玻尔模型

经典物理认为卢瑟福的原子的行星模型是不能稳定的，玻尔提出能量量子化，为确定轨道，提出圆形轨道角动量量子化条件 $mvr=n\hbar$，后来索莫菲推广到任何周期运动有量子化条件 $\oint p_i\,\mathrm{d}q_i=nh$

$m\frac{v^2}{r}=\frac{e^2}{r^2}$，$l=mvr=\sqrt{me^2r}=pr=\frac{hr}{\lambda}$ 德布罗意波绕圆周形成驻波，$2\pi r=n\lambda$，$l_n=n\hbar$ → $r_n=\frac{l^2}{me^2}=n^2a_0$

Bohr radius
玻尔半径 $a_0=\dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_ee^2}=\dfrac{\hbar}{\alpha m_ec}\approx 0.53$ Å

fine structure constant
精细结构常数 $\alpha=\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{\hbar c}\approx\dfrac{1}{137.036}$

位力定理，平方反比 $E=T+V=\frac{V}{2}$ 氢原子的能级公式 $E_n=-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{2r_n}=-\dfrac{\alpha^2m_ec^2}{2n^2}=-\dfrac{R_{\mathrm{H}}}{n^2}$

或者用变分法，$2\pi r=n\lambda=\dfrac{nh}{p}$ → $p=\dfrac{n\hbar}{r}$，$E=\dfrac{n^2\hbar^2}{2mr^2}-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r}$，$\partial_rE=0$ → $r=n^2a_0$ → $E=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{n^2a_0^2}$

氢原子的里德伯常量 $R_{\mathrm{H}}\approx 13.6$ eV

约化质量修正：m_e 换成 $\mu=\dfrac{m_em_p}{m_e+m_p}$

reduced Coulomb potential
屏蔽库仑势 修正 $E=-\dfrac{\alpha^2\mu c^2}{2(n+\Delta_{n,l})^2}$

氢原子

$V=-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{1}{r}$ 零阶 $H_0=-\dfrac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+V$ 可精确求解

设 $R_l(r)=\dfrac{f_l(r)}{r}$，得 径向方程 $f''+\left[\dfrac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-V\right)-\dfrac{l(l+1)}{r^2}\right]f=0$，$\dfrac{1}{\mu}=\dfrac{1}{m_e}+\dfrac{1}{m_p}$，边界条件 $f_l(0)=0$

记 $\hbar k=\sqrt{-2\mu E}$，$\rho=kr$，$\rho_0=\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{2\mu e^2}{\hbar^2k}$，方程化为 $\dfrac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}\rho^2}=\left[1-\dfrac{\rho_0}{\rho}+\dfrac{l(l+1)}{\rho^2}\right]f$

$r\to\infty$ 渐进解为 $f_l(r)\propto\mathrm{e}^{\pm kr}$，取正号不满足束缚态，再设 $f_l(r)=r^{l+1}\mathrm{e}^{-kr}u(r)$，得

$\rho u''+(2l+2-\rho)u'-(l+1-\frac{1}{k})u=0$，此为合流超几何方程，要求 $n\in\mathbb{N}^*$ →

$E_n=-\dfrac{e^2}{2a_0}\dfrac{1}{n^2}$?

另有 $C_{n+l}^{n-l-1}F(-n+l+1,2l+2,\rho)=L_{n-l-1}^{2l+1}$，最终解一般写成：

$R_{nl}(r)=\sqrt{\left(\dfrac{2}{na_0}\right)^3\dfrac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\,\mathrm{e}^{-\rho/2}\rho^lL_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$，$\rho=\dfrac{2r}{na_0}$

$\psi_{100}=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}$，$\psi_{200}=\frac{1}{2\sqrt{2\pi a_0^3}}(1-\frac{r}{2a_0})\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}$，$\psi_{210}=\frac{1}{2\sqrt{2\pi a_0^3}}\frac{r}{2a_0}\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}\cos\theta$，$\psi_{21\pm1}=\frac{1}{4\sqrt{\pi a_0^3}}\frac{r}{2a_0}\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta\,\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi}$

$\psi_{300}=\frac{1}{3\sqrt{3\pi a_0^3}}[1-2\frac{r}{3a_0}+\frac{2}{3}(\frac{r}{3a_0})^2]\mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}}$，$\psi_{310}=\frac{\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi a_0^3}}(2-\frac{r}{3a_0})\frac{r}{3a_0}\mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}}\cos\theta$

