量子力学

第十章：近似方法—微扰论

肖志广

中国科学技术大学物理学院近代物理系

xiaozg@ustc.edu.cn

2019 年 12 月 24 日

量子体系的能量本征值问题，能够有严格解的很少，如线性谐振子，氢原子等。大多数问题是不能严格求解的。

我们需要一些近似方法来求解具体问题：如微扰论，变分法，绝热近似，准经典近似等。

近似方法通常是从简单的有严格解的问题出发，来求解复杂问题。

两类问题：

- 体系 Halmiton 量不显含时间，处理的是定态问题。求解定态薛定谔方程。如定态微扰论，变分法。
- 体系 Halmiton 量显含时间，求解波函数随时间变化的薛定谔方程，处理的是从一个状态跃迁到其他状态的问题。例如，含时微扰论，光的发射吸收等。

其中最广泛应用的就是微扰论。

这一章我们主要学习定态微扰论：求解束缚态能量本征值和本征态的一种近似方法。后面介绍下变分法。

基本原理

体系哈密顿量 H, 不显含时，能量本征方程：

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

哈密顿量可以分成两部分

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

- 其中 $\hat{H}_0$ 的本征态和本征值比较容易求出，或有现成的解。
- $\hat{H}'$ 与 $\hat{H}_0$ 相比是一个小量，称为微扰。

微扰论的主要精神就是以 $\hat{H}_0$ 的本征态本征值为基础，把 $\hat{H}'$ 的影响逐级考虑进去，按微扰进行逐级展开，以求得尽可能精确的近似解。

非简并微扰论

为了更简便的数对微扰展开的阶数，我们考虑如下哈密顿量：

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

$V = H'$. λ 可以是我们引入的一个小的实数，可以从 0 连续变化到 1, $\lambda = 1$ 回到原来的哈密顿量。(或者就是势中的一个小参数，例如库伦势中的精细结构常数 $e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) \sim 1/137$。) 意味着微扰项对量子系统的影响程度。

定态薛定谔方程, 我们先考虑能量本征态没有简并的情形：

$$(\hat{H}_0 + \lambda V)|n\rangle = E_n|n\rangle \,,$$

n 标记系统不同的能量本征态。能量和本征态都与 λ 有关。

将第 n 级能量和本征态按照 λ 的幂次展开

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots = \sum_{l=0} \lambda^l E_n^{(l)} \\ |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \cdots = \sum_{l=0} \lambda^l |n^{(l)}\rangle \end{aligned}$$

代入本征方程，按 λ 幂次展开，各幂次项相等，得到

$$(\hat{H}_0 + \lambda V) \sum_{l=0} \lambda^l |n^{(l)}\rangle = (\sum_{l=0} \lambda^l E_n^{(l)}) \sum_{l=0} \lambda^l |n^{(l)}\rangle$$

$$\hat{H}_0 |n^0\rangle + \sum_{l=1} \lambda^l \Big(\hat{H}_0 |n^l\rangle + V |n^{(l-1)}\rangle \Big) = \sum_{l=0} \sum_{m=0}^{l} \lambda^l E_n^{(m)} |n^{(l-m)}\rangle$$

λ^0 项: $\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |n^{(0)}\rangle = 0$

λ^1 项: $\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - V) |n^{(0)}\rangle$

λ^2 项: $\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - V) |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle$

$\cdots\cdots$

λ^r 项: $\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |n^{(r)}\rangle = (E_n^{(1)} - V) |n^{(r-1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(r-3)}\rangle + \cdots + E_n^{(r)} |n^{(0)}\rangle$

- λ^0 项，

$$\lambda^0\text{项:}\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(0)}\rangle = 0$$

相当于没有微扰的情形，$\{|n^{(0)}\rangle\}$ 构成一组完备基。

- 对 $|n\rangle$ 的展开每一项

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \cdots = \sum_{l=0} \lambda^l|n^{(l)}\rangle$$

$|n^{(l)}\rangle$, $(l \geq 1)$, 可以在这组基下展开,

$$|n^{(l)}\rangle = \sum_{n'} |n'^{(0)}\rangle\langle n'^{(0)}|n^{(l)}\rangle = \sum_{n'} a_{n'}^{(l)}|n'^{(0)}\rangle,$$

从而

$$|n\rangle = \sum_{n',l} \lambda^l a_{n'}^{(l)}|n'^{(0)}\rangle, \qquad a_{n'}^{(0)} = \delta_{n'n}$$

代入前页公式，可以一阶一阶求解 $a_{n'}^{(l)}$

$$|n\rangle = \sum_{l=0} \lambda^l |n^{(l)}\rangle, \quad |n^{(l)}\rangle = \sum_{n'} a_{n'}^{(l)} |n'^{(0)}\rangle$$

其中，$a_{n'}^{(0)} = \delta_{n'n}$.
由于整体因子可以随便取，不改变量子态，整体因子可以有不同选择, 来简化计算，两种常见方式：
（1）我们可以要求 $|n\rangle$ 满足 $\langle n^{(0)}|n\rangle = 1$, 得到

$$\langle n^{(0)}|n\rangle = \langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle + \lambda\langle n^{(0)}|n^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle n^{(0)}|n^{(2)}\rangle + \cdots = 1\,,$$

