

The Discovery of Wave Mechanics 1925–26

Schrödinger learns about de Broglie's matter waves from a paper by Einstein.

Following a suggestion by Pieter Debye he gives a talk on de Broglie waves in the Zurich Physics Colloquium.

While taking a cure in Arosa over Christmas 1925 and New Year 1926 Schrödinger has a break-through in the development of wave mechanics: He discovers a wave equation for matter waves, later called stationary Schrödinger equation.

Back in Zurich he consults with Hermann Weyl on mathematical questions.



„Villa Herwig” in Arosa, where Schrödinger discovered his stationary wave equation

In 1926 Schrödinger publishes 6 papers:

- „Quantisierung als Eigenwertproblem I“ (Stationary Schrödinger equation, hydrogen spectrum)
- „Quantisierung als Eigenwertproblem II“ („Derivation“ from the Hamilton formalism (wave mechanics))
- „Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik und der meinen“ (Relation to matrix mechanics)
- „Quantisierung als Eigenwertproblem III“ (Perturbation theory)
- „Quantisierung als Eigenwertproblem IV“ (Time-dependent Schrödinger equation)
- „Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik“ (Wave packet, particle localization)

扰动理论，即摄动理论：求数学物理问题的解析的近似解的方法。

思想：把系统视为理想模型参数或结构作了微小扰动的结果来研究其运动过程的数学方法。最早用于计算小天体对大天体运动的影响，后来广泛应用于物理学和力学的理论研究。

历史：至今已有二百多年的历史。

应用：研究天体运动的、理论物理、工程技术

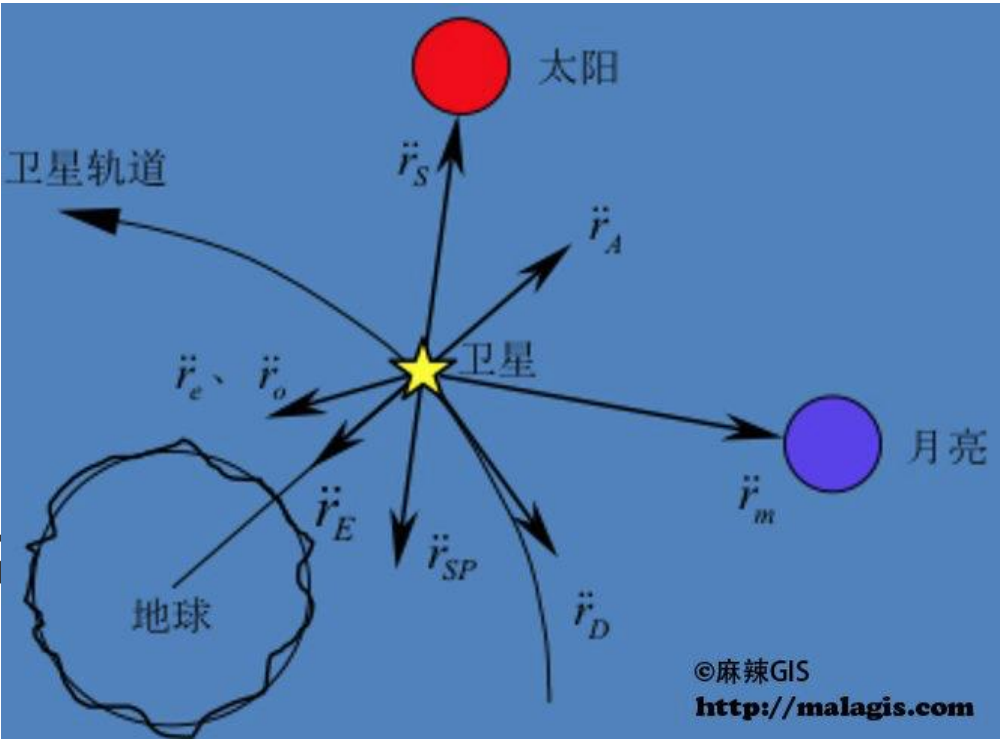
主要人物：欧拉、拉格朗日、高斯、泊松和拉普拉斯。先后提出过的摄动方法不下百种。

举例：

卫星在摄动力的作用下，它的运动将偏离开普勒轨道。

非球形引力摄动可使GPS卫星在3小时的弧段上，偏离无摄轨道达2km。

一必须建立适当的轨道摄动模型，以便对开普勒轨道进行修正，满足精密定位的要求。



摄动源	加速度 (m/s ²)	轨道摄动 (m)	
		3小时弧段	2日弧段
地球的非对称性			
(a) \bar{C}_{20}	5×10^{-5}	≈2km	≈14km
(b) 其它调和项	3×10^{-7}	5~80	100~1500
日、月点质影响	5×10^{-6}	5~150	1000~3000
地球潮汐位			
(a) 固体潮	1×10^{-9}	—	0.5~1.0
(b) 海洋潮汐	1×10^{-9}	—	0.0~2.0
太阳辐射压	1×10^{-7}	5~10	100~800
反照压	1×10^{-8}	—	1.0~1.5

第三篇

微扰理论,借助于对巴耳末谱线的
斯塔克效应的应用

(《物理学年鉴》1926 年第 4 期,第 80 卷)

量子力学问题方法

1.薛定谔方程精确

2

3

引言 摘要

如上篇论文结束时所说,^①通过比较基础性的方法,本征值理论的可应用范围能在“直接可解问题”的范围之外有可观的增加;因为对于这种与直接可解问题的足够密切相关的边界值问题,本征值和本征函数都易于近似地确定。类似于一般力学,我们把所讨

第四篇

(《物理学年鉴》1926 年第 4 期,第 81 卷)

摘要: § 1. 从振动方程中消去能量参量。实波动方程。非保守系。 § 2. 把微扰理论推广到明显包含时间的微扰。色散理论。 § 3. 补充第二节。激发态原子,简并系统,连续光谱。 § 4. 讨论谐振情形。 § 5. 推广到任意扰动。 § 6. 基本方程推广到相对论性和带有磁场情形。 § 7. 关于场标量的物理意义。

性性质,^②而
少地基于这
)和边界条件

版,第五卷,
法^③本质上是
变的系数,只
能的,而且对
的,其中多重
著名的光谱
中所讨论的微
~到最为广泛
者出发,任何
上,用两种方法
先基于经典力
扰方法。^⑤第

一种方法用于表明在波动力学中,微扰问题也能被在抛物线坐标中“区分开”,微扰理论将首先被应用于由起初的振动方程分裂而来的通常的微分方程。这样,这一理论将仅仅

前面讨论了量子力学的基本理论，并基于这些理论求得了一些简单问题的解，如：

- (1) 一维无限深势阱问题；
- (2) 线性谐振子问题；
- (3) 势垒贯穿问题；
- (4) 氢原子体系问题。

这些问题都给出了
问题的精确解析解

在实际微观体系中，由于哈密顿算符的复杂性，能求出薛定格方程精确解的问题是极少的。因此，在量子力学中，用来求解问题的近似解的方法（近似方法）就显得尤为重要。

是从简单问题的精确解（解析解）出发，
求较复杂问题的近似（解析）解。

微扰方法和变分法是众多近似方法
中的两种重要的近似方法。

本章主要内容：

- § 6.1 非简并定态微扰理论
- § 6.2 简并情况下的微扰理论
- § 6.3 氢原子的一级斯塔克效应
- § 6.4 变分法（选学内容）
- § 6.6 与时间有关的微扰理论
- § 6.7 跃迁几率
- § 6.8 光的发射和吸收
- § 6.9 选择定则

要求：

- **掌握非简并定态微扰论波函数一级修正和能级一、二级修正的计算；**
- **掌握简并微扰理论的零级波函数和一级能量修正的计算；**
- **了解氢原子一级斯塔克效应及其解释。**
- **理解与时间有关的微扰理论，跃迁几率；**
- **了解光的发射和吸收；**
- **了解选择定则。**

§ 6.1 非简并的定态微扰

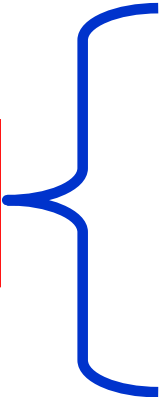
量子力学中微扰方法又视其哈密顿算符是否与时间有关分为**定态微扰**和**非定态微扰**两大类：

定态微扰：哈密顿算符**不是时间的显函数**；

非定态微扰：哈密顿算符**是时间的显函数**（应用于体系状态间的跃迁问题）；

本节主要内容：

非简并定态微扰理论

- 
- 一 微扰体系方程
 - 二 态矢和能量的一级修正
 - 三 能量的二阶修正
 - 四 微扰理论适用条件
 - 五 讨论
 - 六 实例

一、适用条件

在定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

\hat{H} 比较复杂，就无法直接求解，如果可将其分成两部分：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (1)$$

且 $H_0 \gg H'$

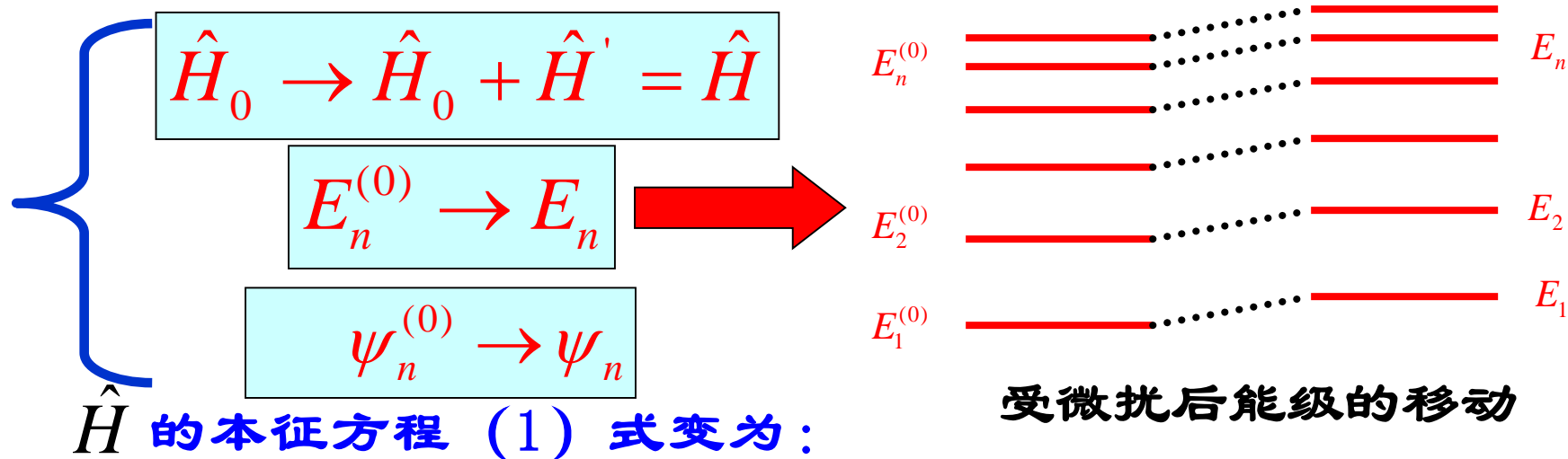
\hat{H}_0 的本征值和本征函数可以求出，则薛定谔方程就可以通过逐步近似的方法求解。

二、微扰论的基本方程

设 \hat{H}_0 的本征值和本征函数已经全部求出, 且都满足本征方程:

$$\hat{H}_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}, \quad k = 1, 2, \dots, n \dots \quad (2)$$

设某一个能级 $E_n^{(0)}$ 是非简并的, 只有一个本征函数 $\psi_n^{(0)}$ 与它对应, 加上“微扰 \hat{H}' ”后,



$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\psi_n = \hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (3)$$

\hat{H}' 相对很小, 可视为加在 $\hat{H}^{(0)}$ 上的微扰。现在的任务是通过 $E_n^{(0)}$ 和 $\psi_n^{(0)}$, 求出相应的修正项以得到 E_n 和 ψ_n 的近似解, 为此, 引入一个很小的实数 λ , 并将 \hat{H}' 表示为

$$\hat{H}' = \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (4)$$

同时, E_n 和 ψ_n 展开为 λ 的幂级数:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (5)$$

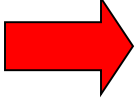
$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (6)$$

代入 (3)



$$\begin{aligned} & \left(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \right) \left(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \right) \\ &= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \right) \end{aligned} \quad (7)$$

此等式两边 λ 同次幂的系数应相等, 于是得到一系列方程:



$$\lambda^0 \quad \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(0)} = 0 \quad (8)$$

$$\lambda^1 \quad \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(1)} = - \left(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(0)} \quad (9)$$

$$\lambda^2 \quad \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(2)} = - \left(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \quad (10)$$



$$\psi_n^{(1)} = \sum_k a_{nk} \psi_k^{(0)} \quad \text{Why ?}$$

$$\lambda^1 \quad \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \sum_k a_{nk} \psi_k^{(0)} = \left(E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)} \right) \psi_n^{(0)}$$

$$\rightarrow \sum_k \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) a_{nk} \psi_k^{(0)} = \left(E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)} \right) \psi_n^{(0)}$$

$$\rightarrow \sum_k \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) a_{nk} \psi_k^{(0)} = \left(E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)} \right) \psi_n^{(0)}$$



$$\left(\psi_m^{(0)}, \sum_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) a_{nk} \psi_k^{(0)} \right) = \left(\psi_m^{(0)}, (\mathbf{E}_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)}) \psi_n^{(0)} \right)$$

$$\sum_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) a_{nk} \left(\psi_m^{(0)}, \psi_k^{(0)} \right) = \mathbf{E}_n^{(1)} \left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(0)} \right) - \left(\psi_m^{(0)}, \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} \right)$$

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) a_{nm} = \sum_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) a_{nk} \delta_{mk} = \mathbf{E}_n^{(1)} \delta_{mn} - \left(\psi_m^{(0)}, \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} \right)$$

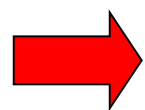
当 $m = n$:

$$\mathbf{E}_n^{(1)} = \left(\psi_n^{(0)}, \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} \right) = \overline{\hat{H}^{(1)}}$$

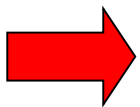
即能量的一级修正 $E_n^{(1)}$ 等于 $\hat{H}^{(1)}$ 在 $\psi_n^{(0)}$ 态中的平均值。

当 $m \neq n$

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})a_{nm} = \mathbf{E}_n^{(1)} \delta_{mn} - \left(\psi_m^{(0)}, \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} \right)$$



$$a_{nm} = \frac{\left(\psi_m^{(0)}, \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} \right)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$



$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_{nm} \psi_m^{(0)}$$

$$= \sum_{m \neq n} a_{nm} \psi_m^{(0)}$$



$\psi_n^{(1)}$

$$= \sum_{m \neq n} \frac{\left(\psi_m^{(0)}, \hat{H}' \psi_n^{(0)} \right)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

$E_n^{(2)}$

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$$

$\psi_n^{(0)}$

$$\mathbf{E}_n^{(1)} = \left(\psi_n^{(0)}, \hat{H}' \psi_n^{(0)} \right)$$

能量二级修正

$$\begin{cases}
 (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(0)} = 0 \\
 (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)})\psi_n^{(0)} \\
 (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)})\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}
 \end{cases}$$

$$\left(\psi_n^{(0)}, (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} \right) = \left(\psi_n^{(0)}, (E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)})\psi_n^{(1)} \right) + \left(\psi_n^{(0)}, E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \right)$$

$$\left((\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(2)} \right) = E_n^{(1)} \left(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)} \right) - \left(\psi_n^{(0)}, \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(1)} \right) + E_n^{(2)} \left(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(0)} \right)$$

$$E_n^{(2)} = \left(\psi_n^{(0)}, \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(1)} \right)$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left(\psi_m^{(0)}, \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(0)} \right)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

$$= \sum_{m \neq n} \frac{\left(\psi_m^{(0)}, \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(0)} \right)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left(\psi_n^{(0)}, \hat{H}^{(1)}\psi_m^{(0)} \right)$$

$$= \sum_{m \neq n} \frac{\left| \left(\psi_m^{(0)}, \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(0)} \right) \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

