

量子力学

Chapter 10. 含时问题

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

December 31, 2023

目录

① 含时微扰论

- 相互作用绘景
- 简谐微扰

② 原子发光的量子理论

- 一般性概述
- 原子与辐射电磁场的相互作用
- 辐射电磁场的经典处理
- 电磁场的量子化

本章概要

薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

在 $\hat{H} = \hat{H}(t)$ 情形下,基本上不能严格求解. 事实上,

- ① \hat{H} 随时间改变意味着体系的能量不再是运动积分、即体系的能量不守恒. 所以在含时问题中,不存在定态、因而也谈不上能级的修正.

本章起拟介绍的含时问题近似方法是:

- ① 含时问题微扰论.
- ② 原子发光的全量子理论.

相互作用绘景

首先定义相互作用绘景.假设在薛定谔绘景中,含时微扰体系的总哈密顿算符为,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)$$

式中 λ 为一无量纲参数, $0 < \lambda \ll 1$.

相互作用绘景又称为 I 绘景,或者狄拉克绘景. 态矢量及力学量算符在相互作用绘景与薛定谔绘景之间的联系定义为:

$$|\Psi(t)\rangle_I = \exp(it\hat{H}_0/\hbar) |\Psi(t)\rangle$$

和

$$\hat{\mathcal{A}}_I(t) = \exp(it\hat{H}_0/\hbar) \hat{\mathcal{A}} \exp(-it\hat{H}_0/\hbar)$$

特别地,

$$\hat{H}_I(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}_I(t), \quad \hat{V}_I(t) = \exp(it\hat{H}_0/\hbar) \hat{V}(t) \exp(-it\hat{H}_0/\hbar)$$

现在考虑相互作用绘景中态矢量的时间演化方程:

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle_I}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt} \left[\exp(it\hat{H}_0/\hbar) |\Psi(t)\rangle \right] \\&= -\hat{H}_0 |\Psi(t)\rangle_I + \exp(it\hat{H}_0/\hbar) \left[i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} \right] \\&= \lambda \exp(it\hat{H}_0/\hbar) \hat{V}(t) |\Psi(t)\rangle \\&= \lambda \left[\exp(it\hat{H}_0/\hbar) \hat{V}(t) \exp(-it\hat{H}_0/\hbar) \right] \left[\exp(it\hat{H}_0/\hbar) |\Psi(t)\rangle \right]\end{aligned}$$

亦即,

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle_I}{dt} = \lambda \hat{V}_I(t) |\Psi(t)\rangle_I$$

此式称为相互作用绘景中的薛定谔方程. 显然, $|\Psi(t)\rangle$ 随时间的演化完全取决于相互作用哈密顿算符 $\hat{V}_I(t)$.

- 相互作用绘景中的力学量算符也是随时间演化的:

$$i\hbar \frac{d\hat{\mathcal{A}}_I(t)}{dt} = \left[\hat{\mathcal{A}}_I(t), \hat{H}_0 \right]$$

相互作用绘景中态矢量随时间的自然演化可表为：

$$|\Psi(t)\rangle_I = \hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle_I$$

$\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0)$ 称为相互作用绘景中的时间演化算符，它是具有如下重要性质的么正算符：

$$\hat{\mathcal{U}}_I^\dagger(t, t) = \hat{I}$$

$$\hat{\mathcal{U}}_I^\dagger(t, t_0) \hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0) = \hat{I}$$

$$\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_1) \hat{\mathcal{U}}_I(t_1, t_0) = \hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0)$$

$$i\hbar \frac{d\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0)}{dt} = \lambda \hat{V}_I(t) \hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0)$$

最后一式等价于薛定谔方程。结合一、四两条性质，可知态矢量 $|\Psi(t)\rangle_I$ 的时间演化算符服从积分方程：

$$\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0) = \hat{I} - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(\tau) \hat{\mathcal{U}}_I(\tau, t_0) d\tau$$

由此知：

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0) &= \hat{I} - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t_1) dt_1 + \left(-\frac{i\lambda}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t_1) dt_1 \int_{t_0}^{t_1} \hat{V}_I(t_2) dt_2 \\ &\quad + \left(-\frac{i\lambda}{\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t_1) dt_1 \int_{t_0}^{t_1} \hat{V}_I(t_2) dt_2 \int_{t_0}^{t_2} \hat{V}_I(t_3) dt_3 \\ &\quad + \mathcal{O}\left[(\lambda/\hbar)^4\right] \end{aligned}$$

这是时间演化算符的精确表达式，称为戴森 (Dyson) 级数。含时微扰论的思想就是设法把此级数中断为参数 λ 的多项式。倘若 $0 < \lambda \ll 1$ ，我们可以取线性近似把 $\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0)$ 表达为：

$$\hat{\mathcal{U}}_I(t, t_0) \approx \hat{I} - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t_1) dt_1$$

- 含时微扰 $\lambda \hat{V}_I(t)$ 可以导致体系在 \hat{H}_0 的两个本征态之间的跃迁. 设 $t \leq 0$ 时间段未加扰动, 体系处在 \hat{H}_0 的本征态 $|i\rangle$ 上,

$$|\Psi(0)\rangle_I = |i\rangle$$

$t > 0$ 后加入微扰. 在扰动的作用下体系的状态演化为 $|\Psi(t)\rangle_I$:

$$|\Psi(t)\rangle_I = \mathcal{U}(t, 0) |\Psi(0)\rangle_I \approx |i\rangle - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t d\tau \hat{V}_I(\tau) |i\rangle$$

扰动引起的体系从初态 $|i\rangle$ 跃迁到 \hat{H}_0 的另一本征态 $|f\rangle$ ($f \neq i$) 的跃迁概率幅为:

$$\langle f | \Psi(t) \rangle_I = -\frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t d\tau \langle f | \hat{V}_I(\tau) | i \rangle$$

或者等价地,

$$a_f^{(1)}(t) := \langle f | \Psi(t) \rangle_I = -\frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t d\tau \langle f | \hat{V}(\tau) | i \rangle e^{i\omega_{fi}\tau}$$

此处约定 $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$. 跃迁概率为:

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = |\langle f | \Psi(t) \rangle_I|^2 = \lambda^2 \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \hat{V}_{fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} \right|^2$$

简谐微扰

物理上一类相当重要的含时微扰问题, 是微扰哈密顿算符简谐地依赖于时间参数:

$$\hat{V}(t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}, \quad (t > 0)$$

其中算符 \hat{F} 和 \hat{F}^\dagger 互为厄米共轭、且均不显含时间 t .

电偶极相互作用:

作为简谐微扰的一个物理实例, 现在确定原子中的电子与经典外电磁场发生电磁相互作用时的 $\hat{V}(t)$. 设电子质量为 μ , 电荷量为 $-e$, 在原子的静电场 $V(\mathbf{r})$ 中运动. 经典外电磁场的规范势为 (\mathbf{A}, ϕ) . 电子的哈密顿算符可写为:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{P}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\phi + V(\mathbf{r}) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

其中,

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{P}}^2 + V(r)$$

是自由原子中电子的哈密顿算符,

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{2\mu c} (\hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}}) + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} - e\phi$$

则描写了经典电磁场与原子中电子的相互作用.