例 氢原子处于基态时，$r>2a_0$ 的区域是经典电子不能去的，因为该区域 $E_{\mathrm{k}}=E_1-V<0$

然而可以计算电子处于非经典区域的概率 $P=\frac{4\pi}{\pi a_0^3}\int_{2a_0}^{\infty}\mathrm{e}^{-2\frac{r}{a_0}}r^2\,\mathrm{d}r=13\,\mathrm{e}^{-4}\approx 0.238$

$(r^2\mathrm{e}^{-2r/a_0})'=0$ 最概然半径 $\hat{r}=a_0$

基态动量表象 $\psi(p)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\int_0^\infty\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}r^2\,\mathrm{d}r(-\int_0^\pi\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr\cos\theta}\,\mathrm{d}\cos\theta\,\mathrm{d}\varphi)=\frac{1}{\pi a_0}(\frac{2}{a_0\hbar})^{\frac{3}{2}}(\frac{1}{a_0^2}+\frac{p^2}{\hbar^2})^{-2}$

类氢原子

类氢原子 $R_{\mathrm{H}}=(Z\alpha c)^2\dfrac{\mu}{2}$

总结：都直接替换玻尔半径即可 $\beta=\frac{Z}{a_0}$

$E=Z^2E_n$，基态波函数 $\psi_1=\sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}}\mathrm{e}^{-\beta r}$，$\langle r\rangle=\frac{3}{2}\frac{a_0}{Z}$，最概然 $\hat{r}=\frac{a_0}{Z}$

光谱学

分离变量法，氢原子本征态就是径向函数乘轨道角动量本征态 $\langle(r,\theta,\phi|nlm\rangle=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$

主量子数 $n=1,2,3,\ldots$，化学上记作 KLMNOPQR…

角量子数 $l=0,1,2,\ldots,(n-1)$，光谱学上记作 $spdfghiklmnoq\ldots$

第 n 个能级最低价近似下简并度为 $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$

预告

玻尔能级	$\sim\alpha^2 m_e c^2$	eV
精细结构	$\sim\alpha^4 m_e c^2$	meV
兰姆位移	$\sim\alpha^5 m_e c^2$	μeV
超精细结构	$\sim\frac{m_e}{m_p}\alpha^4 m_e c^2$	μeV

双态

氨分子翻转双态, 哈氏量 $H=\begin{bmatrix} E_0 & a \\ a & E_0 \end{bmatrix}, E_0, a\in\mathbb{R}$, $(a<0?)$ 求本征值 $|H-EI|=0$ 得 $E_\pm=E_0\pm a$,

求本征矢 $(H-EI)\psi=0$ 得 $|\psi_\pm\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ \pm1 \end{bmatrix}$

换到定态的表象, 若初态为 $|\psi,0\rangle=\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_+\rangle+|\psi_-\rangle)$

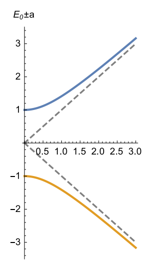
则时间演化 $|\psi,t\rangle=\mathbf{e}^{-\mathbf{i}(E_0+a)t/\hbar}|\psi_+\rangle+\mathbf{e}^{-\mathbf{i}(E_0-a)t/\hbar}|\psi_-\rangle=\mathbf{e}^{-\mathbf{i}E_0 t/\hbar}\begin{bmatrix} \cos(at/\hbar) \\ -\mathbf{i}\sin(at/\hbar) \end{bmatrix}$

可验证 $|c_1(t)|^2+|c_2(t)|^2=\cos^2+\sin^2=1$, 即交替震荡, 短时间内跃迁概率 $\propto(at)^2$

微波激射

氨分子处于电场中, 静电能变化等于电偶极矩乘电场强度 $b=\mu_E E$

$H=\begin{bmatrix} E_0+b & a \\ a & E_0-b \end{bmatrix}$, 求本征值 $|H-EI|=0$ 得 $E_\pm=E_0\pm\sqrt{a^2+b^2}$



相对论修正

$\sqrt{\hat{p}^2c^2+m^2c^4}=mc^2\sqrt{1+\frac{\hat{p}^2}{m^2c^2}}\approx mc^2+\frac{\hat{p}^2}{2m}-\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}$ 故取 $\hat{H}'=-\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}$,

有简便解法 $-\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}=-\frac{1}{2mc^2}\left(\frac{\hat{p}^2}{2m}\right)^2=-\frac{1}{2mc^2}\left(\hat{H}_0+\frac{e^2}{r}\right)^2$

