量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

李小飞

2023 年 6 月 27 日

光电科学与工程学院

第六章：微扰理论

求實求真
大氣大為

提 纲

1. 定态微扰理论

非简并定态微扰

简并定态微扰

2. 含时微扰

3. 光的吸收和发射

提 纲

1. 定态微扰理论

   非简并定态微扰

   简并定态微扰

2. 含时微扰

3. 光的吸收和发射

- 单体问题：一个粒子在确定势场中运动。
- 二体问题：两物体之间的相互作用使它们绕质心运动。
- 微扰问题：增加一个物体，构成三体问题，如果对原体系的扰动很小，考虑微扰法等。

- 影响很大，则是标准三体问题，不能精确求解，考虑变分法等。
- 多体问题：考虑平均场近似方法
- 大数目问题：体系中物体数目众多，这时呈现出的规律性如：凝聚、超导、超流，体现出统计规律性，考虑统计物理方法。

定态微扰: 哈密顿不显含时间，微扰导致状态移动——定态问题

- 对非简并能级的扰动
- 对简并能级的扰动

跃迁问题: 哈密顿显含时间,微扰导致状态改变——跃迁问题

定态微扰

理想体系： 不考虑微扰时能精确求解的体系

实际体系： 考虑微扰时不能精确求解的体系

设实际体系的哈密顿 (不显含时间)，其本征方程为

$$\hat{H}\left|\psi_n\right\rangle = E_n\left|\psi_n\right\rangle$$

这是不能精确求解的。设它可以做某种展开，一阶情况为

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$$

其中，零阶 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征方程是可以精确求解的

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

非简并定态微扰

若解得的能量本征值 $E_n^{(0)}$ 都是非简并的，则构成非简并定态微扰问题。

实际体系的本征能量和本征函数也写成关于 λ 的级数展开式

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots$$

$$|\psi_n > = | \psi_n^{(0)} > + \lambda \left| \psi_n^{(1)} > + \lambda^2 \right| \psi_n^{(2)} > + \cdots$$

代回实际体系的本征方程

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \right) \left(\left| \psi_n^{(0)} > + \lambda \right| \psi_n^{(1)} > + \lambda^2 \mid \psi_n^{(2)} > + \cdots \right)$$

$$= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \right) \left(\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle + \lambda \left| \psi_n^{(1)} > + \lambda^2 \right| \psi_n^{(2)} \right\rangle + \cdots \right)$$

左右两端分别做乘法计算，并按 λ 的幂整理，得

$$\left[\begin{array}{ll} & \hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \\ \lambda & \left[\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle\right] + \\ \lambda^2 & \left[\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle\right] + \\ \lambda^3 & \cdots \end{array}\right] = \left[\begin{array}{ll} & E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \\ \lambda & \left[E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)} > + E_n^{(1)}\right|\psi_n^{(0)}\right\rangle\right] + \\ \lambda^2 & \left[E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle\right. \\ \lambda^3 & \cdots \end{array}\right.$$

等式两边同幂次的系数应相等

$$\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(0)} >= E_n^{(0)}\right|\psi_n^{(0)} > \cdots\cdots(a)$$
$$\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \cdots\cdots(b)$$
$$\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \cdots\cdots(c)$$

分别称方程 (a),(b),(c) 为零阶、一阶和二阶修正方程。

以上三式左乘 $\left\langle\psi_n^{(0)}\right|$, 得能量的各级修正

$$E_n^{(0)}=\left\langle\psi_n^{(0)}\right|H^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle\cdots\cdots(d)$$

$$E_n^{(1)}=\left\langle\psi_n^{(0)}\right|H'\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle\cdots\cdots(e)$$

$$E_n^{(2)}=\left\langle\psi_n^{(0)}\right|H'\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle\cdots\cdots(f)$$

同理，可写出能量的三级和四级修正

$$E_n^{(3)}=\left\langle\psi_n^{(0)}\right|H'\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle\cdots\cdots(g)$$

$$E_n^{(4)}=\left\langle\psi_n^{(0)}\right|H'\left|\psi_n^{(3)}\right\rangle\cdots\cdots(h)$$

一阶修正

例-1：求解一阶修正方程

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

解: 整理，得标准形一级修正方程

$$\left[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle=-\left[\hat{H}'-E_n^{(1)}\right]\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \tag{1}$$

左乘 $\left\langle\psi_n^{(0)}\right|$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\left[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle=-\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\left[\hat{H}'-E_n^{(1)}\right]\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

左端

$$
\begin{aligned}
\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \left[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right] \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle &= \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle - \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| E_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle \\
&= E_n^{(0)} \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle - E_n^{(0)} \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle \\
&= 0
\end{aligned}
$$

右端

$$
\begin{aligned}
\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \left[E_n^{(1)} - \hat{H}' \right] \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle &= 0 \\
\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| E_n^{(1)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle - \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle &= 0 \\
E_n^{(1)} - \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle &= 0 \\
E_n^{(1)} = \left\langle n \middle| \hat{H}' \middle| n \right\rangle &= H'_{nn}
\end{aligned}
$$

获得能量一级修正 $E_n^{(1)}$，下面求波函数的一级修正 $\psi_n^{(1)}$

本征矢 $\left\{\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle\right\}$ 构成完备集, 任意函数都可以在其上展开，现把 $\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + a\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$ 展开

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + a\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = \sum_l a_l^{(1)}\left|\psi_l^{(0)}\right\rangle$$

合理选取 a, 以消除左端的 $\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$ 因子，则有

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_{l\neq n} a_l^{(1)}\left|\psi_l^{(0)}\right\rangle \tag{2}$$

左乘 $\left\langle\psi_n^{(0)}\right|$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_{l\neq n} a_l^{(1)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_l^{(0)}\right\rangle$$

由正交性，式子右端为零，得

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = 0$$

把展开式 [2] 代回一级修正方程 [1]

$$\begin{aligned}
\left[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right] \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle &= -\left[\hat{H}' - E_n^{(1)}\right] \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \\
\left[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right] \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \left|\psi_l^{(0)}\right\rangle &= -\left[\hat{H}' - E_n^{(1)}\right] \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \\
\sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \left[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right] \left|\psi_l^{(0)}\right\rangle &= -\left[\hat{H}' - E_n^{(1)}\right] \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle
\end{aligned}$$

左乘 $\left\langle\psi_m^{(0)}\right|$，　$(m \neq n)$，得

$$\sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \left\langle\psi_m^{(0)}\right| \left[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right] \left|\psi_l^{(0)}\right\rangle = -\left\langle\psi_m^{(0)}\right| \left[\hat{H}' - E_n^{(1)}\right] \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$\sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \left[E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right] \left\langle\psi_m^{(0)} \middle| \psi_l^{(0)}\right\rangle = -\left\langle\psi_m^{(0)}\right| \hat{H}' \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + E_n^{(1)} \left\langle\psi_m^{(0)} \middle| \psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$\sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \left[E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right] \delta_{ml} = -\left\langle\psi_m^{(0)}\right| \hat{H}' \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$a_m^{(1)} \left[E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right] = -\left\langle\psi_m^{(0)}\right| \hat{H}' \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

解得

$$a_m^{(1)} = \frac{\left\langle\psi_m^{(0)}\right| \hat{H}' \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (m \neq n)$$

得波函数的一级修正

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

实际体系 (哈密顿 $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{'}$) 的一级修正解

$$\boxed{\begin{cases} E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + H'_{nn} \\ |\psi_n\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left|\psi_m^{(0)}\right\rangle \end{cases}}$$

例-2: 求解能量的二级修正

解:整理,得标准形二级修正方程

$$\left[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right]\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle=-\left[\hat{H}'-E_n^{(1)}\right]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \tag{3}$$

代入 $\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle=\sum_{m\neq n}a_m^{(1)}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle$

$$\left[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right]\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle=\left[E_n^{(1)}-\hat{H}'\right]\sum_{m\neq n}a_m^{(1)}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle+E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

左乘 $\left\langle\psi_n^{(0)}\right|$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\left[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right]\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle=\sum_{m\neq n}a_m^{(1)}\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\left[E_n^{(1)}-\hat{H}'\right]\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle+E_n^{(2)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$\sum_{m\neq n}a_m^{(1)}\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\left[E_n^{(1)}-\hat{H}'\right]\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle+E_n^{(2)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle=0$$

$$\sum_{m\neq n}a_m^{(1)}\left\langle\psi_n^{(0)}\right|E_n^{(1)}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle-\sum_{m\neq n}a_m^{(1)}\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}'\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle+E_n^{(2)}=0$$

$$\Longrightarrow\ E_n^{(2)}=\sum_{m\neq n}a_m^{(1)}\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}'\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle$$