为了简化 $\hat{V}(t)$ 的表达式, 注意到:

- 在原子尺度上外电磁场场强的空间变化可以忽略.
- 在库仑规范中 (证明见后), 外电磁场的规范势可以选择为 $\mathbf{A} \approx 0$, $\phi \approx -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(0, t)$.

所以,

$$\hat{V}(t) \approx -e\phi \approx e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(0, t) = -\boldsymbol{\wp} \cdot \mathbf{E}(0, t)$$

式中 $\boldsymbol{\wp} = -e\mathbf{r}$, 它是经典物理意义下电子相对于核的电偶极矩.

倘若原子处于单频交变电磁场中¹,

$$E(0, t) = \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

则原子中的电子与此外电磁场的电偶极相互作用的哈密顿算符可表为:

$$\hat{V}(t) = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(0, t) = e\mathbf{r} \cdot \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

亦即,

$$\hat{V}(t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}$$

式中:

$$\hat{F} = \hat{F}^\dagger = \frac{1}{2} e(\mathbf{r} \cdot \mathcal{E})$$

所以, 含时的电偶极相互作用属于简谐扰动.

下面研究简谐微扰导致的体系在 \hat{H}_0 的不同本征态间的跃迁概率. 设体系的初态是 \hat{H}_0 的本征态 $|i\rangle$, 一级近似下体系从 $|i\rangle$ 跃迁到 \hat{H}_0 的另一本征态 $|f\rangle$ 的概率幅为:

¹单频交变电磁场的一个特例是平面电磁波.

$$\begin{aligned}
a_f^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \langle f | \hat{V}(\tau) | i \rangle e^{i\omega_{fi}\tau} \\
&= \frac{1}{i\hbar} \langle f | \hat{F} | i \rangle \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} + \frac{1}{i\hbar} \langle f | \hat{F}^\dagger | i \rangle \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} \\
&= \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{fi}-\omega)} \right] \langle f | \hat{F} | i \rangle + \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{fi}+\omega)} \right] \langle f | \hat{F}^\dagger | i \rangle
\end{aligned}$$

点评：

- 在末态能级 $|f\rangle$ 非简并的情形下，

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = |a_f^{(1)}(t)|^2$$

即为简谐微扰导致的体系从初态能级 E_i 跃迁到末态能级 E_f 的概率。

- 简谐微扰引起的跃迁概率幅有两个极点：

$$\omega = \pm\omega_{fi} = \pm(E_f - E_i)/\hbar$$

- $\omega = \pm\omega_{fi}$ 称为共振条件, 此情形下 $a_f^{(1)}(t)$ 表达时中某一项的贡献远远大于另一项.
- 不妨设 $\omega > 0$. 如此, $\omega = \omega_{fi}$ 时的跃迁称为共振吸收², 即体系通过简谐微扰从外界获取能量

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

后从初态能级 E_i 跃迁至能量较高的终态能级 E_f . 共振吸收的概率幅可写为:

$$a_f^{(1)}(t) \approx \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\hbar(\omega_{fi} - \omega)} \right] \langle f | \hat{F} | i \rangle$$

相应的跃迁概率为:

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = |a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{\sin[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right\}^2$$

跃迁概率不仅依赖于简谐微扰哈密顿算符 $\hat{H}'(t)$ 在初、终二态间的矩阵元 $\langle f | \hat{F} | i \rangle$, 它也与终态能级 E_f 有关.

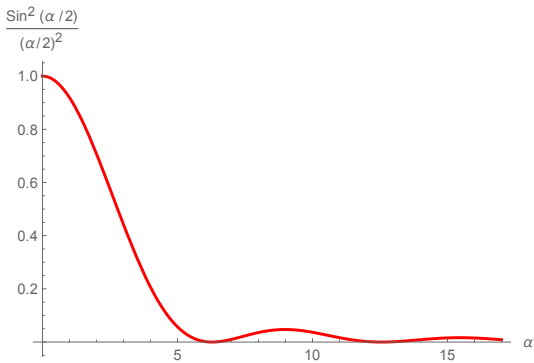
² $\omega = -\omega_{fi}$ 时的跃迁称为共振发射.

$\mathcal{P}_{fi}(t)$ 对于 E_f 的依赖集中体现在含时因子里:

$$\frac{\sin^2(\alpha t/2)}{(\alpha/2)^2}$$

此处,

$$\begin{aligned}\alpha &= \omega_{fi} - \omega \\ &= \frac{E_f - E_i}{\hbar} - \omega \geq 0\end{aligned}$$



- ❶ 含时因子的最大值出现在 $\alpha = 0$ 处, 即共振吸收:

$$\left. \frac{\sin^2(\alpha t/2)}{(\alpha/2)^2} \right|_{\alpha=0} = t^2$$

- ❷ 含时因子第一级主极大的宽度为:

$$\Delta\alpha \sim \frac{2\pi}{t}$$

能量时间的不确定关系：

如前述, 含时微扰从 $t = 0$ 时刻开始起作用.

- 设扰动作用于体系的时间间隔为：

$$\Delta t \sim t$$

- 鉴于含时扰动引起的能级跃迁, 体系在时间间隔 Δt 内并无确定的能量. 扰动引起的体系能量改变估算如下：

$$\Delta E = \hbar \Delta \alpha \sim 2\pi \hbar / t = \frac{h}{t}$$

所以,

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h$$

若扰动影响的时间较短, 则其引起的体系能级的弥散 (不确定度) 较大. 反之, 若扰动持续的时间很长, 则终态能级的不确定度就很小.

下面研究 $t \rightarrow \infty$ 的极限:

- 此极限相当于含时扰动 \hat{H}' 从 $t = 0$ 时间施加于体系后便不再撤离.
- 借助于数学恒等式,

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\sin^2(xt)}{\pi t x^2} = \delta(x)$$

我们看到 $t \rightarrow +\infty$ 极限下的跃迁概率与扰动持续的时间间隔成正比:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{fi}(t) \Big|_{t \rightarrow +\infty} &= \frac{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\alpha t/2)}{(\alpha/2)^2} \Big|_{t \rightarrow +\infty} \\ &= \frac{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2}{\hbar^2} \cdot \pi t \delta(\alpha/2) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot t \end{aligned}$$

此处出现的 $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ 表示跃迁过程必须遵从能量守恒定律.

- 物理上感兴趣的是单位时间内的跃迁概率, 称为**跃迁速率**:

$$w_{fi} = \left. \frac{d}{dt} \mathcal{P}_{fi}(t) \right|_{t \rightarrow +\infty} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

- 欲使 $w_{fi} \neq 0$, 必须有 $E_f = E_i + \hbar\omega$. 倘若体系是金属中的电子, $|f\rangle$ 是自由粒子态

$$E_f = \frac{1}{2}mv^2$$

则此式恰为解释光电效应的方程:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \phi + \hbar\omega$$

式中 $\phi = E_i$ 为脱出功. 所以, 光电效应也可以归因于电子的**波动性**³. 这与爱因斯坦把光电效应归因于电磁波的粒子性的见解是不同的.

