4\pi)^2 \cdot \frac{1}{4\sigma^2} \cdot \frac{1}{4\sigma^3} \\
&= \frac{\pi^2}{\sigma^5}
\end{aligned}
$$

$$
\iint d\tau_1 d\tau_2 \frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_{12}} = \frac{5\pi^2}{8\sigma^5}
$$

能量平均值的极值条件是,

$$
0 = \partial_\sigma \langle E \rangle_\psi = 2\sigma - 2Z + \frac{5}{8}
$$

由此得到屏蔽参数的最佳值:

$$
\sigma = Z - \frac{5}{16}
$$

按照变分原理，氦原子和类氦离子基态能量的近似值估算为：

$$E_0 \approx \langle E \rangle_\psi \quad = -Z^2 + \frac{5Z}{8} - \frac{25}{256}$$

点评：

- 与微扰论的结果比较，变分法的结果多了最后一项：

$$\frac{25}{256} \approx 0.098 \text{ 原子单位}$$

- 变分法比微扰论更接近实验结果。例如对于氦原子 $(Z = 2)$，其基态能量的实验测量值为 $-79.010eV$，而用微扰论和变分法求得的计算值分别为 $-74.828eV$ 和 $-77.485eV$.

含时微扰论:

现在研究量子力学体系受到随时间变化的微扰问题. 含时微扰体系的总哈密顿算符为,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) = \begin{cases} \hat{H}_0, & t = 0 \\ \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t), & t > 0 \end{cases}$$

约定 λ 为一无量纲参数, $0 < \lambda \ll 1$.

1. 体系的量子态随时间的演化服从含时薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \begin{cases} \hat{H}_0 |\psi(t)\rangle, & t = 0 \\ \left[\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t)\right] |\psi(t)\rangle, & t > 0 \end{cases}$$

2. $\hat{H}$ 随时间改变意味着体系的能量不再是运动积分、即体系的能量不守恒. 所以在含时微扰问题中, 不存在定态、因而也谈不上能级的修正.
3. 含时微扰问题的正确提法是: 计算量子力学体系在微扰作用下由一个量子态跃迁到另一个量子态的概率.

与定态微扰论类似，含时微扰论的出发点也是假设 $\hat{H}_0$ 的本征值问题的解是已知的：

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = I$$

鉴于 $\hat{H}_0$ 是厄米算符、其本征矢量系具有完备性，可以把 $t > 0$ 情形下含时薛定谔方程的解按其展开为：

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

代回到含时薛定谔方程中，我们有：

$$\begin{aligned}
\sum_n \left[i\hbar \frac{da_n(t)}{dt} + E_n a_n(t) \right] e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \\
&= \left[\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t) \right] |\psi(t)\rangle \\
&= \sum_n \left[E_n a_n(t) + \lambda \hat{W}(t) a_n(t) \right] e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle
\end{aligned}$$

求上式与 $|m\rangle$ 的标积，得：

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{da_m(t)}{dt} &= \lambda\sum_n \langle m|\hat{W}(t)|n\rangle \exp[i(E_m - E_n)t/\hbar]a_n(t) \\
&= \lambda\sum_n W_{mn}(t)e^{i\omega_{mn}t}a_n(t)
\end{aligned}
$$

此处，

$$
W_{mn}(t) := \langle m|\hat{W}(t)|n\rangle, \qquad \omega_{mn} := (E_m - E_n)/\hbar
$$

所以，含时展开式中的系数 $a_n(t)$ 完全决定于微扰哈密顿算符 $\lambda\hat{W}(t)$ 在 $\hat{H}_0$ 的本征态间的矩阵元.

现把 $a_n(t)$ 展开为参数 λ 的幂级数：

$$
\begin{aligned}
a_n(t) &= \sum_{\gamma=0}^{+\infty}\lambda^\gamma a_n^{(\gamma)}(t) \\
&= a_n^{(0)}(t) + \lambda a_n^{(1)}(t) + \lambda^2 a_n^{(2)}(t) + \cdots
\end{aligned}
$$

从物理上讲，$a_n^{(\gamma)}(0) = a_n(0)\delta_{\gamma 0}$.

$t > 0$ 情形下体系的态矢量因此可重新表达为：

$$
\begin{aligned}
|\psi(t)\rangle &= \sum_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = \sum_n \left[\sum_{\gamma=0}^{+\infty} \lambda^\gamma a_n^{(\gamma)}(t) \right] e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \\
&= \sum_{\gamma=0}^{+\infty} \lambda^\gamma \left[\sum_n a_n^{(\gamma)}(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \right]
\end{aligned}
$$

把 $a_n(t)$ 的级数表达代入到其满足的微分方程中，可得到如下确定 $a_n^{(\gamma)}(t)$ 的递归方程组：

$$
\begin{aligned}
& i\hbar \frac{d}{dt} a_m^{(0)} = 0 \\
& i\hbar \frac{d}{dt} a_m^{(1)} = \sum_n W_{mn} a_n^{(0)} e^{i\omega_{mn} t} \\
& \cdots \\
& i\hbar \frac{d}{dt} a_m^{(\gamma+1)} = \sum_n W_{mn} a_n^{(\gamma)} e^{i\omega_{mn} t}, \qquad (\gamma = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots)
\end{aligned}
$$