得能量二级修正

$$
\begin{aligned}
E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} a_m^{(1)} \left\langle \psi_n^{(0)} \right| \hat{H}' \left| \psi_m^{(0)} \right\rangle \\
&= \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} H'_{nm} \\
&= \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left(H'_{mn}\right)^* \\
&= \sum_{m \neq n} \frac{\left|H'_{mn}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad \text{or} \quad \sum_{m \neq n} \frac{\left|H'_{nm}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}
\end{aligned}
$$

二级修正下体系的能量

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

小结

(1) 实际体系，哈密顿本征方程不能精确求解

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

若可以分解成理想体系 + 微扰

$$H = H^{(0)} + H', \qquad (H^{(0)} \gg H')$$

且理想体系哈密顿本征方程可精确求解

$$H^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

(2) 如果理想体系的 $E_n^{(0)}$ 能级非简并，可以近似写出实际体系的本征解

$$\boxed{\begin{cases} E_n = E_n^0 + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots \\ |\psi_n\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \cdots \end{cases}}$$

其中能级的一级修正是微扰对本能级的直接影响 (平均值)

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle$$

能级的二级修正是微扰导致临近能级发生耦合 (矩阵元)

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

本征函数的一级修正是微扰导致临近能级发生耦合 (矩阵元)

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

(3) 如果理想体系的能级简并, 请参考简并微扰!

(4) 适用条件：修正公式符合级数收敛条件，

$$\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \ll 1$$

即：能级间隔要大，微扰矩阵元要小。

例-3: 电荷量为 q 的电谐振子，置于微弱的电场 ε 中，其势函数可以表示为

$$V(x)=\frac{1}{2}\omega^2x^2-q\varepsilon x$$

试采用微扰法求能量本征值和本征函数

解:体系的哈密顿为

$$H=\left[-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\omega^2x^2\right]-q\varepsilon x=H^{(0)}+H'$$

其中

$$H^{(0)}=-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\omega^2x^2$$

是可以精确求解的理想谐振子，有

$$E_n^{(0)}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\qquad \left|\psi_n^{(0)}(x)\right\rangle=N_n\exp\left(-\frac{\alpha^2x^2}{2}\right)H_n(\alpha x)$$

由于能级非简并，且能级间隔较大 ($\hbar\omega$)，可采用微扰法求解

能量一级修正

$$
\begin{aligned}
E_n^{(1)} &= \left\langle \psi_n^{(0)} \right| H' \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \\
&= -q\varepsilon N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n^*(\alpha x) x H_n(\alpha x) \exp(-\alpha^2 x^2) dx \\
&= -q\varepsilon N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} x H_n^2(\alpha x) \exp(-\alpha^2 x^2) dx \\
&= 0
\end{aligned}
$$

能量二级修正得先计算微扰矩阵元

$$
\begin{aligned}
H'_{mn} &= \left\langle \psi_m^{(0)} \right| H' \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \\
&= -q\varepsilon \left\langle \psi_m^{(0)} \right| \frac{\alpha x}{\alpha} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \\
&= -\frac{q\varepsilon}{\alpha} \left\langle \psi_m^{(0)} \right| \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \left| \psi_{n-1}^{(0)} \right\rangle + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \left| \psi_{n+1}^{(0)} \right\rangle \right] \\
&= -\frac{q\varepsilon}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{m,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{m,n+1} \right)
\end{aligned}
$$

能量二级修正

$$
\begin{aligned}
E_n^{(2)} &= \sum_{m\neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\
&= \left(\frac{q\varepsilon}{\alpha}\right)^2 \sum_{m\neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left(\frac{n}{2}\delta_{m,n-1} + \frac{n+1}{2}\delta_{m,n+1}\right) \\
&= \left(\frac{q\varepsilon}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{n}{2}\frac{1}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} + \frac{n+1}{2}\frac{1}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}}\right) \\
&= \left(\frac{q\varepsilon}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{n}{2\hbar\omega} - \frac{n+1}{2\hbar\omega}\right) \qquad \Leftarrow \alpha^2 = \frac{\omega}{\hbar} \\
&= -\frac{q^2\varepsilon^2}{2\omega^2}
\end{aligned}
$$

本征函数的一级修正

$$
\begin{aligned}
\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle &= \sum_{m\neq n}\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle \\
&= -\left(\frac{q\varepsilon}{\alpha}\right)\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\frac{1}{E_n^{(0)}-E_{n-1}^{(0)}}\psi_{n-1}^{(0)}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\frac{1}{E_n^{(0)}-E_{n+1}^{(0)}}\psi_{n+1}^{(0)}\right) \\
&= -\left(\frac{q\varepsilon}{\alpha}\right)\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\frac{1}{\hbar\omega}\psi_{n-1}^{(0)}-\sqrt{\frac{n+1}{2}}\frac{1}{\hbar\omega}\psi_{n+1}^{(0)}\right) \\
&= q\varepsilon\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega^3}}\left(\sqrt{n+1}\,\psi_{n+1}^{(0)}-\sqrt{n}\,\psi_{n-1}^{(0)}\right)
\end{aligned}
$$

二级修正下体系的能量

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\varepsilon^2}{2\omega^2}$$

二级修正下体系的本征函数

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + q\varepsilon\sqrt{\frac{n+1}{2\hbar\omega^3}}\psi_{n+1}^{(0)} - q\varepsilon\sqrt{\frac{n}{2\hbar\omega^3}}\psi_{n-1}^{(0)}$$

例-4：电荷量为 q 的电谐振子，置于微弱的电场 ε 中，其势函数可以表示为

$$V(x) = \frac{1}{2}\omega^2 x^2 - q\varepsilon x$$

试采用变量代换法求能量本征值和本征函数

解:体系的哈密顿为

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\omega^2 x^2 - q\varepsilon x \\ &= -\frac{\hbar^2}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\omega^2\left(x - \frac{q\varepsilon}{\omega^2}\right)^2 - \frac{q^2\varepsilon^2}{2\omega^2} \end{aligned}$$

薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\omega^2\left(x-\frac{q\varepsilon}{\omega^2}\right)^2\right]\psi(x)=\left(E+\frac{q^2\varepsilon^2}{2\omega^2}\right)\psi(x)$$

令

$$x'=x-\frac{q\varepsilon}{\omega^2},\qquad E'=E+\frac{q^2\varepsilon^2}{2\omega^2}$$

有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x'^2}+\frac{1}{2}\omega^2x'^2\right]\psi(x')=E'\psi(x')$$

能级

$$E_n' = \left(n + \frac{1}{2}\hbar\omega\right) = E_n + \frac{q^2\varepsilon^2}{2\omega^2}$$

所以

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\hbar\omega\right) - \frac{q^2\varepsilon^2}{2\omega^2}$$

本征函数

$$\psi_n(x') = N_n \exp(-\frac{\alpha^2 x'^2}{2}) H_n(\alpha x')$$

所以

$$\psi_n(x) = N_n \exp(-\frac{\alpha^2\left(x - \frac{q\varepsilon}{\omega^2}\right)^2}{2}) H_n(\alpha\left(x - \frac{q\varepsilon}{\omega^2}\right))$$

式中： $\alpha^2 = \dfrac{\omega}{\hbar}$

例-5: 一粒子处于如下一维无限深势阱 $V(x)$ 中运动，现在势阱中增加微扰 H'，试求解能级与波函数的一级修正

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0<x<a\\ +\infty & x<0, x>a\end{cases} \qquad H'(x)=\begin{cases}-b & 0<x<\dfrac{a}{2}\\ +b & \dfrac{a}{2}<x<a\end{cases}$$

解:理想无限深势阱的能级及波函数为

$$E_n^{(0)}=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}, \qquad \psi_n^{(0)}(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$$

能级一级修正

$$
\begin{aligned}
E_n^{(1)} &= H'_{nn} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^{*(0)}(x) H' \psi_n^{(0)}(x) dx \\
&= -\int_0^{\frac{a}{2}} \frac{2b}{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx + \int_{\frac{a}{2}}^{a} \frac{2b}{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= 0
\end{aligned}
$$

