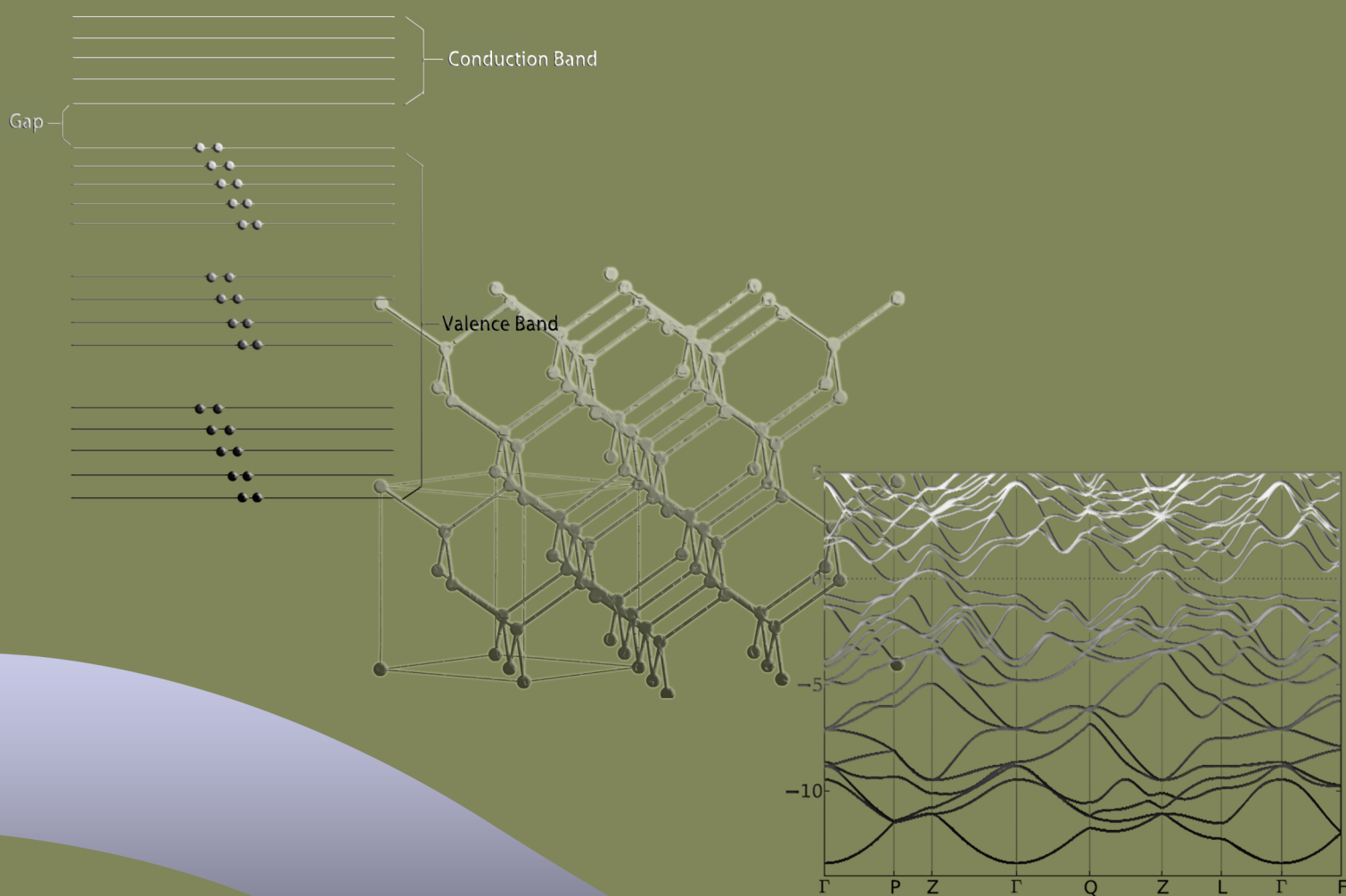


Queen Mary, University of London

School of Physics and Astronomy

量子跃迁



一、从薛定谔方程看量子跃迁

所谓量子跃迁，是指从一个量子态跃迁到另外一个量子态上，这种量子态的变化是在外加因素的作用下导致的电子能级变化（可能降低也可能升高），在体系未受到外界作用时，初态波函数是定态波函数，所谓定态波函数，指的是可以将波函数写成空间部分与时间部分分离的形式（分离变量法）：