- 递归方程组中的第一个方程，

$$i\hbar\frac{d}{dt}a_m^{(0)} = 0$$

的解给出的是波函数 $a_m(t)$ 的零级近似 (λ^0)：

$$a_m^{(0)}(t) = a_m^{(0)}(0)$$

此结果对应于微扰尚未加入的初始状态. 在含时微扰问题中，通常假设体系在 $t = 0$ 时刻处在 $\hat{H}_0$ 算符的某个本征态，例如

$$|\psi(0)\rangle := |i\rangle$$

根据 $t \geqslant 0$ 时体系态矢量的一般表达式

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

可知：

$$a_m^{(0)}(0) = a_m(0) \ = \langle m|\psi(0)\rangle \ = \langle m|i\rangle \ = \delta_{mi}$$

因此，

$$a_m^{(0)}(t) = \delta_{mi}, \qquad (t \geqslant 0)$$

- 鉴于 $a_n^{(0)}(t)=\delta_{ni}$，递归方程组中的第二个方程可以简化为：

$$i\hbar\frac{d}{dt}a_m^{(1)}=\sum_n W_{mn}a_n^{(0)}e^{i\omega_{mn}t}=\sum_n W_{mn}\delta_{ni}\ e^{i\omega_{mn}t}$$

即，

$$\frac{da_m^{(1)}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}W_{mi}\ e^{i\omega_{mi}t}$$

此方程的解给出的是波函数 $a_m(t)$ 的一级修正：

$$a_m^{(1)}(t)=\int_0^t d\tau\ \frac{da_m^{(1)}(\tau)}{d\tau}+a_m^{(1)}(0)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t d\tau\ W_{mi}(\tau)\ e^{i\omega_{mi}\tau}$$

精确到一级修正，体系在 $t>0$ 时间段的态矢量可以近似表达为：

$$|\psi(t)\rangle=e^{-iE_it/\hbar}\,|i\rangle+\lambda\sum_m\left[\frac{1}{i\hbar}\int_0^t d\tau\ W_{mi}(\tau)\ e^{i\omega_{mi}\tau}\right]e^{-iE_mt/\hbar}\,|m\rangle$$

- 含时微扰 $\lambda\hat{W}(t)$ 可以导致体系在 $\hat{H}_0$ 的两个本征态之间的跃迁. 未加扰动时, 体系处在 $\hat{H}_0$ 的本征态 $|i\rangle$ 上,

$$|\psi(0)\rangle = |i\rangle$$

$t > 0$ 后, 在扰动的作用下体系的状态演化为 $|\psi(t)\rangle$. 如此, 扰动引起的体系从初态 $|i\rangle$ 跃迁到 $\hat{H}_0$ 的另一本征态 $|f\rangle$ $(f \neq i)$ 的跃迁概率幅为:

$$\langle f|\psi(t)\rangle = \lambda\left[\frac{1}{i\hbar}\int_0^t d\tau\ W_{fi}(\tau)\ e^{i\omega_{fi}\tau}\right]e^{-iE_f\, t/\hbar}$$

跃迁概率为:

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = \left|\langle f|\psi(t)\rangle\right|^2 = \lambda^2\left|\frac{1}{i\hbar}\int_0^t d\tau\ W_{fi}(\tau)\ e^{i\omega_{fi}\tau}\right|^2$$

简言之,

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = \left|\lambda a_f^{(1)}(t)\right|^2$$

简谐微扰：

物理上一类相当重要的含时微扰问题，是微扰哈密顿算符简谐地依赖于时间参数：

$$\hat{H}'(t) = \lambda \hat{W}(t) = \hat{F}\, e^{-i\omega t} + \hat{F}^{\dagger}\, e^{i\omega t}, \qquad (t > 0)$$

其中算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{F}^{\dagger}$ 互为厄米共轭，且均不显含时间 t.

电偶极相互作用：

作为简谐微扰的一个物理实例，现在确定一下原子中的电子与经典外电磁场发生电磁相互作用时的 $\hat{H}'(t)$. 设电子质量为 μ，电荷量为 $-e$，在原子的静电场 $V(\vec{r})$ 中运动. 经典外电磁场的规范势为 $(\vec{A}, \varphi)$. 电子的哈密顿算符可写为：

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{\vec{P}} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - e\varphi + V(\vec{r}) \; = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$$

其中，

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2\mu}\hat{\vec{P}}^2 + V(\vec{r})$$

是自由原子中电子的哈密顿算符，

$$\hat{H}'(t) = \frac{e}{2\mu c}(\hat{\vec{P}}\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\hat{\vec{P}}) + \frac{e^2}{2\mu c^2}\vec{A}\cdot\vec{A} - e\varphi$$

则描写了经典电磁场与原子中电子的相互作用.

为了简化 $\hat{H}'(t)$ 的表达式，注意到：

- 在原子尺度上外电磁场场量的空间变化可以忽略.
- 对于运动中的电子而言，外电磁场的磁场部分的影响可以忽略不计.