³W. Lamb and M. Scully, The photoelectric effect without photons, 1968.

终态能级连续分布的情形：

若跃迁过程的终态 $|f\rangle$ 不是离散化的能级, 其能量为连续分布, 则扰动引起的 $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ 跃迁概率为：

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = \int |a_f^{(1)}(t)|^2 df$$

式中 df 为体系能量在区间 $(E_f, E_f + dE_f)$ 的终态数目，

$$df = \frac{df}{dE_f} dE_f = \rho(E_f) dE_f, \quad \rho(E_f) := \frac{df}{dE_f}$$

$\rho(E_f)$ 称为终态能级 E_f 的态密度.

对于物理上感兴趣的 $t \rightarrow +\infty$ 极限,

$$|a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\hat{F}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot t$$

所以,

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{fi}(t) &= \int |a_f^{(1)}(t)|^2 df \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar} \int |\langle f|\hat{F}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) dE_f \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle f|\hat{F}|i\rangle|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)\end{aligned}$$

跃迁速率为:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\hat{F}|i\rangle|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)$$

历史上, w_{fi} 的上述表式称为费米黄金规则.

例：氢原子在交变外电场作用下的电离

假设在初始时刻 ($t = 0$) 氢原子处于其基态. 当 $t > 0$, 氢原子持续受到一单频交变电场

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

的作用. 我们现在使用含时微扰论的一级近似计算氢原子的电离速率. 微扰哈密顿算符为:

$$\hat{V}(t) = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}$$

式中,

$$\hat{F} = \hat{F}^\dagger = \frac{1}{2}e(\mathbf{r} \cdot \mathcal{E}) = \frac{1}{2}e\mathcal{E}r\cos\theta$$

最后一步取了球坐标系、并假设外电场沿 z 轴方向极化. 系统初态是基态氢原子中的电子, 其在位置表象中的波函数为:

$$\psi_i = \psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

终态是氢原子电离后的自由电子态. 设其动量为 \mathbf{p} 、能量为 $E_f = \mathbf{p}^2/2\mu$, 则其波函数为⁴:

$$\psi_f = \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right)$$

精确到含时微扰论的一级修正, 氢原子中的电子从基态到电离态的跃迁概率幅为:

$$\begin{aligned} a_f^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \langle f | \hat{F} e^{-i\omega\tau} | i \rangle e^{i\omega_f\tau} \\ &= \frac{e\mathcal{E}}{2i\hbar} \langle f | r \cos\theta | i \rangle \int_0^t d\tau e^{i(\omega_f - \omega)\tau} \\ &= -\frac{e\mathcal{E}}{2\hbar} \langle f | r \cos\theta | i \rangle \left[\frac{e^{i(\omega_f - \omega)t} - 1}{(\omega_f - \omega)} \right] \\ &= \frac{e\mathcal{E}}{i\hbar} \langle f | r \cos\theta | i \rangle \left\{ \frac{\sin[(\omega_f - \omega)t/2]}{(\omega_f - \omega)} \right\} e^{i(\omega_f - \omega)t/2} \end{aligned}$$

⁴此处采取了箱归一化条件.

其中的跃迁矩阵元计算如下. 设电离态电子的动量 \boldsymbol{p} 与 \boldsymbol{r} 的夹角为 ζ , 则有:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}} = e^{-\frac{i}{\hbar}pr\cos\zeta} = \sum_{n=0}^{+\infty} (2n+1)(-1)^n e^{in\pi/2} j_n(pr/\hbar) P_n(\cos\zeta)$$

此处 $j_n(x)$ 是 n 阶球贝塞尔函数, 它具有性质:

$$j_n(-x) = (-1)^n j_n(x)$$

而 $P_n(x)$ 是 n 阶勒让德多项式. 若以 (θ', ϕ') 和 (θ, ϕ) 分别表示 \boldsymbol{p} 与 \boldsymbol{r} 的极角、方位角, 则按球谐函数的加法公式:

$$P_n(\cos\zeta) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^m \mathcal{Y}_{nm}(\theta, \phi) \mathcal{Y}_{nm}^*(\theta', \phi')$$

所以:

$$\begin{aligned} \langle f | r \cos \theta | i \rangle &= \int d^3x \psi_f^* r \cos \theta \psi_i \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3 \Omega}} \int d^3x e^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}} r \cos \theta e^{-r/a} \end{aligned}$$

$$= \frac{4\pi}{\sqrt{\pi a^3 \Omega}} \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^{n+m} e^{in\pi/2} \mathcal{Y}_{nm}^*(\theta', \phi') \int d\Omega \cos \theta \mathcal{Y}_{nm}(\theta, \phi) \\ \cdot \int_0^\infty dr r^3 j_n(pr/\hbar) e^{-r/a}$$

因为，

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mathcal{Y}_{10}(\theta, \phi), \quad \int d\Omega \mathcal{Y}_{nm}^*(\theta, \phi) \mathcal{Y}_{n',m'}(\theta, \phi) = \delta_{nn'} \delta_{mm'}$$

我们有：

$$\int d\Omega \cos \theta \mathcal{Y}_{nm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \delta_{n1} \delta_{m0}$$

所以，

$$\langle f | r \cos \theta | i \rangle = -i \frac{4\pi}{\sqrt{\pi a^3 \Omega}} \cos \theta' \int_0^\infty dr r^3 j_1(pr/\hbar) e^{-r/a}$$

涉及球贝塞尔函数的积分可以通过 Mathematica 进行：

$$\int_0^{\infty} r^3 j_1(br) e^{-r/a} dr = \frac{8a^5 b}{[(ab)^2 + 1]^3}, \quad (a > 0, \quad b > 0)$$

所以，

$$\langle f | r \cos \theta | i \rangle = -i \frac{32\pi}{\sqrt{\pi a^3 \Omega}} \cos \theta' \frac{a^5 (p/\hbar)}{[(ap/\hbar)^2 + 1]^3}$$

鉴于 θ' 的任意性，电离过程中电子的终态是简并的。

在含时微扰论的一级近似下，氢原子中的电子受交变电场作用从基态跃迁到电离态的概率为：

$$|a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{\hbar^2} |\langle f | r \cos \theta | i \rangle|^2 \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2}$$

所以，

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} |a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{\pi e^2 \mathcal{E}^2 t}{2\hbar} |\langle f | r \cos \theta | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

电子终态的简并性表明上式并不直接是实验上测得的跃迁概率。

实验上测得的跃迁概率是上述 $|a_f^{(1)}(t)|^2$ 对所有电子终态求和后的结果. 为此须求出电离态的态密度 $\rho(E_f)$.

