已知薛定谔方程：$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\varphi(t)\rangle=\hat{H}|\varphi(t)\rangle$，其中 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$，$\hat{H}'=-eZE_z$，

对方程两边同时左乘 $\langle u_a|$ 得：

$$\langle u_a|\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\varphi\rangle=\langle u_a|(\hat{H}_0+\hat{H}')|\varphi\rangle\Rightarrow\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle u_a|\varphi\rangle=\langle u_a|\hat{H}_0|\varphi\rangle+\langle u_a|(-eE_zZ)|\varphi\rangle,$$

对上式代入 $|\varphi\rangle=C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)|u_a\rangle+C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)|u_b\rangle$,得

$$\text{左边}=\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)\langle u_a|u_a\rangle+C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)\langle u_a|u_b\rangle],$$

$$\begin{aligned}\text{右边}&=\langle u_a|\hat{H}_0[C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)|u_a\rangle+C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)|u_b\rangle]\\&+\langle u_a|(-eE_zZ)[C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)|u_a\rangle+C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)|u_b\rangle]\\&=C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)\langle u_a|\hat{H}_0|u_a\rangle+C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)\langle u_a|\hat{H}_0|u_b\rangle\\&+C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)\langle u_a|(-eE_zZ)|u_a\rangle+C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)\langle u_a|(-eE_zZ)|u_b\rangle\end{aligned},$$

考虑到：

$\hat{H}_0|u_a\rangle=E_a|u_a\rangle$，$\hat{H}_0|u_b\rangle=E_b|u_b\rangle$，$\langle u_a|u_a\rangle=\langle u_b|u_b\rangle=1,\langle u_a|u_b\rangle=\langle u_b|u_a\rangle=0$，

于是有：$\langle u_a|\hat{H}_0|u_a\rangle=E_a\langle u_a|u_a\rangle=E_a$，$\langle u_a|\hat{H}_0|u_b\rangle=E_b\langle u_a|u_b\rangle=0\Rightarrow$

$$\text{左边}=\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)]=\mathrm{i}\hbar\dot{C}_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)+E_aC_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar),$$

$$\begin{aligned}\text{右边}&=E_aC_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)+C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)\langle u_a|(-eE_zZ)|u_a\rangle\\&+C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)\langle u_a|(-eE_zZ)|u_b\rangle\end{aligned},$$

由于固有电偶极矩为零，即 $\langle u_a|eZ|u_a\rangle=\langle u_b|eZ|u_b\rangle=0$，于是有

$$\text{右边}=E_aC_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)+C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)\langle u_a|(-eE_zZ)|u_b\rangle,$$

$$\text{左边}=\text{右边}\Rightarrow\mathrm{i}\hbar\dot{C}_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)=C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)\langle u_a|(-eE_zZ)|u_b\rangle,$$

将相互作用哈密顿算符的矩阵元记为：$H'_{ab}=\langle u_a|\hat{H}'|u_b\rangle=\langle u_a|(-eZE_z)|u_b\rangle$，

定义原子频率（又称为共振频率）$\omega_0=(E_a-E_b)/\hbar$，

那么上面方程可以表达为：$\mathrm{i}\hbar\dot{C}_{a0}(t)=H'_{ab}C_{b0}(t)\exp(\mathrm{i}\omega_0t)$，

注：可以利用电偶极矩的矩阵元 $D_{ab}=\langle u_a|eZ|u_b\rangle$，将相互作用哈密顿算符的矩阵元表

达为：$H'_{ab} = -E_z D_{ab}$。

通过以上详细推导，既能熟悉课程内容，也是进一步通过例题熟悉量子力学演算。