



量子力学与统计物理

Quantum mechanics and
statistical physics

光电科学与工程学院 王智勇

第六章：微扰理论

第四讲：含时微扰与量子跃迁

含时微扰理论

定态微扰理论讨论的是定态薛定谔方程的近似求解问题。

现在，考虑量子态的演化问题。即已知初始时刻 t_0 的态函数 $\Psi(r, t_0)$ ，求其演化到任意时刻 t 的状态函数 $\Psi(r, t)$ 。显然，它是含时薛定谔方程的解。

含时微扰理论讨论的是含时薛定谔方程的近似求解问题

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t)$$

1、 H 不显含时间 t

这种情况的态演化可归结为求解定态薛定谔方程。

若定态薛定谔方程已解（当然很可能是近似解）

$$\hat{H}\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r})$$

则：

$$\Psi(\mathbf{r}, 0) = \sum_n a_n(0)\psi_n(\mathbf{r})$$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t)\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_n a_n(0)\psi_n(\mathbf{r})\exp(-iE_nt/\hbar)$$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{U}(t, t_0)\Psi(\mathbf{r}, 0) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)\Psi(\mathbf{r}, 0)$$

波函数随时间的演化只是一种么正变换！

2. H 显含时间 t

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + H'(t)$$

含时微扰理论，可以通过 H_0 的定态波函数，近似地求出有微扰时的波函数演化。进而可以求出无微扰体系在受到微扰后，从一个态（初态）跃迁到另一个态（末态）的跃迁概率。

(1) 求薛定谔方程的在 H_0 表象中的形式

若 H_0 的本征方程已得解

$$\hat{H}_0 \phi_n = \varepsilon_n \phi_n$$

它在 t 时刻的态函数为： $\Phi_n(t) = \phi_n \exp(-i\varepsilon_n t/\hbar)$

则显然有 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_n(t) = \hat{H}_0 \Phi_n(t)$, (3)

利用解集合的正交归一完备性，微扰体系的解可以表达为

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t) \Phi_n(t)$$

求 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 归结为
求展开系数 $a_n(t)$

代入薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (\hat{H}_0 + \hat{H}') \Psi$$

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \Phi_n + \sum_n a_n(t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_n = \sum_n a_n(t) \hat{H}_0 \Phi_n + \sum_n \hat{H}' a_n(t) \Phi_n$$

由 (3) 可知，上式的左边第二项与右边第一项相等，得

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \Phi_n = \sum_n \hat{H}' a_n(t) \Phi_n$$

以 Φ_m^* 左乘上式后对全空间积分

$$\Phi_n(t) = \phi_n \exp(-i\varepsilon_n t/\hbar)$$

$$i\hbar \sum_n \left[\frac{da_n(t)}{dt} \right] \int \Phi_m^* \Phi_n d\tau = \sum_n a_n(t) \int \Phi_m^* \hat{H}'(t) \Phi_n d\tau \Rightarrow$$

$$i\hbar \sum_n \left[\frac{da_n(t)}{dt} \right] \delta_{mn} = \sum_n a_n(t) \int \phi_m^* \hat{H}'(t) \phi_n \exp[i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)t/\hbar] d\tau \Rightarrow$$

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t) a_n(t), \quad (4)$$

$$\text{其中} \begin{cases} H'_{mn} = \int \phi_m^* \hat{H}'(t) \phi_n d\tau, & \rightarrow \text{微扰矩阵元} \\ \omega_{mn} = (\varepsilon_m - \varepsilon_n)/\hbar, & \rightarrow \text{Bohr 频率} \end{cases}$$

这就是薛定谔方程在 H_0 表象中的表示，求解此方程，可得演化后的波函数

(2) 近似求解法 (逐次逼近法)

条件: H' 远小于 H_0

设 $t=0$ 时体系处于 H_0 的某一定态 Φ_k , 即

$$\Psi(t) = \Phi_k(0) = \sum_m \delta_{mk} \Phi_m(0) = \sum_m a_m(0) \Phi_m(0)$$

$$\Rightarrow a_m(0) = \delta_{mk} \quad \Phi_m(t) = \phi_m \exp(-i\varepsilon_m t/\hbar)$$

● 零级近似: 取 $H'(t)=0$, 微扰矩阵元都为零, 有

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t) a_n(t) = 0$$

即 $a_m(t)$ 不随时间改变 $\Rightarrow a_m(t) = a_m(0) = \delta_{mk}$

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t) &= \sum_m a_m(t) \Phi_m(t) = \sum_m a_m(0) \Phi_m(t) \\ &= \sum_m \delta_{mk} \phi_m \exp(-i\varepsilon_m t/\hbar) = \phi_k \exp(-i\varepsilon_k t/\hbar) \end{aligned}$$