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})e^{-i\frac{\epsilon_k}{\hbar}t} \quad (1-1)$$

将式（4-5）代入薛定谔方程可以得到：

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi_k(\mathbf{r}, t) \quad (1-2)$$

\Rightarrow

$$\epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}, t) = H_0 \psi_k(\mathbf{r}, t) \quad (1-3)$$

\Rightarrow

$$H_0 \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (1-4)$$

从式（1-2）至（1-4）的推导可以看出，定态波函数的薛定谔方程最终退化为能量算符（哈密顿量 \hat{H} ）的本征方程！按照式（4-5）形式求得的电子态密度是不随时间变化的，这就是“定态”的含义，但是当体系受到外界作用（如光激发等）时，波函数由初态的形式变化到终态的形式，而终态波函数不能按照分离变量的形式给出，这意味着终态的电子态密度随着时间在变化，换句话说，某一时刻，电子以某个概率出现在某一个量子态上，这一点从下面的讨论中可以看出。

设 H' 为体系的微扰，在微扰的作用下，终态波函数可以写成定态波函数的线性组合，组合系数便是终态时电子处于相应量子态的概率，线性组合的形式为：

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m a_m(t) \psi_m(\mathbf{r}, t) \quad (1-5)$$

式（1-5）满足薛定谔方程（1-2），展开系数的模方 $|a_m(t)|^2$ 就是终态波函数处于相应量子态 $\psi_m(\mathbf{r}, t)$ 的概率，这也是求解量子跃迁概率的关键。

将式（1-5）代入体系的薛定谔方程可得：

$$i\hbar \sum_m \frac{\partial [a_m(t) \psi_m(\mathbf{r}, t)]}{\partial t} = \sum_m a_m(t) \psi_m(\mathbf{r}, t) \quad (1-6)$$

进一步展开：

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_m \frac{\partial [a_m(t)]}{\partial t} + i\hbar \sum_m a_m(t) \frac{\partial [\psi_m(\mathbf{r}, t)]}{\partial t} \\ &= \sum_m a_m(t) H' \psi_m(\mathbf{r}, t) + \sum_m a_m(t) H_0 \psi_m(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (1-7)$$

考虑到式（1-2），对比可知，式（1-7）左边第二项与右边第二项相等，因此有：

$$i\hbar \sum_m \frac{\partial [a_m(t)]}{\partial t} = \sum_m a_m(t) H' \psi_m(\mathbf{r}, t) \quad (1-8)$$



将式 (1-8) 两侧分别左乘 $\psi_m^*(\mathbf{r}, t)$ 并做空间积分可得:

$$i\hbar \frac{\partial [a_m(t)]}{\partial t} = \sum_n H'_{mn} a_n(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad (1-9)$$

式 (1-9) 右侧空间部分:

$$H'_{mn} = \int \psi_m^* H' \psi_n d\tau \quad (1-10)$$

时间部分:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_n t} (e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_m t})^* &= e^{\frac{i(\epsilon_m - \epsilon_n)}{\hbar} t} \\ &= e^{i\omega_{mn}t} \end{aligned} \quad (1-11)$$