电子电离态的 $\rho(E)$:

量子力学体系的状态用波函数 ψ 描写, 而经典力学体系的状态用相空间 (x_i, p_j) 中的一个几何点描写. 由于不确定关系的存在,

$$\Delta x_i \Delta p_j \sim h$$

当把量子力学与经典力学相比较时, ψ 所描写的量子态并不能对应于相空间中的一个几何点, 它只能对应于相空间中体积为 h^3 的一个微体积元. 所以, 相空间中某个位置空间体积为 Ω 、动量空间体积为 d^3p 的子空间所对应的量子态数目可以估算为:

$$df = \frac{\mathcal{V} d^3p}{h^3} = \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} d^3p = \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp d\Omega'$$

最后一步在动量空间采取了球坐标系.

对于处于电离态的自由电子而言，

$$E = \frac{p^2}{2\mu}, \quad \rightsquigarrow p = \sqrt{2\mu E}, \quad dp = \frac{\mu}{\sqrt{2\mu E}} dE$$

所以，

$$\rho(E)dE := df = \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \mu \sqrt{2\mu E} dE d\Omega'$$

即：

$$\rho(E) = \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \mu \sqrt{2\mu E} d\Omega'$$

基态氢原子中电子电离速率实验值的正确理论预言应为：

$$\begin{aligned} w_{fi} &= \frac{\pi e^2 \mathcal{E}^2}{2\hbar} \int |\langle f | r \cos \theta | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) dE_f \\ &= \frac{\pi^2 e^2 \mathcal{E}^2}{\hbar} \int_0^\infty \frac{(32\pi)^2}{\pi a^3 \Omega} \frac{a^{10} (2\mu E_f) / \hbar^2}{[(2\mu E_f a^2 / \hbar^2) + 1]^6} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\ &\quad \cdot \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \mu \sqrt{2\mu E_f} dE_f \int_0^\pi \cos^2 \theta' \sin \theta' d\theta' \end{aligned}$$

化简得：

$$w_{fi} = \frac{2^8 \mu e^2 \mathcal{E}^2 a^4}{3 \hbar^3} \frac{(2 \mu E_f a^2 / \hbar^2)^{\frac{3}{2}}}{[(2 \mu E_f a^2 / \hbar^2) + 1]^6}$$

此式中, $E_f = E_i + \hbar \omega$, 而

$$E_i = -\frac{e^2}{2a}$$

为基态氢原子中电子的能量.

原子发光物理概述

本节简略地讨论一下原子发光的物理机制 (细节见后). 首先研究平面电磁波与原子中电子的相互作用.

- ① 平面电磁波由横向振荡的电场与磁场组成:

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{B}, \quad \mathbf{E} \cdot \mathbf{B} = 0$$

- ② 若把原子置于外电磁场中, 实验表明原子中的电子主要参与和外电磁场之间的电偶极相互作用:

$$\hat{V}(t) \approx -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(0, t) = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(0, t), \quad \mathbf{E}(0, t) = \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

- ③ 在外电磁场作用下, 原子中的电子从初态 $|i\rangle$ 到终态 $|f\rangle$ 的跃迁概率幅具有特点:

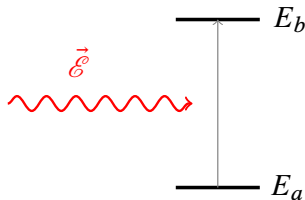
$$a_f^{(1)}(t) \sim \langle f | \hat{V}(t) | i \rangle \sim \langle f | \mathbf{r} \cdot \mathcal{E} | i \rangle = \langle f | x_k | i \rangle \mathcal{E}_k$$

因此, $\langle f | x_k | i \rangle$ ($k = 1, 2, 3$) 常称作原子发光问题的跃迁矩阵元.

三种物理过程

原子的吸收:

设原子中的电子在初始时刻处在低能态 E_a . 受到外电磁波照射后, 电子跃迁到了较高的能态 E_b . 此过程称为原子的吸收.

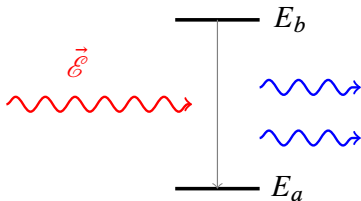


频率为 ω 的单色光 $\mathbf{E}(0, t) = \mathcal{E} \cos(\omega t)$ 引起的原子吸收光子过程发生的跃迁速率为:

$$w_{ba} = \frac{\pi e^2}{2\hbar} |\langle b | x_i | a \rangle \mathcal{E}_i|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega)$$

原子的受激发射：

设原子中的电子在初始时刻处在高能态 E_b . 受到外电磁波照射后, 电子跃迁到了较低的能态 E_a . 此过程称为原子的受激发射.



频率为 ω 的单色光 $\mathbf{E}(0, t) = \mathcal{E} \cos(\omega t)$ 引起的原子受激发射过程发生的跃迁速率为：

$$w_{ab} = \frac{\pi e^2}{2\hbar} |\langle b | x_i | a \rangle \mathcal{E}_i|^2 \delta(E_a - E_b + \hbar\omega) = w_{ba}$$

上式第二个等号解释如下：

$$\begin{aligned} |\langle a|x_i|b\rangle \mathcal{E}_i|^2 &= [\langle a|x_i|b\rangle \mathcal{E}_i] [\langle a|x_j|b\rangle \mathcal{E}_j]^* \\ &= [\langle a|x_i|b\rangle \mathcal{E}_i] \left[\langle b|x_j^\dagger|a\rangle \mathcal{E}_j^* \right] = [\langle a|x_i|b\rangle \mathcal{E}_i] [\langle b|x_j|a\rangle \mathcal{E}_j] \end{aligned}$$

此结果关于 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 的互换具有对称性, 所以：

$$|\langle a|x_i|b\rangle \mathcal{E}_i|^2 = |\langle b|x_i|a\rangle \mathcal{E}_i|^2$$

点评：

- 原子的受激发射是一个纯粹的量子力学过程, 超越了经典物理学的直觉想象.
- 受激发射是激光技术的物理基础之一. 设想介质中数目巨大的原子均处在高能级. 若用一个光子在此介质中诱发原子的受激发射, 就会产生连锁反应 (获得数目巨大的同频光子), 这就是激光.

- 但由统计力学知: 介质处于温度为 T 的热平衡状态时, 介质中的处在能量为 E_m 的能量本征态 $|m\rangle$ 上的原子数目 N_m 与玻尔兹曼因子成正比,

$$N_m \sim \exp(-E_m/k_B T)$$

激光的产生并不是一件平庸的事情.

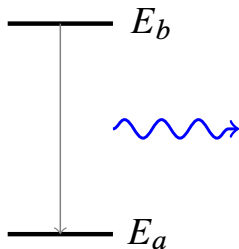
- 原子吸收与受激发射的跃迁概率完全相同:

$$w_{ab} = w_{ba}$$

- 提出原子受激发射概念的第一人是爱因斯坦. 历史上, 爱因斯坦为了从热力学理论出发推导出黑体辐射的普朗克公式, 被迫“发明”了受激发射.
- 除了吸收与受激发射外, 爱因斯坦还提出了原子会自发发射光子的新概念.

原子的自发发射:

处于高能态上的原子会向低能态自动跃迁, 并发射一个光子. 这种过程称为原子的自发发射.