$a_n^{(r)} = \langle n^{(0)}|n^{(r)}\rangle = 0$, 对 $r \geq 1$。即我们要求高阶修正跟原来的态正交。
这时，$|n\rangle$ 并没有归一化，最后还需要归一化。归一化系数也要对 λ 展开。
我们后面称之为第一种归一化方式。

此法求能级比较方便，如 $\langle n^{(0)}|$ 左作用

$$\lambda^1\text{项}: \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - V)|n^{(0)}\rangle$$

$$\Rightarrow \quad 0 = \langle n^{(0)}|(E_n^{(1)} - V)|n^{(0)}\rangle \quad \rightarrow \quad E_n^{(1)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$$

$$\lambda^2\text{项}: \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - V)|n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle$$

$$\Rightarrow 0 = \langle n^{(0)}|(-V)|n^{(1)}\rangle + \langle n^{(0)}|E_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle \quad \rightarrow E_n^{(2)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(1)}\rangle$$

$$\lambda^3\text{项}: \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(3)}\rangle = (E_n^{(1)} - V)|n^{(2)}\rangle + E_n^{(2)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(3)}|n^{(0)}\rangle$$

$$\Rightarrow 0 = \langle n^{(0)}|(-V)|n^{(2)}\rangle + \langle n^{(0)}|E_n^{(3)}|n^{(0)}\rangle \quad \rightarrow E_n^{(3)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(2)}\rangle$$

$\langle n^{(2)}|$ 左作用 λ^1 项并复共轭，与 $\langle n^{(1)}|$ 左作用 λ^2 项相等

$$E_n^{(3)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(2)}\rangle = \langle n^{(1)}|(V - E_n^{(1)})|n^{(1)}\rangle$$

可以直接由一阶近似得到三级近似的能量修正.

$$|n\rangle = \sum_{l=0} \lambda^l |n^{(l)}\rangle, \quad |n^{(l)}\rangle = \sum_{n'} a_{n'}^{(l)} |n'^{(0)}\rangle, \quad a_{n'}^{(0)} = \delta_{n'n}.$$

(2) 归一化 $\langle n|n\rangle = 1$,将 $|n\rangle = \sum_{l=0} \lambda^l |n^{(l)}\rangle$ 代入

$$1 = \langle n|n\rangle = \langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle + \lambda(\langle n^{(0)}|n^{(1)}\rangle + \langle n^{(1)}|n^{(0)}\rangle) + \lambda^2(\langle n^{(0)}|n^{(2)}\rangle$$

$$+ 2\langle n^{(1)}|n^{(1)}\rangle + \langle n^{(2)}|n^{(0)}\rangle) + \cdots + \lambda^l \sum_{l_1=0}^{l} \langle n^{(l_1)}|n^{(l-l_1)}\rangle + \ldots$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \left(\lambda^l \sum_{l_1=0}^{l} \sum_{n'} a_{n'}^{(l_1)*} a_{n'}^{(l-l_1)} \right)$$

λ^0 项左右相消。后面每一阶系数为零。

$$\lambda^1 项: \quad a_n^{(1)} + a_n^{(1)*} = 0$$

$$\lambda^2 项: \quad a_n^{(2)} + \sum_{n'} a_{n'}^{(1)*} a_{n'}^{(1)} + a_n^{(2)*} = 0$$

$$\ldots$$

$$\lambda^l 项: \quad \sum_{l_1=0}^{l} \sum_{n'} a_{n'}^{(l_1)*} a_{n'}^{(l-l_1)} = 0$$

$$
\begin{aligned}
&\lambda^1\text{项}: && a_n^{(1)} + a_n^{(1)*} = 0 \\
&\lambda^2\text{项}: && a_n^{(2)} + \sum_{n'} a_{n'}^{(1)*} a_{n'}^{(1)} + a_n^{(2)*} = 0 \\
&\quad\dots \\
&\lambda^l\text{项}: && \sum_{l_1=0}^{l} \sum_{n'} a_{n'}^{(l_1)*} a_{n'}^{(l-l_1)} = 0
\end{aligned}
$$

- 上式对 $|n\rangle$ 的 l 阶修正中的 $|n^0\rangle$ 系数 $a_n{}^{(l)}$ 只能得到实部。
- 由相因子的不确定性，我们可以设 $a_n^{(l)}$ 的虚部为零，

$$
|n\rangle \rightarrow e^{i\delta}|n\rangle, \quad \delta = \lambda\delta^{(1)} + \lambda^2\delta^{(2)} + \lambda^3\delta^{(3)} + \dots
$$

$$
\begin{aligned}
e^{i\delta}|n\rangle =& \left(1 + i\lambda\delta^{(1)} + i\lambda^2\delta^{(2)} - \frac{1}{2}(\lambda\delta^{(1)})^2 \dots\right) \\
&\times (|n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle \dots), \\
=& |n^{(0)}\rangle + \lambda(i\delta^{(1)}|n^{(0)}\rangle + |n^{(1)}\rangle) \\
&+ \lambda^2\left((i\delta^{(2)} - \frac{1}{2}\delta^{(1)})|n^{(0)}\rangle + i\delta^{(1)}|n^{(1)}\rangle + |n^{(2)}\rangle\right) + \dots
\end{aligned}
$$