其中 $\omega_{mn} = \frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{\hbar}$ 。式 (1-9) 给出了求解电子态由初始态跃迁至终态的概率系数满足的偏微分方程, 从方程中可以看出, $a_m(t)$ 的解依赖于体系中所有其他跃迁 (对应于系数 $a_n(t)$, 这里的 n 可以等于 m) 的影响, 要求解方程 (1-9), 必先求得包括 $a_m(t)$ 在内的所有系数 (这样才能得到确切的偏微分方程), 如此循环, 方程的个数最终无限多, 也就使得直接求解方程 (1-9) 称为不可能, 因此只能采取近似的方法, 假设初始态为 $\psi_k(\mathbf{r}, t)$, 求跃迁至终态 $\psi_m(\mathbf{r}, t)$ 的概率, 若只考虑初态与终态之间的相互作用 (用 δ_{mk} 取代 $a_n(t)$), 方程 (1-9) 就变为:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d[a_m(t)]}{dt} &= \sum_n \delta_{nk} H'_{mn} e^{i\omega_{mn}t} \\ &= H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t} \end{aligned} \quad (1-12)$$

容易求得方程 (1-12) 的解:

$$a_m(t) = i\hbar \int_0^t H'_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt' \quad (1-13)$$

式 (1-13) 就是在只考虑到初始态与终态之间相互作用求解得到的量子跃迁概率 (需取模方 $|a_m(t)|^2$)。

二、 周期微扰的量子跃迁问题

体系在初始状态下受周期微扰作用:

$$H'(t) = \hat{A} \cos(\omega t) \quad (2-1)$$

则电子在微扰作用下由初态跃迁至终态 ($k \rightarrow m$) 的概率 (这里为叙述方便不求模方) 为:

$$a_m(t) = i\hbar \int_0^t H'_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt' \quad (2-2)$$

设定 $\hat{A} = 2\hat{F}$, 给出哈密顿量:

$$\begin{aligned} H'_{mk}(t') &= \langle m | \hat{A} \cos(\omega t) | k \rangle \\ &= \langle m | 2\hat{F} \cos(\omega t) | k \rangle \\ &= \langle m | 2\hat{F} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) | k \rangle \end{aligned} \quad (2-3)$$



将式 (2-3) 带入 (2-2) 并计算积分可得:

$$a_m(t) = \frac{F_{mk}}{-\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right) \quad (2-4)$$

式中 $F_{mk} = \langle \hat{F} \rangle$, 由于跃迁概率为: $\omega_{mk} = |a_m(k)|^2$, 因此式 (2-4) 中分子的模方与零相近 ($|e^{i(\omega_{mk}\pm\omega)t}|^2 = 1$), 因此 $\omega \sim \pm\omega_{mk}$ 时, 分别忽略式 (2-4) 的前一项或后一项。式 (2-4) 中 ω_{mk} 为跃迁 ($k \rightarrow m$) 角频率, ω 作为微扰的角频率始终为正, 因此 $\omega \sim \pm\omega_{mk}$ 中的 “+”, “-” 好分别使 $\omega_{mk} > 0$ (低能级 \rightarrow 高能级) 或 $\omega_{mk} < 0$ (高能级 \rightarrow 低能级)。

在上述近似的前提下, 可以将式 (2-4) 重新写为:

$$a_m(t) = \frac{F_{mk}}{-\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{mk}\pm\omega)t} - 1}{\omega_{mk} \pm \omega} \right) \quad (2-5)$$

相应的跃迁概率:

$$\begin{aligned} \rho_{km} &= |a_m(t)|^2 \\ &= \frac{4|F_{mk}|^2 \sin^2\left(\frac{\omega_{mk}\pm\omega}{2}t\right)}{\hbar^2(\omega_{mk} \pm \omega)^2} \end{aligned} \quad (2-6)$$