- ① 原子的自发发射无须外电磁波的激励.
- ② 只有在量子化电磁场理论的基础上才可以理解自发发射的物理机制.
原子的自发发射是由量子化电磁场的真空能催生的.
- ③ 原子自发发射的跃迁速率为:

$$\mathcal{A}_{ab} \sim \frac{4\omega_{ba}^3}{3\hbar c^3} \langle a|x_i|b\rangle \langle b|x_i|a\rangle, \quad \omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$$

此式可从爱因斯坦的原子发光旧量子论推出.

原子辐射问题的选择定则

原子发光问题中跃迁速率的计算, 常常归结为计算跃迁矩阵元:

$$\langle a|x_i|b\rangle, \quad (i = 1, 2, 3)$$

- ① 鉴于跃迁过程中原子与光子构成的体系须服从若干守恒定律, 并不是任意两个能量本征态 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 之间均可以发生跃迁. 换言之, 跃迁矩阵元 $\langle a|x_i|b\rangle$ 只对某些特殊的 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 才取非零值.
- ② 以氢原子或者类氢离子为例, 现在考察 $\langle a|r|b\rangle$ 的非零条件. 此情形中⁵, $|a\rangle = |n'l'm'\rangle$, $|b\rangle = |nlm\rangle$. 跃迁矩阵元

$$\langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle$$

的非零条件常称为原子发光问题的选择定则.

⁵暂时忽略电子的自旋.

有关 m 与 m' 的选择定则：

注意到 $\mathbf{r} = x_i \mathbf{e}_i$ 是矢量算符，

$$[L_i, x_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} x_k$$

以及跃迁发生前后原子中电子所处的量子态 $|nlm\rangle$ 与 $|n'\ell m'\rangle$ 均是 L_3 的本征态，我们有：

$$\begin{aligned} i\hbar \epsilon_{3jk} \langle n'\ell m' | x_k | nlm \rangle &= \langle n'\ell m' | [L_3, x_j] | nlm \rangle \\ &= \langle n'\ell m' | L_3 x_j | nlm \rangle - \langle n'\ell m' | x_j L_3 | nlm \rangle \\ &= [\langle nlm | x_j L_3 | n'\ell m' \rangle]^* - \langle n'\ell m' | x_j L_3 | nlm \rangle \\ &= (m' - m)\hbar \langle n'\ell m' | x_j | nlm \rangle \end{aligned}$$

在此式中分别取裸指标 $j = 1, 2, 3$ ，可得：

$$\begin{aligned} (m' - m) \langle n'\ell m' | x_3 | nlm \rangle &= 0 \\ (m' - m + 1)(m' - m - 1) \langle n'\ell m' | x_j | nlm \rangle &= 0, \quad (j = 1, 2) \end{aligned}$$

所以,

除非 $\Delta m = \pm 1$ 或0, 否则没有跃迁发生.

此选择定则背后的物理是体系的总角动量第三分量守恒定律: 跃迁过程中原子中电子失去或者获得的角动量等于光子获得或者失去的角动量.

有关 l 与 l' 的选择定则:

首先推导如下对易关系:

$$[L^2, [L^2, x_i]] = 2\hbar^2(x_i L^2 + L^2 x_i)$$

注意到,

$$\begin{aligned}[L^2, x_i] &= [L_j L_j, x_i] = i\hbar \epsilon_{jik}(L_j x_k + x_k L_j) \\&= i\hbar \epsilon_{jik}[L_j, x_k] + 2i\hbar \epsilon_{jik} x_k L_j \\&= \hbar^2 \epsilon_{ijk} \epsilon_{mjk} x_m + 2i\hbar \epsilon_{ijk} x_j L_k \\&= 2\hbar^2 x_i + 2i\hbar \epsilon_{ijk} x_j L_k\end{aligned}$$

我们有：

$$\begin{aligned}
 [L^2, [L^2, x_i]] &= [L^2, 2\hbar^2 x_i + 2i\hbar \epsilon_{ijk} x_j L_k] \\
 &= 2\hbar^2 [L^2, x_i] + 2i\hbar \epsilon_{ijk} [L^2, x_j] L_k \\
 &= 2\hbar^2 [L^2, x_i] + 2i\hbar \epsilon_{ijk} \left(2\hbar^2 x_j + 2i\hbar \epsilon_{jmn} x_m L_n \right) L_k \\
 &= 2\hbar^2 [L^2, x_i] + 2\hbar^2 \left(2\hbar^2 x_i + 2i\hbar \epsilon_{ijk} x_j L_k \right) - 4\hbar^4 x_i \\
 &\quad + 4\hbar^2 \epsilon_{jik} \epsilon_{jmn} x_m L_n L_k \\
 &= 4\hbar^2 [L^2, x_i] - 4\hbar^4 x_i + 4\hbar^2 \left(\delta_{im} \delta_{kn} - \delta_{in} \delta_{km} \right) x_m L_n L_k \\
 &= 4\hbar^2 \left(L^2 x_i - x_i L^2 \right) - 4\hbar^4 x_i + 4\hbar^2 x_i L^2 - 4\hbar^2 x_j L_i L_j \\
 &= 4\hbar^2 L^2 x_i - 4\hbar^4 x_i - 4\hbar^2 x_j [L_i, L_j] - 4\hbar^2 x_j L_j L_i \\
 &= 4\hbar^2 L^2 x_i - 2\hbar^2 \left(2\hbar^2 x_i + 2i\hbar \epsilon_{ijk} x_j L_k \right) \\
 &= 4\hbar^2 L^2 x_i - 2\hbar^2 [L^2, x_i] = 2\hbar^2 \left(L^2 x_i + x_i L^2 \right)
 \end{aligned}$$

倒数第三步使用了恒等式 $x_j L_j = 0$. 证毕.

现在求上述对易关系在氢原子的两个定态 $|nlm\rangle$ 与 $|n'l'm'\rangle$ 间的矩阵元。此二定态均为 L^2 算符的本征态，所以：

$$\langle n'l'm'|2\hbar^2(L^2x_i + x_iL^2)|nlm\rangle = 2\hbar^4[l'(l'+1) + l(l+1)]\langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle$$

另一方面，

$$\begin{aligned}\langle n'l'm'|[L^2, [L^2, x_i]]|nlm\rangle &= \langle n'l'm'|\{L^2[L^2, x_i] - [L^2, x_i]L^2\}|nlm\rangle \\ &= \hbar^2[l'(l'+1) - l(l+1)]\langle n'l'm'|[L^2, x_i]|nlm\rangle \\ &= \hbar^4[l'(l'+1) - l(l+1)]^2\langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle\end{aligned}$$

对易关系

$$[L^2, [L^2, x_i]] = 2\hbar^2(x_iL^2 + L^2x_i)$$

的成立意味着：

$$\begin{aligned}0 &= \left\{ [l'(l'+1) - l(l+1)]^2 - 2[l'(l'+1) + l(l+1)] \right\} \langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle \\ &= (l' - l - 1)(l' - l + 1)(l' + l)(l' + l + 2) \langle n'l'm'|x_i|nlm\rangle\end{aligned}$$