所以，

$$\hat{H}'(t) \approx -e\varphi \ = e\int_0^{\vec{r}} d\vec{x}\cdot\vec{E}(\vec{x},\ t) \ \approx e\vec{r}\cdot\vec{E}(0,\ t) \ = -\vec{\wp}\cdot\vec{E}(0,\ t)$$

式中 $\vec{\wp} = -e\vec{r}$，它是经典物理意义下电子相对于核的电偶极矩.

倘若原子处于单频交变电磁场中[2]，

$$\vec{E}(0,\ t) = \vec{\mathscr{E}}\cos(\omega t)$$

则原子中的电子与此外电磁场的电偶极相互作用的哈密顿算符可表为：

$$\hat{H}'(t) = e\vec{r}\cdot\vec{E}(0,\ t) \ = e\vec{r}\cdot\vec{\mathscr{E}}\cos(\omega t)$$

亦即，

$$\hat{H}'(t) = \hat{F}\,e^{-i\omega t} + \hat{F}^{\dagger}\,e^{i\omega t}, \qquad \hat{F} = \hat{F}^{\dagger} = \frac{1}{2}e(\vec{r}\cdot\vec{\mathscr{E}})$$

所以，含时的电偶极相互作用属于简谐扰动.

下面研究简谐微扰导致的体系在 $\hat{H}_0$ 的不同本征态间的跃迁概率. 设体系的初态是 $\hat{H}_0$ 的本征态 $|i\rangle$，一级近似下体系从 $|i\rangle$ 跃迁到 $\hat{H}_0$ 的另一本征态 $|f\rangle$ 的概率幅为：

[2] 单频交变电磁场的一个特例是平面电磁波.

$$
\begin{aligned}
a_f^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar}\int_0^t d\tau\ \langle f|\hat{H}'(\tau)|i\rangle\ e^{i\omega_{fi}\tau} \\
&= \frac{1}{i\hbar}\langle f|\hat{F}|i\rangle\int_0^t d\tau\ e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} + \frac{1}{i\hbar}\langle f|\hat{F}^\dagger|i\rangle\int_0^t d\tau\ e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} \\
&= \left[\frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{fi}-\omega)}\right]\langle f|\hat{F}|i\rangle + \left[\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{fi}+\omega)}\right]\langle f|\hat{F}^\dagger|i\rangle
\end{aligned}
$$

点评:

- 在末态能级 $|f\rangle$ 非简并的情形下,

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = \left|a_f^{(1)}(t)\right|^2$$

即为简谐微扰导致的体系从初态能级 E_i 跃迁到末态能级 E_f 的概率.

- 简谐微扰引起的跃迁概率幅有两个极点:

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

- $\omega = \pm\omega_{fi}$ 称为共振条件，此情形下 $a_f^{(1)}(t)$ 表达时中某一项的贡献远远大于另一项.
- 不妨设 $\omega > 0$. 如此，$\omega = \omega_{fi}$ 时的跃迁称为共振吸收[3]，即体系通过简谐微扰从外界获取能量

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

后从初态能级 E_i 跃迁至能量较高的终态能级 E_f. 共振吸收的概率幅可写为：

$$a_f^{(1)}(t) \approx \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{fi} - \omega)}\right] \langle f|\hat{F}|i\rangle$$

相应的跃迁概率为：

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = \left|a_f^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{\left|\langle f|\hat{F}|i\rangle\right|^2}{\hbar^2}\left\{\frac{\sin[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)/2}\right\}^2$$

跃迁概率不仅依赖于简谐微扰哈密顿算符 $\hat{H}'(t)$ 在初、终二态间的的矩阵元 $\langle f|\hat{F}|i\rangle$，它也与终态能级 E_f 有关.

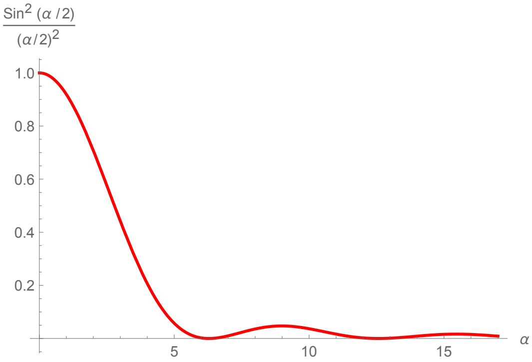
[3] $\omega = -\omega_{fi}$ 时的跃迁称为共振辐射.

$\mathcal{P}_{fi}(t)$ 对于 E_f 的依赖集中体现在含时因子里：

$$\frac{\sin^2(\alpha t/2)}{(\alpha/2)^2}$$

此处，

$$\begin{aligned}\alpha &= \omega_{fi} - \omega \\ &= \frac{E_f - E_i}{\hbar} - \omega \geqslant 0\end{aligned}$$



1. 含时因子的最大值出现在 $\alpha = 0$ 处，即共振吸收：

$$\left.\frac{\sin^2(\alpha t/2)}{(\alpha/2)^2}\right|_{\alpha=0} = t^2$$

2. 含时因子第一级主极大的宽度为：

$$\Delta\alpha \sim \frac{2\pi}{t}$$

能量时间的不确定关系:

如前述,含时微扰从 $t=0$ 时刻开始起作用.