式 (2-6) 中的 \pm 号对应 $\omega \sim \mp\omega_{mk}$ 的情况, 因此式 (2-6) 中的 “+” 号表示辐射跃迁, 而 “-” 号表示吸收跃迁, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 有 $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(xt)}{\pi x^2 t} = \delta(x)$, 且 $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$, 因此:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{km} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{|F_{mk}|^2 \sin^2\left(\frac{\omega_{mk}\pm\omega}{2}t\right)}{\hbar^2\left(\frac{\omega_{mk}\pm\omega}{2}\right)^2} \\ &= \frac{|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \cdot \pi \delta\left[\frac{1}{2}(\omega_{mk} \pm \omega)\right] \\ &= \frac{2\pi|F_{mk}|^2 t}{\hbar^2} \delta\left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_k}{\hbar} + \frac{\hbar\omega}{\hbar}\right) \\ &= \frac{2\pi|F_{mk}|^2 t}{\hbar} \delta(\epsilon_m - \epsilon_k \pm \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2-7)$$

单位时间内的跃迁概率则为:

$$\rho_{mk} = \frac{2\pi|F_{mk}|^2}{\hbar} \delta(\epsilon_m - \epsilon_k \pm \hbar\omega) \quad (2-8)$$

以上就是周期微扰作用在体系上引起的量子跃迁的概率求解过程。

三、 爱因斯坦跃迁理论及跃迁系数的求解

关于爱因斯坦跃迁理论, 电子在能级 m 与能级 k 之间的跃迁 (这里设定 $m > k$), 本质上可以归结到三个跃迁系数上:

- 自发辐射系数 $\rightarrow A_{mk}$
- 受激辐射系数 $\rightarrow B_{mk}$



- 受激吸收系数 $\rightarrow B_{km}$

下面的讨论以受激吸收系数 B_{km} 为例，在 $\omega_{mk} \rightarrow \omega_{mk} + d\omega$ 范围内，光强为 $I(\omega_{mk})$ 的光激发电子由能级 k 向能级 m 跃迁，跃迁的概率为： $I(\omega_{mk})(B_{km})$ ，因此：

$$\rho_{km} = I(\omega_{mk})B_{km} \quad (3-1)$$

$$\Rightarrow$$

$$B_{km} = \frac{\rho_{km}}{I(\omega_{mk})} \quad (3-2)$$

对于作用于体系的光场，设光场沿 z 方向传播，则光电场的偏振方向必沿 x 方向或 y 方向，这里以沿 x 方向为例，有：

$$E_x = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (3-3)$$

$$= E_0 \cos(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} z) \quad (3-4)$$

相应的电势能为：

$$\begin{aligned} \Delta U &= e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} = exE_x \\ &= exE_0 \cos(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} z) \end{aligned} \quad (3-5)$$

$$= H'(t) \quad (3-6)$$

在讨论光场作用下电子能级跃迁问题时，式 (3-5) 可以看成是周期性微扰，于是在此具体问题中，式 (2-1) 中的 $\hat{A} = exE_0$ ，这里需要注意的是，如果考虑式 (3-5) 中的空间部分，并不能直接得到 \hat{A} 的简单表达形式，如果忽略空间部分对微扰振动的影响，便可以得到上面的 \hat{A} 的表达式，从 \hat{A} 的近似表达式中可以看出，近似的结果具有电偶极子的形式，因此这里所采用的近似也就称为电偶极子近似 (electric dipole approximation)，从式 (3-5) 中空间部分引起的相位变化因子 $\frac{2\pi}{\lambda} z$ 可以看出，对于原子跃迁而言，研究的区域只是集中于单个原子的尺度范围内，比较原子尺寸与入射波波长的尺寸可知前者远远小于后者，这也就是说在原子尺度范围内研究量子跃迁问题，可以忽略原子各处入射波的相位移动，这是电偶极近似能够成立的原因，进一步有：

$$\begin{aligned} F_{mk} &= \langle m | \hat{F} | k \rangle \\ &= \langle m | \frac{1}{2} \hat{A} | k \rangle \\ &= \frac{1}{2} e E_0 \langle m | x | k \rangle \\ &= \frac{1}{2} e E_0 x_{mk} \end{aligned} \quad (3-7)$$