由位力定理 $\langle nlm|\frac{e^2}{r}|nlm\rangle=-2E_n=-\frac{e^2}{n^2a_0}$, 从有效势中抽取 l? $\langle nlm|(\frac{e^2}{r})^2|nlm\rangle=\frac{4n}{l+\frac{1}{2}}E_n^2=\frac{e^4}{(l+\frac{1}{2})n^3a_0^2}$

$\langle nlm|\hat{H}'|nlm\rangle=-\frac{1}{2mc^2}(E_n^2-4E_n^2+\frac{4n}{l+\frac{1}{2}}E_n^2)$

由于 $\vec{L}$ 和 $\vec{p}^2$ 对易, 故在 n^2 维简并子空间求解, 又 $\hat{H}'$ 和角度无关, 故已经在子空间对角

$E_{\mathrm{re}}=-\frac{E_n^2}{2mc^2}\left(\frac{4n}{l+\frac{1}{2}}-3\right)$

自旋轨道耦合

在电子看来, 质子也在绕电子以 $-\vec{v}$ 转 $(T=\frac{2\pi r}{v})$, 产生磁场 $\vec{B}_{\mathrm{eff}}=\frac{\mu_0}{2r}\frac{e}{T}=-\frac{e\mu_0}{4\pi r^2}(\vec{v}\times\vec{e}_r)=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e}{mc^2r^3}\vec{L}$

$\mu_s=g_e\frac{e}{2m_e}\vec{S}$, $g_e\approx2.0$, 然后换回惯性系时, 根据 托马斯进动 (Tomas precession) 又除 2

哈氏量加入 自旋轨道耦合 (spin orbit coupling) 项 $H_{\mathrm{so}}=-\vec{\mu}_s\cdot\vec{B}_{\mathrm{eff}}=\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{mc^2r^3}\vec{S}\cdot\vec{L}$

耦合表象是 $\hat{H}'$ 的本征态, 能量的一级修正就是对角元 $\langle\vec{S}\cdot\vec{L}\rangle=\frac{\hbar^2}{2}[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]$

$E_{\mathrm{so}}=\frac{E_n^2}{mc^2}\left(3-\frac{n[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}]}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)}\right)$

(解决 $l=0$ 时分母为零的问题要引入 Darwin term 达尔文项)

精细结构

$E_{\rm re}$ 和 $E_{\rm so}$ 在同一量级, $E_{\rm fs}=\frac{E_n^2}{2mc^2}\left(3-\frac{4n}{j+\frac{1}{2}}\right)$

加入玻尔能级得 $E_{nj}=E_n\left[1+\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\right]$

破除 l 简并, m_l,m_j 不再是好量子数, 未破除 j 简并, n,l,s,j,m_j 还是好量子数

狄方程

可精确解出

$$E_{nj}=mc^2\left[\left(1+\left(\frac{\alpha}{n-(j+\frac{1}{2})+\sqrt{(j+\frac{1}{2})^2-\alpha^2}}\right)^2\right)^{-\frac{1}{2}}-1\right]$$

$a\ll1$, 展开到 α^4 即得传统的结果

氢原子扯远

能谱有下界, 对量子系统, 甚至中心力场系统, 都不是普适的, 对于 $V(r)=-1/r^s$ 类型的中心势场, 只有当 $s<2$ 时这一条件才能满足, 反之系统能量不存在下限, 这时粒子会向力心无限坠落, 称为"朗道坠落", 在朗道的那本《非相对论量子力学》中有讨论。

一维二维的氢原子

开普勒椭圆轨道波包?

微扰论

能够精确求解 $\hat H_0|k\rangle=E_k|k\rangle$, 现加入微扰 $\hat H=\hat H_0+\hat H'$ (算符比大小无意义, 一般是看矩阵元, 经典对应)

↓ 若精确解太复杂, 可由无微扰出发, 在 $\hat H_0$ 表象下, 修正出近似解 (本节例主要为束缚态, 势上加微扰)

nondegenerate time-independent perturbation

非简并定态微扰 $(\hat H_0+\hat H')\left(|k^{(0)}\rangle+|k^{(1)}\rangle+|k^{(2)}\rangle+\dots\right)=\left(E_k^{(0)}+E_k^{(1)}+E_k^{(2)}+\dots\right)\left(|k^{(0)}\rangle+|k^{(1)}\rangle+|k^{(2)}\rangle+\dots\right)$

按微扰阶数分组, 分别对应相等 (一般修正到第一个不为零的阶, 混入高阶不一定更精确, 反而不自洽)