微扰矩阵元

$$H'_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{*(0)}(x) H' \psi_n^{(0)}(x) dx$$

$$= -\int_0^{\frac{a}{2}} \frac{2b}{a} \sin\frac{m\pi x}{a} \sin\frac{n\pi x}{a} dx + \int_{\frac{a}{2}}^{a} \frac{2b}{a} \sin\frac{n\pi x}{a} \sin\frac{m\pi x}{a} dx$$

$$= \frac{2b}{a}\left[\frac{1}{n+m}\sin\frac{n+m}{2}\pi - \frac{1}{n-m}\sin\frac{n-m}{2}\pi\right]$$

波函数一级修正

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

$$= \frac{2\mu a^2}{\pi^2\hbar^2}\sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{m\neq n} \frac{H'_{mn}}{n^2 - m^2} \sin\frac{k\pi}{a} x$$

例-6：设某粒子的哈密顿为

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

试求：(1) 粒子的本征能量到二级修正及波函数的一级修正，(2) 本征能的精确解

解:改写哈密顿

$$H=H^{(0)}+H'=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 3 & 0\\ 0 & 0 & -2\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0 & c & 0\\ c & 0 & 0\\ 0 & 0 & c\end{bmatrix}$$

1) $H^{(0)}$ 的本征值（非简并）为

$$E_1^{(0)} = 1, \quad E_2^{(0)} = 3, \quad E_3^{(0)} = -2$$

对应的本征函数为

$$\left|\psi_1^{(0)}\right\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \left|\psi_2^{(0)}\right\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \left|\psi_3^{(0)}\right\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

2) 能级的一级修正

$$H'_{nn} = \left\langle \psi_n^{(0)} \right| H' \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$$

$$
\begin{aligned}
E_1^{(1)} = H'_{11} &= \left\langle \psi_1^{(0)} \right| H' \left| \psi_1^{(0)} \right\rangle \\
&= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
E_2^{(1)} = H'_{22} &= \left\langle \psi_2^{(0)} \right| H' \left| \psi_2^{(0)} \right\rangle \\
&= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
E_3^{(1)} = H'_{33} &= \left\langle \psi_3^{(0)} \right| H' \left| \psi_3^{(0)} \right\rangle \\
&= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
&= c
\end{aligned}
$$

3) 能级的二级修正，

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

由于各微扰矩阵元 H'_{mn} 已知，可进行直接计算

$$\begin{aligned} E_1^{(2)} &= \frac{|H'_{21}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \frac{|H'_{31}|^2}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}} \\ &= \frac{c^2}{1-3} + \frac{0}{1-(-2)} \\ &= -\frac{1}{2}c^2 \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
E_2^{(2)} &= \frac{|H'_{12}|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{|H'_{32}|^2}{E_2^{(0)} - E_3^{(0)}} \\
&= \frac{c^2}{3-1} + \frac{0}{3-(-2)} \\
&= \frac{1}{2}c^2
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
E_3^{(2)} &= \frac{|H'_{13}|^2}{E_3^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{|H'_{23}|^2}{E_3^{(0)} - E_2^{(0)}} \\
&= \frac{0}{-2-1} + \frac{0}{-2-3} \\
&= 0
\end{aligned}
$$

因此，二级修正下各能级为

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_1^{(2)} = 1 - \frac{1}{2}c^2$$

$$E_2 = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} + E_2^{(2)} = 3 + \frac{1}{2}c^2$$

$$E_3 = E_3^{(0)} + E_3^{(1)} + E_3^{(2)} = -2 + c$$

4) 波函数的一级修正

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

由于各微扰矩阵元 H'_{mn} 已知，可进行直接计算

$$\left|\psi_1^{(1)}\right\rangle = \frac{H'_{21}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \left|\psi_2^{(0)}\right\rangle + \frac{H'_{31}}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}} \left|\psi_3^{(0)}\right\rangle = -\frac{c}{2} \left|\psi_2^{(0)}\right\rangle$$

$$\left|\psi_2^{(1)}\right\rangle = \frac{H'_{12}}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} \left|\psi_1^{(0)}\right\rangle + \frac{H'_{32}}{E_2^{(0)} - E_3^{(0)}} \left|\psi_3^{(0)}\right\rangle = \frac{c}{2} \left|\psi_1^{(0)}\right\rangle$$

$$\left|\psi_3^{(1)}\right\rangle = \frac{H'_{13}}{E_3^{(0)} - E_1^{(0)}} \left|\psi_1^{(0)}\right\rangle + \frac{H'_{23}}{E_3^{(0)} - E_2^{(0)}} \left|\psi_2^{(0)}\right\rangle = 0$$

一级修正下的波函数为

$$|\psi_1\rangle = \left|\psi_1^{(0)}\right\rangle + \left|\psi_1^{(1)}\right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{c}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|\psi_2\rangle = \left|\psi_2^{(0)}\right\rangle + \left|\psi_2^{(1)}\right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{c}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|\psi_2\rangle = \left|\psi_2^{(0)}\right\rangle + \left|\psi_2^{(1)}\right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

5) 精确求解

设 H 的本征方程为

$$\begin{bmatrix} 1 & c & 0 \\ c & 3 & 0 \\ 0 & 0 & c-2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}$$

解九期方程

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

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

解得本征能量的精确解

$$E_1 = 2 - \sqrt{1 + c^2}, \quad E_2 = 2 + \sqrt{1 + c^2}, \quad E_3 = -2 + c$$

由于 c 是小量, 做级数展开, 有

$$E_1 = 1 - \frac{1}{2}c^2 + \frac{1}{8}c^4 + \cdots$$

$$E_1 = 3 + \frac{1}{2}c^2 - \frac{1}{8}c^4 + \cdots$$

微扰的二级修正解与精确解不计 c^4 及更高阶项时的结果相同!

提 纲

1. 定态微扰理论
   - 非简并定态微扰
   - 简并定态微扰
2. 含时微扰
3. 光的吸收和发射

求實求真
大氣大為

简并定态微扰

若 $H^{(0)}$ 的能量本征值 $E_n^{(0)}$ 是简并的，则构成简并定态微扰问题。

设简并度为 f, 简并本征函数记为

$$\left|n_1\right\rangle,\left|n_2\right\rangle,\cdots\left|n_f\right\rangle$$

它们都满足本征方程

$$H^{(0)}\left|n_\alpha\right\rangle=E_n^{(0)}\left|n_\alpha\right\rangle, \qquad (\alpha=1,2,\cdots,f)$$

这 f 简并本征函数构成的线性叠加态

$$\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha \left|n_\alpha\right\rangle, \qquad \sum \left|c_\alpha\right|^2 = 1 \tag{4}$$

依然满足本征方程

$$H^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

即

$$\sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha H^{(0)}\left|n_\alpha\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha E_n^{(0)}\left|n_\alpha\right\rangle$$

把叠加态代入一级修正方程 [1]

$$
\begin{aligned}
\left[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle &= -\left[\hat{H}'-E_n^{(1)}\right]\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \\
&= -\left[\hat{H}'-E_n^{(1)}\right]\sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha \left|n_\alpha\right\rangle \\
&= \sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha E_n^{(1)}\left|n_\alpha\right\rangle-\sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha \hat{H}'\left|n_\alpha\right\rangle
\end{aligned}
$$

左乘 $\left\langle n_\beta\right|$

$$
\left\langle n_\beta\right|\left[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle=\sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha E_n^{(1)}\left\langle n_\beta \mid n_\alpha\right\rangle-\sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha\left\langle n_\beta\right|\hat{H}'\left|n_\alpha\right\rangle
$$

计算

$$c_\alpha \sum_{\alpha=1}^{f} E_n^{(1)} \delta_{\alpha\beta} - c_\alpha \sum_{\alpha=1}^{f} H'_{\beta\alpha} = 0$$

整理，得矩阵方程

$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1f} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2f} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{f1} & H'_{f2} & \cdots & H'_{ff} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\alpha 1} \\ c_{\alpha 2} \\ \cdots \\ c_{\alpha f} \end{pmatrix} = 0 \qquad (5)$$

系数行列式为零

$$\begin{bmatrix} H'_{11}-E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1f} \\ H'_{21} & H'_{22}-E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2f} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{f1} & H'_{f2} & \cdots & H'_{ff}-E_n^{(1)} \end{bmatrix} = 0$$