- 设扰动作用于体系的时间间隔为:

$$\Delta t \sim t$$

- 鉴于含时扰动引起的能级跃迁,体系在时间间隔 Δt 内并无确定的能量.扰动引起的体系能量改变估算如下:

$$\Delta E = \hbar \Delta \alpha \sim 2\pi\hbar/t = \frac{h}{t}$$

所以,

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h$$

若扰动影响的时间较短,则其引起的体系能级的弥散 (不确定度) 较大.反之,若扰动持续的时间很长,则终态能级的不确定度就很小.

下面研究 $t \to +\infty$ 的极限:

- 此极限相当于含时扰动 $\hat{H}'$ 从 $t=0$ 时间施加于体系后便不再撤离.
- 借助于数学恒等式,

$$\lim_{t\to+\infty} \frac{\sin^2(xt)}{\pi t x^2} = \delta(x)$$

我们看到 $t \to +\infty$ 极限下的跃迁概率与扰动持续的时间间隔成正比:

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{fi}(t)\Big|_{t\to+\infty} &= \frac{\left|\langle f|\hat{F}|i\rangle\right|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\alpha t/2)}{(\alpha/2)^2}\Bigg|_{t\to+\infty} \\
&= \frac{\left|\langle f|\hat{F}|i\rangle\right|^2}{\hbar^2} \cdot \pi t\, \delta(\alpha/2) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\hat{F}|i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot t
\end{aligned}$$

此处出现的 $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ 表示跃迁过程必须遵从能量守恒定律.

- 物理上感兴趣的是单位时间内的跃迁概率，称为跃迁速率：

$$w_{fi} = \frac{d}{dt}\mathcal{P}_{fi}(t)\Big|_{t\to+\infty} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\hat{F}|i\rangle\right|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

终态能级连续分布的情形：

若跃迁过程的终态 $|f\rangle$ 不是离散化的能级，其能量为连续分布，则扰动引起的 $|i\rangle \rightsquigarrow |f\rangle$ 跃迁概率为：

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = \int \left|a_f^{(1)}(t)\right|^2 df$$

式中 df 为体系能量在区间 $(E_f,\ E_f + dE_f)$ 的终态数目，

$$df = \frac{df}{dE_f}dE_f = \rho(E_f)dE_f, \qquad \rho(E_f) := \frac{df}{dE_f}$$

$\rho(E_f)$ 称为终态能级 E_f 的态密度.

对于物理上感兴趣的 $t \to +\infty$ 极限，

$$\left|a_f^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\hat{F}|i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)\cdot t$$

所以，

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{fi}(t) &= \int \left|a_f^{(1)}(t)\right|^2 df \\
&= \frac{2\pi t}{\hbar}\int \left|\langle f|\hat{F}|i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)\rho(E_f)dE_f \\
&= \frac{2\pi t}{\hbar}\left|\langle f|\hat{F}|i\rangle\right|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)
\end{aligned}$$

跃迁速率为：

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\hat{F}|i\rangle\right|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)$$

历史上，w_{fi} 的上述表式称为费米黄金规则.

例：氢原子在交变外电场作用下的电离.

假设在初始时刻 $(t = 0)$ 氢原子处于其基态. 当 $t > 0$，氢原子持续受到一单频交变电场

$$\vec{E}(\vec{r},\ t) = \vec{\mathscr{E}}\cos(\omega t)$$

的作用. 我们现在使用含时微扰论的一级近似计算氢原子的电离速率.

微扰哈密顿算符为：

$$\hat{H}'(t) = e\vec{r}\cdot\vec{E}(\vec{r},\ t) \ \ = \hat{F}\,e^{-i\omega t} + \hat{F}^{\dagger}\ e^{i\omega t}$$

式中，

$$\hat{F} = \hat{F}^{\dagger} = \frac{1}{2}e(\vec{r}\cdot\vec{\mathscr{E}}) \ \ = \frac{1}{2}e\mathscr{E}\,r\cos\theta$$

最后一步取了球坐标系、并假设外电场沿 z 轴方向极化. 系统初态是基态氢原子中的电子，其在位置表象中的波函数为：

$$\psi_i = \psi_{100}(r,\ \theta,\ \phi) \ \ = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a}$$

系统终态是氢原子电离后的自由电子态，设其动量为 $\vec{p}$、能量为 $E_f = \vec{p}^2/2\mu$，则其波函数为[4]：

$$\psi_f = \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}\ \exp\left[\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}\right]$$

精确到含时微扰论的一级修正，氢原子中的电子从基态到电离态的跃迁概率幅为：

$$\begin{aligned}
a_f^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar}\int_0^t d\tau\ \langle f|\hat{F}e^{-i\omega\tau}|i\rangle\ e^{i\omega_{fi}\tau} \\
&= \frac{e\mathscr{E}}{2i\hbar}\langle f|r\cos\theta|i\rangle\int_0^t d\tau\ e^{i(\omega_{fi}-\omega)\tau} \\
&= -\frac{e\mathscr{E}}{2\hbar}\langle f|r\cos\theta|i\rangle\left[\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{(\omega_{fi}-\omega)}\right] \\
&= \frac{e\mathscr{E}}{i\hbar}\langle f|r\cos\theta|i\rangle\left\{\frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)}\right\}e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2}
\end{aligned}$$

[4]此处采取了箱归一化条件.