$\hat H_0|k^{(0)}\rangle \quad +\left(\hat H_0|k^{(1)}\rangle+\hat H'|k^{(0)}\rangle\right) \quad +\left(\hat H_0|k^{(2)}\rangle+\hat H'|k^{(1)}\rangle\right) \quad +\dots$ 首先得 $|k^{(0)}\rangle=|k\rangle$, $E_k^{(0)}=E_k$

$=E_k^{(0)}|k^{(0)}\rangle \quad +\left(E_k|k^{(1)}\rangle+E_k^{(1)}|k^{(0)}\rangle\right) \quad +\left(E_k|k^{(2)}\rangle+E_k^{(1)}|k^{(1)}\rangle+E_k^{(2)}|k\rangle\right) \quad +\dots$ 以后总这样归一 $\langle k^{(0)}|k\rangle=1$

(最后求概率时需重新将总的近似波函数归一化)

$(\hat H_0-E_k)|k^{(1)}\rangle=\sum_n(E_n-E_k)C_n|n\rangle=-(\hat H'-E_k^{(1)})|k\rangle \xrightarrow{n=k} E_k^{(1)}=\langle k|\hat H'|k\rangle \xrightarrow[\text{求}C_n]{n\neq k} |k^{(1)}\rangle=\sum_{n\neq k}\frac{\langle n|\hat H'|k\rangle}{E_k-E_n}|n\rangle$

左乘 $\langle k|$, $\langle k|k^{(1)}\rangle=0$ → $E_k^{(2)}=\langle k|\hat H'|k^{(1)}\rangle=\sum_{n\neq k}\frac{|\langle n|\hat H'|k\rangle|^2}{E_k-E_n}$ 左乘 $\langle k|$ 递推 $E_k^{(m)}=\langle k^{(0)}|\hat H'|k^{(m-1)}\rangle$

一阶左乘 $|k^{(2)}\rangle$ 二阶左乘 $|k^{(1)}\rangle$ $E_k^{(3)}=\langle k^{(1)}|(\hat H'-E_k^{(1)})|k^{(1)}\rangle=\sum_{m,n\neq k}\frac{\hat H'_{km}\hat H'_{mn}\hat H'_{nk}}{\Delta E_{km}\Delta E_{kn}}-\hat H'_{kk}\sum_{n\neq k}\frac{|\hat H'_{nk}|^2}{\Delta E_{kn}^2}$

→ $|k^{(2)}\rangle=\sum_{m,n\neq k}\frac{\hat H'_{km}\hat H'_{mn}}{\Delta E_{km}\Delta E_{kn}}|k\rangle-\hat H'_{kk}\sum_{n\neq k}\frac{\hat H'_{nk}}{\Delta E_{kn}^2}|k\rangle$ (无需 $|k^{(2)}\rangle$ 就得到了 $E_k^{(3)}$)

微扰只有收敛才有意义, 收敛的必要条件 $|\hat H'_{nk}|\ll|E_n-E_k|$ $(n\neq k)$, 故连续表象不适用

(实践中一般直接尝试多算几阶然后观察) (重整化: 几个无穷大重组可消掉发散) 〈 高能 —〉

例 电介质极化率 电场中的谐振子

光谱都扔到光学?

quadratic Stark effect

例 二次斯塔克效应 氢原子在匀强电场中

quadratic Zeeman effect

例 二次塞曼效应 氢原子在匀强磁场中

↓ 存在 $E_k\approx E_n$ 时不适用 (如零阶能量存在简并), 若不同能级间关联较小, 可只在简并子空间进行计算

degenerate time-independent perturbation
简并定态微扰 $(\hat{H}_0+\hat{H}')\,|k\rangle=(E_k+E_k^{(1)})\,|k\rangle$, 已知 $E_k^{(0)}=E_k$, 该能级简并度 g, 施密特正交化得 $|k_i\rangle$
(正交化选择波函数时要充分利用对称性, 可简化以后的计算)
零阶波函数 $|k^{(0)}\rangle=\sum_i^g C_i\,|k_i\rangle$, 代入一阶微扰方程, 左乘 $\langle k_j|$, 约定高阶与零阶正交 $\langle k_j|k^{(1)}\rangle=0$, 得

secular equation
$0=\sum_i^g C_i\big(\langle k_j|\hat{H}'|k_i\rangle-E_k^{(1)}\delta_{ji}\big)$ 关于 C_i 的方程组有非平凡解 → 久期方程 $\big|H'-\mathrm{diag}\,[E_{ki}^{(1)}]I\big|=0$
故 $E_{ki}^{(1)}$ 就是 $\hat{H}'$ 的本征值, 在 $\hat{H}_0$ 表象下 $\hat{H}\,|k_i\rangle=(E_k+E_{ki}^{(1)})\,|k_i\rangle$ 故 $|k_i\rangle$ 就是正确的零阶波函数