一阶修正

考虑对第 n 个能级 $E_n^{(0)}$(非简并，其他能级可以有简并) 和 $|n^{(0)}\rangle$ 的修正， 已知 $|n'^{(0)}\rangle$, $E_{n'}^{(0)}$, 求 $|n^{(1)}\rangle$ 和 $E_n^{(1)}$

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{n'} a_{n'}^{(1)} |n'^{(0)}\rangle$$

代入

$$\lambda^1 \text{项:} \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - V)|n^{(0)}\rangle$$

用 $\langle m^{(0)}|$ 内积：

$$\sum_{n'} a_{n'}^{(1)} \langle m^{(0)}|H_0 - E_n^{(0)}|n'^{(0)}\rangle = \sum_{n'} a_{n'}^{(1)} \delta_{n'm}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})$$

$$= (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) a_m^{(1)}$$

$$\text{右边} = \langle m^{(0)}|E_n^{(1)} - V|n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)}\delta_{mn} - V_{mn},$$

我们定义了 $V_{mn} = \langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$。这样，我们有

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) a_m^{(1)} = E_n^{(1)}\delta_{mn} - V_{mn}$$

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})a_m^{(1)} = E_n^{(1)}\delta_{mn} - V_{mn}$$

- 上式左端当 $m = n$ 时为零, 得到对能量的一阶修正

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$$

- $m \neq n$ 时，可以得到

$$a_m^{(1)} = \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

- 对于 $m = n$ 的 $a_n^{(1)}$, 需要由归一化来定 (第二种归一化): 由

$$\lambda^1 : \quad a_n^{(1)} + a_n^{(1)*} = 0,$$

$a_n^{(1)}$ 实部为零，我们可以选择相位使得 $a_n^{(1)}$ 虚部为零，这样 $a_n^{(1)} = 0$.
第一种归一化, 直接得到 $a_n^{(1)} = 0$.

这样，我们得到对本征态 $|n^{(0)}\rangle$ 的一阶修正:

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle$$

能量的一阶修正

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$$

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + O(\lambda^2), \\ |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + O(\lambda^2) \end{aligned}$$

二阶修正

一阶修正：$E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$， $|n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}|m^{(0)}\rangle$

二阶修正，由

$$\lambda^2\text{项:}\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - V)|n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle$$

用 $\langle m^{(0)}|$ 内积

- $m = n$时： $0 = -\langle n^{(0)}|V|n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}$

$$\Rightarrow \quad E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n}\langle n^{(0)}|V|m^{(0)}\rangle \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m\neq n}\frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

- $m \neq n$时，由 $|n^{(1,2)}\rangle = \sum_{n'} a_{n'}^{(1,2)}|n'^{(0)}\rangle$，$\langle m^{(0)}|n^{(1,2)}\rangle = a_m^{(1,2)}$

$$a_m^{(2)}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)}a_m^{(1)} - \langle m^{(0)}|V|n^{(1)}\rangle$$

$$\Rightarrow \quad a_m^{(2)} = -\frac{V_{nn}V_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} + \sum_{l\neq n}\frac{V_{ml}V_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})}$$

- 对于 $a_n^{(2)}$，由归一化展开 λ^2 项 (第二类归一化)：

$$a_n^{(2)} + \sum_{n'} a_{n'}^{(1)*} a_{n'}^{(1)} + a_n^{(2)*} = 0$$

同前面讨论，我们可以选择态的相因子 λ^2 阶，使得 $\mathrm{Im}\, a_n^{(2)} = 0$，这样我们得到

$$a_n^{(2)} = \mathrm{Re}\, a_n^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_m |a_m^{(1)*}|^2 = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{(E_n{}^{(0)} - E_m{}^{(0)})^2}$$

$$|n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \left[-\frac{V_{nn} V_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} + \sum_{l \neq n} \frac{V_{ml} V_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \right] |m^{(0)}\rangle$$
$$- \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} |n^{(0)}\rangle$$

(第一类归一化则没有最后一项)

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + O(\lambda^3)\,, \quad E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + O(\lambda^3)$$

$\lambda \to 1$，回到原 $\lambda = 1$ Hamiltonian 的解.

以此类推，我们可以得到更高阶的修正。

- 收敛性要求

$$\left|\frac{V_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\right| \ll 1, \text{对所有} m \neq n$$

- 如果邻近有另外的能级 $E_n^{(0)}-E_m^{(0)}$ 很小，上述公式不能用，特别是有简并的情形，上述微扰论完全不适用。

氦原子基态能量

氦原子及类氦原子 (如 Li^+) 原子核 (带电 $+Ze$) 外有两个电子，(原子单位制 $\hbar = m_e = e = 1$) 哈密顿量表示为：

$$H = H_0 + H', \quad H_0 = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}, \quad H' = \frac{1}{r_{12}}$$

- H_0 是两个电子分别在原子核的电场下运动的哈密顿量相加，H' 描述两个电子间的相互作用，$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.
- H_0 的本征态就是两个类氢原子波函数的乘积. 我们考虑基态，两个电子都处于 $1s$ 态,$n = 1, l = 0, m = 0$, 波函数空间部分表示为

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2), \quad \psi_{100} = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr}$$

- 空间部分交换对称，费米子，只能自旋部分交换反对称，自旋单态 $\chi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$。
- 零级波函数对应 H_0 的基态波函数

$$\psi^{(0)} = \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_0$$

本征值为 $E^{(0)} = 2E_1 = -Z^2$.(原子单位, 单位能量 $\mathscr{E} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2}$).