解久期方程, 得 $E_n^{(1)}$ 的 f 个根 (能量一级修正)

$$E_{n1}^{(1)}, \quad E_{n2}^{(1)}, \quad \cdots, E_{nk}^{(1)}, \cdots \quad E_{nf}^{(1)}$$

若无重根，则简并完全消除。若有部分重根则简并部分消除，有必要考虑二级或更高级的修正才能实现简并完全消除。

把根依次代回矩阵方程 [5]，得 f 个 c_α, 记为

$$c_{\alpha 1}^{(1)}, \quad c_{\alpha 2}^{(1)}, \quad \cdots, c_{\alpha k}^{(1)}, \cdots \quad c_{\alpha f}^{(1)}$$

代回式 [4]，得 f 个零级近似波函数

$$\left|\psi_{nk}^{(0)}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f} c_{\alpha k} \left|n_{\alpha}\right\rangle, \quad k = 1, 2, \cdots, f$$

f 个简并的零级波函数

$$\left|n_1\right\rangle, \left|n_2\right\rangle, \cdots \left|n_f\right\rangle$$

变成了 f 个非简并零级近似波函数

$$\left|\psi_{n1}^{(0)}\right\rangle, \left|\psi_{n2}^{(0)}\right\rangle, \cdots \left|\psi_{nf}^{(0)}\right\rangle$$

如果微扰致使简并完全消除，则这 f 个新的零级本征函数都是非简并的！代入非简并公式，可进一步求能量的二级修正和波函数的一级修正。

斯塔克效应

定义： 氢原子在外电场作用下产生谱线分裂的现象称为 $Stark$ 效应。

定性分析： 电子受球对称库仑场作用，造成第 n 能级 n^2 度简并。外电场的存在破坏了原有势场的对称性，简并消除，导致谱线分裂。

定量计算：

库仑场 $U=-\dfrac{e_s^2}{r}$， 外场势 $H'=e\vec{\varepsilon}\cdot\vec{r}=e\varepsilon r\cos\theta$

r 很小，内场远大于外场，n 不大，能级间隔大，满足微扰法条件

$$E_n^{(0)}=-\frac{\mu Z^2 e_s^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

(1) 写出简并态：考虑谱线 $E_2^{(0)} \to E_1^{(0)}$，$E_2^{(0)}$ 四度简并，记为

- $|2_1\rangle = \psi_{200} = \mathcal{R}_{20}(r)Y_{00}$
- $|2_2\rangle = \psi_{210} = \mathcal{R}_{21}(r)Y_{10}$
- $|2_3\rangle = \psi_{211} = \mathcal{R}_{21}(r)Y_{11}$
- $|2_4\rangle = \psi_{21-1} = \mathcal{R}_{21}(r)Y_{1-1}$

(2) 求微扰矩阵 $\{H'_{nm}\}$

$$\begin{pmatrix}
\langle 2_1 | H' | 2_1 \rangle & \langle 2_1 | H' | 2_2 \rangle & \langle 2_1 | H' | 2_3 \rangle & \langle 2_1 | H' | 2_4 \rangle \\
\langle 2_2 | H' | 2_1 \rangle & \langle 2_2 | H' | 2_2 \rangle & \langle 2_2 | H' | 2_3 \rangle & \langle 2_2 | H' | 2_4 \rangle \\
\langle 2_3 | H' | 2_1 \rangle & \langle 2_3 | H' | 2_2 \rangle & \langle 2_3 | H' | 2_3 \rangle & \langle 2_3 | H' | 2_4 \rangle \\
\langle 2_4 | H' | 2_1 \rangle & \langle 2_4 | H' | 2_2 \rangle & \langle 2_4 | H' | 2_3 \rangle & \langle 2_4 | H' | 2_4 \rangle
\end{pmatrix}$$

细节

$$\begin{aligned}
H'_{21} &= \langle 2_2 | H' | 2_1 \rangle \\
&= \langle \mathcal{R}_{21} Y_{10} | e\varepsilon r \cos\theta | \mathcal{R}_{20} Y_{00} \rangle \\
&= e\varepsilon \langle \mathcal{R}_{21} | r | \mathcal{R}_{20} \rangle \langle Y_{10} | \cos\theta | Y_{00} \rangle
\end{aligned}$$

先求一般式 $\langle Y_{l'm'}|\cos\theta|Y_{lm}\rangle$

代入递推式

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

有:

$$\begin{aligned}
&\langle Y_{l'm'}|\cos\theta|Y_{lm}\rangle \\
&\quad= \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}\langle Y_{l'm'}|Y_{l+1,m}\rangle + \sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}\langle Y_{l'm'}|Y_{l-1,m}\rangle \\
&\quad= \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}\delta_{l'l+1}\delta_{m'm} + \sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}\delta_{l'l-1}\delta_{m'm}
\end{aligned}$$

上式不为零，要求 $l' = l \pm 1$ 且 $m' = m$，发现只有 H'_{12}, H'_{21} 满足条件

$$
\begin{aligned}
\langle Y_{10}|\cos\theta\,|Y_{00}\rangle &= \int_0^{\pi}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\cdot\cos\theta\cdot\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\cdot\sin\theta d\theta\cdot\int_0^{2\pi}d\varphi \\
&= \frac{\sqrt{3}}{2}\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
H'_{12} = H'_{21} &= e\varepsilon\,\langle\mathcal{R}_{21}|\,r\,|\mathcal{R}_{20}\rangle\,\langle Y_{10}|\cos\theta\,|Y_{00}\rangle \\
&= \frac{e\varepsilon}{\sqrt{3}}\langle\mathcal{R}_{21}|\,r\,|\mathcal{R}_{20}\rangle \\
&= \frac{e\varepsilon}{\sqrt{3}}\int_0^{\infty}\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0\sqrt{3}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}\cdot r\cdot\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}\cdot r^2dr \\
&= \frac{e\varepsilon}{24}(\frac{1}{a_0})^4\int_0^{\infty}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}r^4dr = -3e\varepsilon a_0
\end{aligned}
$$

(3) 解轨期方程

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

得简并能级 $E_2^{(1)}$ 的四个一级修正

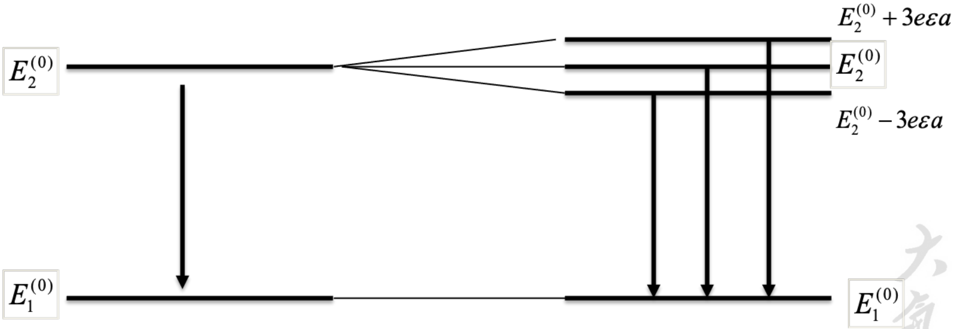
$$E_{21}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0, \quad E_{22}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0, \quad E_{23}^{(1)} = 0, \quad E_{24}^{(1)} = 0$$

(5) 求 $E_1^{(0)}$ 的能量一级修正

这是非简并能级，一级修正是平均值

$$
\begin{aligned}
H'_{11} &= \left\langle R_{11}^{(0)} Y_{00} \middle| e\varepsilon r\cos\theta \middle| R_{11}^{(0)} Y_{00} \right\rangle \\
&= \left\langle R_{11}^{(0)} \middle| e\varepsilon r \middle| R_{11}^{(0)} \right\rangle \langle Y_{00}| \cos\theta \,|Y_{00}\rangle \\
&= 0
\end{aligned}
$$

⋆ 解释 *stark* 效应



基态能量不变，第一激发态 4 度简并，电场导致部分去简并，谱线由一变三！

(6) 求零级近似波函数

把 $E_2^{(1)}$ 的四个一级修正值

$$E_{21}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0, \quad E_{22}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0, \quad E_{23}^{(1)} = 0, \quad E_{24}^{(1)} = 0$$

依次代入式 [5]，即下式

$$\begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\alpha 1} \\ c_{\alpha 2} \\ c_{\alpha 3} \\ c_{\alpha 4} \end{pmatrix} = 0$$