linear Stark effect
例 线性斯塔克效应 外电场中的氢原子

含时微扰

time-dependent perturbation
势函数含时, 且含时部分 $\hat{H}'$ 和不含时部分 $\hat{H}_0$ 相比很小 → 含时微扰 $\hat{H}(t)=\hat{H}_0+\hat{H}'(t)$
$\hat{H}_0$ 的精确解为 E_n 和 $|n\rangle$
含时微扰问题, 就是要求在宏观时间后 $t\to\infty$ 系统从一个初始定态 a 跃迁到另一个定态 b 的跃迁几率 $W_{a\to b}(t)=|C_b(t)|^2$
设系统初态处于某定态 $\psi(\vec{r},0)=|a\rangle$, 之后的态可定态展开 $\psi(t)=\sum_n C_n(t)\,|n\rangle\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_nt/\hbar}$, $C_n(0)=\delta_{na}$
含时薛方程 $\mathrm{i}\hbar\,\partial_t\psi=(\hat{H}_0+\hat{H}')\psi$, 代入 ψ, 左边对时间项求导出的 E_n 和右边 $\hat{H}_0$ 消掉了, 左乘 $|\psi_b\rangle$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}C_b}{\mathrm{d}t}=\sum_n H'_{bn}C_n\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{bn}t},\quad E_b-E_n=\hbar\omega_{bn}$$

(此方程是严格的, 积分方程相比微分方程的好处是内含初始条件, 求解用迭代法)

零级近似 $C_n^{(0)}(t)=\delta_{na}$ 代回方程积分 一级近似 $C_b^{(1)}(t)=\dfrac{1}{\mathrm{i}\hbar}\displaystyle\int_0^t H'_{ba}(\tau)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{ba}\tau}\,\mathrm{d}\tau$ 还是代回积分

二级近似 $C_c^{(2)}(t)=-\dfrac{1}{\hbar^2}\displaystyle\sum_b\int_0^t H'_{cb}(\tau)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{cb}\tau}\Big[\int_0^\tau H'_{ba}(\tau)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{ba}\tau}\,\mathrm{d}\tau\Big]\,\mathrm{d}\tau$ ($|a\rangle$ 间接跃迁到 $|c\rangle$) ,$C_b^{(2)}(t)=C_b^{(1)}(t)$

transition
体系由 $|a\rangle\to|b\rangle$ 跃迁 的概率 $P_{a\to b}(t)=\big|C_b^{(1)}(t)\big|^2+\big|C_b^{(2)}(t)\big|^2+\ldots$ (需重新归一化) (E_a 可以等于 E_b, 弹性散射)
(迭代法收敛同样是要求势很小)

interaction/Dirac picture
以上是在薛定谔图景, 现把 $\hat{H}_0$ 的部分提出去, 剩下 相互作用/狄拉克图景 $|\psi,t\rangle_I=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}_0t}\,|\psi,t\rangle_S$
$\hat{H}_{0I}=\hat{H}_{0S}$, $\hat{H}'_I=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{H}'_S\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}_0t}$

"图景"就是体系的时间演化	薛定谔图景	相互作用图景	海森堡图景
态矢 $\|\psi\rangle$	$\|\psi,t\rangle=\hat{U}(t)\,\|\psi,0\rangle$	演化, 只与 $\hat{H}'$ 有关	不随时间变
可观测量 $\hat{F}$ 基矢 $\|f\rangle$	不随时间变 不随时间变	演化, 只与 $\hat{H}_0$ 有关 (同可观测量)	$\hat{F}(t)=\hat{U}^\dagger(t)\hat{F}(0)\hat{U}(t)$ $\|f,t\rangle=\hat{U}^\dagger(t)\,\|f,0\rangle$
运动学方程	薛定谔方程 $\mathrm{i}\hbar\,\partial_t\|\psi,t\rangle=\hat{H}\,\|\psi,t\rangle$	$\mathrm{i}\hbar\,\partial_t\|\psi,t\rangle=\hat{H}'\,\|\psi,t\rangle$ $\mathrm{i}\hbar\,\partial_t\hat{F}=[\hat{F},\hat{H}_0]$	海森堡方程 $\mathrm{i}\hbar\,\mathrm{d}_t\hat{F}=[\hat{F},\hat{H}]$