我们来看相互作用对能级的一级修正 (χ_0 已经归一化)

$$
\begin{aligned}
E^{(1)} =& \langle \psi^{(0)} | H' | \psi^{(0)} \rangle = \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle \\
=& \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 / r_{12} \\
=& \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \frac{Z^6 e^{-2Z(r_1+r_2)}}{\pi^2 r_{12}} \\
=& \frac{5}{8} Z
\end{aligned}
$$

氦原子的基态能量精确到一级修正：$E \approx -Z^2 + \frac{5}{8}Z$.

反常 Zeeman 效应：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}} + \frac{eB}{2\mu c}\hat{J}_3 + \frac{eB}{2\mu c}\hat{S}_3$$

- 无微扰时，选 $\left\{\hat{H}_0,\ \hat{\mathbf{L}}^2,\ \hat{\mathbf{J}}^2,\ \hat{J}_3\right\}$ 守恒力学量完全集合。
- $\hat{H}_0$ 的本征态可表为

$$\psi_{nljm_j}(r,\theta,\varphi,s_z) = \mathscr{R}_{nlj}(r)\ \Psi_{ljm_j}(\theta,\varphi,s_z)$$

零级能量本征值为 $(m_j = -j,\ -j+1,\ \cdots,\ j-1,\ j)$：

$$E^{(0)}_{nljm_j} = E_{nlj} + m_j\hbar\omega_L, \qquad \omega_L = \frac{eB}{2\mu c}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}} + \omega_L \hat{J}_3 + \omega_L \hat{S}_3$$

- 考虑微扰项 $\hat{H}'$, 能量一级修正：($[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{S}_3] = 0$, $[\hat{J}_3, \hat{S}_3] = 0$, $[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{S}_3] \neq 0$.)

$$E^{(1)}_{nljm_j} = \omega_L \langle nljm_j|S_3|nljm_j\rangle = \begin{cases} \hbar\omega_L \frac{m_j}{2j}, & j = l + \frac{1}{2} \\ -\hbar\omega_L \frac{m_j}{2j+2}, & j = l - \frac{1}{2}, (l \neq 0) \end{cases}$$

用到：

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} \sqrt{l+m+1}\ Y_{lm} \\ \sqrt{l-m}\ Y_{l,m+1} \end{bmatrix}, \quad \begin{array}{l} j = l + 1/2, \\ m = -(l+1), -l, \ldots, l \end{array}$$

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} -\sqrt{l-m}\ Y_{lm} \\ \sqrt{l+m+1}\ Y_{l,m+1} \end{bmatrix}, \quad \begin{array}{l} j = l - 1/2, \\ m = -l, -l+1, \ldots, l-1 \end{array}$$

$$E_{njlm_j} = E^{(0)}_{njlm_j} + E^{(1)}_{njlm_j} = E_{nlj} + m_j\hbar\omega_L \begin{cases} (1 + \frac{1}{2j}), & j = l + 1/2 \\ (1 - \frac{1}{2j+2}), & j = l - 1/2 \end{cases}$$

简并态微扰论

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

若我们考虑的某能级 E_n 的零级近似 $E_n^{(0)}$ 有简并，

$$H_0|n^{(0)}, \mu_n\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}, \mu_n\rangle, \quad \mu_n = 1, 2, \ldots g_n$$

g_n 为 $E_n^{(0)}$ 的简并度。正交归一关系：

$$\langle n^{(0)}, \mu_n|n'^{(0)}, \mu'_n\rangle = \delta_{nn'}\delta_{\mu_n\mu_{n'}}$$

- 所有不同能量 $E_n^{(0)}$ 对应的本征态 $|n^{(0)}, \mu_n\rangle$,$n = 1, 2, \ldots,$ $\mu_n = 1, 2, \ldots g_n$ 张成整个 Hilbert 空间。
- 给定某 $E_n^{(0)}$ 的 g_n 个不同的简并态 $|n^{(0)}, \mu_n\rangle$, 张成一个子空间。

简并态微扰论

我们来考虑对于 H 的 E_n 能级的展开中的零级能量 $E_n^{(0)}$，$\hat{H}$ 的本征态 $|n\rangle$ 的零级态矢 $|n^{(0)}\rangle$ 满足

$$\lambda^0\text{项:}\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(0)}\rangle = 0$$

对应 $\hat{H}_0$ 有简并的 $E_n^{(0)}$, 此能级上 $\hat{H}_0$ 的简并的本征态为 $|n^{(0)},1\rangle$, $|n^{(0)},2\rangle$, ..., $|n^{(0)},g_n\rangle$.