可得四个零级近似波函数，

* 取 $E_2^{(1)} = E_{21}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0$，得

$$\begin{pmatrix} -3e\varepsilon a_0 & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3e\varepsilon a_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3e\varepsilon a_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{21} \\ c_{22} \\ c_{23} \\ c_{24} \end{pmatrix} = 0$$

解得

$$c_{21} = -c_{22} = c, \qquad c_{23} = c_{24} = 0$$

代入式 [4], 有

$$\left|\psi_{21}^{(0)}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{4} c_\alpha \left|n_\alpha\right\rangle = c\left|2_1\right\rangle - c\left|2_2\right\rangle$$

归一化

$$\left|\psi_{21}^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\psi_{200}\right\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\psi_{210}\right\rangle$$

* 取 $E_2^{(1)} = E_{22}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0$，得

$$\begin{pmatrix} 3e\varepsilon a_0 & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & 3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3e\varepsilon a_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3e\varepsilon a_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{21} \\ c_{22} \\ c_{23} \\ c_{24} \end{pmatrix} = 0$$

解得

$$c_{21} = c_{22} = c, \qquad c_{23} = c_{24} = 0$$

代入式 [4], 有

$$\left|\psi_{22}^{(0)}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{4} c_\alpha \left|n_\alpha\right\rangle = c\left|2_1\right\rangle + c\left|2_2\right\rangle$$

归一化

$$\left|\psi_{21}^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\psi_{200}\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\psi_{210}\right\rangle$$

* 取 $E_2^{(1)} = E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0$，得

$$\begin{pmatrix} 0 & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{21} \\ c_{22} \\ c_{23} \\ c_{24} \end{pmatrix} = 0$$

解得

$$c_{21} = c_{22} = 0, \qquad c_{23} = a, c_{24} = b$$

代入式 [4], 有

$$\left|\psi_{23}^{(0)} / \psi_{24}^{(0)}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{4} c_\alpha \left|n_\alpha\right\rangle = a\left|2_3\right\rangle + b\left|2_4\right\rangle$$

不防取

$$\left|\psi_{23}^{(0)}\right\rangle = |2_3\rangle = |\psi_{211}\rangle$$

$$\left|\psi_{24}^{(0)}\right\rangle = |2_4\rangle = |\psi_{21-1}\rangle$$

得四个零级近似波函数

$$\left|\psi_{21}^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_{200}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_{210}\rangle$$

$$\left|\psi_{22}^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_{200}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_{210}\rangle$$

$$\left|\psi_{23}^{(0)}\right\rangle = |\psi_{211}\rangle$$

$$\left|\psi_{24}^{(0)}\right\rangle = |\psi_{21-1}\rangle$$

(7) 讨论

氢原子基态，正负电荷中心重合，电场无其无影响。氢原子第一激发态，正负电荷中心不重合，这是电偶极矩 $(\vec{D})$ ，在外电场 $(\vec{\varepsilon})$ 中有四种可能取向

- $\vec{D}$ 与 $\vec{\varepsilon}$ 反向，$H' = -\vec{D} \cdot \vec{\varepsilon} = -D\varepsilon\cos\pi = 3e\varepsilon a_0$，零级近似波函数为

$$\left|\psi_{21}^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\psi_{200}\right\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\psi_{210}\right\rangle$$

- $\vec{D}$ 与 $\vec{\varepsilon}$ 同向，$H' = -D\varepsilon\cos 0 = -3e\varepsilon a_0$，零级近似波函数

$$\left|\psi_{21}^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\psi_{200}\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\psi_{210}\right\rangle$$

- $\vec{D}$ 与 $\vec{\varepsilon}$ 相互垂直，$H' = -D\varepsilon\cos\frac{\pi}{2} = 0$，电场对氢原子状态无影响
  - $\vec{D}$ 处于 x 轴向 $\left|\psi_{23}^{(0)}\right\rangle = \left|\psi_{211}\right\rangle$
  - $\vec{D}$ 处于 y 轴向 $\left|\psi_{24}^{(0)}\right\rangle = \left|\psi_{21-1}\right\rangle$

例-7: 设某粒子的哈密顿为

$$H = \begin{bmatrix} 2 & 0 & c \\ 0 & 2 & 0 \\ c & 0 & 2 \end{bmatrix}, \qquad c \ll 1$$

试求: (1) 粒子能级到一级修正和波函数的零级修正

解:改写哈密顿

$$H = H^{(0)} + H' = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

1) $H^{(0)}$ 的本征值（三重简并）为

$$E = 2$$

对应的本征函数为

$$|1\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |3\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

构造零级近似波函数

$$\left|\psi^{(0)}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{3} a_\alpha \left|\alpha\right\rangle$$

系数 a_α 满足方程

$$\begin{pmatrix} -E^{(1)} & 0 & c \\ 0 & -E^{(1)} & 0 \\ c & 0 & -E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{6}$$

2) 由系数行列式为零, 解得三个根

$$E_1^{(1)} = -c, \qquad E_2^{(1)} = 0, \qquad E_3^{(1)} = c$$

它们是能量一级修正, 因此简并完全消除!

3) 零级近似波函数

把 $E_1^{(1)} = -c$ 代回方程 [6], 有

$$\begin{pmatrix} c & 0 & c \\ 0 & c & 0 \\ c & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = 0$$

解得

$$a_1 = -a_3 = a, \quad a_2 = 0$$

得第一个零级近似波函数

$$\left|\psi_1^{(0)}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{3} a_\alpha \left|\alpha\right\rangle = a\left|1\right\rangle - a\left|3\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left|1\right\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\left|3\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

把 $E_2^{(1)} = 0$ 代回方程 [6], 有

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = 0$$

解得

$$a_1 = a_3 = 0, \quad a_2 = a$$

得第二个零级近似波函数

$$\left|\psi_2^{(0)}\right\rangle = a\,|2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

把 $E_3^{(1)} = c$ 代回方程 [6], 有

$$\begin{pmatrix} -c & 0 & c \\ 0 & -c & 0 \\ c & 0 & -c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = 0$$

解得

$$a_1 = a_3 = a, \quad a_2 = 0$$

得第三个零级近似波函数

$$\left|\psi_3^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\,|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\,|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

因此，一级修正下的能级为

$$E_1 = 2 - c, \qquad E_2 = 2, \qquad E_3 = 2 + c$$

零级近似波函数为

$$\left|\psi_1^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \left|\psi_2^{(0)}\right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \left|\psi_3^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

提 纲

1. 定态微扰理论
2. 含时微扰
   - $H^{(0)}$ 表象薛定谔方程
   - 常微扰
   - 简谐微扰
3. 光的吸收和发射

提 纲

1. 定态微扰理论

2. 含时微扰

   - $H^{(0)}$ 表象薛定谔方程
   - 常微扰
   - 简谐微扰

3. 光的吸收和发射

实际体系的哈密顿不显含时间，若可写成

$$H = H^{(0)} + H'$$

有 $H^{(0)} \gg H'$，且理想体系的能级间隔较远时，采用定态微扰法可使方程

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

得解。因此有

$$\Psi(\vec{r}, t_0) = \sum_n a_n(t_0)\psi_n$$

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}, t) &= \sum_n a_n(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\psi_n(\vec{r}) \\ &= \sum_n U(t, t_0)\psi_n(\vec{r})\end{aligned}$$

即：若实际体系哈密顿不显含时间则是封闭体系，其波函数随时间的演化只是一种幺正变换。

若实际体系哈密顿显含时间，则不再是封闭体系。也就是说体系与环境之间存在能量交换

- 获得能量（吸收光子），体系被激发到高能态
- 失去能量（放出光子），体系回到低能态

因此，含时微扰是微扰导致理想体系发生跃迁的问题。

$H^{(0)}$ 表象

设实际体系的哈密顿可写成 $(H'(t) \ll H^{(0)})$

$$H(t) = H^{(0)} + H'(t)$$

若理想体系已得解

$$H^{(0)}\phi_n = \varepsilon_n \phi_n$$

则 $\{\phi_n\}$ 构成 $H^{(0)}$ 表象的基。

本征函数演化到 t 时刻为

$$\Phi_n(t) = \phi_n e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}$$

实际体系 t 时刻的波函数可在 $H^{(0)}$ 表象展开

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_n a_n(t)\Phi_n(t) \tag{7}$$