(可以验证态矢在基矢上分解的系数不变, 力学量在某态矢上求平均值不变)
时间演化算符在相互作用绘景写起来会很简单

sudden
突发微扰

adiabatic
绝热微扰

sinusoidal/periodic perturbation
周期微扰 $H'(\vec{r},t)=V(\vec{r})\cos(\omega t)$
故跃迁发生要求 $\hbar\omega=\Delta E$

transition rate
跃迁速率
常微扰

跃迁

挪到光学?

electric dipole approximation

$\boxed{\text{电偶极近似}}$ 电子运动的尺度 $\ll$ 光波长

$\langle$— 热统 $\rangle$ 设 $N_1 N_2$ 为能级 $E_1 E_2$ 上粒子数, g 为能级 $E_1 E_2$ 的简并度

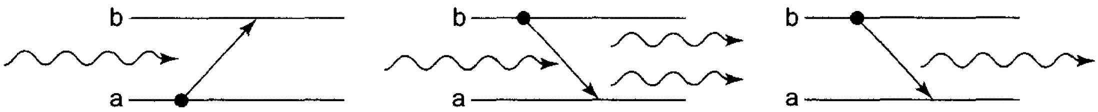
由玻尔兹曼定律 $\frac{N_2}{N_1}=\frac{g_2}{g_1}\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_B T}$, 得玻尔兹曼分布 $u(\omega)=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_B T}-1}$

spectral energy density of the electromagnetic field

$u(\omega)$ 为热平衡温度 T 的粒子体系中 电磁辐射能量体密度的谱函数

Einstein AB coefficients

$\boxed{\text{爱因斯坦 AB 系数}}$



(a) Absorption (b) Stimulated emission (c) Spontaneous emission

spotaneous emission radiative lifetime

$\boxed{\text{自发辐射}}$ $\mathrm{d}N_2=-A_{21}N_2\,\mathrm{d}t$ $\boxed{\text{辐射寿命}}$ $\tau=1/A_{21}$

(如果完全不受微扰, 则应永远停在本征态, 但由于有零点能, 自发辐射实际上还是由于受激!)

absorption

$\boxed{\text{(受激) 吸收}}$ $\mathrm{d}N_1=-B_{12}N_1 u(\omega)\,\mathrm{d}t$, 加入 u 是指只有 ω 附近频谱能导致吸收

stimulated emission

$\boxed{\text{受激辐射}}$ $\mathrm{d}N_2=-B_{21}N_2 u(\omega)\,\mathrm{d}t$ 概率等于受激吸收 (经典无此概念)

detailed balance

$\boxed{\text{细致平衡}}$ 数目 $N_1 N_2$ 保持平衡, $B_{12}N_1 u(\omega)=A_{21}N_2+B_{21}N_2 u(\omega)$

要对所有 T 恒成立, 得 $g_1 B_{12}=g_2 B_{21}, A_{21}=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}B_{21}$

Fermi's golden rule density of states

$\boxed{\text{费米黄金定则}}$ $W_{a\to b}(t)=\frac{2\pi}{\hbar}|M_{ab}|^2 g(\hbar\omega)$, g 为 $\boxed{\text{态密度}}$

matrix element for the transition electric dipole

$\boxed{\text{跃迁矩阵元}}$ $M_{ab}=\langle\psi_a|H'|\psi_b\rangle$, 对于 电偶极跃迁 E1, $H'=-\vec{p}\cdot\vec{E}_0$, 电偶极矩 $\vec{p}=q\vec{r}$

$$A_{ji}=\frac{e^2\omega^3}{3\pi\varepsilon_0\hbar c^3}\frac{1}{g_j}\sum_{m_j,m_i}\left|\langle j,m_j|\vec{r}|i,m_i\rangle\right|^2$$

跃迁 宇称变化	E1 $^-$	M1 $^+$	E2 $^+$	M2 $^-$	E3 $^-$
$\tau=1/A_{21}$	1~100 ns	0.01~1 ms		0.1~10 s	

电极化率

带电谐振子在外电场中, $\hat{H}_0=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$, $\hat{H}'=-qE\hat{x}$

能量一级修正 $E_k^{(1)}=H'_{kk}=0$

$$|k^{(1)}\rangle=-qE\sum_{n\neq k}\frac{\langle n|\hat{x}|k\rangle}{E_k-E_n}|n\rangle=-qE\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\frac{\sqrt{k}}{\hbar\omega}|k-1\rangle+\frac{\sqrt{k+1}}{-\hbar\omega}|k+1\rangle\right)\quad \langle x\rangle=\langle k^{(0)}|\hat{x}|k^{(0)}\rangle=\frac{qE}{m\omega^2}?$$