矩阵元形式:

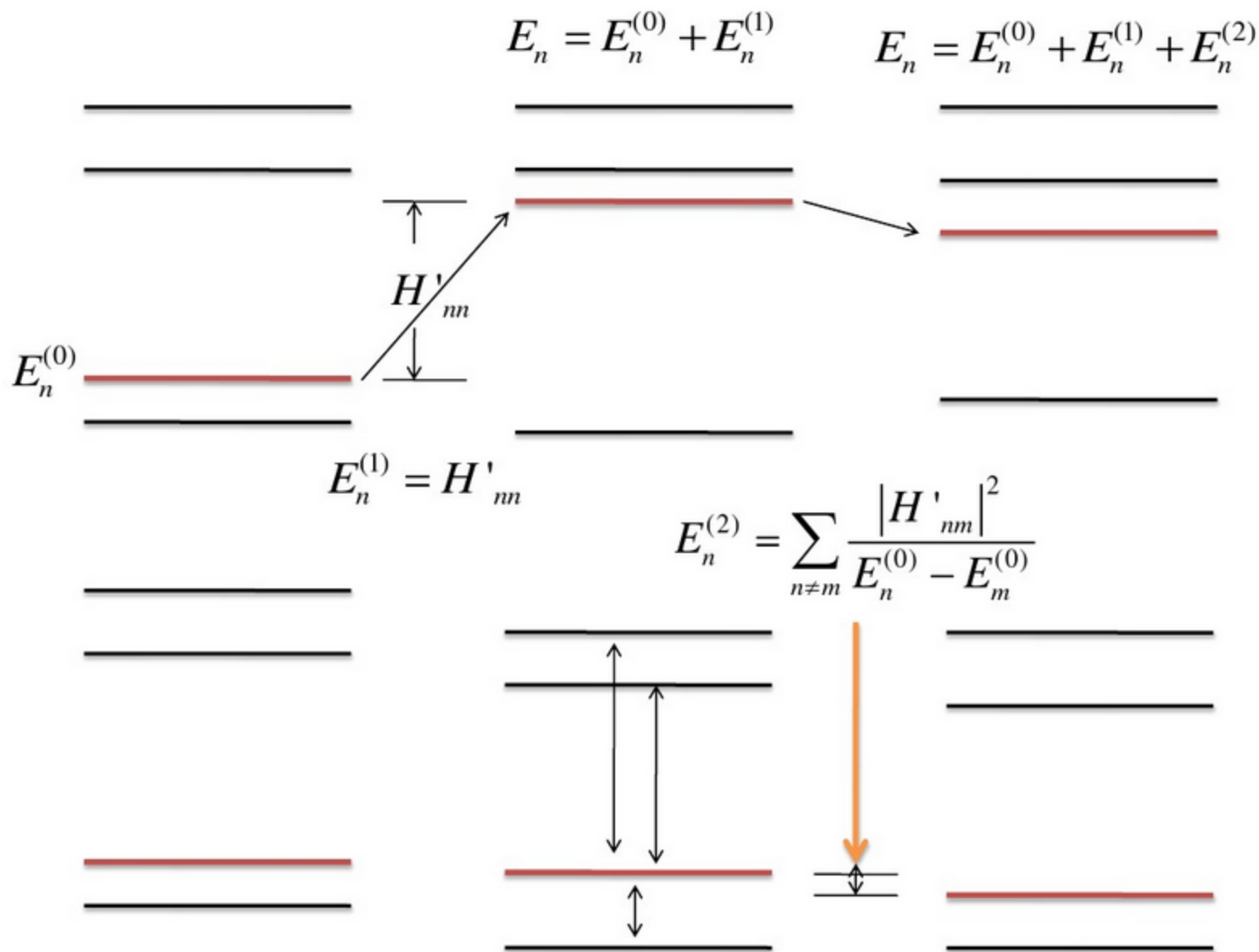
$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \left(\psi_n^{(0)}, \hat{H}' \psi_n^{(0)} \right) & \psi_n^{(1)} &= \sum_{m \neq n} \frac{\left(\psi_m^{(0)}, \hat{H}' \psi_n^{(0)} \right)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} & E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{\left| \left(\psi_m^{(0)}, \hat{H}' \psi_n^{(0)} \right) \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= H'_{nn} & &= \sum_{m \neq n} \frac{\hat{H}'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} & &= \sum_{m \neq n} \frac{\left| \hat{H}'_{mn} \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned}$$

总结:

受微扰体系的能量和波函数分别为

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{\left| H'_{nm} \right|^2}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \right)} + \dots \quad (20)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{nm}}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \right)} \psi_m^{(0)} + \dots \quad (21)$$



三、结果讨论：

1. 使用条件：

(20)、(21)式成立的条件（逐步近似法适用的条件）为

$$\left| \frac{H'_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1, (E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}) \quad (22)$$

微扰适用条件表明：

(1) 微扰矩阵元 $|H'_{mn}|$ （即 $|H'_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ ）要小；

(2) $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ 要大，即能级间距要宽。

例如：库仑场 $E_n^{(0)} \propto \frac{1}{n^2}$

$$n \rightarrow \infty \quad |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}| \rightarrow 0$$

故微扰理论只适用于计算较低能级的修正，不适合计算高能级的修正。

注意：以上公式只适用于能量本征值非简并且分立的情况。

2. 在 \hat{H} 表象 $H^{(0)}$ 中的矩阵形式

$$\begin{aligned} H = H^{(0)} + H' &= \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & \dots \\ 0 & E_2^{(0)} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & \dots \\ H'_{21} & H'_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} E_1^{(0)} + H'_{11} & H'_{12} & \dots \\ H'_{21} & E_2^{(0)} + H'_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \end{aligned}$$

可见, 在 $H^{(0)}$ 表象中, \hat{H}' 的对角元素就是各能级的一级修正, H 矩阵的对角元素为一级近似值, 二级修正与非对角元素有关。

课堂练习:

1. 设在 H^0 表象中 \hat{H} 的矩阵表示为 $H = \begin{pmatrix} E_1^0 + c & 0 & a \\ 0 & E_2^0 + d & b \\ a^* & b^* & E_3^0 \end{pmatrix}$

其中 $E_1^0 < E_2^0 < E_3^0$, 试用微扰论求能级二级修正。

解:

$$H = \begin{pmatrix} E_1^0 + c & 0 & a \\ 0 & E_2^0 + d & b \\ a^* & b^* & E_3^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3^0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c & 0 & a \\ 0 & d & b \\ a^* & b^* & 0 \end{pmatrix}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_m' \frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots$$

$$E_1 = E_1^0 + c + \frac{|H'_{21}|^2}{E_1^0 - E_2^0} + \frac{|H'_{31}|^2}{E_1^0 - E_3^0} = E_1^0 + c + \frac{|a|^2}{E_1^0 - E_3^0}$$

$$E_2 = E_2^0 + d + \frac{|H'_{12}|^2}{E_2^0 - E_1^0} + \frac{|H'_{32}|^2}{E_2^0 - E_3^0} = E_2^0 + d + \frac{|b|^2}{E_1^0 - E_3^0}$$

$$E_3 = E_3^0 + 0 + \frac{|H'_{13}|^2}{E_3^0 - E_1^0} + \frac{|H'_{23}|^2}{E_3^0 - E_2^0} = E_3^0 + \frac{|a|^2}{E_3^0 - E_1^0} + \frac{|b|^2}{E_3^0 - E_2^0}$$

2. 一维无限深势阱 ($0 < x < a$) 中的粒子受到微扰

$$H'(x) = \begin{cases} 2\lambda \frac{x}{a} & (0 \leq x \leq \frac{a}{2}) \\ 2\lambda(1 - \frac{x}{a}) & (\frac{a}{2} \leq x \leq a) \end{cases}$$

作用，试求基态能级的一级修正。

(课题练习)

3、带电量为 e 的一维谐振子，受到恒定弱电场 \mathcal{E} 的微扰作用 $H' = -e\mathcal{E}x$

试用微扰论求能级及波函数的变化，并与精确解比较。

体系的哈密顿算符：
$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

对应的本征值和本征函数：

$$\left\{ \begin{array}{l} E_n^{(0)} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \\ \psi_n^{(0)}(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x) \quad \text{或} \quad \psi_n^{(0)} = N_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \end{array} \right.$$

$$N_n = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad x = \xi\alpha$$

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$$

厄密多项式

$$E_n \approx E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mk}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (20)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (21)$$

能级的一级修正 \hat{H}'_{nn} 就是 $\psi_n^{(0)}$ 在 \hat{H}' 中的平均值：

$$E_n^{(1)} = H'_{nn}$$

$$= \int \psi_n^{(0)*}(x) H' \psi_n^{(0)}(x) dx$$

$$= -N_n^2 e \varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} x H_n^2(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2} dx$$

$$= 0$$

为求能级的二级修正和波函数的一级修正，需要计算 H'_{mn}

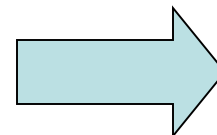
$$H'_{mn} = \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} dx$$

$$= -N_m N_n e \varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} x H_m(\alpha x) H_n(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2} dx$$

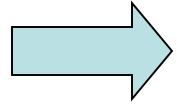
$$= -\frac{N_m N_n e \varepsilon}{\alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} \xi H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$$

利用

$$\xi H_m(\xi) = \frac{1}{2} H_{m+1}(\xi) + m H_{m-1}(\xi)$$



$$\begin{aligned}
 H'_{mn} &= -\frac{N_m N_n e \varepsilon}{\alpha^2} \left[\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} H_{n+1}(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi + n \int_{-\infty}^{\infty} H_{n-1}(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \right] \\
 &= -\frac{e \varepsilon}{\alpha^2} \left[\left(\frac{n+1}{2} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n+1}^{(0)}(\xi) \psi_m^{(0)}(\xi) d\xi + \left(\frac{n}{2} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n-1}^{(0)}(\xi) \psi_m^{(0)}(\xi) d\xi \right] \\
 &= -e \varepsilon \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^{1/2} \left[(n+1)^{1/2} \delta_{m,n+1} + (n)^{1/2} \delta_{m,n-1} \right]
 \end{aligned}$$



能量的二级修正为:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mk}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\
 &= \frac{\hbar e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega} \left[\frac{n+1}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} + \frac{n}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} \right] \\
 &= \frac{\hbar e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega} \left[-\frac{n+1}{\hbar\omega} + \frac{n}{\hbar\omega} \right] \\
 &= -\frac{e^2 \varepsilon^2}{2\mu\omega^2}
 \end{aligned}$$

波函数的一级修正为：

$$\begin{aligned}\psi_n^{(1)} &= \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \\ &= -e\varepsilon \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^{1/2} \left[\frac{(n+1)^{1/2}}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} \psi_{n+1}^{(0)} + \frac{n^{1/2}}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} \psi_{n-1}^{(0)} \right] \\ &= e\varepsilon \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega^3} \right)^{1/2} \left[(n+1)^{1/2} \psi_{n+1}^{(0)} + n^{1/2} \psi_{n-1}^{(0)} \right]\end{aligned}$$

直接求能级的移动？

例题4

设某体系的Hamilton量的矩阵形式如下所示，且实常数 $c \ll 1$ 。（1）应用微扰论求H本征值；（2）求H的精确本征值；（3）比较两种结果的差异。

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} 1 & c & 0 \\ c & 3 & 0 \\ 0 & 0 & c-2 \end{bmatrix}$$

微扰法解题步骤：

➤ 将 \hat{H} 分离为一个简单的 \hat{H}_0 加一个复杂但小的 \hat{H}' ；

➤ 把简单的 \hat{H}_0 的本征值和本征矢写出来；

$$H = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \quad \begin{cases} E_1^{(0)} = 1 \\ E_2^{(0)} = 3 \\ E_3^{(0)} = -2 \end{cases} \quad \psi_1^{(0)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \psi_2^{(0)} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \psi_3^{(0)} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

微扰法解题步骤

➤ 将 \hat{H} 分离为一个简单的 \hat{H}_0 加一个复杂但小的 \hat{H}' ;

➤ 把简单的 \hat{H}_0 的本征值和本征矢写出来;

➤ 代能量微扰公式, 看一级微扰是否为零;

$$\left\{ \begin{aligned} E_n^{(1)} &= H'_{nn} = \left(\psi_n^{(0)}, H' \psi_n^{(0)} \right) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \right.$$

$$\mathbf{H}' = \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}$$

$$E_1^{(1)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = 0$$

$$E_2^{(1)} = 0$$

$$E_3^{(1)} = c$$

微扰法解题步骤

- 将 \hat{H} 分离为一个简单的 \hat{H}_0 加一个复杂但小的 \hat{H}' ;
- 把简单的 \hat{H}_0 的本征值和本征矢写出来;
- 代能量微扰公式, 看一级微扰是否为零;
- 还需要代二级微扰公式。

$$E_1^{(2)} = \frac{|H'_{21}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \frac{|H'_{31}|^2}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}} \\ = -\frac{1}{2}c^2$$

$$E_2^{(2)} = \frac{1}{2}c^2, \quad E_3^{(2)} = 0$$

$$\begin{cases} E_n^{(1)} = H'_{nn} = (\psi_n^{(0)}, H' \psi_n^{(0)}) \\ E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{cases}$$

$$H'_{21} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = c$$

$$H'_{31} = 0$$

$$E_1^{(0)} = 1$$

$$E_2^{(0)} = 3$$

$$E_3^{(0)} = -2$$

- (2) 求H的精确本征值;
(3) 比较两种结果的差异。

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} 1 & c & 0 \\ c & 3 & 0 \\ 0 & 0 & c-2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & c & 0 \\ c & 3-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & c-2-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(\lambda + 2 - c)(\lambda^2 - 4\lambda + 3 - c^2) = 0$$

$$\begin{cases} \lambda_1 = 2 - \sqrt{1 + c^2} \\ \lambda_2 = 2 + \sqrt{1 + c^2} \\ \lambda_3 = -2 + c \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 2 - \sqrt{1 + c^2} = 1 - \frac{1}{2}c^2 + \frac{1}{8}c^4 + \dots \\ \lambda_2 &= 2 + \sqrt{1 + c^2} = 3 + \frac{1}{2}c^2 - \frac{1}{8}c^4 + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{cases} E_1 = 1 - \frac{1}{2}c^2 \\ E_2 = 3 + \frac{1}{2}c^2 \\ E_3 = -2 + c \end{cases}$$

微扰

作业:

教材: 6.3

§ 6.2 简并微扰理论

- (一) 简并微扰理论
- (二) 讨论

回顾：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}',$$

$$\lambda^0 \quad \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(0)} = 0 \quad (8)$$

$$\lambda^1 \quad \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(1)} = - \left(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(0)} \quad (9)$$

$$\lambda^2 \quad \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(2)} = - \left(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \quad (10)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \dots$$