所以, 跃迁矩阵元 $\langle n' l' m' | x_i | n l m \rangle$ 取非零值对角量子数提出的限制条件是,

- 或者:

$$\Delta l = l' - l = \pm 1$$

- 或者:

$$l' = l = 0$$

但 $l' = l = 0$ 情形下的跃迁不可能发生. $l' = l = 0$ 意味着原子在跃迁前后所处的状态分别是 $|n00\rangle$ 和 $|n'00\rangle$. 如此态矢量在位置表象中对应的波函数分别是:

$$\psi_{n00} = \Psi_{n0}(r) \mathcal{Y}_{00}(\theta, \phi), \quad \mathcal{Y}_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}.$$

所以,

$$\langle n'00 | r | n00 \rangle \sim \alpha k \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta + \beta i \int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi + \gamma j \int_0^{2\pi} \sin \phi d\phi = 0$$

所以, 角量子数 l 的选择定则是:

除非 $\Delta l = \pm 1$, 否则没有跃迁发生.

原子与辐射电磁场的相互作用

含时微扰论的一个重要应用是研究原子中的电子与辐射电磁场之间的相互作用, 从而建立原子的发光理论. 我们首先构造体系的哈密顿算符.

- 为简单起见, 仅考虑碱金属原子. 设只有一个电子参与了与辐射电磁场的相互作用. 如此, 辐射电磁场未介入时, 体系的哈密顿算符为:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \hat{V}_0(r)$$

- 施加了辐射电磁场之后, 体系的哈密顿算符改变为:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left[\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(r, t) \right]^2 - e\phi(r, t) + \hat{V}_0(r) \\ &= \hat{H}_0 - e\phi(r, t) + \frac{e}{2\mu c} \left[2\mathbf{A}(r, t) \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}(r, t) \right] + \frac{e^2}{2\mu c^2} [\mathbf{A}(r, t)]^2\end{aligned}$$

式中 $\mathbf{A}(r, t)$ 与 $\phi(r, t)$ 是辐射电磁场的规范势.

取库仑规范,

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$$

以及 $\phi(\mathbf{r}, t) = 0$ 、并忽略 \hat{H} 中与电磁相互作用无关的 $[\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2$ 项⁶, 我们有:

$$\hat{H} \approx \hat{H}_0 + \frac{e}{\mu c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{P}}$$

亦即:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

此式右端第二项

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{\mu c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{P}}$$

描写了辐射电磁场与碱金属原子中价电子之间的电磁相互作用. 我们将在含时微扰论的框架内讨论它所能造成的原子在不同能级之间的跃迁.

- ① 接下来的处理方案有两种: 或者把 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 看做经典的矢量场, 或者将其视为量子力学意义下的力学量算符.

⁶此项仅仅反映辐射电磁场本身的性质.

辐射电磁场的经典处理

遵循经典电动力学, 库仑规范 ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) 中电磁势服从微分方程组:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_T, \quad \nabla^2 \phi = -4\pi \rho$$

辐射电磁场存在于远离源电荷电流分布的区域. 因此,

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0, \quad \nabla^2 \phi = 0$$

如果把辐射电磁场看做是极化矢量为 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 、波矢为 $\mathbf{k} = kn$ 的一系列平面电磁波 ($k = \omega/c$), 则有:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \boldsymbol{\varepsilon} \left[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right], \quad \phi(\mathbf{r}, t) = 0$$

A_0 是矢势的波幅, 待定. 因为 $\nabla e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \pm i\mathbf{k} e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, 库仑规范条件意味着:

$$\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0$$

辐射电磁场的电场强度与磁感应强度分布是：

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c} A_0 \boldsymbol{\varepsilon} \left[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right] \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} = i(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) A_0 \left[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right] \end{aligned}$$

所以, 当我们把辐射电磁场看做平面电磁波后, 它是 *TEM*, 其电场强度与磁感应强度具有相同的波幅:

$$\mathbf{B} = \mathbf{n} \times \mathbf{E}, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{B} = 0, \quad |\mathbf{E}| = |\mathbf{B}|$$

能量体密度的瞬时值为:

$$u = \frac{\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2}{8\pi} = \frac{\omega^2}{\pi c^2} [A_0]^2 \sin^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

求其在一个周期内的平均值, 有:

$$\langle u \rangle = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} [A_0]^2$$

倘若此辐射电磁场可以看做量子物理意义下的一个光子, 则其能量为 $\hbar\omega$. 进而:

$$\langle u \rangle = \frac{\hbar\omega}{\Omega}$$

此处 Ω 是辐射电磁场占据空间的体积. 所以,

$$\frac{\hbar\omega}{\Omega} = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} |A_0|^2 \quad \rightsquigarrow \quad |A_0| = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}}$$

我们最终把辐射电磁场的矢势分布表达为:

$$A(r, t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \epsilon \left[e^{i(k \cdot r - \omega t)} + e^{-i(k \cdot r - \omega t)} \right]$$

因此, 此辐射电磁场与原子中的电子发生电磁相互作用的哈密度算符属于简谐扰动:

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{\mu c} A(r, t) \cdot \hat{P} = \frac{e}{\mu c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \left[e^{i(k \cdot r - \omega t)} + e^{-i(k \cdot r - \omega t)} \right] \epsilon \cdot \hat{P}$$

注意相互作用哈密顿算符 $\hat{V}(t)$ 中的因子 $\exp[\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]$:

- ① 在原子尺度上 ($a \sim 10^{-10}$ 米), 对于波长在可见光或者紫外光范围内的电磁辐射场而言, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ 是一个无量纲小量

$$|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \leq kr \sim \frac{2\pi a}{\lambda} \sim \frac{10^{-10}}{10^{-6}} \sim 10^{-3}$$

此时所谓的电偶极近似有效, 即可取 $\exp[\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \approx 1$. 从而,

$$A(\mathbf{r}, t) \approx A(t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\varepsilon} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

简谐扰动哈密顿算符可简化为:

$$\hat{V}(t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}$$

式中,

$$\hat{F} = \hat{F}^\dagger = \frac{e}{\mu c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{P}}$$

\hat{F} 与 \hat{F}^\dagger 在 \hat{H}_0 的两个本征态 $|\psi_i\rangle$ 与 $|\psi_f\rangle$ 之间的矩阵元是:

$$\langle\psi_f|\hat{F}|\psi_i\rangle = \langle\psi_f|\hat{F}^\dagger|\psi_i\rangle = \frac{e}{\mu c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle\psi_f|\hat{\mathbf{P}}|\psi_i\rangle$$

● 注意到

$$[\hat{x}_i, \hat{H}_0] = \left[\hat{x}_i, \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \hat{V}_0(r) \right] = \frac{i\hbar}{\mu} \hat{p}_i$$

亦即:

$$\hat{\mathbf{P}} = -\frac{i\mu}{\hbar} [\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}_0]$$