其中的跃迁矩阵元计算如下. 设电离态电子的动量 $\vec{p}$ 与 $\vec{r}$ 的夹角为 ζ, 则有:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} = e^{-\frac{i}{\hbar}pr\cos\zeta} = \sum_{n=0}^{+\infty}(2n+1)(-1)^n e^{in\pi/2} j_n(pr/\hbar)P_n(\cos\zeta)$$

此处 $j_n(x)$ 是 n 阶球贝塞尔函数, 它具有性质:

$$j_n(-x) = (-1)^n j_n(x)$$

而 $P_n(x)$ 是 n 阶勒让德多项式. 若以 $(\theta',\ \phi')$ 和 $(\theta,\ \phi)$ 分别表示 $\vec{p}$ 与 $\vec{r}$ 的极角、方位角, 则按球谐函数的加法公式:

$$P_n(\cos\zeta) = \frac{4\pi}{2n+1}\sum_{m=-n}^{+n}(-1)^m \mathscr{Y}_{nm}(\theta,\ \phi)\mathscr{Y}^*_{nm}(\theta',\ \phi')$$

所以:

$$\begin{aligned}\langle f|r\cos\theta|i\rangle &= \int d^3x\,\psi_f^*(r\cos\theta)\psi_i \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3 \mathcal{V}}}\int d^3x\, e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}(r\cos\theta)e^{-r/a}\end{aligned}$$

$$= \frac{4\pi}{\sqrt{\pi a^3 \mathcal{V}}} \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^{n+m} e^{in\pi/2} \mathscr{Y}^*_{nm}(\theta', \phi') \int d\Omega \cos\theta \mathscr{Y}_{nm}(\theta, \phi) \cdot \int_0^\infty dr\, r^3\, j_n(pr/\hbar)\, e^{-r/a}$$

因为，

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mathscr{Y}_{10}(\theta, \phi), \qquad \int d\Omega \mathscr{Y}^*_{nm}(\theta, \phi) \mathscr{Y}_{n',m'}(\theta, \phi) = \delta_{nn'}\delta_{mm'}$$

我们有：

$$\int d\Omega \cos\theta \mathscr{Y}_{nm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \delta_{n1}\delta_{m0}$$

所以，

$$\langle f | r\cos\theta | i \rangle = -i \frac{4\pi}{\sqrt{\pi a^3 \mathcal{V}}} \cos\theta' \int_0^\infty dr\, r^3\, j_1(pr/\hbar)\, e^{-r/a}$$

涉及球贝塞尔函数的积分可以通过 Mathematica 进行：

$$\int_0^{\infty} r^3 j_1(br) e^{-r/a} dr = \frac{8a^5 b}{[(ab)^2+1]^3}, \qquad (a>0,\ \ b>0)$$

所以，

$$\langle f|r\cos\theta|i\rangle = -i\frac{32\pi}{\sqrt{\pi a^3 \mathcal{V}}}\cos\theta' \frac{a^5(p/\hbar)}{[(ap/\hbar)^2+1]^3}$$

鉴于 θ' 的任意性，电离过程中电子的终态是简并的.

在含时微扰论的一级近似下，氢原子中的电子受交变电场作用从基态跃迁到电离态的概率为：

$$\left|a_f^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{e^2\mathscr{E}^2}{\hbar^2}\left|\langle f|r\cos\theta|i\rangle\right|^2 \frac{\sin^2[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)^2}$$

所以，

$$\lim_{t\to+\infty}\left|a_f^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{\pi e^2\mathscr{E}^2 t}{2\hbar}\left|\langle f|r\cos\theta|i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

电子终态的简并性表明上式并不直接是实验上测得的跃迁概率.

实验上测得的跃迁概率是上述 $|a_f^{(1)}(t)|^2$ 对所有电子终态求和后的结果．为此须求出电离态的态密度 $\rho(E_f)$.

电子电离态的 $\rho(E)$:

量子力学体系的状态用波函数 ψ 描写，而经典力学体系的状态用相空间 (x_i, p_j) 中的一个几何点描写．由于不确定关系的存在，

$$\Delta x_i \Delta p_j \sim h$$

当把量子力学与经典力学相比较时，ψ 所描写的量子态并不能对应于相空间中的一个几何点，它只能对应于相空间中体积为 h^3 的一个微体积元．所以，相空间中某个位置空间体积为 $\mathcal{V}$、动量空间体积为 d^3p 的子空间所对应的量子态数目可以估算为：

$$df = \frac{\mathcal{V} d^3 p}{h^3} = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} d^3 p = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp \, d\Omega'$$

最后一步在动量空间采取了球坐标系.