它服从薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=(H^{(0)}+H')\Psi$$

代入展开式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n(t)\Phi_n=(H^{(0)}+H')\sum_n a_n(t)\Phi_n$$

$$i\hbar\sum_n\frac{da_n(t)}{dt}\Phi_n+\sum_n a_n(t)\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi_n\right]=\sum_n H^{(0)}a_n(t)\Phi_n+\sum_n H'a_n(t)\Phi_n$$

代入

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi_n = H^{(0)}\Phi_n$$

得

$$i\hbar\sum_n \frac{da_n(t)}{dt}\left|\Phi_n\right\rangle = \sum_n H' a_n(t)\left|\Phi_n\right\rangle$$

左乘 $\langle\Phi_m|$, 得

$$i\hbar\sum_n \frac{da_n(t)}{dt}\left\langle\Phi_m|\Phi_n\right\rangle = \sum_n a_n(t)\left\langle\Phi_m\right| H' \left|\Phi_n\right\rangle$$

$$i\hbar\sum_n \frac{da_n(t)}{dt}\delta_{mn} = \sum_n a_n(t)\left\langle\phi_m\right| H' \left|\phi_n\right\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_m-\varepsilon_n)t}$$

$$i\hbar\frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(t)\left\langle\phi_m\right| H' \left|\phi_n\right\rangle e^{i\omega_{mn}\hbar t}$$

交换 n, m, 有:

$$\boxed{i\hbar\frac{da_n(t)}{dt} = \sum_m a_m(t) H'_{nm} e^{i\omega_{nm}t}} \tag{8}$$

式中微扰矩阵元定义于 $H^{(0)}$ 表象

$$H'_{nm} = \langle\phi_n|\, H'\, |\phi_m\rangle$$

求解上方程, 可得 $a_n(t)$, 代回式 [7], 则实际体系的波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 得解。因此, 称上述方程为 $H^{(0)}$ 表象中的薛定谔方程。

近似求解

设 $t=0$ 时刻，体系处于某定态 Φ_k，

$$\Psi(\vec{r},t)|_{t=0} = \Phi_k = \sum_n \delta_{nk}\Phi_n(t)|_{t=0}$$

它的展开式为

$$\Psi(\vec{r},t)|_{t=0} = \sum_n a_n(t)\Phi_n(t)|_{t=0}$$

联立两式，有

$$a_n(t)|_{t=0} = a_n(0) = \delta_{nk}$$

- 零级近似：

取 $H'(t)=0$，则有微扰矩阵 $H'_{nm}=0$，代入 $H^{(0)}$ 表象中的薛定谔方程 [8]，得

$$i\hbar\frac{da_n(t)}{dt}=\sum_m a_m(t)H'_{nm}e^{i\omega_{nm}t}=0$$

解得零级近似

$$a_n^{(0)}(t)=c=a_n(0)=\delta_{nk}$$

代入展开式

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_n a_n(t)\Phi_n(t)=\sum_n \delta_{nk}\phi_n(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}$$

- 一级近似:

把零级近似写成

$$a_m^{(0)}(t) = \delta_{mk}$$

代入 $H^{(0)}$ 表象中的薛定谔方程 [8], 得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_n(t)}{dt} &= \sum_m \delta_{mk} H'_{nm} e^{i\omega_{nm} t} \\ &= H'_{nk} e^{i\omega_{nk} t} \end{aligned}$$

得一级近似公式

$$a_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{nk} e^{i\omega_{nk}\tau} d\tau$$

代入展开式

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_n a_n(t)\Phi_n(t)$$
$$= \frac{1}{i\hbar}\sum_n \int_0^t H'_{nk} e^{i\omega_{nk}\tau} d\tau \phi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}$$

如果把一级近似结果再代回方程 $H^{(0)}$ 表象中的薛定谔方程 [8]，可得到二级近似公式，逐级进行，可得更高级近似解。

跃迁概率

设 $t=0$ 时刻，粒子处于 Φ_k 态，t 时刻，粒子处于叠加态

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_m a_m(t)\Phi_m(t)$$

则 $\left|a_m(t)\right|^2$ 是微扰导致粒子从初态 Φ_k 态激发到末态 Φ_m 的概率，取一级近似，有

$$\begin{aligned} W_{k\to m} &= \left|a_m^{(1)}(t)\right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t H'_{mk}e^{i\omega_{mk}\tau}d\tau\right|^2 \end{aligned}$$

跃迁概率与微扰矩阵元的大小，微扰作用时长及初末态频率差同共决定

如果含时微扰可以表示成如下分段函数形式

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

称为常微扰

设 $t<t_1$，一级近似为

$$a_n^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk}(r)e^{i\omega_{mk}\tau}d\tau=\frac{H'_{mk}(r)}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{mk}\tau}d\tau$$

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

跃迁概率

$$
\begin{aligned}
W_{k\to m} &= \left|a_m^{(1)}(t)\right|^2 \\
&= \frac{4\left|H'_{mk}(r)\right|^2\sin^2(\frac{1}{2}\omega_{mk}t)}{\hbar^2\omega_{mk}^2}
\end{aligned}
$$

考虑 $t \to \infty$, 由数学公式

$$\lim_{\alpha \to \infty} \frac{\sin^2(\alpha x)}{\pi \alpha x^2} = \delta(x)$$

得

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

代入, 有跃迁概率

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

跃迁速率 (概率密度)

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

常微扰只能导致简并态或极其临近态之间的跃迁。

黄金定则

设末态 ε_m 附近 $d\varepsilon_m$ 范围内态的数目为 $\rho(\varepsilon_m)d\varepsilon_m$，则从初态 $d\varepsilon_k$ 跃迁到这些末态的总跃迁速率为

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

在 ρ 和 $H'_{mk}(r)$ 都是平滑变化的情况下，有

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

跃迁速率与末态附近的态密度成比例，上述公式称为黄金定则。

例-8： 求全空间自由粒子的态密度

解:考虑三维解的箱归一化形式

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

其动量本征值为

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

由于第一组量子数 (n_x, n_y, n_z) 对应一个态，所以在动量区域 $\vec{p} \to \vec{p} + d\vec{p}$ 内的总态数目为

$$dn = dn_x dn_y dn_z = (\frac{L}{2\pi\hbar})^3 dp_x dp_y dp_z = (\frac{L}{2\pi\hbar})^3 p^2 dp d\Omega$$

由能量与动量的关系，得

$$E = \frac{p^2}{2\mu} \implies dE = \frac{p}{\mu} dp$$

代入态密度定义式，得

$$\rho(E) = \frac{dn}{dE} = (\frac{L}{2\pi\hbar})^3 \mu p d\Omega = (\frac{L}{2\pi\hbar})^3 \mu p \sin\theta d\theta d\varphi$$

提 纲

1. 定态微扰理论

2. 含时微扰

   $H^{(0)}$ 表象薛定谔方程

   常微扰

   简谐微扰

3. 光的吸收和发射

简谐微扰

1） 微扰：如果含时微扰可以表示成如下分段函数形式

$$H'(t) = \begin{cases} 0, & (t < 0) \\ A\cos\omega t, & (t \geq 0) \end{cases}$$

称为简谐微扰。利用欧拉公式，有

$$A\cos\omega t = F(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

式中 F 为振幅

2) 微扰矩阵

$$
\begin{aligned}
H'_{mk} &= \langle\phi_m|\, H' \,|\phi_k\rangle \\
&= \langle\phi_m|\, F(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \,|\phi_k\rangle \\
&= (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \langle\phi_m|\, F \,|\phi_k\rangle \\
&= (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) F_{mk}
\end{aligned}
$$

3) 一级近似

$$
\begin{aligned}
a_m^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}\tau} d\tau \\
&= \frac{1}{i\hbar}\int_0^t (e^{i\omega\tau} + e^{-i\omega\tau}) F_{mk} e^{i\omega_{mk}\tau} d\tau \\
&= \frac{F_{mk}}{i\hbar}\int_0^t (e^{i\omega_{mk}\tau + i\omega\tau} + e^{i\omega_{mk}\tau - i\omega\tau}) d\tau \\
&= \frac{F_{mk}}{i\hbar}\left[\frac{e^{i\omega_{mk}\tau + i\omega\tau}}{i(\omega_{mk}+\omega)} + \frac{e^{i\omega_{mk}\tau - i\omega\tau}}{(i\omega_{mk}-\omega)}\right]_0^t \\
&= -\frac{F_{mk}}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{(\omega_{mk}+\omega)} + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{(\omega_{mk}-\omega)}\right]
\end{aligned}
$$