● 一级近似:

把零级近似结果 $a_n(t) = \delta_{nk}$ 代回方程 (4) 的右边, 得

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t) \delta_{nk} = H'_{mk} \exp(i\omega_{mk}t)$$

得一级近似公式

$$a_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} \exp(i\omega_{mk}t') dt' \longrightarrow \Psi(r, t) = \sum_m a_m(t) \Phi_m(t)$$

如果把一级近似的结果(m 改用 n 标记), 再代回方程 (4) 的右边, 可得到二级近似的结果, 这样逐级进行, 可得多个高级的近似解。

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t) a_n(t), \quad (4)$$

(3) 跃迁概率

由前可知，在 $t=0$ 时刻，体系处于 H_0 的某一本征态 Φ_k ， t 时刻发现体系处于 Ψ 态，它是各本征态的线性叠加：

$$\Psi(r, t) = \sum_m a_m(t) \Phi_m(t)$$

展开系数 $|a_m(t)|^2$ 表示体系从 Φ_k 态跃迁到 Φ_m 态的概率

所以在 $0 \rightarrow t$ 时间内，体系受到微扰 H' 的激发而由初态 Φ_k 跃迁到末态 Φ_m 的概率为：（一级近似）

$$W_{k \rightarrow m} = |a_m^{(1)}(t)|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} \exp(i\omega_{mk} t') dt' \right|^2$$

$$W_{k \rightarrow m} = \left| a_m^{(1)}(t) \right|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} \exp(i\omega_{mk} t') dt' \right|^2, \quad \omega_{mn} = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{\hbar}$$

很明显，实际的跃迁概率大小，由微扰矩阵元的大小、微扰作用时间的长短、以及初末态间的能差大小决定。下面分情况进行实际计算

(4)、实际计算

例 1. 常微扰

即 H' 在 $0 \leq t \leq t_1$ 这段时间之内不为零，但不含时间，比如体系进入如下势场：

$$\hat{H}' = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \hat{H}'(\mathbf{r}), & 0 \leq t \leq t_1 \\ 0, & t > t_1 \end{cases}$$

$\hat{H}' = \hat{H}'(r)$ 只是位置的函数

计算一级微扰

$$\begin{aligned} a_m(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} \exp(i\omega_{mk} t') dt' = \frac{H'_{mk}}{i\hbar} \int_0^t \exp(i\omega_{mk} t') dt' \\ &= \frac{H'_{mk}}{i\hbar} \frac{1}{i\omega_{mk}} \exp(i\omega_{mk} t') \Big|_{t'=0}^{t'=t} \\ &= -\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} [\exp(i\omega_{mk} t) - 1] \\ &= -\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} \exp(i\omega_{mk} t/2) [\exp(i\omega_{mk} t/2) - \exp(-i\omega_{mk} t/2)] \\ &= -\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} 2i \exp(i\omega_{mk} t/2) \sin(\omega_{mk} t/2) \end{aligned}$$

$$a_m(t) = -\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} 2i \exp(i\omega_{mk}t/2) \sin(\omega_{mk}t/2) \Rightarrow$$

$$W_{k \rightarrow m} = |a_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{4|H'_{mk}|^2}{\hbar^2 \omega_{mk}^2} \sin^2(\omega_{mk}t/2) = \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(t\omega_{mk}/2)}{t(\omega_{mk}/2)^2}$$

讨论：当 $t \rightarrow \infty$ 时，有数学公式

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\alpha x)}{\alpha x^2} = \pi \delta(x), \text{ let } \alpha = t, x = \omega_{mk}/2 \Rightarrow$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(t\omega_{mk}/2)}{t(\omega_{mk}/2)^2} = \pi \delta(\omega_{mk}/2) = 2\pi \delta(\omega_{mk}) = 2\pi \hbar \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k)$$

跃迁概率

$$W_{k \rightarrow m}(t \rightarrow \infty) = \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k)$$

跃迁速率
(单位时间内
的跃迁概率)

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{dW_{k \rightarrow m}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k)$$

● 结论

跃迁概率: $W_{k \rightarrow m}(t \rightarrow \infty) = \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k)$

跃迁速率: $w_{k \rightarrow m} = \frac{dW_{k \rightarrow m}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k)$

1. 常微扰条件下, 体系将跃迁到与初态能量相近的末态 (比如简并态)。
2. 式中的 $\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k)$ 反映了跃迁过程的能量守恒。