对于处于电离态的自由电子而言,

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2\mu}, \qquad \rightsquigarrow \; p = \sqrt{2\mu E}, \qquad dp = \frac{\mu}{\sqrt{2\mu E}} dE$$

所以,

$$\rho(E) dE := df = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} \mu \sqrt{2\mu E} dE \, d\Omega'$$

即:

$$\rho(E) = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} \mu \sqrt{2\mu E} \, d\Omega'$$

所以, 基态氢原子中电子电离速率实验值的正确理论预言应为:

$$\begin{aligned} w_{fi} &= \frac{\pi e^2 \mathscr{E}^2}{2\hbar} \int \left| \langle f | r\cos\theta | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \, \rho(E_f) dE_f \\ &= \frac{\pi^2 e^2 \mathscr{E}^2}{\hbar} \int_0^\infty \frac{(32\pi)^2}{\pi a^3 \mathcal{V}} \frac{a^{10}(2\mu E_f)/\hbar^2}{[(2\mu E_f a^2/\hbar^2) + 1]^6} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\ &\quad \cdot \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} \mu \sqrt{2\mu E_f} \, dE_f \int_0^\pi \cos^2\theta' \sin\theta' d\theta' \end{aligned}$$

化简得:

$$w_{fi} = \frac{2^8 \mu e^2 \mathscr{E}^2 a^4}{3\hbar^2} \frac{(2\mu E_f a^2/\hbar^2)^{\frac{3}{2}}}{[(2\mu E_f a^2/\hbar^2) + 1]^6}$$

此式中，$E_f = E_i + \hbar\omega$，而

$$E_i = -\frac{e^2}{2a}$$

为基态氢原子中电子的能量.

原子发光的物理机制：

本节简略地讨论一下原子发光的物理机制. 首先研究电磁波与原子中电子间的电磁相互作用.

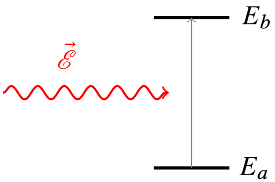
1. 电磁波由横向振荡的电场与磁场组成：
$$\vec{S} = \frac{1}{\mu_0}\vec{E}\times\vec{B}, \qquad \vec{E}\cdot\vec{B} = 0$$

2. 若把原子置于外电磁场中，实验表明原子中的电子主要参与和外电磁场之间的电偶极相互作用：
$$\hat{H}'(t) \approx -\vec{\wp}\cdot\vec{E}(0,t) = e\vec{r}\cdot\vec{E}(0,t), \quad \vec{E}(0,t) = \vec{\mathscr{E}}\cos(\omega t)$$

3. 在外电磁波作用下，原子中的电子从初态 $|i\rangle$ 到终态 $|f\rangle$ 的跃迁概率幅具有特点：
$$a_f^{(1)}(t) \sim \langle f|\hat{H}'(t)|i\rangle = e\langle f|\vec{r}|i\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\cos(\omega t)$$
为方便计，常把 $\langle f|\vec{r}|i\rangle$ 称为原子发光问题的跃迁矩阵元.

原子的吸收：

设原子中的电子在初始时刻处在低能态 E_a. 受到外电磁波照射后，电子跃迁到了较高的能态 E_b. 此过程称为原子的吸收.



频率为 ω 的单色光$\vec{E}(0,t)=\vec{\mathscr{E}}\cos(\omega t)$引起的原子吸收光子过程的发生概率为：

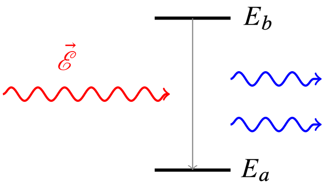
$$\mathcal{P}_{ba}(t)=\frac{e^2\left|\langle b|\vec{r}|a\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right|^2}{\hbar^2}\left\{\frac{\sin[(\omega_{ba}-\omega)t/2]}{(\omega_{ba}-\omega)/2}\right\}^2$$

参数 ω_{ba} 描写跃迁发生前后的原子能级差，

$$\omega_{ba}=(E_b-E_a)/\hbar$$

原子的受激发射:

设原子中的电子在初始时刻处在高能态 E_b. 受到外电磁波照射后，电子跃迁到了较低的能态 E_a. 此过程称为原子的受激发射.



频率为 ω 的单色光$\vec{E}(0,t)=\vec{\mathscr{E}}\cos(\omega t)$引起的原子受激发射发生概率为:

$$\mathcal{P}_{ab}(t) = \frac{e^2\left|\langle a|\vec{r}|b\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right|^2}{\hbar^2}\left\{\frac{\sin[(\omega_{ab}+\omega)t/2]}{(\omega_{ab}+\omega)/2}\right\}^2$$

$$= \frac{e^2\left|\langle b|\vec{r}|a\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right|^2}{\hbar^2}\left\{\frac{\sin[(\omega_{ba}-\omega)t/2]}{(\omega_{ba}-\omega)/2}\right\}^2 = \mathcal{P}_{ba}(t)$$

上式第二个等号解释如下:

$$\left|\langle a|\vec{r}|b\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right|^2=\left[\langle a|\vec{r}|b\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right]\left[\langle a|\vec{r}|b\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right]^*$$
$$=\left[\langle a|\vec{r}|b\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right]\left[\langle b|\vec{r}^{\dagger}|a\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}^*\right]=\left[\langle a|\vec{r}|b\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right]\left[\langle b|\vec{r}|a\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right]$$

此结果关于 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 的互换具有对称性, 所以:

$$\left|\langle a|\vec{r}|b\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right|^2=\left|\langle b|\vec{r}|a\rangle\cdot\vec{\mathscr{E}}\right|^2$$

点评:

- 原子的受激发射是一个纯粹的量子力学过程, 超越了经典物理学的直觉想象.
- 受激发射是激光技术的物理基础之一. 设想介质中数目巨大的原子均处在高能级. 若用一个光子在此介质中诱发原子的受激发射, 就会产生连锁反应 (获得数目巨大的同频光子), 这就是激光.