在简并情况下，如何选取零级近似波函数？



(一) 简并微扰理论

假设 $E_n^{(0)}$ 是简并的，那末属于 $H^{(0)}$ 的本征值 $E_n^{(0)}$ 有 k 个归一化本征函数： $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k$,

它们满足本征方程：
$$\hat{H}^{(0)} \phi_i = E_n^{(0)} \phi_i \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (1)$$
$$\int \phi_\mu^{*(0)} \phi_\nu^{(0)} dx = \delta_{\mu\nu}$$

问题：如何用这 k 个简并函数构造零级近似波函数？

零级近似波函数 $\psi_n^{(0)}$ 应从这 k 个 ϕ_i 中挑选，且必须满足微扰理论的基本方程：

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(1)} = - \left(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(0)}$$

即便只考虑零级近似，波函数 $\psi_n^{(0)}$ 也不一定是原来的 $\phi_{ni}^{(0)}$

根据这个条件，我们选取零级近似波函数 $\psi_n^{(0)}$ 表示成 k 个 ϕ_i 的线性组合。

$\psi_n^{(0)}$ 已是正交归一化

如何求？

$$\psi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \phi_i \quad (2)$$

又

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)}$$



$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \phi_i - \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \hat{H}' \phi_i$$

左乘 ϕ_i^* ，并积分得：

$$\hat{H}'_{li} = \int \phi_l^* \hat{H}' \phi_i d\tau$$

$$\int \phi_l^* (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} d\tau = - \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \left(\int \phi_l^* \hat{H}' \phi_i d\tau - E_n^{(1)} \int \phi_l^* \phi_i d\tau \right)$$

$$= \int \left[(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \phi_l \right]^* \psi_n^{(1)} d\tau = 0$$

δ_{li}



$$\sum_{i=1}^k [H'_{li} - E_n^{(1)} \delta_{li}] c_i^{(0)} = 0, l = 1, 2, \dots, k \quad (3)$$

其中 $H'_{li} = \int \phi_l^* \hat{H}' \phi_i d\tau$ (4)

矩阵形式



$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2k} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \cdots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(0)} \\ c_2^{(0)} \\ \vdots \\ c_k^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$

上式是以展开系数 c_i 为未知数的齐次线性方程组，它有不合为零解的条件是系数行列式为零（久期方程）：

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & \cdots \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \cdots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

解此久期方程 可得能量的一级修正 $E_n^{(1)}$ 的 k 个根： $E_{nj}^{(1)}$,
 $j = 1, 2, \dots, k$.

能级的一级近似为

$$E_n = E_n^{(0)} + E_{nj}^{(1)}$$

说明：

因为 $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ ，若 $E_n^{(1)}$ 的 k 个根都不相等，则一级微扰就可以将 k 度简并完全消除；

若 $E_n^{(1)}$ 有重根，表明简并只是部分消除，必须进一步考虑二级修正才有可能使能级完全分裂开来；

若 $E_n^{(1)}$ 的 k 个根完全相等，则一级微扰不能消除简并，必须继续利用简并微扰法考虑高阶修正。

求零级近似波函数

将能量一级修正 $E_n^{(1)}$ 的 k 个根分别代入方程

$$\sum_{i=1}^k [H'_{li} - E_n^{(1)} \delta_{li}] c_i^{(0)} = 0, l = 1, 2, \dots, k$$

即

$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E_{nj}^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_{nj}^{(1)} & \cdots & H'_{2k} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \cdots & H'_{kk} - E_{nj}^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j}^{(0)} \\ c_{2j}^{(0)} \\ \vdots \\ c_{kj}^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$

由此分别求得 k 组 $C_{ij}^{(0)}$ 的值，即可求得零级近似波函数

$$\psi_{nj}^{(0)} = \sum_i C_{ji}^{(0)} \phi_i \quad j = 1, 2, \dots, k$$

而这组 $C_{ji}^{(0)}$ 中，还要用到归一化条件：

$$\sum_{\alpha} C_{i\alpha}^{(0)*} C_{j\alpha}^{(0)} = \delta_{ij}$$

小结:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}',$$

$$\hat{H}^{(0)}\phi_i = E_n^{(0)}\phi_i, i=1,2,\cdots k$$

$$\hat{H}'_{li} = \int \phi_l^* \hat{H}' \phi_i d\tau$$

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2k} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \cdots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad E_{nj}^{(1)}, j=1,2,\cdots k.$$

$$\sum_{i=1}^k [H'_{li} - E_n^{(1)}\delta_{li}]c_i^{(0)} = 0, l=1,2,\cdots, k$$

$$\psi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^k C_i^{(0)}\phi_i$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E'_{nk} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{nm}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} + \cdots$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{nm}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \psi_m^{(0)} + \cdots$$

6.3 氢原子一级斯塔克效应

斯塔克效应：氢原子在外电场作用下产生谱线分裂现象。

在无外电场时，氢原子中的电子的第 n 个能级有 n^2 度简并。

当加入外电场后，能级发生分裂，简并部分被消除。

斯塔克效应可用简并情况下的微扰理论解释。

外电场下氢原子 Hamilton 量包含两部分：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e_s^2}{r} \\ \hat{H}' = e\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r \cos \theta \end{array} \right. \quad (1)$$

取外电场沿 z 正向。通常外电场强度比原子内部电场强度小得多，例如，强电场 $\approx 10^7$ 伏/米，而原子内部电场 $\approx 10^{11}$ 伏/米，二者相差4个量级。所以我们可以把外电场的影响作为微扰处理。

H_0 的本征值和本征函数

$$\begin{cases} E_n = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2 n^2} & n = 1, 2, 3, \dots \\ \psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{cases}$$

这里能级由主量子数 n 决定，与 l 和 m 无关，第 n 个能级 E_n 是 n^2 度简并的。

下面我们只讨论 $n=2$ 的情况，这时简并度 $n^2=4$ 。

$$E_2 = -\frac{\mu e_s^4}{8\hbar^2} = -\frac{e_s^2}{8a_0} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2} \quad (3)$$

属于该能级的4个简并态是：

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &\equiv \psi_{200} = R_{20}Y_{00} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \\ \phi_2 &\equiv \psi_{210} = R_{21}Y_{10} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos \theta \\ \phi_3 &\equiv \psi_{211} = R_{21}Y_{11} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi} \\ \phi_4 &\equiv \psi_{21-1} = R_{21}Y_{1-1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

将零级近似波函数 $\psi_2^{(0)}$ 作展开

$$\psi_2^{(0)} = \sum_{i=1}^4 C_i^{(0)} \phi_i$$

求H' 在各态中的矩阵元

求解久期方程

由简并微扰理论知, 求解久期方程, 须先计算出微扰Hamilton量H' 在各态间的矩阵元。

由 $\hat{H}'_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$ 算得的不为零的矩阵元

$$\begin{aligned} H'_{12} &= H'_{21} = \int \phi_1^* \hat{H}' \phi_2 d\tau \\ &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \iiint \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{a_0}} \cos \theta \cdot e \varepsilon r \cos \theta \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{e\varepsilon}{32\pi a_0^4} \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{e\varepsilon}{32\pi a_0^4} \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \\ &= -3e\varepsilon a_0 \quad (5) \end{aligned}$$

$$\left(\text{公式: } \int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \right)$$

其余矩阵元均为零。

由 $\cos \theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1,m}$

和 $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$

可知：只有当两态的角量子数差 $\Delta l = \pm 1$ ，磁量子数差 $\Delta m = 0$ 时 \hat{H}' 的矩阵元才不为零。


容易看出，除 H'_{12} 和 H'_{21} 外，其他所有矩阵元为零

能量一级修正

将以上矩阵元代入代数方程组 $\sum_i (\hat{H}'_{ji} - E_2^{(1)} \delta_{ji}) C_i^{(0)} = 0$

有久期方程：

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\epsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\epsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

 $(E_2^{(1)})^2 [(E_2^{(1)})^2 - (3e\epsilon a_0)^2] = 0$

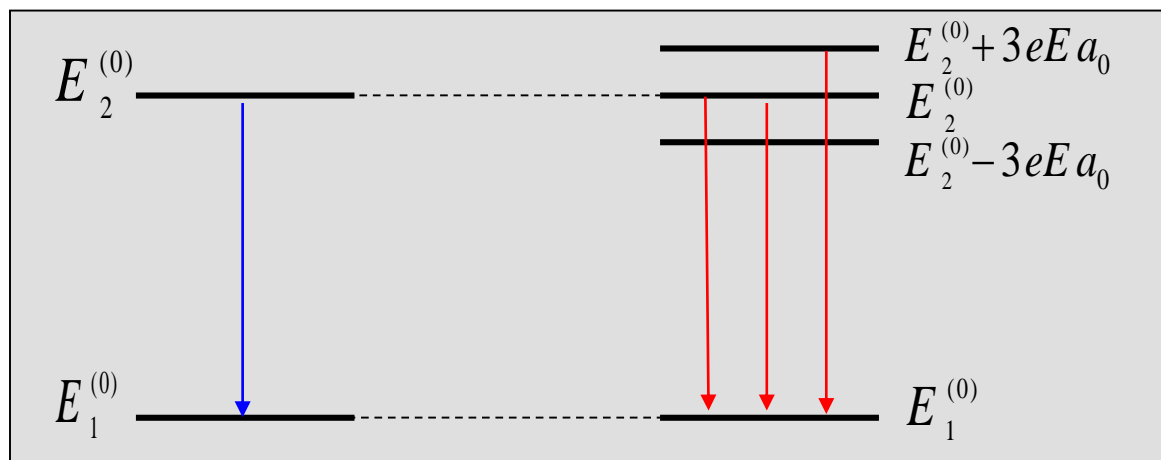
解得4个根：

$$\begin{cases} E_{21}^{(1)} = 3e\epsilon a_0 \\ E_{22}^{(1)} = -3e\epsilon a_0 \\ E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

能量一级近似 $E_2 = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} = \begin{cases} E_{21}^{(0)} = E_2^{(0)} + 3e\epsilon a_0 \\ E_{22}^{(0)} = E_2^{(0)} - 3e\epsilon a_0 \\ E_{23}^{(0)} = E_{24}^{(0)} = E_2^{(0)} \end{cases}$

讨论：

在外场作用下，原来4度简并的能级 $E_2^{(0)}$ 在一级修正下，被分裂成3条能级，简并部分消除。当跃迁发生时，原来的一条谱线就变成了3条谱线。其频率一条与原来相同，另外两条分别位于其上下。



**在电场中氢
原子能级的
分裂**

求 0 级近似波函数

分别将 $E_2^{(1)}$ 的 4 个值代入方程组：

$$\sum_i (\hat{H}_{ji}' - E_2^{(1)} \delta_{ji}) C_i^{(0)} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, k$$

得四元一次线性方程组

$$\begin{cases} -E_2^{(1)} c_1 - 3e\varepsilon a_0 c_2 + 0 + 0 = 0 \\ -3e\varepsilon a_0 c_1 - E_2^{(1)} c_2 + 0 + 0 = 0 \\ 0 + 0 - E_2^{(1)} c_3 + 0 = 0 \\ 0 + 0 + 0 - E_2^{(1)} c_4 = 0 \end{cases} \quad (7)$$

(1) 当 $E_2^{(1)} = E_{21}^{(1)} = 3e\epsilon a_0$ 时, 有:

$$C_1^{(0)} = -C_2^{(0)} \quad C_3^{(0)} = C_4^{(0)} = 0$$

对应于能级 $E_2^{(0)} + 3e\epsilon a_0$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1 - \phi_2] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{200} - \psi_{210}]$$

式中利用了正交归一化条件

$$\int \psi_2^{(0)*} \psi_2^{(0)} d\tau = \sum_i |C_i^{(0)}|^2 = 1$$

(2) 当时 $E_2^{(1)} = E_{2.2}^{(1)} = -3e\epsilon a_0$, 有

$$C_1^{(0)} = C_2^{(0)} \quad C_3^{(0)} = C_4^{(0)} = 0$$

对应于能级 $E_2^{(0)} - 3e\epsilon a_0$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{22}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1 + \phi_2] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{200} + \psi_{210}]$$

(3) 当时 $E_2^{(1)} = E_{2.3}^{(1)} = E_{2.4}^{(1)} = 0$, 有 $C_1^{(0)} = C_2^{(0)} = 0$

$C_4^{(0)}$ 和 $C_3^{(0)}$ 为不同时为零的常数

则与能级 $E_2^{(0)}$ 对应的零级近似波函数为：

$$\left. \begin{array}{l} \psi_{23}^{(0)} \\ \psi_{24}^{(0)} \end{array} \right\} = C_3^{(0)} \phi_3 + C_4^{(0)} \phi_4 = C_3^{(0)} \psi_{211} + C_4^{(0)} \psi_{21-1}$$

讨论

上述结果表明，若氢原子处于0级近似态 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \psi_3^{(0)}, \psi_4^{(0)}$ ，那么，氢原子类似于具有了大小为 $3ea_0$ 的永久电偶极矩。对于处在 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}$ 态的氢原子，其电矩取向分别与电场方向平行和反平行；而对于处在 $\psi_3^{(0)}, \psi_4^{(0)}$ 态的氢原子，其电矩取向分别与电场方向垂直。

这相当于一电偶极矩位于电场中（Z方向）

$$\hat{H}' = -\vec{D} \cdot \vec{\varepsilon} = -D\varepsilon \cos\theta = -3ea_0\varepsilon \cos\theta$$

1. 当 \vec{D} 与 $\vec{\varepsilon}$ 方向相反, $\theta = \pi$, $\cos\theta = -1$

$$\hat{H}' = 3ea_0\varepsilon \quad \psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}),$$

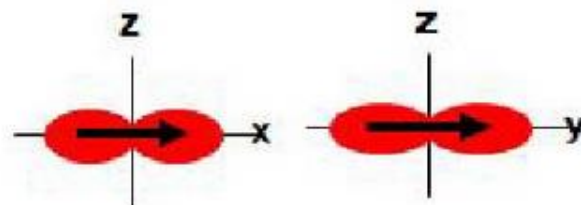
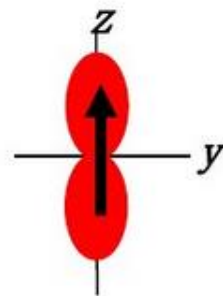
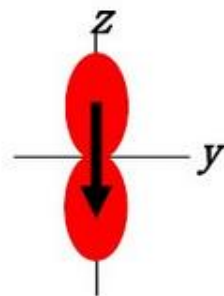
2. 当 \vec{D} 与 $\vec{\varepsilon}$ 方向相同, $\theta = 0$, $\cos\theta = 1$

$$\hat{H}' = -3ea_0\varepsilon \quad \psi_{22}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}),$$

3. 当 \vec{D} 与 $\vec{\varepsilon}$ 相互垂直, $\theta = \pi/2$, $\cos\theta = 0$

$$\hat{H}' = 0$$

对应 $\psi_{23}^{(0)}$ 和 $\psi_{24}^{(0)}$



例1：设在表象 \hat{H}_0 中， \hat{H}_0 与微扰 \hat{H}' 的矩阵为

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}, \quad \hat{H}' = \varepsilon \begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \\ 3 & 3 & 1 \end{pmatrix}$$

其中 E_0 与 $2E_0$ 分别是基态与激发态的零级近似能量

ε 是微小量。

- 1、求基态的一级近似能量与零级近似态矢；
- 2、求激发态的二级近似能量与一级近似态矢。

解：（1）基态能量是二度简并的，相应的态矢为

$$\phi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \phi_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

令零级近似波函数为 $\psi^0 = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ ，系数 c_1, c_2