正负电荷分别移动了这个距离, 外电场诱导产生电偶极矩 $D=\frac{2q^2E}{m\omega^2}$, 电介质极化率为 $\kappa=\frac{D}{E}=\frac{2q^2}{m\omega^2}$

能量修正到二级 $E_k^{(2)}=\langle k|\hat{H}'|k^{(1)}\rangle=\frac{q^2E^2\hbar}{2m\omega}\left(\frac{k}{\hbar\omega}+\frac{k+1}{-\hbar\omega}\right)=-\frac{q^2E^2}{2m\omega^2}$ 极化率另一种定义 $\Delta E=-\frac{1}{2}\kappa|\vec{E}|^2$

另可用配方法精确求解 $(-\frac{\hbar^2}{2m}\mathrm{d}_x^2+\frac{1}{2}m\omega^2x^2-qEx)\psi=E\psi\to\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\mathrm{d}_x^2+\frac{1}{2}m\omega^2\left(x-\frac{qE}{m\omega^2}\right)^2\right]\psi=\left(E+\frac{q^2E^2}{2m\omega^2}\right)\psi$

所以新的能量 $E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega-\frac{q^2E^2}{2m\omega^2}$, 新的波函数精确解 $\psi=\psi_n\left(x-\frac{qE}{m\omega^2}\right)$, 说明二阶微扰已给出精确解

斯塔克效应

氢原子在匀强电场中, 选电场方向为 z 轴, $\hat{H}'=eEr\cos\theta$ (原子内部场强为 10^{11} V/m 的量级)
第二激发态 4 重简并 $\psi_{200},\psi_{210},\psi_{211},\psi_{21-1}$ (基矢按 $\Delta m=0$ 排列, 将来矩阵会分块)
由球谐函数奇偶性, 只有 $\hat{H}'_{12}=\hat{H}'_{21}$ 不为零, 积分得 $=-3eEa_0$,
解 $\begin{vmatrix} -\lambda & -3eEa_0 & 0 & 0 \\ -3eEa_0 & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda \end{vmatrix}=0$

得 $E_2^{(1)}=\lambda=\{3eEa_0,-3eEa_0,0,0\}$, 故称为 linear Stark effect 线性斯塔克效应
把解代回去, 得对应零级近似波函数 $\{\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200}-\psi_{210}),\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200}+\psi_{210})$, 简并(可以仍用原来的波函数) $\}$
类似可讨论 $n=3$ 的 9 个态, 会分解为 5 个子空间, 维数 $(3+2+2+1+1)$
一般地, 如果一个态可以写作两宇称相反的态的叠加, 则就像有一永久电偶极矩 $(3ea_0)$ 一样, 取向分别为 { 平行, 反平行, 垂直, 垂直 }

然而如果外电场很小, 以至于比兰姆位移还小, 则需改用非简并微扰, 结论是 quadratic Stark effect 二次斯塔克效应 (忽略 3 次及更高项)
(粒子可以逃出原来的库仑势了, 原来的束缚态现有寿命了, 能级 shift 的虚部可给出寿命, 以下我们忽略) 自旋简并也忽略

塞曼效应

类氢原子在匀强磁场 $\vec{B}=B\vec{e_z}$ 中, l 为价电子处于的轨道角动量
$H'=-(\vec{\mu}_s+\vec{\mu}_l)\cdot\vec{B}+\omega\vec{S}\cdot\vec{L}=\frac{e}{2m}(2\vec{S}+\vec{L})\cdot\vec{B}+\omega\vec{S}\cdot\vec{L}$
若 $B\ll B_{\text{eff}}$, 可视作精细结构上加了微扰
若 $B\gg B_{\text{eff}}$, 则视精细结构为微扰
对于 $B\sim B_{\text{eff}}$ 的情况, 需都作为微扰, 对角化大型哈氏量
⟨– 见冷原子第一次作业 ⟩

核磁共振

MOT

magneto-optical trap
磁光阱
亥姆霍兹线圈, 电流相反, 磁场强度在中央为零, 向外线性增强
塞曼分裂 $\Delta E=g_F\mu_B m_F|\vec{B}|$, 总角动量 $F=0,1$, 磁量子数 $m_F=-F,\dots,F$
6 束强度频率相等的沿传播方向均为顺时针的圆偏振激光, σ^+ 激发 $\Delta m_F=1$ 的跃迁, σ^- 激发 $\Delta m_F=-1$ 的跃迁
光的频率 ω 选得小于共振频率 ω_0, 从而 $z>0$ 的原子吸收 σ^- 光较多, $z<0$ 的原子吸收 σ^+ 光较多, 从而原子获得的动量总是把它推往原点