H 的零级态矢 $|n^{(0)}\rangle$ 可以是上面简并态态矢的叠加态：

$$|n^{(0)}\rangle = \sum_\mu c_{n,\mu}|n^{(0)},\mu\rangle$$

由

$$\lambda^1\text{项:}\quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - V)|n^{(0)}\rangle$$

用 $|n^{(0)},\nu\rangle$ 做内积，由 $\hat{H}_0|n^{(0)},\nu\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)},\nu\rangle$

$$0 = \sum_\mu c_\mu\langle n^{(0)},\nu|(E_n^{(1)} - V)|n^{(0)},\mu\rangle = c_\nu E_n^{(1)} - \sum_\mu^{g_\mu} c_\mu\langle n^{(0)},\nu|V|n^{(0)},\mu\rangle$$

$$E_n^{(1)} c_\nu - \sum_\mu^{g_\mu} \langle n^{(0)}, \nu | V | n^{(0)}, \mu \rangle c_\mu = 0$$

定义矩阵元 $V_{\nu\mu} = \langle n^{(0)}, \nu | V | n^{(0)}, \mu \rangle$, 上式得到矩阵 $\{V_{\nu\mu}\}$ 的本征方程.

$$\sum_\mu^{g_\mu} V_{\nu\mu} c_\mu = E_n^{(1)} c_\nu$$

此本征方程要求有非零解条件:

$$\det | V_{\nu\mu} - E_n^{(1)} \delta_{\nu\mu} | = 0.$$

V 是厄米矩阵，有 g_n 个实根 $E_{n\alpha}^{(1)}$, $\alpha = 1, 2, \ldots g_n$, 及相应的本征矢量，$c_{\alpha,\mu}$ ，且正交.

求 $E_n^{(1)}$ 及零级波函数实际上是在 $E_n^{(0)}$ 的本征态子空间用幺正变换将 V 对角化。

- g_n 个零级波函数为 $(\alpha = 1, \ldots, g_n)$

$$|n^{(0)};\alpha\rangle = \sum_\nu c_{\alpha,\nu}|n^{(0)},\nu\rangle$$

- 能量本征值准确到到一级微扰 $E_{n\alpha} \approx E_n^{(0)} + E_{n\alpha}^{(1)}$,
- 若 g_n 个根没有重根的话，则此能级的简并解除，分裂为 g_n 个能级。
- 若有重根的话，则此能级的简并没有完全解除，简并能级对应的零级波函数仍不确定。
- 很多情况下，能级简并往往是由于某些对称性，而简并的解除往往是微扰项破坏了原来的对称性。

- 若最初的零级波函数 $|n^{(0)}, \nu\rangle$ 选择得当，已经使 V 对角化，则零级波函数就是 $|n^{(0)}, \nu\rangle$.
  我们前面遇到的正常 Zeeman 效应都是这样的情形。

  $$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{P}}^2 + V(r) + \frac{eB}{2\mu c}\hat{L}_z$$

  守恒量完全集 $\{\hat{H},\ \hat{\mathbf{L}}^2,\ \hat{L}_z\}$. $\psi^{(0)}$ 选择的是 $\hat{L}_z$ 的本征态，

  $$\psi_{n_r lm}(r, \theta, \varphi) = \mathscr{R}_{n_r l}(r)\ Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

  微扰 $\sim \hat{L}_z \frac{eB}{2\mu c}$.
- 近简并的情形: 某些系统，有些能级靠得很近，非简并微扰论不适用，紧邻的能级的量子态可能强烈的混合，需要在紧邻的所有能级的量子态所张开的子空间内将 $\hat{H}$ 对角化。

氢原子 Stark 效应

将原子置于电场中，则它发出的光谱线会发生分裂，即 Stark 效应。

氢原子的基态能级 $(n=1)$ 不简并，不会分裂，我们下面考虑 $n=2$ 的能级，即能量第一激发态能级，能量 $E_2=-\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2}$。量子态 $|nlm\rangle$，$l=0,1$，四重简并 (不考虑自旋)，

$$\underbrace{|1\rangle\equiv|200\rangle}_{2s\text{ 态}},\underbrace{|2\rangle\equiv|210\rangle,|3\rangle\equiv|21-1\rangle,|4\rangle\equiv|211\rangle}_{2p\text{态}}$$

z 方向加入匀强电场 $\mathcal{E}$，$H'=e\mathcal{E}z=e\mathcal{E}r\cos\theta$.

- 由于 $[\hat{H}',\hat{L}_z]=0$，$\hat{L}_z$ 仍为守恒量。$\mathbf{L}^2$ 不再守恒。
- 需要算 $\langle i|H'|j\rangle=e\mathcal{E}\langle i|r\cos\theta|j\rangle$. 由公式

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

所以，有选择定则 $\Delta m=0$, $\Delta l=\pm1$, 只有这样两个态之间的 H' 矩阵元不为零，此处只有 $|200\rangle$ 和 $|210\rangle$ 之间的矩阵元不为零。

$$\langle 210|H'|200\rangle = e\mathcal{E}\langle 210|r\cos\theta|200\rangle,\ \psi_{nlm} = R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi).$$

$$\cos\theta\, Y_{10} \sim \sqrt{\frac{1}{3}}\, Y_{00}, \quad \cos\theta\, Y_{00} \sim \sqrt{\frac{1}{3}}\, Y_{10}$$

$$\begin{aligned} R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-r/2a} \\ R_{21} &= \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}}\,\frac{r}{a}\,e^{-r/2a} \end{aligned}$$

$$\langle 210|r\cos\theta|200\rangle = \int r^2\,dr\, r R_{21}^* R_{20} \int \sin\theta\, d\theta\, d\phi\, Y_{10}^*\cos\theta\, Y_{00} = -3a$$

$$\langle 1|H'|2\rangle = \langle 2|H'|1\rangle = -3e\mathcal{E}a$$

- $\hat{H}'$ 在 $n=2$ 子空间中的本征方程：

$$\begin{pmatrix} -E^{(1)} & -3e\mathcal{E}a & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = 0$$