3. 黄金定则

设体系在末态能量 ε_m 附近 $d\varepsilon_m$ 范围内态的能态数目是 $\rho(\varepsilon_m)d\varepsilon_m$ ，则跃迁到 ε_m 附近一系列可能末态的跃迁速率为：

$$\begin{aligned} w &= \int \rho(\varepsilon_m) \omega_{k \rightarrow m} d\varepsilon_m \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \int \rho(\varepsilon_m) |H'_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k) d\varepsilon_m \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \rho(\varepsilon_m) \end{aligned}$$

只考虑平滑变化，因而可以近似提到积分号外面来

这个公式就是著名的费米黄金定则

态密度： 计算自由粒子的态密度

解 设末态是自由粒子动量的本征态，本征函数为 $\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}$
动量本征值为

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L}n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L}n_z, \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

其中 L 为立方体箱的边长

每一组 $\{n_x, n_y, n_z\}$ 的值代表一个态 粒子动量在 $p \rightarrow p + dp$ 范围内的
状态数为

$$dn = dn_x dn_y dn_z = \frac{dp_x dp_y dp_z}{\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3} = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p^2 dp d\Omega$$
$$dE = d\left(\frac{p^2}{2\mu}\right) = \frac{p}{\mu} dp$$

态密度

$$\rho(E) = \frac{dn}{dE} = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \mu p d\Omega = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \mu p \sin \theta d\theta d\phi$$

例 2. 简谐微扰

小扰动一般可写成简谐的形式

(1) 微扰

从 $t=0$ 开始加入一个
简谐振动的微小扰动:

$$\hat{H}'(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \hat{A} \cos \omega t, & t > 0 \end{cases}$$

$$\hat{H}'(t) = \hat{A} \cos \omega t = \hat{F}[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]$$

(2) 求 $a_m^{(1)}(t)$

公式:
$$a_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} \exp(i\omega_{mk} t') dt'$$

要先要计算微扰矩阵元……

$$\begin{aligned}
 H'_{mk} &= \int \phi_m^* \hat{H}' \phi_k d\tau = \int \phi_m^* \hat{F} [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \phi_k d\tau \\
 &= [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \int \phi_m^* \hat{F} \phi_k d\tau \\
 &= [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] F_{mk}
 \end{aligned}$$

代回计算

$$\begin{aligned}
 a_m(t) &= \frac{F_{mk}}{i\hbar} \int_0^t \{ \exp[i(\omega_{mk} + \omega)t'] + \exp[i(\omega_{mk} - \omega)t'] \} dt' \\
 &= -\frac{F_{mk}}{\hbar} \left\{ \frac{\exp[i(\omega_{mk} + \omega)t'] - 1}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{\exp[i(\omega_{mk} - \omega)t'] - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right\}
 \end{aligned}$$

$$a_m(t) = -\frac{F_{mk}}{\hbar} \left\{ \frac{\exp[i(\omega_{mk} + \omega)t'] - 1}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{\exp[i(\omega_{mk} - \omega)t'] - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right\}$$

讨论：如果微扰是光照（热幅射），频率是很大的。

例如黄绿光， $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$ $\omega \approx 4 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$

- 1) 当 $\omega \approx \omega_{mk} = (\varepsilon_m - \varepsilon_k)/\hbar$ 时，上式第二项分母很小，所以很大，而第一项很小。求模方时，**主要贡献来自第二项，**

即 $\varepsilon_m = \varepsilon_k + \hbar\omega$ ， 吸收跃迁

- 2) 当 $\omega \approx -\omega_{mk}$ 时，同理，上式中**第一项的贡献是主要的，**

即 $\varepsilon_m = \varepsilon_k - \hbar\omega$ ， 发射跃迁

- 3) 当 $\omega \neq \omega_{mk}$ 时，所有各项都很小，没有显著跃迁

结论：物体在吸收光子或发射光子时，才有显著跃迁

(3) 求跃迁概率

当 $\omega=\omega_{mk}$ 时，略去第一项，则

$$a_m(t) = -\frac{F_{mk}}{\hbar} \frac{\exp[i(\omega_{mk} - \omega)t'] - 1}{\omega_{mk} - \omega}$$

此式与常微扰情况的表达式类似，只需作代换：

$$H'_{mk} \rightarrow F_{mk}, \quad \omega_{mk} \rightarrow \omega_{mk} - \omega,$$