满足方程
$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E^1 & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

其解为
$$E_1^1 = \varepsilon, \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$E_2^1 = 3\varepsilon, \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

基态的一级近似能量与零级近似态矢为

$$E_1 = E_0 + \varepsilon, \quad \psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$E_2 = E_0 + 3\varepsilon, \quad \psi_2^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

(2) 激发态能量 $2E_0$ 是非简并的,

二级近似能量和一级近似态矢为

$$E_3 = 2E_0 + H'_{33} + \frac{|H'_{13}|^2}{E_3^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{|H'_{23}|^2}{E_3^{(0)} - E_1^{(0)}} = 2E_0 + \varepsilon + \frac{18\varepsilon^2}{E_0}$$

$$\psi_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{3\varepsilon}{E_0} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{3\varepsilon}{E_0} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3\varepsilon/E_0 \\ 3\varepsilon/E_0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

2. 已知H的矩阵形式

$$H = \begin{pmatrix} 2\varepsilon & 0 & \varepsilon \\ 0 & 2\varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 0 & 2\varepsilon + \lambda \end{pmatrix}, \quad \lambda \ll \varepsilon$$

用微扰法计算能量及波函数的修正。

解： $H = H_0 + H'$ 不是 H_0 的表象，需进行么正变换：

$$\begin{pmatrix} 2\varepsilon & 0 & \varepsilon \\ 0 & 2\varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 0 & 2\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad \text{得：} \begin{matrix} E_1 = \varepsilon \\ E_2 = 2\varepsilon \\ E_3 = 3\varepsilon \end{matrix} \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \psi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$h = S^+ H S = \begin{pmatrix} \varepsilon + \frac{\lambda}{2} & 0 & -\frac{\lambda}{2} \\ 0 & 2\varepsilon & 0 \\ -\frac{\lambda}{2} & 0 & 3\varepsilon + \frac{\lambda}{2} \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 2\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 3\varepsilon \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\lambda}{2} & 0 & -\frac{\lambda}{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\lambda}{2} & 0 & \frac{\lambda}{2} \end{pmatrix}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_m' \frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots$$

$$E_1 = \varepsilon + \frac{\lambda}{2} + \frac{|H'_{21}|^2}{E_1^0 - E_2^0} + \frac{|H'_{31}|^2}{E_1^0 - E_3^0} = E_1^0 + \frac{\lambda}{2} + \frac{(\lambda/2)^2}{-2\varepsilon}$$

$$E_2 = 2\varepsilon + \frac{|H'_{12}|^2}{E_2^0 - E_1^0} + \frac{|H'_{32}|^2}{E_2^0 - E_3^0} = 2\varepsilon$$

$$E_3 = 3\varepsilon + \frac{\lambda}{2} + \frac{|H'_{13}|^2}{E_3^0 - E_1^0} + \frac{|H'_{23}|^2}{E_3^0 - E_2^0} = 3\varepsilon + \frac{\lambda}{2} + \frac{(\lambda/2)^2}{2\varepsilon}$$

波函数 ?

作业：

设Hamilton量的矩阵形式为：

$$H = \begin{pmatrix} 2 & 0 & \alpha \\ 0 & 2 & 0 \\ \alpha & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad \alpha \ll 1$$

求能级的一级近似和二级近似，波函数的0级近似和一级近似。

§ 6.4 变分法

微扰法求解问题的条件是体系的Hamilton量 H 可分为两部分

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

其中 H_0 的本征值本征函数已知有精确解析解，而 H' 很小。如果上面条件不满足，微扰法就不适用。这时我们可以采用另一种近似方法—**变分法**。

首先证明：用描写体系状态的任意波函数 ψ 所算出的能量算符 \hat{H} 的平均值，总是不小于体系的基态能量，只有当 ψ 恰是体系的基态本征函数 ψ_0 时， \hat{H} 的平均值才等于基态能量 E_0

能量的平均值

设体系的Hamilton量H的本征值由小到大顺序排列为：

$$E_0 < E_1 < E_2 \cdots < E_n < \cdots \quad (1)$$

$$\psi_0, \psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots \quad (2)$$

上式第二行是与本征值相应的本征函数，其中 E_0 、 ψ_0 分别为基态能量和基态波函数。

为简单起见，假定H本征值是分立的，本征函数组成正交归一完备系，即

$$\begin{cases} \hat{H}\psi_n = E_n\psi_n & n = 0, 1, 2, \cdots \\ \int \psi_m^* \psi_n d\tau = \delta_{mn} \end{cases} \quad (3)$$

设 ψ 是归一化波函数，按体系能量算符的本征函数系展开

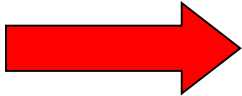
$$\psi = \sum_n a_n \psi_n \quad (4)$$

体系能量的
平均值为

$$E = \bar{H} = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (5)$$

$$= \sum_{mn} a_m^* a_n E_n \delta_{mn} = \sum_n |a_n|^2 \cdot E_n \quad (6)$$

$$E_0 \leq E_n \quad \sum_n |a_n|^2 = 1$$


$$\bar{H} = \sum_n |a_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0 \quad (7)$$

$$E_0 \leq \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \bar{H} \quad (8)$$

说明：

用任意波函数 ψ 算出 \bar{H} 的平均值总是大于体系的基态能量；

仅当 ψ 是体系的基态波函数 ψ_0 时， \bar{H} 的平均值才等于基态能量 E_0 。

如果 ψ 不是归一化的，则平均值为

$$E = \bar{H} = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (9)$$

(8) 式变为

$$E_0 \leq \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \bar{H} \quad (10)$$

据此，可以选取含有参量 λ 的尝试函数 $\psi(\lambda)$ 算出 \hat{H} 的平均值

$$\bar{H}(\lambda) = \int \psi^*(\lambda) \hat{H} \psi(\lambda) d\tau$$

求的 $\bar{H}(\lambda)$ 极小值

$$\frac{d\bar{H}(\lambda)}{d\lambda} = 0$$

所得结果即是 E_0 的近似值

$$E_0 \approx \bar{H}_{\min}$$

变分法的关键：试探波函数的选取

选取原则

根据体系Hamilton量的形式和对称性推测合理的试探波函数；

试探波函数要满足问题的边界条件；

为了有选择的灵活性，试探波函数应包含一个或多个待调整的参数，这些参数称为变分参数；

若体系Hamilton量可以分成两部分 $H=H_0+H_1$ ，而 H_0 的本征函数已知有解析解，则该解析解可作为体系的试探波函数。

步骤：

- 1. 选取恰当的试探波函数；**
- 2. 然后求出该试探函数形式下的能量平均值；**
- 3. 求取能量平均值极值；**
- 4. 定出在所取形式下的最佳的波函数，作为严格解的一种近似；**
- 5. 求出基态能量的波函数。**

例1：用变分法求氢原子基态能量，采用二种尝试波函数：

$$1. \Psi(\lambda) = e^{-\lambda r^2} \qquad 2. \Psi(\lambda) = e^{-\lambda r}$$

解：1. 令 $\psi(\lambda) = Ae^{-\lambda r^2}$ ，归一化得到

$$\psi(\lambda) = \left(\frac{2\lambda}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\lambda r^2}$$

而： $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e_s^2}{r}$$

$$\bar{H}(\lambda) = \int \psi(\lambda) * \hat{H} \psi(\lambda) d\tau$$

$$= |A|^2 \int_0^\infty e^{-\lambda r^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial e^{-\lambda r^2}}{\partial r} \right) - \frac{e_s^2}{r} \right] e^{-\lambda r^2} 4\pi r^2 dr$$

$$= 4\pi |A|^2 \left[\frac{\lambda \hbar^2}{2\mu} \int_0^\infty (3r^2 - 2\lambda r^4) e^{-2\lambda r^2} dr - e_s^2 \int_0^\infty r e^{-2\lambda r^2} dr \right]$$

$$= \frac{3\hbar^2 \lambda}{2\mu} - \frac{2\sqrt{2\lambda}}{\sqrt{\pi}} e_s^2$$

$$\bar{H}(\lambda) = 3\hbar^2 \lambda - \frac{2\sqrt{2}\lambda}{\sqrt{\pi}} e_s^2$$

令 $\frac{d\bar{H}(\lambda)}{d\lambda} = \frac{3\hbar^2}{2\mu} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi\lambda}} e_s^2 = 0$, 得 $\lambda = \frac{8e_s^4 \mu^2}{9\pi\hbar^4}$

$$E_{\min} \approx \bar{H}(\lambda_0) = -\frac{4e_s^4 \mu}{3\pi\hbar^2} = -0.849 \frac{e_s^4 \mu}{2\hbar^2},$$

与精确值 $-\frac{e_s^4 \mu}{2\hbar^2}$ 有偏差，而相应的基态近似

波函数也与精确解不一致。

2. 令 $\psi(\lambda) = Ae^{-\lambda r}$ 归一化得到

$$\psi(\lambda) = \sqrt{\frac{\lambda^3}{\pi}} e^{-\lambda r}$$

$$\begin{aligned}\bar{H}(\lambda) &= \int \psi(\lambda)^* \hat{H} \psi(\lambda) d\tau \\&= |A|^2 \int_0^\infty e^{-\lambda r} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial e^{-\lambda r}}{\partial r} \right) - \frac{e_s^2}{r} \right] e^{-\lambda r} 4\pi r^2 dr \\&= |A|^2 4\pi \left[\frac{\lambda \hbar^2}{2\mu} \int_0^\infty (2r - \lambda r^2) e^{-2\lambda r} dr - e_s^2 \int_0^\infty r e^{-2\lambda r} dr \right] \\&= |A|^2 4\pi \left[\frac{\lambda \hbar^2}{2\mu (2\lambda)^2} \int_0^\infty \left(2x - \frac{1}{2} x^2 \right) e^{-x} dx - \frac{e_s^2}{(2\lambda)^2} \int_0^\infty x e^{-x} dx \right] \\&= |A|^2 \frac{4\pi}{(2\lambda)^2} \left[\frac{\lambda \hbar^2}{2\mu} \left(2 \cdot 1 - \frac{1}{2} \cdot 2 \right) - e_s^2 \right] = \lambda \left[\frac{\lambda \hbar^2}{2\mu} - e_s^2 \right] = \frac{\hbar^2}{2\mu} \lambda^2 - e_s^2 \lambda\end{aligned}$$

$$H(\lambda) = \lambda \left[\frac{\lambda \hbar^2}{2\mu} - e_s^2 \right] = \frac{\hbar^2}{2\mu} \lambda^2 - e_s^2 \lambda$$

令 $\frac{d\bar{H}(\lambda)}{d\lambda} = \frac{\hbar^2}{\mu} \lambda - e_s^2 = 0$

得到 $\lambda = \frac{e_s^2 \mu}{\hbar^2} \quad E_{\min} \approx \bar{H}(\lambda) = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}$

基态波函数为 $\psi_0(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}} e^{-r/a_1}$

可见，如果试探波函数取得合适，结果就会很精确。

例题2 试用变分法计算氦原子基态

解：氦原子核带电 $+2e$ ，核外有两个核外电子，原子核质量比电子质量大很多，可认为其不动。

Hamilton算符为：
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{2e_s^2}{r_1} - \frac{2e_s^2}{r_2} + \frac{e_s^2}{r_{12}}$$

第一步：选取适当的尝试波函数

\hat{H} 中如果最后一项不存在，有

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{2e_s^2}{r_1} - \frac{2e_s^2}{r_2}$$

这时两个电子互不相关地在核电场中运动，

\hat{H}^0 的基态本征函数可用分离变量法解

Schrödinger方程得出，为两个类氢原子基态本征函数的乘积，即

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_1^3} e^{-\frac{Z}{a_1}(r_1+r_2)} \quad (1)$$

在两个电子间有相互作用时，两电子相互屏蔽，核的有效电荷不是 $2e$ 。因此我们将 Z 看作参量，将 (1) 作为尝试波函数，有

$$\begin{aligned}
\bar{H} &= \iint \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \left(\frac{Z^3}{\pi a_1^3}\right)^2 \iint \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} e^{-\frac{z}{a_1}(r_1+r_2)} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) e^{-\frac{z}{a_1}(r_1+r_2)} \right. \\
&\quad \left. - 2e_s^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) e^{-\frac{2z}{a_1}(r_1+r_2)} + \frac{e_s^2}{r_{12}} e^{-\frac{2z}{a_1}(r_1+r_2)} \right] d\tau_1 d\tau_2
\end{aligned}$$

积分有三项，分别记为 I_1, I_2, I_3 ，可分别计算出积分值，结果为：

$$I_1 = \left(\frac{Z^3}{\pi a_1^3}\right)^2 \iint \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} e^{-\frac{z}{a_1}(r_1+r_2)} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) e^{-\frac{z}{a_1}(r_1+r_2)} \right] d\tau_1 d\tau_2 = \frac{e_s^2 Z^2}{a_1}$$

$$I_2 = \left(\frac{Z^3}{\pi a_1^3}\right)^2 \iint \left[-2e_s^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) e^{-\frac{2z}{a_1}(r_1+r_2)} \right] d\tau_1 d\tau_2 = -\frac{4e_s^2 Z}{a_1}$$

$$I_3 = \left(\frac{Z^3}{\pi a_1^3}\right)^2 \iint \left[\frac{e_s^2}{r_{12}} e^{-\frac{2z}{a_1}(r_1+r_2)} \right] d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5e_s^2 Z}{8a_1}$$

所以

$$\bar{H} = \frac{e_s^2 Z^2}{a_1} - \frac{4e_s^2 Z}{a_1} + \frac{5e_s^2 Z}{8a_1} = \frac{e_s^2}{a_1} \left(Z^2 - \frac{27}{8} Z \right)$$

令 $\frac{d\bar{H}(Z)}{dZ} = 0 \Rightarrow Z = \frac{27}{16} = 1.69$, 有

基态能量 $E_0 \approx -\left(\frac{27}{16}\right)^2 \frac{e_s^2}{a_1} \approx -2.85 \frac{e_s^2}{a_1}$

基态波函数 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{27^3}{16^3 \pi a_1^3} e^{-\frac{27}{16a_1}(r_1+r_2)}$

比较 实验值 $E_0 \approx -2.904 \frac{e_s^2}{a_1}$

微扰法的一级近似结果为 $E_0 \approx E_1^{(0)} + I_3 = -2.75 \frac{e_s^2}{a_1}$

6.6 与时间有关的微扰理论

研究的问题：

在定态微扰理论中，其体系的哈密顿算符及其微扰与时间无关，求解的是定态薛定谔方程，求取分立能级和波函数的修正，从而得到有微扰时的能量和波函数

定
态

第四篇

可

(《物理学年鉴》1926 年第 4 期,第 81 卷)

间
方
间
以

微
扰
时

摘要：§ 1. 从振动方程中消去能量参量。实波动方程。非保守系。§ 2. 把微扰理论推广到明显包含时间的微扰。色散理论。§ 3. 补充第二节。激发态原子,简并系统,连续光谱。§ 4. 讨论谐振情形。§ 5. 推广到任意扰动。§ 6. 基本方程推广到相对论性和带有磁场情形。§ 7. 关于场标量的物理意义。