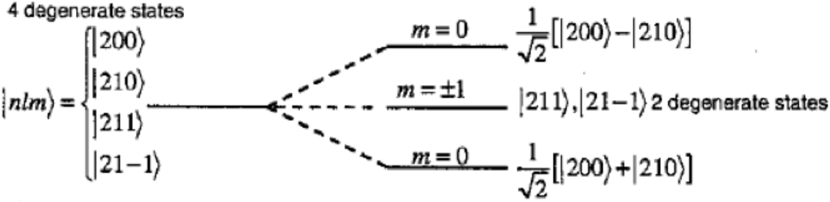
- 本征值即能量的一阶修正：$E^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a, 0, 0$。前两个本征值对应的能量和本征态：

$$E \approx -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2} + 3e\mathcal{E}a : \qquad |\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle - |210\rangle)$$

$$E \approx -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2} - 3e\mathcal{E}a : \qquad |\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle + |210\rangle)$$

后两个没有修正，能级仍然简并，本征态仍然不唯一，我们可以选择原来的零级波函数。

$$E = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2} : \quad |\phi_3\rangle = |211\rangle , \quad |\phi_4\rangle = |21-1\rangle$$


4 degenerate states
$|nlm\rangle = \{|200\rangle, |210\rangle, |211\rangle, |21-1\rangle$
$m = 0$
$\frac{1}{\sqrt{2}}[|200\rangle - |210\rangle]$
$m = \pm 1$
$|211\rangle, |21-1\rangle$ 2 degenerate states
$m = 0$
$\frac{1}{\sqrt{2}}[|200\rangle + |210\rangle]$

总结:

定态微扰论

- 非简并微扰论: 一级修正:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle, \quad |n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle$$

二级修正

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

$$|n^{(2)}\rangle = \Big[-\sum_{m\neq n} \frac{V_{nn}V_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} + \sum_{\substack{l\neq n\\ m\neq n}} \frac{V_{ml}V_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \Big] |m^{(0)}\rangle - \frac{1}{2} \sum_{m\neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} |n^{(0)}\rangle$$

- 简并微扰:求 $E^{(1)}$ 及零级波函数实际上是在 $E_n^{(0)}$ 的本征态子空间用幺正变换将 V 对角化。

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):
P200: 10.1, 10.3

能量本征方程和归一化条件：

$$H\psi = E\psi, \quad (\psi, \psi) = 1$$

等价于在归一化条件下求哈密顿量平均值在波函数空间中的极值问题。

证明：
哈密顿量平均值用内积形式表示为 $\langle H \rangle = (\psi, \hat{H}\psi)$, 上述极值问题即在 ψ 取遍所有的满足约束 $(\psi, \psi) = 1$ 的态中，求使得 $\langle \hat{H} \rangle$ 取极值的 ψ。可以用拉氏乘子法, 考虑

$$L = \langle \hat{H} \rangle - \lambda[(\psi, \psi) - 1]$$

的极值问题。$\langle H \rangle$ 和 L 可以看成是关于 ψ 的泛函，求极值等价于对 ψ 变分同时对 λ 微商得零。

$$L = \langle \hat{H} \rangle - \lambda[(\psi,\psi) - 1]$$

取变分：

$$\begin{aligned}
0 =&\delta(\psi, H\psi) - \lambda\delta(\psi,\psi) \\
=&(\delta\psi, H\psi) + (\psi, H\delta\psi) - \lambda[(\delta\psi,\psi) + (\psi,\delta\psi)] \\
=&\big((\delta\psi, H\psi) - \lambda(\delta\psi,\psi)\big) + \big((H\psi,\delta\psi) - \lambda(\psi,\delta\psi)\big) \\
\Leftrightarrow& H\psi = \lambda\psi\,, \quad H^*\psi^* = \lambda\psi^*
\end{aligned}$$

同时要对 λ 变化取极值 $(\psi,\psi) - 1 = 0$。我们得到原来的能量本征方程问题。

上面推导可逆，也可以证明由能量本征值问题可以得到对 L 的变分为 0, 即 $\langle H \rangle$ 在满足能量本征值问题的归一化态空间上取极值。

变分法

作为近似方法的变分法：

- 根据具体问题物理上的特点，先对能量本征函数做某种限制，即选取某种形式上比较简单，物理上比较合适的试探波函数空间。
- 然后，在此试探波函数空间中求能量平均值的极值，从而找到在此试探波函数空间中对能量本征函数的近似。
- 如果选取的试探波函数空间包含严格解，那么上面做法可以得到严格解。