4) 设简谐微扰是光照，可见光频率很大，分子的值很小。

- 当 $\omega \approx \omega_{mk}$ 主要贡献源于第二项，有

$$\varepsilon_m = \varepsilon_k + \hbar\omega, \qquad \text{共振吸收}$$

- 当 $\omega \approx -\omega_{mk}$ 主要贡献源于第一项，有

$$\varepsilon_m = \varepsilon_k - \hbar\omega, \qquad \text{共振发射}$$

- 当 $\omega \neq \pm\omega_{mk}$ 两项贡献都很小，没有显著跃迁发生

5) 跃迁概率

共振跃迁：$\omega \approx \omega_{mk}$

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

跃迁概率

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

跃迁速率 (概率密度)

$$w_{k\to m} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{mk}\right|^2\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k\pm\hbar\omega)$$

5) 细致平衡

由于 F 描述振幅，是厄密算符，有 $F_{mk} = F_{km}^*$，设 $\varepsilon_m > \varepsilon_k$

$$\text{吸收光子} \quad w_{k\to m} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{mk}\right|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega)$$

$$\text{发射光子} \quad w_{m\to k} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{km}\right|^2 \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_m + \hbar\omega)$$

即：两能级间的发射跃迁速率与吸收跃迁速率相等，称为细致平衡原理

提 纲

3. 光的吸收和发射

   吸收与发射系数

   单电子选择定则

1. 定态微扰理论

2. 含时微扰

提 纲

1. 定态微扰理论

2. 含时微扰

3. 光的吸收和发射

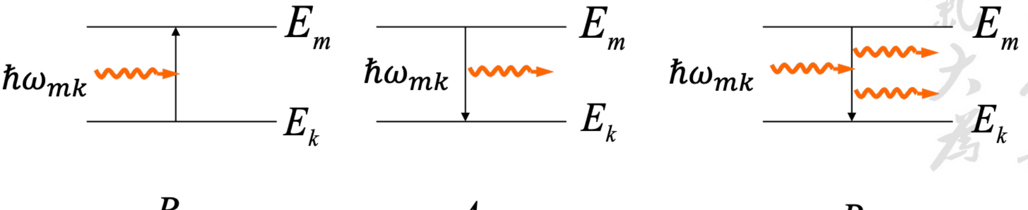
吸收与发射系数

单电子选择定则

三种过程

光与原子相互作用表现为三种基本过程

- 共振吸收：系数 B_{km}，每个低能 k 态原子受激跃迁到 m 态的概率$B_{km}I$
- 自发发射： 系数 A_{mk}， 每个高能 m 态原子自发跃迁到 k 态的概率为A_{mk} （非相干光）
- 受激发射： 系数 B_{mk}， 每个高能 m 态原子受激跃迁到 k 态的概率$B_{mk}I$ （相干光）



两种框架

处理光与原子相互作用的两种框架

- 半经典框架：量子化原子 + 经典光场 (初等量子力学)
- 全量子框架：量子化原子 + 量子化光场 (量子光学与量子电动力学)

基于半经典框架，爱因斯坦成功获得自发发射系数、吸收系数和受汽发射系数之间的关系。

偶极矩近似

(I) 忽略磁场分量的作用

光的电场与磁场分量对原子核外电子的作用能

$$U_E = e\vec{E}\cdot\vec{r} \approx eEa, \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

$$U_B = -\vec{M}\cdot\vec{B} = -\frac{-e}{2\mu c}L_z B \approx \frac{e}{2\mu c}\hbar E$$

二者的比值

$$\frac{U_B}{U_E} = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} = \alpha \quad (\text{精细结构常数})$$

(II) 均匀电场近似

考虑沿 z 轴传播的单色偏振光，电场部分表示为

$$\begin{cases} E_x = E_0 \cos(\frac{2\pi}{\lambda} z - \omega t) \\ E_y = E_z = 0 \end{cases}$$

光子在原子核附近运动，原子的大小约为 $10^{-10}m$, 而光波长约在 $10^{-6}m$，因此在原子尺度，电场可作均匀场处理，有

$$E_x = E_0 \cos(\omega t)$$

1) 微扰

$$
\begin{aligned}
H' &= exE_x \\
&= exE_0\cos\omega t \\
&= \frac{1}{2}exE_0[e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}] \\
&= F[e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}]
\end{aligned}
$$

振幅为 $F=\dfrac{1}{2}exE_0$，计算 E_0

$$
\overline{E^2}=\frac{1}{T}\int_0^T E_0^2\cos^2\omega t=\frac{1}{2}E_0^2
$$

$$
I=\frac{1}{8\pi}(\overline{E^2+B^2})=\frac{1}{8\pi}E_0^2 \qquad \Longrightarrow \qquad E_0^2=8\pi I
$$

2) 微扰矩阵

$$
\begin{aligned}
F_{mk} &= \langle \phi_m | F | \phi_k \rangle \\
&= \langle \phi_m | (\frac{1}{2} ex(8\pi I)^{\frac{1}{2}}) | \phi_k \rangle \\
&= \frac{1}{2} e(8\pi I)^{\frac{1}{2}} \langle \phi_m | x | \phi_k \rangle \\
&= \frac{1}{2} e(8\pi I)^{\frac{1}{2}} x_{mk}
\end{aligned}
$$

3) 跃迁速率

$$
\begin{aligned}
w_{k\to m} &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{mk}\right|^2 \delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k\pm\hbar\omega) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\frac{1}{2}e(8\pi I)^{\frac{1}{2}}x_{mk}\right|^2 \delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k\pm\hbar\omega) \\
&= \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2} I\left|x_{mk}\right|^2 \delta(\omega_{mk}-\omega)
\end{aligned}
$$

4) 回到自然光，(I) 去单色条件，能量密度应是一个针对 ω 的分布

$$dw_{k\to m} = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2} I(\omega) \left|x_{mk}\right|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega)$$

$$w_{k\to m} = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2} \left|x_{mk}\right|^2 \int I(\omega)\delta(\omega_{mk} - \omega) d\omega = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2} \left|x_{mk}\right|^2 I(\omega_{mk})$$

(II) 去偏振条件 (设各向同性)

$$\begin{aligned} w_{k\to m} &= \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2} \frac{1}{3} [\left|x_{mk}\right|^2 + \left|y_{mk}\right|^2 + \left|z_{mk}\right|^2] I(\omega_{mk}) \\ &= \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} \left|\vec{r}_{mk}\right|^2 I(\omega_{mk}) \end{aligned}$$

大氣大房 求實求真

代入电偶极矩定义 $\overline{D}_{mk} = e\bar{r}$, 得

$$w_{k\to m} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2}\left|\vec{D}_{mk}\right|^2 I(\omega_{mk}) \qquad \text{吸收跃迁}$$

$$w_{m\to k} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2}\left|\vec{D}_{km}\right|^2 I(\omega_{mk}) \qquad \text{受激发射跃迁}$$

吸收系数与受激发射系数

吸收系数 B_{km}: 单位时间光子被吸收的几率 (光强描述总光子数)

$$B_{km} = \frac{w_{k\to m}}{I(\omega_{mk})} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2}\left|\vec{D}_{km}\right|^2$$

受激发射系数 B_{mk}: 单位时间激发态原子受激发出光子的几率

$$B_{mk} = \frac{w_{m\to k}}{I(\omega_{mk})} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2}\left|\vec{D}_{mk}\right|^2$$

由于 $\overline{r}$ 是厄密算符，有

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

自发发射系数

自发发射系数 A_{mk}: 在没有光照的情况下，单位时间激发态原子自发发射光子的几率

设处于初态的原子数目为 N_k, 处于激发态的原子数目为 N_m

- 单位时间吸收的光子数等于从初态 k 跃迁到激发态 m 的原子数目

$$N_k[B_{km}I(\omega_{mk})]$$

- 单位时间发射的光子数等于从激发态 m 跃迁到初态 m 的原子数目

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

最终会达到电磁辐射平衡

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

得能量密度:

$$I(\omega_{mk}) = \frac{N_m A_{mk}}{N_k B_{km} - N_m B_{mk}} = \frac{A_{mk}}{B_{mk}\left(\frac{N_k}{N_m} - 1\right)}$$

由玻尔兹曼分布律，有

$$\frac{N_k}{N_m} = e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_k}{k_b T}} = e^{\hbar\omega_{mk}/k_b T}$$