再结合 \hat{H}_0 的本征值方程 $\hat{H}_0 |\psi_a\rangle = E_a |\psi_a\rangle$, 我们看到原子发光问题的跃迁矩阵元出现了:

$$\langle\psi_f|\hat{\mathbf{P}}|\psi_i\rangle = i\mu\omega_{fi} \langle\psi_f|\hat{\mathbf{r}}|\psi_i\rangle$$

式中,

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

所以,

$$\langle \psi_f | \hat{F} | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | \hat{F}^\dagger | \psi_i \rangle = ie \omega_{fi} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle \psi_f | \hat{\mathbf{r}} | \psi_i \rangle$$

设 \hat{H}_0 具有两个能级 E_a 与 E_b , 且 $E_b > E_a$. 则频率为 ω 、极化矢量为 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 的辐射电磁场引起的

- ❶ 原子吸收一个光子进而从低能级 E_a 跃迁到高能级 E_b 的**吸收过程**发生的跃迁速率为:

$$w_{ba} = \frac{4\pi^2 e^2 \omega_{ba}^2}{\omega\Omega} |\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b | \hat{\mathbf{r}} | \psi_a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega)$$

- ❷ 原子从高能级 E_b 跃迁到低能级 E_a 并放出一个光子的**受激发射过程**发生的跃迁速率为:

$$w_{ab} = \frac{4\pi^2 e^2 \omega_{ab}^2}{\omega\Omega} |\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle \psi_a | \hat{\mathbf{r}} | \psi_b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b + \hbar\omega)$$

- ❸ 显然有:

$$w_{ab} = w_{ba}$$

2:

为什么称 $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ 为电偶极近似?

我们知道, 含时薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla + \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A} \right)^2 \psi - e\phi\psi + V_0(\mathbf{r})\psi$$

具有局域规范变换

$$\psi' = \psi \exp \left[-\frac{ie}{\hbar c} \chi(\mathbf{r}, t) \right], \quad \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \chi(\mathbf{r}, t), \quad \phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

下的不变性. 在库仑规范中, 辐射电磁场的规范势可取为

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\epsilon} \left[e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right], \quad \phi(\mathbf{r}, t) = 0$$

倘若 $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$, 此矢势近似地仅依赖于时间参数:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \approx \mathbf{A}(t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \boldsymbol{\epsilon} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

因此, 我们可以把规范函数 $\chi(r, t)$ 选择为

$$\chi(r, t) = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}(t)$$

通过规范变换重新定义辐射电磁场的规范势:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi = 0$$

$$\phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial\chi}{\partial t} = \frac{\mathbf{r}}{c} \cdot \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t)$$

规范变换后的哈密顿算符是:

$$\begin{aligned}\hat{H}' &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla + \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}' \right)^2 - e\phi' + V_0(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) + V_0(\mathbf{r}) \\ &= \hat{H}_0 + \hat{V}'(t)\end{aligned}$$

式中 $\hat{V}'(t)$ 可解释为电偶极子 $\wp = -e\mathbf{r}$ 与外电场之间的相互作用势能:

$$\hat{V}'(t) = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) = -\wp \cdot \mathbf{E}(t)$$

电磁场的量子化

为了实现自由电磁场的量子化,我们首先在远离场源的区域中把经典的自由电磁场表达为一系列电磁振子的集合. 采取库仑规范,则自由电磁场的场强皆取决于矢势分布:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

而矢势分布满足波动方程与库仑规范条件:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

- 波动方程允许存在平面波特解.
- 场强与矢势的关系要求矢势必须为时空坐标的实函数.
- 库仑规范条件的成立意味着矢势 \mathbf{A} 仅有两个独立的方向.

所以,在库仑规范中自由电磁场的矢势可以一般性地表为:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \epsilon_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[a_{\lambda}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + a_{\lambda}^*(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right]$$

如此,

$$\begin{aligned} E(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ &= \frac{i}{c\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \epsilon_{\lambda}(\mathbf{k}) \omega_{\mathbf{k}} \left[a_{\lambda}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - a_{\lambda}^*(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right] \\ B(\mathbf{r}, t) &= \nabla \times A \\ &= \frac{i}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 [\mathbf{k} \times \epsilon_{\lambda}(\mathbf{k})] \left[a_{\lambda}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - a_{\lambda}^*(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right] \end{aligned}$$

区域 Ω 内电磁场的总能量为:

$$H_{\text{EM}} = \frac{1}{8\pi} \int d^3x [E^2(\mathbf{r}, t) + B^2(\mathbf{r}, t)] = \frac{1}{4\pi c^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \omega_{\mathbf{k}}^2 a_{\lambda}^*(\mathbf{k}) a_{\lambda}(\mathbf{k})$$

在推导上式最后的表达式时, 我们使用了恒等式 $\omega_{\mathbf{k}} = ck$, (箱归一化假设下) 平面波的正交性

$$\int d^3x \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r}] = \Omega \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{p}}$$

以及极化矢量满足的代数关系

$$\epsilon_{\lambda}(k) \cdot \epsilon_{\sigma}(k) = \delta_{\lambda\sigma}, \quad \epsilon_{\lambda}(k) \cdot k = 0$$

- ① 为了贯彻正则量子化程序, 现在以矢势中的叠加系数 $a_{\lambda}(k)$ 和 $a_{\lambda}^{*}(k)$ 为动力学变量把自由电磁场看做一个动力学体系. 倘若把此动力学体系的动力学变量实数化:

$$\begin{aligned} a_{\lambda}(k) &= \sqrt{2\pi c} \left[Q_{\lambda}(k) + i \frac{P_{\lambda}(k)}{\omega_k} \right] \\ a_{\lambda}^{*}(k) &= \sqrt{2\pi c} \left[Q_{\lambda}(k) - i \frac{P_{\lambda}(k)}{\omega_k} \right] \end{aligned}$$

亦即:

$$Q_{\lambda}(k) = \frac{1}{\sqrt{8\pi c}} [a_{\lambda}(k) + a_{\lambda}^{*}(k)], \quad P_{\lambda}(k) = -\frac{i\omega_k}{\sqrt{8\pi c}} [a_{\lambda}(k) - a_{\lambda}^{*}(k)]$$

则可将自由电磁场的总能量表达为一系列不同波矢、不同极化且彼此独立的电磁振子的能量之和：

$$H_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[\frac{1}{2} P_{\lambda}^2(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\lambda}^2(\mathbf{k}) \right]$$

式中 $Q_{\lambda}(\mathbf{k})$ 和 $P_{\lambda}(\mathbf{k})$ 就是这些电磁振子的正则坐标与正则动量。

- ① 为了建立电磁场的量子理论 (即描写电磁场的粒子性), 我们在 H_{EM} 中用量子化电磁场态矢量空间的厄米算符 $\hat{Q}_{\lambda}(\mathbf{k})$ 、 $\hat{P}_{\lambda}(\mathbf{k})$ 替代 $Q_{\lambda}(\mathbf{k})$ 与 $P_{\lambda}(\mathbf{k})$. 假设厄米算符 $\hat{Q}_{\lambda}(\mathbf{k})$ 、 $\hat{P}_{\lambda}(\mathbf{k})$ 服从对易关系:

$$\left[\hat{Q}_{\lambda}(\mathbf{k}), \hat{P}_{\sigma}(\mathbf{q}) \right] = i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \delta_{\lambda\sigma}$$

如此即完成了电磁场的量子化.