- 但由统计力学知：介质处于温度为 T 的热平衡状态时，介质中的处在能量为 E_i 的能量本征态 $|i\rangle$ 上的原子数目 N_i 与玻尔兹曼因子成正比，

$$N_i \sim \exp\left(-E_i/k_B T\right)$$

激光的产生并不是一件平庸的事情.

- 原子吸收与受激发射的跃迁概率完全相同：

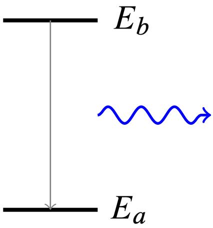
$$\mathcal{P}_{ab}(t) = \mathcal{P}_{ba}(t), \qquad \rightsquigarrow \quad w_{ab} = w_{ba}$$

- 提出原子受激发射概念的第一人是 Einstien. 历史上，Einstein 为了从热力学理论出发推导出黑体辐射的普朗克公式，被迫"发明"了受激发射.

- 除了吸收与受激发射外，Einstein 还提出了原子会自发发射光子的新概念.

原子的自发发射:

处于高能态上的原子会向低能态自动跃迁，并发射一个光子. 这种过程称为原子的自发发射.



1. 原子的自发发射无须外电磁波的激励.
2. 只有在量子化电磁场理论的基础上才可以理解自发发射的物理机制. 原子的自发发射是由量子化电磁场的真空能催生的.
3. 原子自发发射的跃迁速率为:

$$\mathscr{A}_{ab} = \frac{\omega_{ba}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3}|\langle a|\vec{r}|b\rangle|^2, \qquad \omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$$

此式可从 Einstein 的原子发光旧量子论推出.

原子辐射问题的选择定则:

原子发光问题中跃迁速率的计算，常常归结为计算跃迁矩阵元:

$$\langle a|\vec{r}|b\rangle$$

1. 鉴于跃迁过程中原子与光子构成的体系须服从若干守恒定律，并不是任意两个能量本征态 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 之间均可以发生跃迁。换言之，跃迁矩阵元 $\langle a|\vec{r}|b\rangle$ 只对某些特殊的 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 才取非零值。
2. 以氢原子或者类氢离子为例，现在考察 $\langle a|\vec{r}|b\rangle$ 的非零条件。此情形中[5]，$|a\rangle = |n'l'm'\rangle$，$|b\rangle = |nlm\rangle$. 跃迁矩阵元

$$\langle n'l'm'|\vec{r}|nlm\rangle$$

的非零条件常称为原子发光问题的选择定则.

[5]暂时忽略电子的自旋.

有关 m 与 m' 的选择定则：

注意到 $\vec{r} = x_i \vec{e}_i$ 是矢量算符，

$$[L_i,\ x_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}x_k$$

以及跃迁发生前后原子中电子所处的量子态 $|nlm\rangle$ 与 $|n'l'm'\rangle$ 均是 L_3 的本征态，我们有：

$$\begin{aligned}
i\hbar\epsilon_{3jk}\langle n'l'm'|x_k|nlm\rangle &= \langle n'l'm'|[L_3, x_j]|nlm\rangle \\
&= \langle n'l'm'|L_3x_j|nlm\rangle - \langle n'l'm'|x_jL_3|nlm\rangle \\
&= \left[\langle nlm|x_jL_3|n'l'm'\rangle\right]^* - \langle n'l'm'|x_jL_3|nlm\rangle \\
&= (m' - m)\hbar\langle n'l'm'|x_j|nlm\rangle
\end{aligned}$$

在此式中分别取裸指标 $j = 1,\ 2,\ 3$，可得：

$$\begin{aligned}
&(m' - m)\langle n'l'm'|x_3|nlm\rangle = 0 \\
&(m' - m + 1)(m' - m - 1)\langle n'l'm'|x_j|nlm\rangle = 0, \qquad (j = 1,\ 2)
\end{aligned}$$

所以,

$$\boxed{\text{除非}\Delta m = \pm 1\text{或}0, \text{否则没有跃迁发生.}}$$

此选择定则背后的物理是体系的总角动量第三分量守恒定律:跃迁过程中原子中电子失去或者获得的角动量等于光子获得或者失去的角动量.