量子力学中，关于量子态的问题，可分为两类：

- 体系有哪些可能的状态（力学量算符的本征值问题：如势阱、谐振子、氢原子等）：

——测量公设

- 体系这些可能的状态是如何随时间演化的

——薛定谔方程

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

由于方程是含时间的一阶导数，因此当体系的初态给定后，体系此后任何时刻的状态都能知道。

从这个角度讲，体系状态随时间的演化是 deterministic。

量子态具体是如何随时间演化的：

➤ 当Hamiltonian不显含时间

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$$

$$\left. \begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, 0) &= \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}) \\ \hat{H} \psi_n(\mathbf{r}) &= E_n \psi_n(\mathbf{r}) \\ c_n &= (\psi_n(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{r}, 0)) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) &= \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \right\}$$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

$$\text{当 } \Psi(\mathbf{r}, 0) = \psi_k(\mathbf{r}) \longrightarrow$$

$$c_n = \delta_{nk}$$

结论：

➤ 初态本征，永远本征

➤ 初态不确定，永世不定

$$\Rightarrow \Psi(\mathbf{r}, t) = \psi_k(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}$$

➤ 当Hamiltonian显含时间

✓ 体系的能量不再是守恒量

✓ 也就无所谓定态

✓ 态随时间的演化，除个别简单情况，一般极难求解

✓ 除非是含时微扰 $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$ ，有望近似解

✓ 此时主要关注体系在定态之间的跃迁

$$\text{当 } \Psi(\mathbf{r}, 0) = \psi_k(\mathbf{r}) \quad c_n(0) = \delta_{nk}$$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

结论：初态和末态不一致

含时微扰理论

在 $t > 0$ 时，体系受到与时间有关的微扰 $\hat{H}'(t)$ ，
使体系的哈密顿算符变为：

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad (1)$$

体系波函数满足的薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H}(t) \Psi(r, t) = [\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)] \Psi(r, t) \quad (2)$$

设 $t \leq 0$ 时，体系处于定态，哈密顿算符为 \hat{H}_0 定态
波函数为 $\Phi_n = \phi_n e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_n t}$ ，其中 ϕ_n 为 \hat{H}_0 的本征函数，即

$$\hat{H}_0 \phi_n = \varepsilon_n \phi_n \quad (3)$$

将 ψ 按的 \hat{H}_0 定态
波函数 Φ_n 展开：

$$\Psi = \sum_n a_n(t) \Phi_n \quad (4)$$

$$i\hbar \sum_n \Phi_n \frac{da_n(t)}{dt} + i\hbar \sum_n a_n(t) \frac{\partial \Phi_n}{\partial t} = \sum_n a_n(t) \hat{H}_0 \Phi_n + \sum_n a_n(t) \hat{H}' \Phi_n \quad (5)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_n}{\partial t} = \hat{H}_0(t) \Phi_n$$

$$i\hbar \sum_n \Phi_n \frac{da_n(t)}{dt} = \sum_n a_n(t) \hat{H} \Phi_n$$

以 Φ_m^* 左乘上边，再积分，有

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

$$H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t}$$

$$\int \Phi_m^* \Phi_n d\tau = \int \phi_m^* \phi_n d\tau e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_m - \varepsilon_n)t} = \delta_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$$

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(t) H'_{mn} e^{i\omega_{mn}t} \quad (6)$$

其中

$$H'_{mn} = \int \phi_m^* \hat{H}' \phi_n d\tau \quad (7)$$

$$\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_m - \varepsilon_n) \quad (8)$$

薛定谔方程的
另一种形式，
什么表象？

$\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_m$ 跃迁的玻尔频率

求解(6)式

若 $t=0$ 时, 体系处于 \hat{H}_0 的第 k 个本征态 Φ_k ,
则由 (4) 式 ($\Psi = \sum_n a_n(t) \Phi_n$)

$$\psi(r, 0) = \Phi_k(r, 0) = \varphi_k(r) = \sum_n a_n(0) \varphi_n(r, 0)$$



$$a_n(0) = \delta_{nk} \quad (9)$$

若只考虑一级近似, 则用 $a_n(0)$ 代替 $a_n(t)$, (6) 变为

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

故一级近似解

$$a_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t'} dt' \quad (10)$$

故由 Φ_k 跃迁到 Φ_m 的几率为:

$$W_{k \rightarrow m} = |a_m(t)|^2 \quad (11)$$

此为微扰一级近似下的跃迁几率公式。

§ 5.7 跃迁几率

- 这一节给出了在两种具体含时微扰情况下：

1. 常微扰 即 $0 \rightarrow t$ 时间内, $\hat{H}'(t) = H(r)$;

2. 周期性微扰 $\hat{H}'(t) = \hat{A} \cos \omega t$ 。

一、一阶常微扰

(1) Hamilton 量

设 H' 在 $0 \leq t \leq t_1$ 这段时间之内不为零，但与时间无关，即：

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

H'_{mk} 与 t 无关
($0 \leq t \leq t_1$)

(2) 一级微扰近似 $a_m^{(1)}$

$$\begin{aligned} a_m^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t} dt = \frac{H'_{mk}}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mk}t} dt \\ &= \frac{H'_{mk}}{i\hbar} \frac{1}{i\omega_{mk}} \left[e^{i\omega_{mk}t} \right]_0^t = -\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} \left[e^{i\omega_{mk}t} - 1 \right] \\ &= -\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} e^{i\omega_{mk}t/2} \left[e^{i\omega_{mk}t/2} - e^{-i\omega_{mk}t/2} \right] \\ &= -\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} 2ie^{i\omega_{mk}t/2} \sin\left(\frac{1}{2}\omega_{mk}t\right) \end{aligned}$$

(3) 跃迁几率和跃迁速率

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

极限公式： $\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\alpha x)}{\pi \alpha^2} = \delta(x)$

则当 $t \rightarrow \infty$ 时 上式右第二个分式有如下极限值：

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{mk}t\right)}{\left(\frac{1}{2}\omega_{mk}\right)^2 t} = \pi \delta\left(\frac{1}{2}\omega_{mk}\right) = 2\pi \delta\left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_k}{\hbar}\right) = 2\pi \hbar \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k)$$

于是：

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

跃迁速率：

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

(4) 讨论

1. 上式表明 对于常微扰, 在作用时间相当长的情况下, 跃迁速率将与时间无关, 且仅在能量 $\varepsilon_m \approx \varepsilon_k$, 即在初态能量的小范围内才有较显著的跃迁几率。

在常微扰下, 体系将跃迁到与初态能量相同的末态, 也就是说末态是与初态不同的状态, 但能量是相同的。

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

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

例：当末态是自由粒子（三维）动量的本征函数时：

$$\varphi_m(r) = L^{-3/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{P} \cdot \vec{r}\right) \text{ (箱归一化)}$$

对应的动量的本征值：

$$p_x = \frac{2\pi\hbar n_x}{L}, p_y = \frac{2\pi\hbar n_y}{L}, p_z = \frac{2\pi\hbar n_z}{L},$$

式中 n_x, n_y, n_z 是整数，每一组 $\{n_x, n_y, n_z\}$ 的值确定一个态，所以动量在

$$p_x \rightarrow p_x + dp_x, p_y \rightarrow p_y + dp_y, p_z \rightarrow p_z + dp_z,$$

范围内的数目是：

$$dn = dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 dp_x dp_y dp_z$$

在极坐标下，动量大小和方向：

$$p \rightarrow p + dp, \theta \rightarrow \theta + d\theta, \varphi \rightarrow \varphi + d\varphi, \quad (7)$$

范围内的数目是： $\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p^2 dp \sin\theta d\theta d\varphi$

在 $d\varepsilon_m$ 内的态数目为

$$\rho(m)d\varepsilon_m = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \cdot p^2 dp \sin\theta d\theta d\varphi$$

而 $\varepsilon_m = \frac{p^2}{2\mu} \quad d\varepsilon_m = \frac{p}{\mu} dp$

$$\therefore \rho(m) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \mu p \sin\theta d\theta d\varphi = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \mu P d\Omega \quad (8)$$

这就是动量大小为 p ，方向在立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 内的末态的态密度

二、周期微扰


$$\hat{H}'(t) = \hat{A} \cos \omega t = \hat{F}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (9)$$

微扰矩阵元： $H'_{mk} = \int \varphi_m^* \hat{H}'(t) \varphi_k d\tau$

$$= F_{mk} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (10)$$

$$F_{mk} = \int \varphi_m^* \hat{F} \varphi_k d\tau \quad (11)$$

由 (5.6-10) 式： $a_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t'} dt'$

 $a_m(t) = \frac{F_{mk}}{i\hbar} \int_0^t \left[e^{i(\omega_{mk} + \omega)t'} + e^{i(\omega_{mk} - \omega)t'} \right] dt$

$$= -\frac{F_{mk}}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right] \quad (12)$$

当 $\omega = \pm\omega_{mk}$ 时，上式中有一项与时间无关，而另一项则与时间成正比，略去与时间无关的项，只取起主要作用的与时间 t 有关项，及：

$$a_m(t) = \begin{cases} -\frac{F_{mk}}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} \rightarrow -it \frac{F_{mk}}{\hbar} & (\omega = -\omega_{mk}) \\ -\frac{F_{mk}}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \rightarrow -it \frac{F_{mk}}{\hbar} & (\omega = \omega_{mk}) \end{cases}$$

共振
现象

当 $\omega \neq \pm\omega_{mk}$ 时，上式两项都不随时间增加。

因此，仅当 $\omega = \pm\omega_{mk}$ 或 $\varepsilon_m = \varepsilon_k \pm \hbar\omega$ 时，才出现跃迁。

仅讨论 $\omega = \pm \omega_{mk}$ 的情况：

由 Φ_k 态跃迁到 Φ_m 态的几率为：

$$\begin{aligned} W_{k \rightarrow m} &= |a_m(t)|^2 \\ &= \frac{|F_{mk}|^2}{\hbar^2 (\omega_{mk} \pm \omega)^2} (e^{i(\omega_{mk} \pm \omega)t} - 1)(e^{-i(\omega_{mk} \pm \omega)t} - 1) \\ &= \frac{2|F_{mk}|^2}{\hbar^2 (\omega_{mk} \pm \omega)^2} [1 - \cos(\omega_{mk} \pm \omega)t] \\ &= \frac{4|F_{mk}|^2 \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{mk} \pm \omega)t}{\hbar^2 (\omega_{mk} \pm \omega)^2} \end{aligned} \tag{14}$$

由

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{mk} \pm \omega) t}{(\omega_{mk} \pm \omega)^2} = \frac{1}{2} \pi t \delta(\omega_{mk} \pm \omega)$$

$$\omega_{mk} = \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_m - \varepsilon_k)$$

$$\rightarrow W_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |F_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} \pm \omega) \quad (15)$$

$$= \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k \pm \hbar \omega) \quad (16)$$

只有与体系能级差相当的微扰才会引起的跃迁，称之为共振跃迁。

单位时间内的跃迁几率：

$$\omega_{k \rightarrow m} = \frac{W_{k \rightarrow m}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k \pm \hbar \omega) \quad (17)$$

费米黄金规则：

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \rho(\varepsilon_m)$$

讨论

(1) 能量发射与吸收

当 $\varepsilon_k > \varepsilon_m$ 时

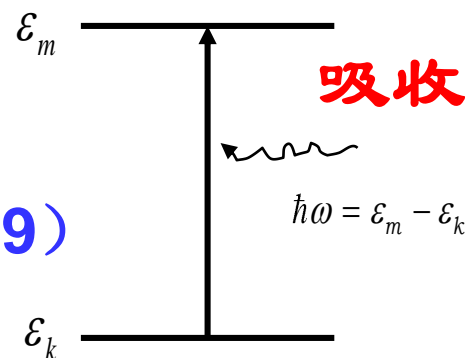
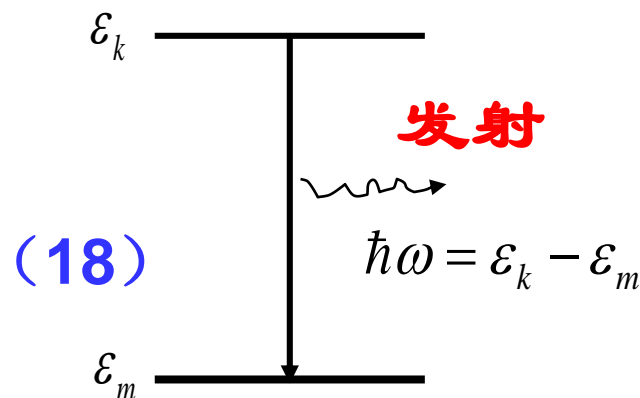
$$\omega_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k + \hbar\omega)$$

仅当 $\varepsilon_m = \varepsilon_k - \hbar\omega$ 时，跃迁几率才不为零，
体系 $\phi_k \rightarrow \phi_m$ ，发射能量 $\hbar\omega$ 。

当 $\varepsilon_k < \varepsilon_m$ 时

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

仅当 $\varepsilon_m = \varepsilon_k + \hbar\omega$ 时，跃迁几率才不为零，
体系 $\phi_k \rightarrow \phi_m$ ，吸收能量 $\hbar\omega$ 。



$$|F_{mk}|^2 = |F_{km}|^2 \longrightarrow W_{m \rightarrow k} = W_{k \rightarrow m} \quad (20)$$

细致平衡：在周期性微扰下，体系两定态间相互跃迁相等

(2). 能量不确定关系

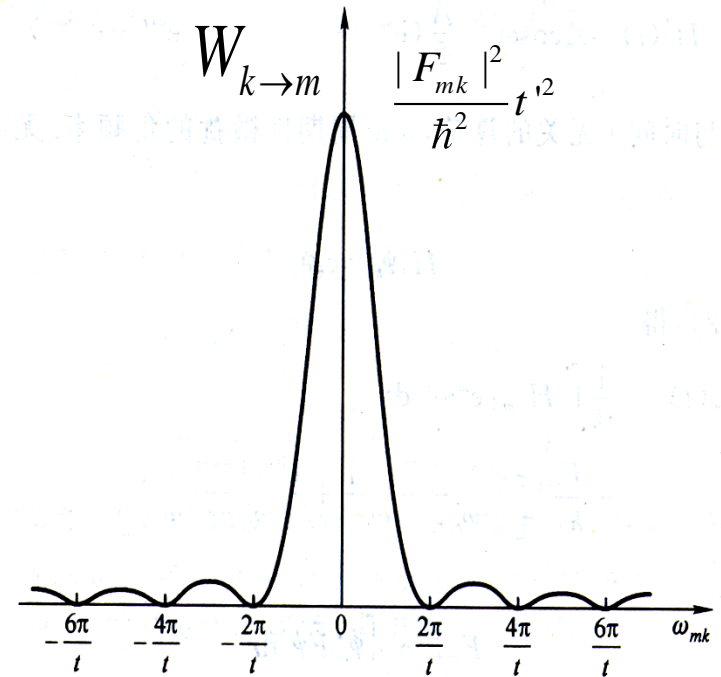
现在讨论初态 ϕ_k 分立, 末态 ϕ_m 连续情况, 这时 $\varepsilon_m > \varepsilon_k$ 。微扰 $\hat{H}'(t) = \hat{A} \cos \omega t$ 只在 $t=0$ 到 $t=t'$ 这段时间对体系有作用。在 $t \geq t'$ 的时刻体系由 $\phi_k \rightarrow \phi_m$ 的跃迁几率:

$$W_{k \rightarrow m} = \frac{4 |F_{mk}|^2 \sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{mk} \pm \omega) t'}{\hbar^2 (\omega_{mk} \pm \omega)^2}$$

跃迁几率的曲线图:

由图看出, 跃迁几率主要分布在主峰范围内:

$$\omega_{mk} - \omega = - \frac{2\pi}{t'} \sim + \frac{2\pi}{t'}$$



此范围之外跃迁几率很小

在此过程中，除了原点，能量守恒并 $E_m = E_k + \hbar\omega$ 或 $\omega_{mk} = \omega$ 不是严格成立的。

故 ω_{mk} 的取值范围为：
$$\left[\omega - \frac{2\pi}{t'}, \omega + \frac{2\pi}{t'} \right]$$

→ ω_{mk} 不确定范围为：
$$\Delta\omega_{mk} \sim \frac{1}{t'}$$

而
$$\Delta\omega_{mk} = \Delta\left(\frac{E_m - E_k}{\hbar}\right) = \frac{1}{\hbar}\Delta E \quad \rightarrow \quad t'\Delta E_m \sim \hbar \quad (21)$$

如果把这个微扰过程看作是在 $\Delta t \sim t'$ 时间内测量能量 E_m 的过程，而能量的不确定范围是 ΔE ，则有能量时间的测不准关系：

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar \quad (22)$$

物理意义：能量越准确，测量的时间越长

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。

解这一类问题要清楚三个要素：初态、末态、微扰矩阵元

解：①当电离后的电子动能为零时，这时对应的单色光的频率最小，

$$\hbar \omega_{\min} = h \nu_{\min} = E_{\infty} - E_1 = \frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}$$

$$\nu_{\min} = \frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2 h} = \frac{13.6 \times 1.6 \times 10^{-19}}{6.62 \times 10^{-34}} = 3.3 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

② $t = 0$ 时，氢原子处于基态，其波函数为

$$\phi_k = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

在 t 时刻，

$$\phi_m = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$$

微扰

$$\begin{aligned}\hat{H}'(t) &= e\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} \sin \omega t = \frac{e\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \\ &= \hat{F} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})\end{aligned}$$

其中 $\hat{F} = \frac{e\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}}{2i}$

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

对于吸收跃迁情况，上式起主要作用的第二项，故不考虑第一项，

$$a_m(t) = \frac{F_{mk}}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega}$$

在 t 时刻跃迁到电离态的几率为

$$W_{k \rightarrow m} = |a_m(t)|^2 = \frac{|F_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{(e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1)(e^{-i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1)}{(\omega_{mk} - \omega)^2} = \frac{4|F_{mk}|^2 \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{mk} - \omega)t}{\hbar^2 (\omega_{mk} - \omega)^2}$$

$$\text{其中 } F_{mk} = \int \phi_m^* \hat{F} \phi_k d\tau = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \int e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \left(\frac{e \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}}{2i} \right) e^{-r/a_0} d\tau$$

取电子电离后的动量方向为 Z 方向，取 ε 、 \mathbf{p} 所在平面为 \mathbf{xoz} 面，则有

$$\begin{aligned}
 F_{mk} &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{e}{2i} \int e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \cos \theta} (\varepsilon r \sin \alpha \sin \theta \cos \varphi + \varepsilon r \cos \alpha \cos \theta) e^{-r/a_0} d\tau \\
 &= \frac{e\varepsilon \cos \alpha}{i2\pi\hbar\sqrt{2a_0^3}} \frac{16p}{ia_0\hbar} \frac{1}{\left(\frac{1}{a_0^2} + \frac{p^2}{\hbar^2}\right)^3} \\
 &= -\frac{16pe\varepsilon \cos \alpha (a_0\hbar)^{7/2}}{\sqrt{8\pi}(a_0^2 p^2 + \hbar^2)^3} \\
 \therefore W_{k \rightarrow m} &= \frac{4|F_{mk}|^2 \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{mk} - \omega)t}{\hbar^2(\omega_{mk} - \omega)^2} \\
 &= \frac{128p^2 e^2 \varepsilon^2 \cos^2 \alpha a_0^7 \hbar^5}{\pi^2 (a_0^2 p^2 + \hbar^2)^6} \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{mk} - \omega)t}{(\omega_{mk} - \omega)^2}
 \end{aligned}$$

6.8 光的发射和吸收

原子对光的发射和吸收是**原子体系与光相互作用所产生的现象。**

对此现象的彻底解释：

——**量子电动力学**

本节采用方式：

——**用量子力学处理原子体系；**

——**用经典理论中的电磁波处理光波。**

不足之处：

——**只能解释吸收与受激发射；**

——**不能解释自发发射。**

为包含自发发射，先讨论发射系数和吸收系数——**爱因斯坦1917年建立的**

(1) 爱因斯坦的发射和吸收系数

(以旧量子力学为基础)

设原子体系具有能谱，且能级由小到大排列：

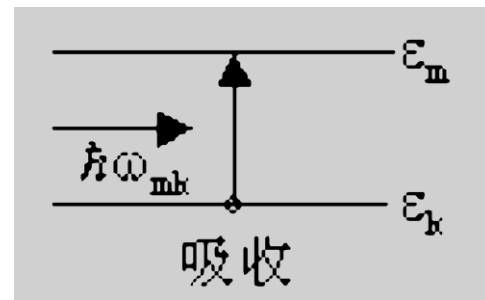
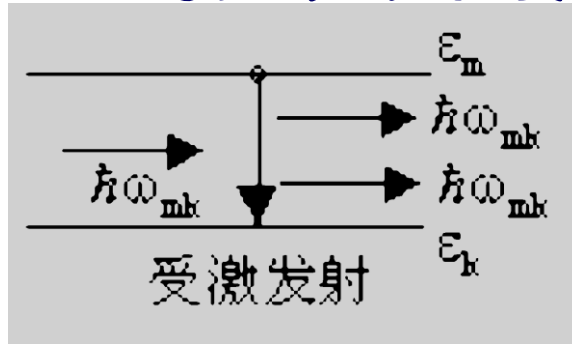
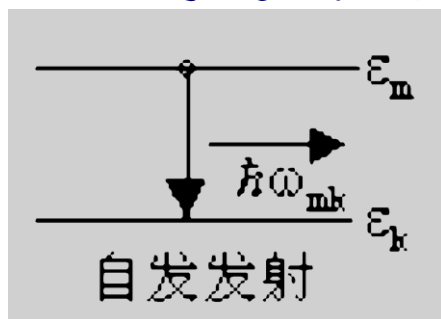
$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 \cdots < \varepsilon_k < \cdots < \varepsilon_m < \cdots$$

原子从高能级到低能级的跃迁分为两种：

自发跃迁：在不受外界影响的情况下，体系由 $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_k$ 的跃迁。

受激跃迁：体系在外界作用下由 $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_k$ 的跃迁。
两种跃迁都有能量 $\hbar\omega_{mk} = \varepsilon_m - \varepsilon_k$ 从原子发射出。

光的吸收：在外界作用下，原子也能从低能级跃迁到高能级，此过程中原子要从外界吸收能量。



为描述上述两种跃迁，爱因斯坦引入了三个系数：

A_{mk} — 由 $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_k$ 的自发发射系数

(表示原子中单位时间内由能级 ε_m 自发跃迁到能级 ε_k 的几率)

B_{mk} — 由 $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_k$ 的受激发射系数

B_{km} — 由 $\varepsilon_k \rightarrow \varepsilon_m$ 的吸收系数

物理意义？

设光波在频率 范围内的能量密度是 $I(\omega)d\omega$

则单位时间内，原子由 $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_k$ ，发射光子 $\hbar\omega_{mk}$ 的受激跃迁几率为 $B_{mk}I(\omega_{mk})$

单位时间内，原子由 $\varepsilon_k \rightarrow \varepsilon_m$ ，吸收光子 $\hbar\omega_{mk}$ 的几率为 $B_{km}I(\omega_{mk})$

A_{mk} , B_{mk} 和 B_{km} 之间的关系:

热力学体系
的平衡条件

根据热力学平衡条件, 将原子体系与辐射场视为一个热力学体系。原子发射辐射给场, 它又从场中吸收辐射, 在绝对温度 T 下达到平衡。

在光波作用下, 单位时间内体系由 $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_k$ 的几率是

$$A_{mk} + B_{mk} I(\omega_{mk})$$

从 $\varepsilon_k \rightarrow \varepsilon_m$ 的几率是

$$B_{km} I(\omega_{mk})$$

若处于 ε_k 和 ε_m 能级的原子数目分别为 N_k 和 N_m , 在电磁辐射处于平衡状态下, 有

$$N_m \left[A_{mk} + B_{mk} I(\omega_{mk}) \right] = N_k B_{km} I(\omega_{mk}) \quad (1)$$



$$I(\omega_{mk}) = A_{mk} / \left(\frac{N_k}{N_m} B_{km} - B_{mk} \right)$$

由麦克斯韦 -
玻尔兹曼分布

$$N_k = C(T) \cdot e^{-\varepsilon_k/kT}$$

$$N_m = C(T) \cdot e^{-\varepsilon_m/kT}$$




$$N_k/N_m = \exp\left(-\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_m}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}\right) \quad (2)$$

于是

$$\begin{aligned} I(\omega_{mk}) &= A_{mk} / \left(B_{km} \exp\left(\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}\right) - B_{mk} \right) \\ &= \frac{A_{mk}}{B_{km}} / \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}\right) - \frac{B_{mk}}{B_{km}} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

由黑体辐射的普朗克公式： $\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$ (4)

两者联系： $\rho(\nu)d\nu = I(\omega)d\omega$ $\omega = 2\pi\nu$

 $I(\omega) = \frac{\rho(\nu)}{2\pi}$ (5)

$$\frac{A_{mk}}{B_{km}} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\omega_{mk}}{kT}\right) - \frac{B_{mk}}{B_{km}}} = \frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu_{mk}/kT} - 1}$$

两边比较得： $B_{mk} = B_{km}$ (6)

$\hbar\omega_{mk} = h\nu_{mk}$

$$A_{mk} = \frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3} B_{km} = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{c^3 \pi^2} B_{mk} \quad (7)$$

(2)用微扰理论计算发射和吸收系数

方法：用量子力学方法讨论原子体系在光波的作用下状态的改变情况。

目的：建立光的发射和吸收的量子力学理论。

步骤：

1.用经典理论中的电磁波描述光波

——求得几率系数 B_{mk} 和 B_{km} 。

2.利用(7)式，可求得自发跃迁几率系数 A_{mk} 。

(说明：可利用量子电动力学直接求取)

光与原子的相互作用：光波中的电场 \mathcal{E} 和磁场 B 与原子中的电子都有作用

电场中电子的能量 $U_E = e\vec{E} \cdot \vec{r}$ (数量级是 $eE a_0$)

$$\left(a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2} \right) \quad \text{玻尔轨道半径}$$

磁场中电子的能量 $U_B = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -M_z B$ 数量级是 \hbar

原子中电子的磁矩 $M_z = \begin{cases} -\frac{e}{2\mu} L_z & \text{(SI)} \\ -\frac{e}{2\mu c} \cdot L_z & \text{(CGS)} \end{cases}$

因 $\begin{cases} E = Bc & \text{(SI)} \\ E = B & \text{(CGS)} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} U_E \approx eEa_0 \\ U_B \approx \frac{e\hbar}{\mu c} B \end{cases}$

$\rightarrow \frac{U_B}{U_E} = \frac{e\hbar E}{\mu c} / eE \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2} \approx \frac{e_s^2}{\hbar c} = \alpha = \frac{1}{137}$ 精细结构常数

即和电场的作用相比较，磁场对电子的作用可忽略不计，可视体系为电偶极子。

平面单色偏振光情况：

设平面单色偏振光沿z方向传播，其电场为：

$$E_x = E_0 \cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda} - \omega t\right), \quad E_y = E_z = 0 \quad (8)$$

由于电场对电子的作用仅存在于电子出现的空间，即原子内部。以原子中心为坐标原点，则z的变化范围就是原子的线度 a_0 。而可见光波长：

$$\lambda = 10^{-6} m \gg a_0 = 10^{-10} m$$

$$\therefore \frac{2\pi z}{\lambda} \approx \frac{2\pi a_0}{\lambda} \ll 1 \text{ 可以略去 } \frac{2\pi z}{\lambda}$$

$$\therefore E_x = E_0 \cos \omega t \quad (9)$$

光电场中电子的势能改写为

$$H' = e\vec{E} \cdot \vec{r} = exE_x = exE_0 \cos \omega t$$

由于这个能量远小于电子在原子中的势能，故可视为微扰，用上节的微扰理论来处理。

$$\begin{aligned} H' &= exE_0 \cos \omega t = \frac{eE_0 x}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \\ &= \hat{F} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\hat{F} = \frac{1}{2} eE_0 x \quad (11)$$

单位时间内，原子由态 ϕ_k 跃迁到态 ϕ_m 的几率：

$$\begin{aligned} \omega_{k \rightarrow m} &= \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega) \\ &= \frac{\pi e^2 E_0^2}{2\hbar} |x_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega) \\ &= \frac{\pi e^2 E_0^2}{2\hbar^2} |x_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega) \end{aligned} \quad (12)$$

为便于求系数，上式中的 E_0^2 可以用光的能量密度 I 来表示。

光波的能量密度为：

$$\left\{ \begin{array}{l} I = \frac{1}{2} \overline{\left(\varepsilon_0 E^2 + \frac{B^2}{\mu_0} \right)} \quad (\text{SI}) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} I = \frac{1}{8\pi} \overline{(E^2 + B^2)} \quad (\text{CGS}) \end{array} \right.$$

式中横线表示对
时间平均

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{\varepsilon_0 E^2} = \frac{\bar{B}^2}{\mu_0} = \frac{\varepsilon_0}{2} E_0^2 \quad (\text{SI}) \\ \bar{E}^2 = \bar{B}^2 = \frac{E_0^2}{2} \quad (\text{CGS}) \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} I = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2 \quad (\text{SI}) \\ I = \frac{1}{8\pi} E_0^2 \quad (\text{CGS}) \end{array} \right.$$

单位时间内，原子由态 ϕ_k 跃迁到态 ϕ_m 的几率：

$$\omega_{k \rightarrow m} = \frac{4\pi^2 e_s^2}{\hbar^2} I(\omega) |x_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega) \quad (\text{CGS})$$

取消单色光限制：

对于频率在一定范围内连续分布的光，能量密度是按一定的频率间隔计算的，在 $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 内的能量密度为 $I(\omega)d\omega$ ，故在上式中用 $I(\omega)d\omega$ 代替 I ，并对频率分布范围积分，即在频率连续分布的入射光作用下，单位时间内，原子由态 ϕ_k 跃迁到态 ϕ_m 的几率：


$$\begin{aligned} \omega_{k \rightarrow m} &= \frac{4\pi^2 e_s^2}{\hbar^2} |x_{mk}|^2 \cdot \int I(\omega) \delta(\omega_{mk} - \omega) d\omega \\ &= \frac{4\pi^2 e_s^2}{\hbar^2} |x_{mx}|^2 \cdot I(\omega_{mk}) \end{aligned} \quad (14)$$

取消偏振限制：

单位时间内，原子由态 ϕ_k 跃迁到态 ϕ_m 的几率，
应对所有偏振方向求平均值：

$$\begin{aligned}\omega_{k \rightarrow m} &= \frac{4\pi^2 e_s^2}{\hbar^2} I(\omega_{mk}) \frac{1}{3} \left[|x_{mk}|^2 + |y_{mk}|^2 + |z_{mk}|^2 \right] \\ &= \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} I(\omega_{mk}) |r_{mk}|^2\end{aligned}$$

er 为电子的电偶极矩。在讨论中我们略去了光波磁场的作用，且略去了空间变化部分，这种跃迁叫偶极跃迁，这种近似叫偶极近似。

由 $\omega_{k \rightarrow m} = I(\omega_{mk}) B_{mk}$ 

爱因斯坦几率系数：

$$\left\{ \begin{array}{l} B_{mk} = \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} |r_{mk}|^2 \end{array} \right. \quad (15)$$


$$\left\{ \begin{array}{l} B_{km} = B_{mk} \end{array} \right. \quad (16)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{mk} = \frac{\hbar \omega_{mk}^3}{c^3 \pi^2} B_{mk} = \frac{4e_s^2 \omega_{mk}^3}{3\hbar c^3} |r_{mk}|^2 \end{array} \right. \quad (17)$$