量子化电磁场的哈密顿算符表为：

$$\hat{H}_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[\frac{1}{2} \hat{P}_{\lambda}^2(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{k}}^2 \hat{Q}_{\lambda}^2(\mathbf{k}) \right]$$

或者等价地，

$$\hat{H}_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[\hat{N}_{\lambda}(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_{\mathbf{k}}$$

式中

$$\hat{N}_{\lambda}(\mathbf{k}) = \hat{a}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) \hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k})$$

是厄米算符，而

$$\hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k}) = \sqrt{2\pi c} \left[\hat{Q}_{\lambda}(\mathbf{k}) + i \frac{\hat{P}_{\lambda}(\mathbf{k})}{\omega_{\mathbf{k}}} \right]$$
$$\hat{a}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) = \sqrt{2\pi c} \left[\hat{Q}_{\lambda}(\mathbf{k}) - i \frac{\hat{P}_{\lambda}(\mathbf{k})}{\omega_{\mathbf{k}}} \right]$$

服从对易关系：

$$[\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}), \hat{a}_\sigma^\dagger(\mathbf{q})] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}\delta_{\lambda\sigma}, \quad [\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}), \hat{a}_\sigma(\mathbf{q})] = [\hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}), \hat{a}_\sigma^\dagger(\mathbf{q})] = 0$$

由此不难证明：

$$\hat{N}_\lambda(\mathbf{k}) |n_\lambda(\mathbf{k})\rangle = n_\lambda(\mathbf{k}) |n_\lambda(\mathbf{k})\rangle, \quad n_\lambda(\mathbf{k}) = 0, 1, 2, \dots$$

且，

$$\begin{aligned}\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}) |n_\lambda(\mathbf{k})\rangle &= \sqrt{n_\lambda(\mathbf{k})} |n_\lambda(\mathbf{k}) - 1\rangle \\ \hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}) |n_\lambda(\mathbf{k})\rangle &= \sqrt{n_\lambda(\mathbf{k}) + 1} |n_\lambda(\mathbf{k}) + 1\rangle\end{aligned}$$

因此，厄米算符 $\hat{N}_\lambda(\mathbf{k})$ 诠释为波矢为 \mathbf{k} 、极化为 $\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\mathbf{k})$ 的光子的粒子数算符，而非厄米算符 $\hat{a}_\lambda(\mathbf{k})$ 与 $\hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k})$ 分别诠释为光子的消灭与产生算符。

- $\hat{N}_\lambda(\mathbf{k})$ 属于零本征值的本征态 $|0\rangle$ 称为真空态，属于非零本征值 $n_\lambda(\mathbf{k})$ 的本征态 $|n_\lambda(\mathbf{k})\rangle$ 称为 $n_\lambda(\mathbf{k})$ 光子态。二者的关系是：

$$|n_\lambda(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\lambda(\mathbf{k})!}} \left[\hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}) \right]^{n_\lambda(\mathbf{k})} |0\rangle$$

- 电磁场的总能量

$$E_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[n_{\lambda}(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_{\mathbf{k}}$$

诠释为各种不同波矢、不同极化的光子能量之和, 再加上 (无穷大) 的真空能:

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}}$$

- 电磁场量子化后, 库仑规范中的矢势变成了量子化电磁场态矢量空间中的厄米算符:

$$\hat{A}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \epsilon_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[\hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + \hat{a}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right]$$

原子中的电子与量子化电磁场之间的相互作用哈密顿算符

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{\mu c} \hat{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{P}}$$

仍属于简谐扰动.

取电偶极近似, $\exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \approx 1$, 则有:

$$\hat{V}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[\hat{v}_{\lambda}(\mathbf{k}) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + \hat{v}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \right]$$

式中,

$$\hat{v}_{\lambda}(\mathbf{k}) = \frac{e}{\mu c \sqrt{\Omega}} \hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{P}}, \quad \hat{v}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) = \frac{e}{\mu c \sqrt{\Omega}} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{P}}$$

分别描写原子吸收一个光子和发射一个光子的过程. 对于原子吸收一个光子的过程, 体系的初末态分别为

$$|\Psi_i\rangle = |\psi_i\rangle |n_{\lambda}(\mathbf{k})\rangle, \quad |\Psi_f\rangle = |\psi_f\rangle |n_{\lambda}(\mathbf{k}) - 1\rangle$$

相互作用哈密顿算符在初末态之间的矩阵元是:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \hat{V}(t) | \Psi_i \rangle &= \langle \Psi_f | \hat{v}_{\lambda}(\mathbf{k}) | \Psi_i \rangle \\ &= \frac{e}{\mu c \sqrt{\Omega}} \langle n_{\lambda}(\mathbf{k}) - 1 | \hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k}) | n_{\lambda}(\mathbf{k}) \rangle \langle \psi_f | \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{P}} | \psi_i \rangle \end{aligned}$$

亦即：

$$\langle \Psi_f | \hat{V}(t) | \Psi_i \rangle = \frac{e}{\mu c \sqrt{\Omega}} \sqrt{n_\lambda(k)} \langle \psi_f | \epsilon_\lambda(k) \cdot \hat{P} | \psi_i \rangle$$

显然，如果初态无光子（即无外电磁场）， $n_\lambda(k) = 0$ ，则原子吸收过程不会发生。

对于原子发射一个光子的过程，体系的初末态分别为

$$|\Psi_i\rangle = |\psi_i\rangle |n_\lambda(k)\rangle, \quad |\Psi_f\rangle = |\psi_f\rangle |n_\lambda(k) + 1\rangle$$

相互作用哈密顿算符在初末态之间的矩阵元是：

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \hat{V}(t) | \Psi_i \rangle &= \langle \Psi_f | \hat{v}_\lambda^\dagger(k) | \Psi_i \rangle \\ &= \frac{e}{\mu c \sqrt{\Omega}} \langle n_\lambda(k) + 1 | \hat{a}_\lambda^\dagger(k) | n_\lambda(k) \rangle \langle \psi_f | \epsilon_\lambda(k) \cdot \hat{P} | \psi_i \rangle \\ &= \frac{e}{\mu c \sqrt{\Omega}} \sqrt{n_\lambda(k) + 1} \langle \psi_f | \epsilon_\lambda(k) \cdot \hat{P} | \psi_i \rangle \end{aligned}$$

与原子吸收过程不同,即使初态无光子(即无外电磁场), $n_{\lambda}(\mathbf{k}) = 0$, 原子仍有一定的概率向外发射光子:

$$\langle \Psi_f | \hat{V}(t) | \Psi_i \rangle_{\text{自发发射}} = \frac{e}{\mu c \sqrt{\Omega}} \langle \psi_f | \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{P}} | \psi_i \rangle$$

这就是原子的自发发射过程.