常微扰的结果可直接使用，简谐微扰情况下的跃迁概率为：

$$\begin{aligned} W_{k \rightarrow m} &= \frac{|F_{mk}|^2}{\hbar^2} 2\pi t \delta(\omega_{mk} - \omega) \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar^2} |F_{mk}|^2 \delta((\varepsilon_m - \varepsilon_k)/\hbar - \omega) \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega) \end{aligned}$$

同理，对于 $\omega = -\omega_{mk}$ 时，有

$$W_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k + \hbar\omega)$$

二式合并

$$W_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k \pm \hbar\omega)$$

说明：只有与体系能级差相当的微扰才能引起显著的跃迁，这称为共振跃迁。

(4) 求跃迁速率（单位时间内的跃迁概率）

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{dW_{k \rightarrow m}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k \pm \hbar\omega)$$

费米黄金定则为

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mk}|^2 \rho(\varepsilon_m), \quad \varepsilon_m = \varepsilon_k \pm \hbar\omega$$

(5) 细致平衡

由于 F 是厄密算符 $F_{km} = F_{mk}^* \Rightarrow |F_{km}|^2 = |F_{mk}|^2$

若 $\varepsilon_m > \varepsilon_k$

$$w_{m \rightarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{km}|^2 \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_m + \hbar\omega) \rightarrow \text{发射跃迁}$$

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{km}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega) \rightarrow \text{吸收跃迁}$$

因为 $\delta(-x) = \delta(x)$ 有: $w_{k \rightarrow m} = w_{m \rightarrow k}$

在周期性微扰下,体系由 $\Phi_m \rightarrow \Phi_k$ 的发射跃迁速率等于由 $\Phi_k \rightarrow \Phi_m$ 的吸收跃迁速率。

两个特定的态之间的相互跃迁几率相等,称细致平衡原理。

例： 设 $t = 0$ 时刻氢原子处在基态，以后受到单色光的照射而电离。
设单色光的电场可以近似地表示为 $\mathcal{E} \sin \omega t$, \mathcal{E} 和 ω 均为常数。
求这单色光的最小频率和在 $t > 0$ 时刻跃迁到电离态的概率。

解 最小电离能为 $E_{\infty} - E_1 = -E_1 = 13.6 \text{ eV}$

最小频率则为

$$\omega_{min} = \frac{|E_1|}{\hbar}$$

初态 $\psi_i^{(0)}$ 和末态 $\psi_f^{(0)}$ 分别为 $\psi_i^{(0)} = \psi_{100}$

$$\psi_f^{(0)} = \psi_{\mathbf{p}} = \left(\frac{1}{L}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}$$

微扰 Hamiltonian 为

$$\hat{H}' = e\mathcal{E}(t) \cdot \mathbf{r} = \frac{e\mathcal{E} \cdot \mathbf{r}}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) = \hat{F}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})$$

设入射光在 xz 平面内，电子电离后运动方向为 z 轴，

$$\begin{aligned}\hat{F}_{fi} &= \langle \psi_p | \hat{F} | \psi_{100} \rangle \\ &= \frac{e}{2i} \left(\frac{1}{L} \right)^{\frac{3}{2}} \int e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{r} e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 dr d\Omega \\ &= \frac{e}{2i} \left(\frac{1}{L} \right)^{\frac{3}{2}} \int e^{-\frac{i}{\hbar} pr \cos \theta} (\mathcal{E}_x x + \mathcal{E}_z z) e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \\ &= - \left(\frac{1}{La_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi} \frac{16e\mathcal{E}_z k a_0^5}{(1 + a_0^2 k^2)^3}, \quad k = \frac{p}{\hbar} \quad \mathcal{E}_z = \mathcal{E} \cos \theta'\end{aligned}$$

末态是连续态，态密度为

$$\rho(E) = \mu p \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 d\Omega'$$

代入 Fermi 黄金规则 $dW = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{fi}|^2 \rho(E_f^{(0)})$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \mu p \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{La_0} \right)^3 \pi \left(\frac{16e\mathcal{E} k a_0^5}{(1 + a_0^2 k^2)^3} \right)^2 \cos^2 \theta' d\Omega'$$

$$\begin{aligned}
 w &= \int \frac{2\pi}{\hbar} \mu p \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{La_0} \right)^3 \pi \left(\frac{16e\mathcal{E}ka_0^5}{(1+a_0^2k^2)^3} \right)^2 \cos^2 \theta' d\Omega' \\
 &= \frac{16^2 e^2 \mathcal{E}^2 a_0^7 \mu k^3}{3\hbar^2 (1+a_0^2k^2)^6}
 \end{aligned}$$

作业： P121, 6.5