体系与辐射场处于热平衡时，自发发射几率与受激发射几率比：

$$I(\omega_{mk}) = \frac{A_{mk}}{B_{km}} \left/ \left(\exp\left(\frac{\hbar \omega_{mk}}{kT}\right) - \frac{B_{mk}}{B_{km}} \right) \right. \quad \left. \vphantom{\frac{A_{mk}}{B_{km}}} \right\}$$

$$B_{mk} = B_{km}$$



$$\frac{A_{mk}}{B_{mk} I(\omega_{mk})} = \exp\left(\frac{\hbar \omega_{mk}}{kT}\right) - 1 \quad (18)$$

讨论：

当 $\omega_{mk} = \frac{kT}{\hbar} \ln 2 = \omega_0$ 时，两个几率相等；

当 $T = 300K$ ，则 $\omega_{mk} = 2.9 \times 10^{13} s^{-1}$ 对应的波长是 $\lambda_0 = 0.00006$ 米。

对可见光 $\lambda_{\text{可见光}} (10^{-7}m) \ll \lambda_0 (10^{-5}m)$ ，即 $\omega_{\text{可见光}} \gg \omega_0$ 。

$$\frac{A_{mk}}{B_{mk} I(\omega_{mk})} = \exp\left(\frac{\hbar \omega_{mk}}{kT}\right) - 1 \gg 1$$

结论：

1. 常温下，对于可见光的辐射，原子的受激发射几率远小于自发发射几率，受激发射可完全略去；
2. 在发射光谱中，可见光区的谱线基本上是由自发跃迁引起的。

自发跃迁的辐射强度计算

单位时间内一个原子自发跃迁 ($\phi_m \rightarrow \phi_k$)
发射出的能量为

$$\frac{dE}{dt} = \hbar \omega_{mk} A_{mk} = \frac{4e_s^2 \omega_{mk}^4}{3c^3} |r_{mk}|^2 \quad (19)$$

设受激态 ϕ_m 的原子数目为 N_m ，则辐射频率为

ω_{mk} 光的总辐射强度：

$$J_{mk} = N_m \frac{dE}{dt} = N_m \frac{4e_s^2 \omega_{mk}^4}{3c^3} |r_{mk}|^2 \quad (20)$$

处于受激态 ϕ_m 的 N_m 个原子中，在时间 dt 内自发跃迁到低能态 ϕ_k 的数目是：

$$dN_m = -A_{mk} N_m dt$$

积分



$$N_m = N_m^{(0)} e^{-A_{mk}t} = N_m^{(0)} e^{-t/\tau_{mk}}$$

式中, $N_m^{(0)}$ 是 $t=0$ 时 N_m 的值。

又 $\tau_{mk} = 1/A_{mk}$ $\phi_m \rightarrow \phi_k$ 自发跃迁的平均寿命

如果把向各个低能态的自发跃迁都考虑进去, 则

$$N_m = N_m^{(0)} e^{-\sum_k A_{mk}t} = N_m^{(0)} e^{-A_m t} = N_m^{(0)} e^{-t/\tau_m}$$

其中 $A_m = \sum_k A_{mk}$ 为原子从受激态 Φ_m 向各个低能态的自发跃迁的总发射系数。

 原子处在 ϕ_m 态的平均寿命 $\tau_m = \frac{1}{\sum_k A_{mk}} = A_m^{-1}$

式中, \sum_k 是对所有能量比 ϕ_m 态低的能态求和。

受激辐射的重要应用—微波量子放大器和激光器：

受激辐射的特点：出射光束的光子与入射光子的状态完全相同（能量、传播方向、相位）。

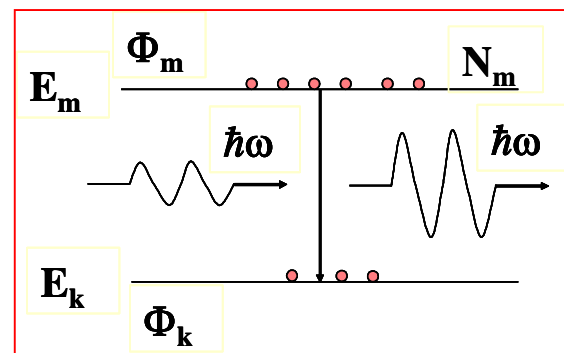
1 微波量子放大器—入射光子引

起的受激辐射过程

——受激发射的频率在微波区；

——噪音低；

——作为振荡器，频率稳定。



入射光子引起的受激辐射过程

2 激光器—自发辐射的光子引起受激辐射的连锁反应过程

——受激发射的频率在可见光区和红外区；

——相干性好方向性强和单色性高；

——亮度高，谱线宽度小。

工作物质中，原子体系处于激发态 Φ_m ，为了获得受激发射而跃迁到低激发态 Φ_k 必须具备两个条件：

1 粒子数反转——增加总辐射强度

2 自发发射应远小于受激发射

1. 粒子数反转：

单位时间内由 Φ_m 态到 Φ_k 态的受激发射应超过由 Φ_k 态到 Φ_m 态的吸收。为此要求处于高、低能态的粒子数 N_m 和 N_k 满足：

$$N_m > N_k$$

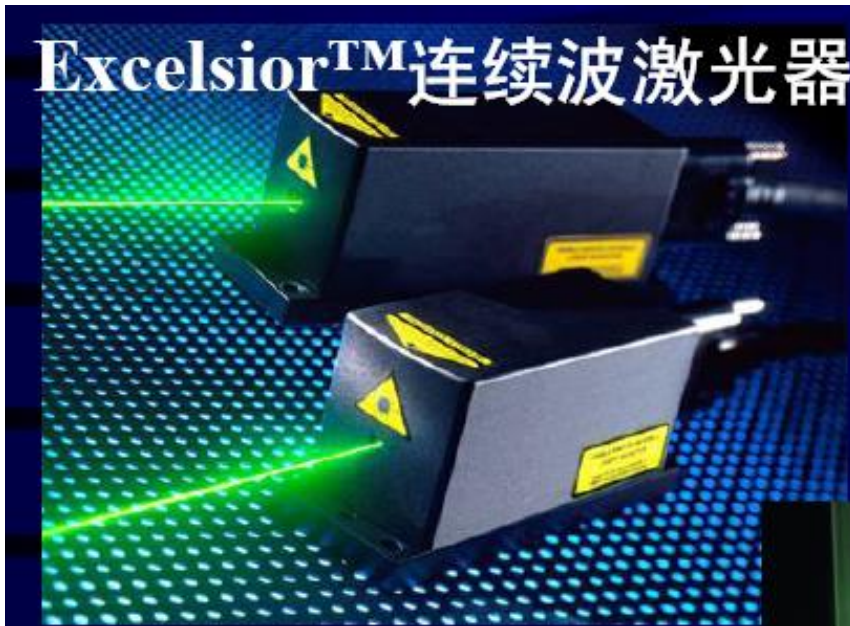
常温热平衡下， $N_m > N_k$ ，原子几乎全部处于基态。故产生 $N_m > N_k$ 的现象称为**粒子数反转**。粒子数反转是受激发射的关键，各种类型的微波量子放大器和激光器就是要采用各种不同的方法来实现粒子数反转。

2.自发发射应远小于受激发射:

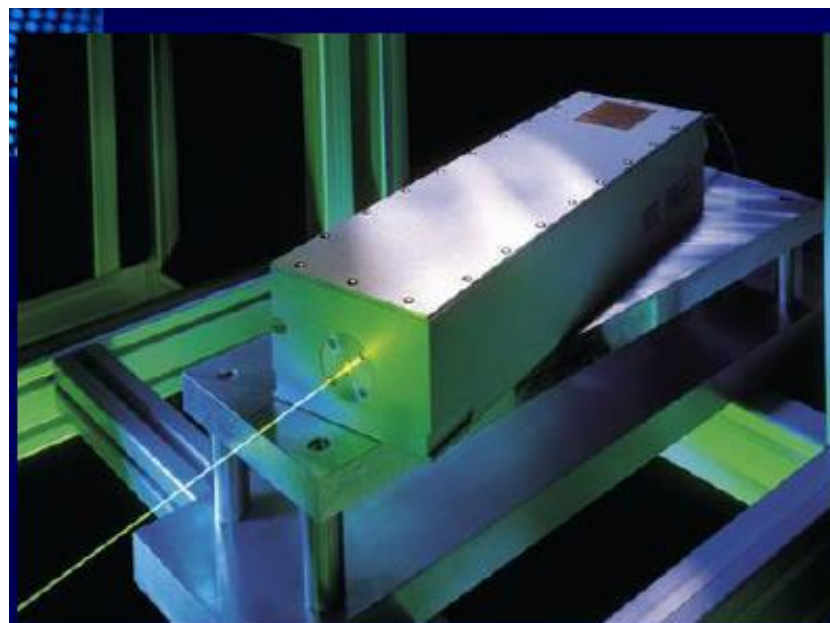
微波情况: $\lambda_{mk} \gg 0.00006\text{m} = \lambda_0$, 即 ω_{mk} 低, 自发辐射几率 \ll 受激辐射几率, 产生受激辐射的条件自然得到满足。

可见光情况: $\lambda_{mk} \ll 0.00006\text{m} = \lambda_0$, 即 ω_{mk} 高, 自发辐射几率 \gg 受激辐射几率, 不满足产生受激辐射的条件。为此就必须用一个谐振腔来增强辐射场使辐射密度远大于热平衡时的数值, 以提高受激辐射几率。

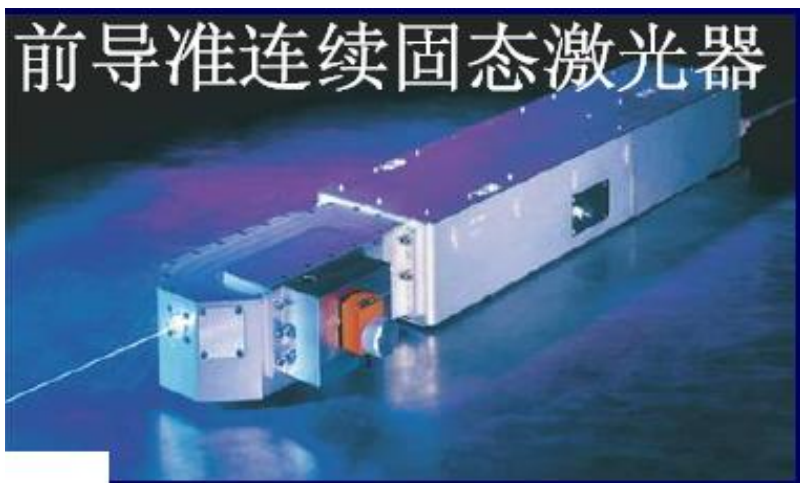
Excelsior™连续波激光器



G连续波固态绿光激光器

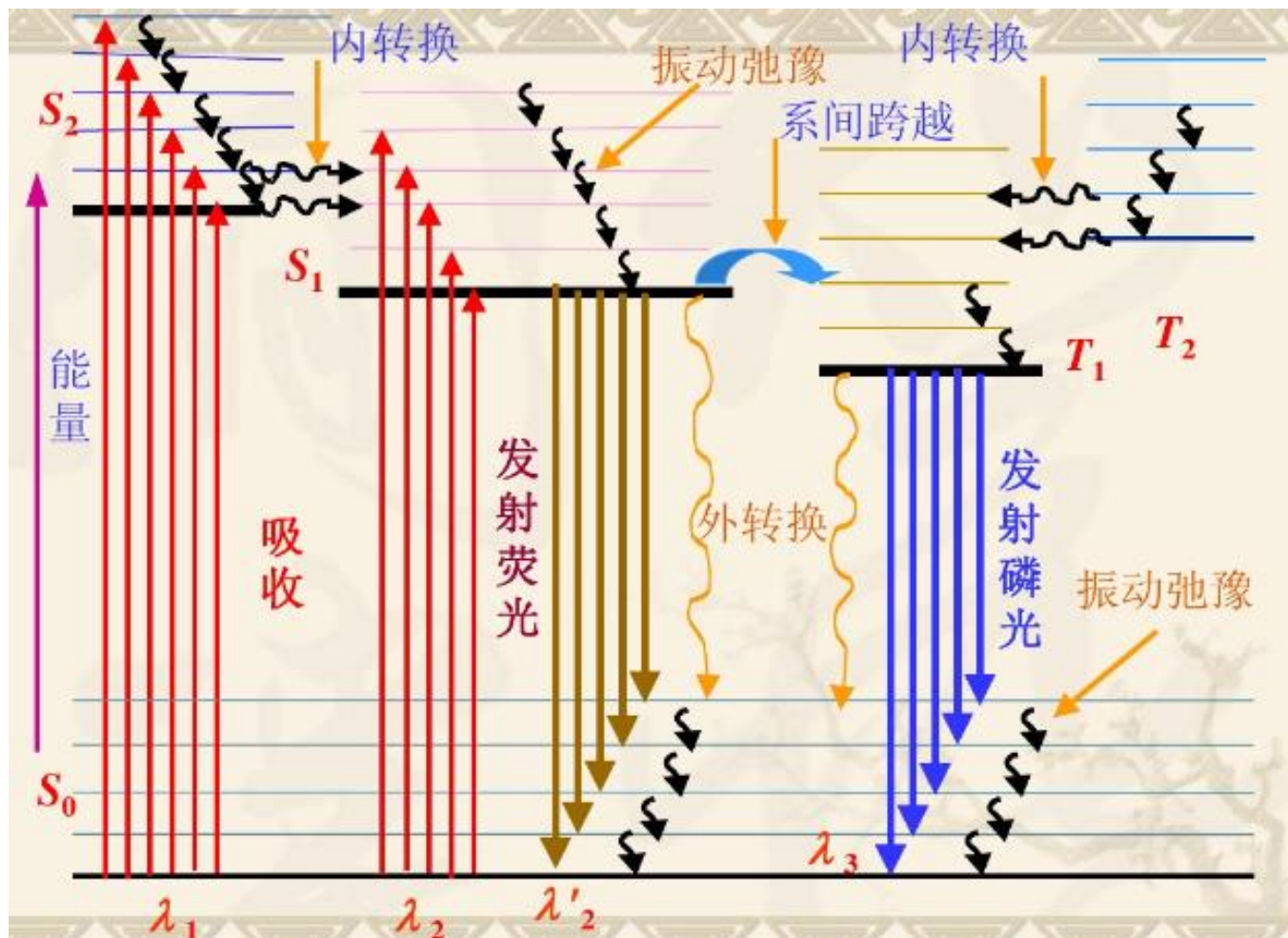


前导准连续固态激光器



光与单分子的相互作用

光与生物体相互作用的不同微观物理过程对应着不同能级之间的跃迁：



例1：计算氢原子由第一激发态到基态的自发发射概率。

解：
$$A_{mk} = \frac{4e_s^2 \omega_{mk}^3}{3\hbar c^3} |\vec{r}_{mk}|^2$$

**由选择定则 $\Delta\ell = \pm 1$ ，知 $2s \rightarrow 1s$ 是禁戒的
故只需计算 $2p \rightarrow 1s$ 的概率：**

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{\mu e_s^4}{2\hbar^3} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{3}{8} \frac{\mu e_s^4}{\hbar^3}$$