变分法

变分法 ⟨– 冷原子 ⟩, 尚不成熟, 连蒙带猜
若 $\hat{H}$ 拆不开或 $\hat{H}'$ 并不小 → variation principle 变分原理
任选 ψ, 则 $\langle H\rangle$ 可给出基态能量上限, 设计 ψ 含参数 λ, 解 $\partial_\lambda\langle H\rangle=0$ 定 λ 得近似波函数

氦原子

近似认为原子核固定不动, $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2{}_1-\frac{2e^2}{r_1}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2{}_2-\frac{2e^2}{r_2}+\frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$, m 为有效质量
若不考虑两电子相互作用, 基态能量 $E_0=-2\times4\times R_{\text{H}}$,

波函数为两个电子相乘 $\psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2)=\dfrac{Z^3}{\pi a_0^3}\mathrm{e}^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}$

两电子之间的屏蔽使得电子感受到的有效核电荷 $Z<2$, 就对 Z 做变分吧

$\langle H\rangle=\left(\dfrac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^2\iint\left[-\dfrac{\hbar^2}{2m}\mathrm{e}^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}(\nabla^2{}_1+\nabla^2{}_2)\mathrm{e}^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}+\left[-2e^2\left(\dfrac{1}{r_1}+\dfrac{1}{r_2}\right)+\dfrac{e^2}{r_{12}}\right]\mathrm{e}^{-\frac{2Z}{a_0}(r_1+r_2)}\right]\mathrm{d}r_1\,\mathrm{d}r_2$

第三项的计算需要把 $\frac{1}{r_{12}}$ 展开为勒让德多项式, 只有 $l=0$ 对积分有贡献 $=(Z-4+\frac{5}{8})\frac{e^2Z}{a_0}$

$\partial_Z\langle H\rangle=(2Z-4+\frac{5}{8})\frac{e^2}{a_0}=0\rightarrow Z_{\min}=\frac{27}{16}$, $E_0\approx-2.85\frac{e^2}{a_0}$, 实验结果 ≈-2.904

微扰论一级近似就是只有第三项, 结果 $-4\frac{e^2}{a_0}+\frac{5}{4}\frac{e^2}{a_0}\approx-2.75\frac{e^2}{a_0}$

⟨– 全同粒子 ⟩ 氦原子基态波函数只能是空间对称的

空间对称的离得近, 排斥力大, 能量更高

类氦原子

强耦合薛方程

以汤川势为例 $(-\frac{1}{2m}\nabla^2-g^2\frac{\mathrm{e}^{-\alpha r}}{r})\psi=E\psi$, 强耦合 $g>1$, 令 $\hbar=1$, 取 $\psi(r)=\mathrm{e}^{-S(r)}$

按 $1/g^2$ 展开, 初始项如下设置可使 V 不出现在零级方程中 $E=g^4E_0+g^2E_1+\ldots$, $S=g^2S_0+S_1+\ldots$

零级方程 (g^4) $(\nabla S_0)^2=-2mE_0$, 解 $S_0(r)=\sqrt{-2mE_0}r$

(开方只取正号是为了无穷远处波函数有限)

代入一级方程 (g^2) $\nabla S_0\cdot\nabla S_1=\frac{1}{2}\nabla^2 S_0-m(\frac{\mathrm{e}^{-\alpha r}}{r}+E_1)$

要求波函数及其一阶导连续, 即 $\frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}r}$ 在 $r=0$ 非奇异, 得 $E_0=-\frac{m}{2}$, $S_0(r)=mr$, $S_1(r)=$

代入二阶方程 (g^0) $\nabla S_0\cdot\nabla S_2=-\frac{1}{2}(\nabla S_1)^2+\frac{1}{2}\nabla^2 S_1-mE_2$

如此逐级求解, 基态能量 $E=-\frac{m}{2}g^4+\alpha g^2-\frac{3\alpha^2}{4m}+\frac{\alpha^2}{2m^2}g^{-2}+\ldots$

若取 $\alpha=0$, 汤川势退化为库仑势, 基态与氢原子严格解一致

参考文献

Demtröder. Atom, Molecules and Photons (2nd ed). Springer (理论与实验并重, 好书)