代回，得

$$I(\omega_{mk}) = \frac{A_{mk}}{B_{mk}}\left[\frac{1}{e^{\hbar\omega_{mk}/k_b T} - 1}\right]$$

在 $\omega \to \omega + d\omega$ 区域，光场的能量为

$$I(\omega_{mk})d\omega = \frac{A_{mk}}{B_{mk}}\left[\frac{1}{e^{\hbar\omega_{mk}/k_bT} - 1}\right]d\omega$$

黑体辐射平衡时，在 $\nu \to \nu + d\nu$ 区域，光场的能量为

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/k_bT} - 1}d\nu$$

取 $d\omega = 2\pi d\nu$, 有

$$\frac{A_{mk}}{B_{mk}}\left[\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{k_bT}} - 1}\right]2\pi d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/k_bT} - 1}d\nu$$

解得

$$A_{mk} = \frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3} B_{mk}$$

或者

$$A_{mk} = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{\pi^2 c^3} B_{mk} = \frac{4\omega_{mk}^3}{3\hbar c^3} \left|\vec{D}_{km}\right|^2$$

自发辐射的能量

$$J_{mk} = N_m A_{mk} \hbar\omega_{mk} = N_m \frac{4\omega_{mk}^4}{3c^3} \left|\vec{D}_{km}\right|^2$$

为求原子数目关于时间的函数，写出 dt 时间内减少的原子数目

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

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

$$\ln N_m = -A_{mk} t + c.$$

$$N_m(t) = C e^{-A_{mk} t}$$

取 $t = 0$,

$$N_m(0) = C$$

因此

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

设 k 态下面还有大量的低能量，则有

$$N_m(t) = N_m(0) \prod_{n=1}^{k} e^{-A_{mn} t}$$

$$= N_m(0) e^{-\sum_{n=1}^{k} A_{mn} t} \quad = N_m(0) e^{-t/\tau}$$

式中 $\tau = \dfrac{1}{\sum_{n=1}^{k} A_{mn}}$，称为平均寿命

自发发射系数就是衰减系数，数值越大，衰减得越快，寿命越短。

提　纲

1. 定态微扰理论

2. 含时微扰

3. 光的吸收和发射

   吸收与发射系数

   单电子选择定则

禁戒跃迁

在偶极矩近似下，有跃迁速率公式

$$
\begin{aligned}
w_{k\to m} &= \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2}\frac{1}{3}\left[|x_{mk}|^2 + |y_{mk}|^2 + |z_{mk}|^2\right] I(\omega_{mk}) \\
&= \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2}|\vec{r}_{mk}|^2 I(\omega_{mk})
\end{aligned}
$$

表明：当 $|\vec{r}_{mk}|^2 = 0$ 时，跃迁速率为零，称为禁戒跃迁。

要实现有效跃迁，必有

$$
|x_{mk}|^2, \quad |y_{mk}|^2, \quad |z_{mk}|^2
$$

三者不同时为零。

选择定则

原子的波函数在球坐标系

$$\psi_{nml} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = |nl\rangle\,|lm\rangle$$

算符也用球坐标系

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi = \dfrac{r}{2}\sin\theta[e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}] \\ y = r\sin\theta\sin\varphi = \dfrac{r}{2i}\sin\theta[e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}] \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

1) 微扰矩阵元:

$$\begin{cases} x_{mk} = \dfrac{1}{2}\langle n'l'|r|nl\rangle\langle l'm'\left|\sin\theta[e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}]\right|lm\rangle \\ y_{mk} = \dfrac{1}{2i}\langle n'l'|r|nl\rangle\langle l'm'\left|\sin\theta[e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}]\right|lm\rangle \\ z_{mk} = \langle n'l'|r|nl\rangle\langle l'm'|\cos\theta|lm\rangle \end{cases}$$

(I) 以前有计算 $\langle Y_{l'm'}|\cos\theta|Y_{lm}\rangle$

$$\langle l'm'|\cos\theta|nlm\rangle = \langle Y_{l'm'}|\cos\theta|Y_{lm}\rangle$$

$$= \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}\langle Y_{l'm'}|Y_{l+1,m}\rangle + \sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}\langle Y_{l'm'}|Y_{l-1,m}\rangle$$

$$= \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}\delta_{l'l+1}\delta_{m'm} + \sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}\delta_{l'l-1}\delta_{m'm}$$

上式不为零，要求 $l'=l\pm 1$ 且 $m'=m$

(II) 计算 $\langle l'm'|\sin\theta e^{\pm i\varphi}|lm\rangle$

代入递推式

$$\sin\theta e^{\pm i\varphi}|lm\rangle=\pm\sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}|l+1,m\pm1\rangle$$
$$\mp\sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m-1)}{(2l-1)(2l+1)}}|l-1,m\pm1\rangle$$

得

$$\langle Y_{l'm'}|\sin\theta e^{\pm i\varphi}|Y_{lm}\rangle=\pm\sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\delta_{l'l+1}\delta_{m'm\pm1}$$
$$\mp\sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m-1)}{(2l-1)(2l+1)}}\delta_{l'l-1}\delta_{m'm\pm1}$$

上式不为零，要求 $l'=l\pm1$ 且 $m'=m\pm1$

(III) 计算 $\langle n'l'|\, r\, |nl\rangle$

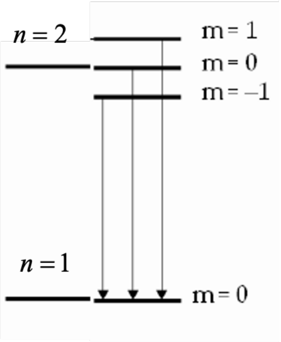
$$\langle n'l'|\, r\, |nl\rangle = \int_0^{\infty} R_{n'l'} r^3 R_{nl} dr$$

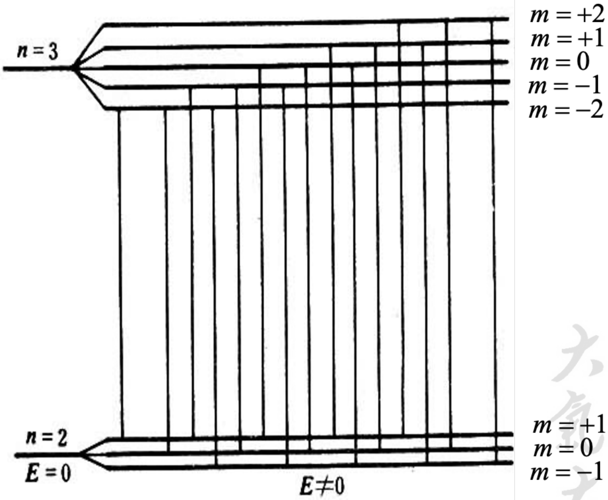
$$\neq 0$$

综合 (I)、(II) 、(III)，得偶极矩近似下的**选择定则**

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0, \quad \pm 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta l = l' - l = \pm 1 \\ \Delta m = m' - m = 0, \quad \pm 1 \end{cases}$$



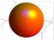
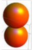


试指出图中哪些跃迁是禁戒跃迁

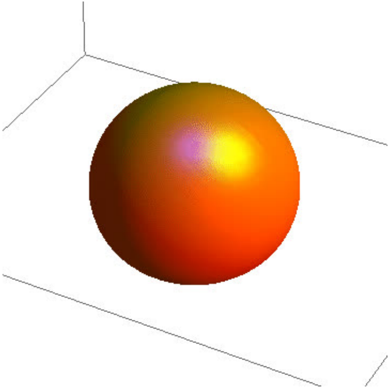
严格禁戒跃迁

- 不满足偶极矩近似选择定则的跃迁，称为禁戒跃迁 。
- 四极矩近似、八极矩近似等更高级别近似有新的选择定则。不满足任意近似选择定则的跃迁，称为严格禁戒跃迁 。

1s 与 2p 之间的跃迁

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0$$



1. 非简并定态微扰求能量一二级修正及波函数的一级修正
2. 简并定态微扰求能量的一级修正及及零级近似波函数
3. 电偶极近似的内容
4. 微扰公式适用条件
5. $H^{(0)}$ 表象薛定谔方程
6. 黄金定则的表述
7. 选择定则的内容，禁戒跃迁的定义
8. 什么是斯塔克效应及产生原因
9. 态密度的概念及计算
10. 光的发射与吸收三种基本过程的系数表达式

Thanks for your attention!

A & Q

求實求真
大氣大為