而
$$|\vec{r}_{21}|^2 = |x_{21}|^2 + |y_{21}|^2 + |z_{21}|^2$$

2p有三个状态，即 ψ_{210} ， ψ_{211} ， ψ_{21-1}

(1) 先计算z的矩阵元

$$(z)_{21m,100} = \int_0^\infty R_{21}(r)R_{10}(r)r^3 dr \cdot \int Y_{1m}^* \cos \theta Y_{00} d\Omega$$

$$= f \int Y_{1m}^* \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{10} d\Omega = f \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{m0}$$

$$\Rightarrow (z)_{210,100} = \frac{1}{\sqrt{3}} f \quad (z)_{211,100} = 0 \quad (z)_{21-1,100} = 0$$

(2) 计算x的矩阵元

$$(x)_{21m,100} = \frac{1}{2} \int_0^\infty R_{21}(r)R_{10}(r)r^3 dr \cdot \int Y_{1m}^* \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) Y_{00} d\Omega$$

$$= \frac{1}{2} f \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \int Y_{1m}^* (-Y_{11} + Y_{1-1}) d\Omega = \frac{1}{\sqrt{6}} f (-\delta_{m1} + \delta_{m-1})$$

$$\Rightarrow (x)_{210,100} = 0 \quad (x)_{211,100} = -\frac{1}{\sqrt{6}} f \quad (x)_{21-1,100} = \frac{1}{\sqrt{6}} f$$

(3) 计算y的矩阵元

$$\begin{aligned} (y)_{21m,100} &= \frac{1}{2i} \int_0^\infty R_{21}^*(r) R_{10}(r) r^3 dr \cdot \int Y_{1m}^* \sin \theta (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) Y_{00} d\Omega \\ &= \frac{1}{2i} f \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} (-\delta_{m1} - \delta_{m-1}) = \frac{1}{i\sqrt{6}} f (-\delta_{m1} - \delta_{m-1}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow (y)_{210,100} = 0 \quad (y)_{211,100} = \frac{i}{\sqrt{6}} f \quad (y)_{21-1,100} = \frac{i}{\sqrt{6}} f$$

$$\Rightarrow \left| \vec{r}_{2p \rightarrow 1s} \right|^2 = \left(2 \times \frac{f^2}{6} + 2 \times \frac{f^2}{6} + \frac{1}{3} f^2 \right) = f^2$$

(4) 计算f

$$f = \int_0^{\infty} R_{21}^*(r) R_{10}(r) r^3 dr$$

$$= \left(\frac{1}{2a_1}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{3}a_1} \cdot \left(\frac{1}{a_1}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} r^4 e^{-\frac{3}{2a_1}r} dr$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{a_1^4} \cdot \frac{4! \times 2^5}{3^5} a_1^5 = \frac{256}{81\sqrt{6}} a_1 = a_1 \frac{2^7}{3^4} \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\therefore A_{2p \rightarrow 1s} = \frac{4e_s^2 \omega_{21}^3}{3\hbar c^3} |\vec{r}_{21}|^2 = \frac{4e_s^2}{3\hbar c^3} \cdot \left(\frac{3}{8} \frac{\mu e_s^4}{\hbar^3}\right)^3 \cdot \frac{2^{15}}{3^9} a_1^2$$

$$= \frac{2^8}{3^7} \cdot \frac{\mu^3 e_s^{14}}{\hbar^{10} c^3} \left(\frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}\right)^2 = \frac{2^8}{3^7} \cdot \frac{\mu e_s^{10}}{\hbar^6 c^3} = 1.91 \times 10^9 s^{-1}$$

例题2：计算氢原子由2p态跃迁到1s态时所发出的光谱线强度。

解：由2p态跃迁到1s态时所发出的光谱线强度可表为

$$\hbar\omega_{21} = 10.2eV$$

$$J_{2p \rightarrow 1s} = N_{2p} A_{2p \rightarrow 1s} \hbar\omega_{21}$$

利用上题结果可得到

$$J_{2p \rightarrow 1s} = N_{2p} A_{2p \rightarrow 1s} \hbar\omega_{21} = N_{2p} \times 3.1 \times 10^{-9} W$$

若 $N_{2p} = 10^9$ **，则** $J_{21} = 3.1W$

讨论题目：

激光冷却与跃迁

原子钟原理及与全球定位关系

6.9 选择定则

由上节知，原子在光波作用下，由 $\phi_m \rightarrow \phi_k$ 的几率与 $|r_{mk}|^2$ 成正比，即：

$$B_{mk} \propto |r_{mk}|^2$$

当矩阵元 $|r_{mk}|^2 = 0$ ，在上节所取的近似内，跃迁不能实现。这种不能实现的跃迁为**禁戒跃迁**。

跃迁能发生的条件是矩阵元 $|r_{mk}|^2 \neq 0$ ，由此可得出光谱线的选择定则。

而

$$|r_{mk}|^2 = |x_{mk}|^2 + |y_{mk}|^2 + |z_{mk}|^2$$

三个分量矩阵元不能同时为0，否则跃迁将不会发生。

原子中的电子在势场中运动，电子的波函数为：

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = C_{lm} R_{nl}(r) P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (1)$$

计算 r_{mk} 的三个分量 x_{mk}, y_{mk}, z_{mk} ，求出它们不为零的条件。

$Z_{n'l'm',nlm}$ 不为零的条件：

设初态量子数为 n, l, m ，末态量子数为 n', l', m'

由 $Z = r \cos \theta$



$$\begin{aligned} Z_{n'l'm',nlm} &= \int \psi_{n'l'm'}^* r \cos \theta \psi_{nlm} d\tau \\ &= C_{l'm'} C_{lm} \int_0^\infty R_{n'l'}^*(r) R_{nl}(r) r^3 dr \int_0^\pi P_{l'}^{|m'|}(\cos \theta) P_l^{|m|}(\cos \theta) \\ &\quad \times \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi \end{aligned} \quad (2)$$

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = \begin{cases} 0, & m' \neq m \\ 2\pi & m' = m \end{cases} \quad (3)$$

$$\cos \theta P_l^{|m|}(\cos \theta) = \frac{l+|m|}{2l+1} P_{l-1}^m(\cos \theta) + \frac{l-|m|+1}{2l+1} P_{l+1}^{|m|}(\cos \theta)$$

将上面两式代入(2)中：

$$Z_{n'l'm',nlm} = C_{l'm'} C_{lm} \int_0^\infty R_{n'l'}^*(r) R_{nl}(r) r^3 dr \times \\ \int_0^\pi P_{l'}^{|m|}(\cos \theta) \left(\frac{l+|m|}{2l+1} P_{l-1}^{|m|}(\cos \theta) + \frac{l-|m|+1}{2l+1} P_{l+1}^{|m|}(\cos \theta) \right) \sin \theta d\theta$$

由缔合勒让德函数的正交性及(3)式，有

$Z_{n'l'm',nlm}$ 不为零的条件：

$$\begin{cases} m' = m \\ l' = l \pm 1 \end{cases} \quad (4)$$

$x_{n'l'm',nlm}$ 和 $y_{n'l'm',nlm}$ **不为零的条件**

首先引入变量：
$$\begin{cases} \eta = x - iy = r \sin \theta e^{-i\varphi}, \\ \eta^+ = x + iy = r \sin \theta e^{i\varphi}, \end{cases}$$

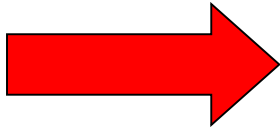
$x_{n'l'm',nlm}$ 和 $y_{n'l'm',nlm}$ **不为零的条件**

等价

$\eta_{n'l'm',nlm}$ 和 $\eta_{n'l'm',nlm}^+$ **不为零的条件**

$$\begin{aligned} \eta_{n'l'm',nlm} &= \int \psi_{n'l'm'}^* \eta \psi_{nlm} d\tau \\ &= \int \psi_{n'l'm'}^* r \sin \theta e^{-i\varphi} \psi_{nlm} d\tau \\ &= C_{l'm'} C_{lm} \int_0^\infty R_{n'l'}^*(x) R_{nl}(x) r^3 dr \int_0^\pi P_{l'}^{|m'|}(\cos \theta) P_l^{|m|}(\cos \theta) \\ &\quad \times \sin^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'-1)\varphi} d\varphi \end{aligned} \quad (5)$$

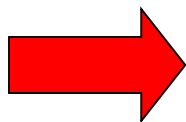
$$\left. \begin{aligned} \sin \theta P_l^{|m|}(\cos \theta) &= \frac{(l+|m|)(l+|m|-1)}{2l+1} P_{l-1}^{|m|-1}(\cos \theta) \\ &\quad - \frac{(l-|m|+1)(l-|m|+2)}{2l+1} P_{l+1}^{|m|-1}(\cos \theta) \\ \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'-1)\varphi} d\varphi &= \begin{cases} 0, & m' \neq m-1 \\ 2\pi & m' = m-1 \end{cases} \end{aligned} \right\}$$



$$\begin{cases} m' = m - 1 \\ l' = l \pm 1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\eta_{n'l'm',nlm}^+ &= \int \psi_{n'l'm'}^* \eta^+ \psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \psi_{n'l'm'}^* r \sin \theta e^{i\varphi} \psi_{nlm} d\tau \\
&= C_{l'm'} C_{lm} \int_0^\infty R_{n'l'}^*(x) R_{nl}(x) r^3 dr \int_0^\pi P_{l'}^{|m'|}(\cos \theta) P_l^{|m|}(\cos \theta) \\
&\quad \times \sin^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'+1)\varphi} d\varphi
\end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
\sin \theta P_l^{|m|}(\cos \theta) &= \frac{1}{2l+1} \left[P_{l+1}^{|m|+1}(\cos \theta) - P_{l-1}^{|m|+1}(\cos \theta) \right] \\
\int_0^{2\pi} e^{i(m-m'-1)\varphi} d\varphi &= \begin{cases} 0, & m' \neq m-1 \\ 2\pi & m' = m-1 \end{cases}
\end{aligned}$$



$$\begin{cases} m' = m + 1 \\ l' = l \pm 1 \end{cases}$$

η 和 η^+ 的矩阵
元不为零的条件:

$$\begin{aligned} m' &= m \pm 1, \\ l' &= l \pm 1 \end{aligned} \quad (7)$$

综合(4)式和(7)式, $\vec{r}_{n'l'm',nlm}$ 不为零
的条件为:

$$\left. \begin{aligned} \Delta l &= l' - l = \pm 1 \\ \Delta m &= m' - m = 0, \pm 1 \end{aligned} \right\} \quad (8) \quad \leftarrow$$

角量子数和
磁量子数的
选择定则

说明:

对总量子数 n 无选择;

若跃迁几率为零, 需计算比偶极近似更高的高级近似。

如果中任何级近似中跃迁几率均为零, 这种跃迁为严格禁戒跃迁

总结：

1. 非简并定态微扰：

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}',$$

$$\hat{H}_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}, \quad k = 1, 2, \dots, n, \dots$$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(0)} = 0$$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(1)} = -\left(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)}\right)\psi_n^{(0)}$$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(2)} = -\left(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)}\right)\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{nm}|^2}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)} + \dots$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{nm}}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)} \psi_m^{(0)} + \dots$$

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)} \psi_m^{(0)}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} H'_{nl} = \sum_{l \neq n} \frac{|H'_{nl}|^2}{\left(E_n^{(0)} - E_l^{(0)}\right)}$$

$$\left| \frac{H'_{nm}}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)} \right| \ll 1, \left(E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}\right)$$

2. 简并定态微扰:

$$\hat{H}^{(0)} \phi_i = E_n^{(0)} \phi_i \quad i = 1, 2, \dots, k \quad \psi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \phi_i$$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(1)} = - \left(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(0)}$$

$$\hat{H}'_{li} = \int \phi_l^* \hat{H}' \phi_i d\tau$$

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \dots & \dots \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \dots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{pmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \dots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \dots & H'_{2k} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \dots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j}^{(0)} \\ c_{2j}^{(0)} \\ \vdots \\ c_{kj}^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$

斯塔克效应: 氢原子在外电场作用下产生谱线分裂现象。

能量一级近似 $E_2 = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} = \begin{cases} E_{21}^{(0)} = E_2^{(0)} + 3e\epsilon a_0 \\ E_{22}^{(0)} = E_2^{(0)} - 3e\epsilon a_0 \\ E_{23}^{(0)} = E_{24}^{(0)} = E_2^{(0)} \end{cases}$

$$\psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1 - \phi_2] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{200} - \psi_{210}] \quad \psi_{22}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1 + \phi_2] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{200} + \psi_{210}]$$

$$\left. \begin{matrix} \psi_{23}^{(0)} \\ \psi_{24}^{(0)} \end{matrix} \right\} = C_3^{(0)} \phi_3 + C_4^{(0)} \phi_4 = C_3^{(0)} \psi_{211} + C_4^{(0)} \psi_{21-1}$$

3. 含时间微扰:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H}(t) \Psi(r, t) = [\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)] \Psi(r, t)$$

$$\hat{H}_0 \phi_n = \varepsilon_n \phi_n \quad \Phi_n = \phi_n e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_n t} \quad \Psi = \sum_n a_n(t) \Phi_n$$

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(t) H'_{mn} e^{i\omega_{mn}t} \quad H'_{mn} = \int \phi_m^* \hat{H}' \phi_n d\tau \quad \omega_{mn} = \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_m - \varepsilon_n)$$

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

跃迁几率:

常
微
扰

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

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

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

黄金规则:

$$w = \int d\varepsilon_m \rho(\varepsilon_m) w_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \rho(\varepsilon_m)$$

周期微扰

$$\hat{H}'(t) = \hat{A} \cos \omega t = \hat{F}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad F_{mk} = \int \varphi_m^* \hat{F} \varphi_k d\tau$$

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

$$W_{m \rightarrow k} = W_{k \rightarrow m}$$

两定态间相互跃迁的几率相等

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$$

光的吸收与发射：

自发跃迁、受激跃迁、吸收

A_{mk} — 由 $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_k$ 的自发发射系数

$$B_{mk} = B_{km}$$

B_{mk} — 由 $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_k$ 的受激发射系数

B_{km} — 由 $\varepsilon_k \rightarrow \varepsilon_m$ 的吸收系数

$$A_{mk} = \frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3} B_{km} = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{c^3 \pi^2} B_{mk}$$

$$\omega_{k \rightarrow m} = \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} I(\omega_{mk}) |r_{mk}|^2 \quad \omega_{k \rightarrow m} = I(\omega_{mk}) B_{mk}$$

$$B_{mk} = \frac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} |r_{mk}|^2 \quad B_{k m} = B_{mk}$$

$$A_{mk} = \frac{\hbar \omega_{mk}^3}{c^3 \pi^2} B_{mk} = \frac{4e_s^2 \omega_{mk}^3}{3\hbar c^3} |r_{mk}|^2$$

$$\frac{A_{mk}}{B_{mk} I(\omega_{mk})} = \exp\left(\frac{\hbar \omega_{mk}}{kT}\right) - 1$$

$$J_{mk} = N_m \frac{dE}{dt} = N_m \frac{4e_s^2 \omega_{mk}^4}{3c^3} |r_{mk}|^2$$

获得受激发射而跃迁到低激发态 Φ_k 必须具备两个条件：

1 粒子数反转——增加总辐射强度

2 自发发射应远小于受激发射

选择定则