变分法

可以证明，变分法得到的 $\langle H\rangle$ 不小于体系的基态能量。
证明：
设包括 H 在内的守恒量完全集的共同本征态为 $\psi_0, \psi_1, ...,$ 构成波函数空间中一组基矢。相应本征值为 $E_0, E_1, ...,$ 其中 ψ_0 为能量基态，对应 E_0 为基态能量。任何试探波函数总可以展开成

$$\varphi = \sum_n a_n \psi_n$$

在此试探波函数下的能量平均值

$$\begin{aligned}\langle H\rangle =&\frac{(\varphi, \hat{H}\varphi)}{(\varphi, \varphi)} = \frac{\sum_{n,n'} a_n^* a_{n'} (\psi_n, \hat{H}\psi_{n'})}{\sum_{n,n'} a_n^* a_{n'} (\psi_n, \psi_{n'})} \\ =&\frac{\sum_{n,n'} a_n^* a_{n'} E_n \delta_{nn'}}{\sum_{n,n'} a_n^* a_{n'} \delta_{nn'}} = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2} \\ \geq&\frac{\sum_n |a_n|^2 E_0}{\sum_n |a_n|^2} = E_0\end{aligned}$$

试探波函数不管怎么选取，能量平均值都大于或等于能量基态本征值，给出基态能量的上限。

变分法

- 基态：在试探波函数空间中求使得能量平均值极小的波函数 φ_0。
- 第一激发态：与已经求出来的近似的基态波函数 φ_0 正交。任一试探波函数 ψ, 总可构造 $\tilde{\psi} = \psi - (\psi, \varphi_0)$, 使得 $(\tilde{\psi}, \varphi_0) = 0$。与 φ_0 正交的试探波函数构成一个子空间空间。在与 φ_0 正交的子空间中寻找使得 $\langle H \rangle$ 极小的试探波函数，即找到第一激发态的近似 φ_1。
- 第二激发态：在与 φ_0, φ_1 正交的子空间中寻找使得 $\langle H \rangle$ 极小的试探波函数。以此类推。
- 有时某些对称性保证了激发态与基态正交：如球对称情形，基态 $l = 0$, 激发态 $l = 1$ 时，基态所处子空间和激发态所处子空间自动正交。

利用变分法求解基态比较方便，激发态则稍麻烦, 其近似性也稍差。

说明：

变分法计算的能量本征值与严格值之间的偏差，相对于近似波函数与严格解之间的偏差是二级小量：

若基态试探波函数与基态严格解 ψ_0 的偏差为 $\delta\varphi$：

$$\varphi_0 = \psi_0 + \delta\varphi,$$

$\delta\varphi$ 可以分解为 ψ_0 分量和与 ψ_0 垂直的分量 $\delta\varphi_\perp$：

$\delta\varphi = \alpha\psi_0 + \delta\varphi_\perp$

$$\varphi_0 = (1+\alpha)\psi_0 + \delta\varphi_\perp$$

能量平均值：

$$\begin{aligned} E[\varphi] =& \frac{(\varphi_0, H\varphi_0)}{(\varphi_0, \varphi_0)} = \frac{E_0|1+\alpha|^2 + (\delta\varphi_\perp, \hat{H}\delta\varphi_\perp)}{|1+\alpha|^2 + (\delta\varphi_\perp, \delta\varphi_\perp)} \\ =& E_0 + \frac{-E_0(\delta\varphi_\perp, \delta\varphi_\perp) + (\delta\varphi_\perp, \hat{H}\delta\varphi_\perp)}{|1+\alpha|^2 + (\delta\varphi_\perp, \delta\varphi_\perp)} \\ =& E_0 + O(\delta\varphi_\perp^2) \end{aligned}$$

Ritz 变分法

设给出试探波函数的具体形式包含待定的变分参数，变分参数取遍可能所有取值给出试探波函数空间：如

$$\varphi(c_1, c_1, \ldots),$$

其中 $c_1, c_2, \ldots$ 为待定变分参数，此时平均值

$$\langle H \rangle = \frac{(\varphi, H\varphi)}{(\varphi, \varphi)}$$

依赖于 $c_1, c_2, \ldots$。$\langle H \rangle$ 取极值即要求

$$0 = \delta \langle H \rangle = \sum_i \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial c_i} \delta c_i$$

由 δc_i 任意，得

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \ldots$$

即 c_i 满足的方程组，解得 c_i，

类氦离子的基态波函数

氦原子及类氦原子 (如 Li$^+$) 原子核 (带电 $+Ze$) 外有两个电子, (原子单位制 $\hbar = m_e = e = 1$) 哈密顿量表示为:

$$H = H_0 + H', \quad H_0 = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}, \quad H' = \frac{1}{r_{12}}$$

- 前面我们用微扰论讨论了一级修正，零级空间波函数选取类氢原子基态波函数乘积, $(n = 1, l = 0, m = 0)$

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2), \quad \psi_{100} = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr}$$

- 两电子同处 $1s$ 轨道，除感受到原子核的库仑吸引外，还受到另一个电子的库仑排斥，部分抵消原子核的库仑吸引，这称为屏蔽效应 (screening effect)。相当于受到一个有效电荷 λ 的吸引，有效电荷比原子核电荷小 $\lambda < Z$。

- 试探波函数取为

$$\varphi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=u(r_1)u(r_2)=\frac{\lambda^3}{\pi}e^{-\lambda(r_1+r_2)}$$