根据式 (2-8)，激发光作用下，单位时间电子由 k 能级向 m 能级跃迁的几率为：

$$\begin{aligned} \rho_{km} &= \frac{\pi}{2\hbar} e^2 E_0^2 |x_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k - \hbar\omega) \\ &= \frac{\pi}{2\hbar^2} e^2 E_0^2 |x_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega) \end{aligned} \quad (3-8)$$



在继续讨论之前，需要给出两个物理量：

$$I(\omega) = \frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2 \rightarrow \text{平均能流密度} \quad (3-9)$$

$$e_s^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^2 \rightarrow \text{高斯单位制下的库伦力表述} \quad (3-10)$$

根据式 (3-9) 及 (3-10) 有：

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}e^2 E_0^2 &= \frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2 \cdot e^2 \cdot \frac{1}{\epsilon_0} \\ &= \frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2 \cdot \frac{4\pi e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2 \cdot 4\pi e_s^2 \end{aligned} \quad (3-11)$$

$$= 4\pi I(\omega) e_s \quad (3-12)$$

将式 (3-11) 带入 (3-8) 可得：

$$\rho_{km} = \frac{4\pi^2 e_s^2}{\hbar^2} I(\omega) |x_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega) \quad (3-13)$$

若考虑实际入射光的非单色性：

$$\begin{aligned} \rho_{km} &= \int_{\omega_{mk}-\Delta\omega}^{\omega_{mk}+\Delta\omega} \frac{4\pi^2 e_s^2}{\hbar^2} I(\omega) |x_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega) d\omega \\ &= \frac{4\pi^2 e_s^2}{\hbar^2} I(\omega) |x_{mk}|^2 \end{aligned} \quad (3-14)$$

进一步考虑入射光的各项同性以及自然光的偏振态，最终的跃迁几率可以写为：

$$\begin{aligned} \rho_{km} &= \frac{4\pi^2 e_s^2}{\hbar^2} I(\omega_{mk}) \frac{1}{3} (|x_{mk}|^2 + |y_{mk}|^2 + |z_{mk}|^2) \\ &= \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} I(\omega_{mk}) (|x_{mk}|^2 + |y_{mk}|^2 + |z_{mk}|^2) \end{aligned} \quad (3-15)$$

因此，受激吸收系数 B_{km} 为：

$$\frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} (|x_{mk}|^2 + |y_{mk}|^2 + |z_{mk}|^2) \quad (3-16)$$

四、量子跃迁的选择定则

在第三部分讨论的基础上,可以给出量子跃迁的选择定则：

$$\Delta l = \pm 1; \Delta m = 0, \pm 1 \quad (4-1)$$

根据式 (3-15) 及 (3-16)，为了计算量子跃迁的几率，需要计算：

$$|x_{mk}|^2 = |\langle m|x|k \rangle|^2 \quad (4-2)$$

$$|y_{mk}|^2 = |\langle m|y|k \rangle|^2 \quad (4-3)$$

$$|z_{mk}|^2 = |\langle m|z|k \rangle|^2 \quad (4-4)$$



式 (4-2) 至 (4-4) 中的 $|m\rangle$ 与 $|k\rangle$ 分别是中心立场中电子波函数的两个正交解，在数学物理方法中，应用分离变量法可以解得波函数的径向部分与角向部分（球谐函数）：

$$\psi = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4-5)$$

式 (4-5) 中的角量子数 l 与磁量子数 m 共同唯一标记了电子波函数（态），将 x 、 y 以及 z 转换成球坐标系下的形式，并分别带入式 (4-2) 至 (4-4)，再利用相应的公式（复杂的数学操作，参见《量子跃迁》一文最后的部分，此处从略）即可得到量子跃迁的选择定则。

这里指的注意的是，以上所有的讨论，从吸收系数的计算，到量子跃迁的选择定则的推导，都是建立在电偶极近似基础上的，在实际情况中，量子跃迁的选择定则可以被打破，此时的讨论就要引入更高级的近似。