有关 l 与 l' 的选择定则:

首先推导如下对易关系:

$$[L^2, [L^2, x_i]] = 2\hbar^2 (x_i L^2 + L^2 x_i)$$

注意到:

$$\begin{aligned}
[L^2, x_i] = [L_j L_j, x_i] &= i\hbar\epsilon_{jik}(L_j x_k + x_k L_j) \\
&= i\hbar\epsilon_{jik}[L_j, x_k] + 2i\hbar\epsilon_{jik}x_k L_j \\
&= \hbar^2 \epsilon_{ijk}\epsilon_{mjk} x_m + 2i\hbar\epsilon_{ijk} x_j L_k \\
&= 2\hbar^2 x_i + 2i\hbar\epsilon_{ijk} x_j L_k
\end{aligned}$$

我们有：

$$
\begin{aligned}
[L^2,\, [L^2,\, x_i]] &= [L^2,\, 2\hbar^2 x_i + 2i\hbar\epsilon_{ijk}x_jL_k] \\
&= 2\hbar^2[L^2,\, x_i] + 2i\hbar\epsilon_{ijk}[L^2,\, x_j]L_k \\
&= 2\hbar^2[L^2,\, x_i] + 2i\hbar\epsilon_{ijk}\Big(2\hbar^2 x_j + 2i\hbar\epsilon_{jmn}x_mL_n\Big)L_k \\
&= 2\hbar^2[L^2,\, x_i] + 2\hbar^2\Big(2\hbar^2 x_i + 2i\hbar\epsilon_{ijk}x_jL_k\Big) - 4\hbar^4 x_i \\
&\qquad + 4\hbar^2\epsilon_{jik}\epsilon_{jmn}x_mL_nL_k \\
&= 4\hbar^2[L^2,\, x_i] - 4\hbar^4 x_i + 4\hbar^2\Big(\delta_{im}\delta_{kn} - \delta_{in}\delta_{km}\Big)x_mL_nL_k \\
&= 4\hbar^2\Big(L^2x_i - x_iL^2\Big) - 4\hbar^4 x_i + 4\hbar^2 x_iL^2 - 4\hbar^2 x_jL_iL_j \\
&= 4\hbar^2L^2x_i - 4\hbar^4x_i - 4\hbar^2x_j[L_i,\, L_j] - 4\hbar^2x_jL_jL_i \\
&= 4\hbar^2L^2x_i - 2\hbar^2\Big(2\hbar^2x_i + 2i\hbar\epsilon_{ijk}x_jL_k\Big) \\
&= 4\hbar^2L^2x_i - 2\hbar^2[L^2,\, x_i] \ = 2\hbar^2\Big(L^2x_i + x_iL^2\Big)
\end{aligned}
$$

倒数第三步使用了恒等式 $x_jL_j = 0$. 证毕.

现在求上述对易关系在氢原子的两个定态 $|nlm\rangle$ 与 $|n'l'm'\rangle$ 间的矩阵元. 此二定态均为 L^2 算符的本征态，所以：

$$\langle n'l'm'|2\hbar^2\left(L^2x_i + x_iL^2\right)|nlm\rangle = 2\hbar^4\left[l'(l'+1) + l(l+1)\right]\langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle$$

另一方面，

$$\begin{aligned}\langle n'l'm'|[L^2,\ [L^2,\ x_i]]|nlm\rangle &= \langle n'l'm'|\left\{L^2[L^2,\ x_i] - [L^2,\ x_i]L^2\right\}|nlm\rangle \\ &= \hbar^2\left[l'(l'+1) - l(l+1)\right]\langle n'l'm'|[L^2,\ x_i]|nlm\rangle \\ &= \hbar^4\left[l'(l'+1) - l(l+1)\right]^2\langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle\end{aligned}$$

对易关系

$$[L^2,\ [L^2,\ x_i]] = 2\hbar^2(x_iL^2 + L^2x_i)$$

的成立意味着：

$$\begin{aligned}0 &= \left\{\left[l'(l'+1) - l(l+1)\right]^2 - 2[l'(l'+1) + l(l+1)]\right\}\langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle \\ &= (l'-l-1)(l'-l+1)(l'+l)(l'+l+2)\ \langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle\end{aligned}$$

所以，跃迁矩阵元$\langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle$取非零值对角量子数提出的限制条件是，

- 或者：

$$\Delta l = l' - l = \pm 1$$

- 或者：

$$l' = l = 0$$

但$l' = l = 0$情形下的跃迁不可能发生．$l' = l = 0$意味着原子在跃迁前后所处的状态分别是$|n00\rangle$和$|n'00\rangle$．如此态矢量在位置表象中对应的波函数分别是：

$$\psi_{n00} = \Psi_{n0}(r)\mathscr{Y}_{00}(\theta,\phi), \qquad \mathscr{Y}_{00}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}.$$

所以，

$$\langle n'00|\vec{r}|n00\rangle \sim \alpha\hat{k}\int_0^{\pi}\cos\theta\sin\theta d\theta + \beta\hat{i}\int_0^{2\pi}\cos\phi d\phi + \gamma\hat{j}\int_0^{2\pi}\sin\phi d\phi = 0$$

所以，角量子数 l 的选择定则是：

$$\boxed{\text{除非 } \Delta l = \pm 1, \text{ 否则没有跃迁发生.}}$$