$\lambda=Z-\sigma$, $0<\sigma<1$ 刻画屏蔽效应的大小, 若 $\sigma=0$ 则无屏蔽。$u(r)$ 满足单电子在电荷为 λ 的原子核库仑势中运动的基态本征方程 ($E_1=-\lambda^2/2$)

$$\Big(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{\lambda}{r}\Big)u(r)=-\frac{\lambda^2}{2}u(r)$$

- 能量平均值:

$$\begin{aligned}\langle H\rangle&=\int d\tau_1 d\tau_2\varphi^*\Big(-\frac{1}{2}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-\frac{Z}{r_1}-\frac{Z}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\Big)\varphi\\&=-\lambda^2-2\sigma\frac{\lambda^3}{\pi}\int d\tau_1\frac{e^{-2\lambda r_1}}{r_1}+\frac{\lambda^6}{\pi^2}\int d\tau_1 d\tau_2\frac{e^{-2\lambda(r_1+r_2)}}{r_{12}}\\&=-\lambda^2-2(Z-\lambda)\lambda+\frac{5}{8}\lambda\end{aligned}$$

$$\langle H \rangle = -\lambda^2 - 2(Z-\lambda)\lambda + \frac{5}{8}\lambda$$

求极值：

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \lambda} = 2\lambda - 2Z + \frac{5}{8} = 0$$

得

$$\lambda = Z - \frac{5}{16}$$

从而变分法得到基态近似能量：

$$E = -\lambda^2 = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}$$

而微扰论得到的基态能量为 $E = -Z^2 + 5Z/8$, 相差 $25/256 = 0.09766$(原子单位)。

电离能：剥离一个电子所需要的能量。单电子时的能量 (即类氢离子能量) 减掉两电子时的能量，变分法得

$$I = -Z^2/2 - \left[-\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2\right] = \frac{Z}{2}\left(Z - \frac{5}{4}\right) + \frac{25}{256}$$

微扰论一级近似则是 $I = \frac{Z}{2}\left(Z - \frac{5}{4}\right)$.

表 11.1 类氦离子的基态能量及离化能(eV)

类氦离子	Z	$E_{实}$	$E_{计(微扰)}$	$E_{计(变分法)}$	$I_{实}$ [a]	$I_{计(微扰)}$	$I_{计(变分法)}$
He	2	−79.010	−74.828	−77.485	24.590	20.408	23.065
Li^+	3	−198.087	−193.871	−196.528	75.642	71.426	74.083
Be^{++}	4	−371.574	−367.335	−369.992	153.894	149.655	152.312
B^{+++}	5	−599.495	−595.219	−597.876	259.370	255.094	257.751
C^{4+}	6	−881.876	−877.523	−880.180	392.096	387.743	390.400
N^{5+}	7	−1218.709	−1214.246	−1216.903	552.064	547.601	550.258
O^{6+}	8	−1610.016	−1605.39	−1608.047	739.296	734.670	737.327

a) 实验数据取自 *Handbuch der Physik*，Bd. **35**，p. 240，H. A. Bethe and E. E. Salpeter，Quantum Mechanics of One-and Two-Electron Systems.

总结

- 能量本征值问题等价于求哈密顿量的平均值在归一化波函数空间中的极值问题。
- 选择试探波函数空间, 在此空间中求能量平均值的极值来近似本征函数和本征值。

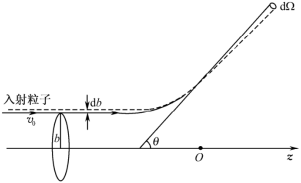
作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版): (选做)
P246: 12.2, 12.3

散射实验在近代物理学发展中起了非常重要的作用。

- 卢瑟福的 α 粒子的散射实验，发现有大角度的偏转，表明了原子核的存在。
- 现在的大型强子对装机 LHC, 两个质子在环形加速器中加速到接近光速，对撞，撞出各种各样的粒子。检验粒子物理标准模型。

散射态



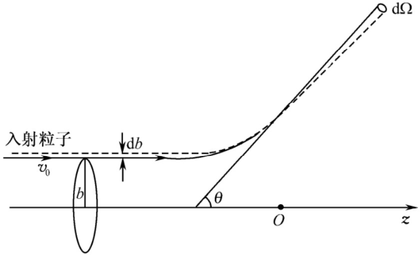
- 散射态是一种非束缚态，涉及体系的连续谱的部分。
- 束缚态问题中关心的主要是能量本征值以及它们之间的量子跃迁。
- 散射问题中关心的是散射粒子的角分布，极化等。
- 散射实验中观测都是离散射发生处很远处进行的，观测的物理量依赖于波函数在$r \to \infty$ 处的渐进行为，与入射粒子能量和相互作用的形式有关。
- 经典散射，描述入射粒子的参数，b 碰撞参数 (impact parameter)，方位角 φ_0。出射粒子，(θ, φ).

实验中，人们往往不关心具体某粒子的轨道，而是关心入射粒子束散射后沿不同方向出射的分布。

散射截面

经典情形：

- 入射粒子与靶粒子相互作用是轴对称的，入射粒子分布轴对称，散射后空间分布也是轴对称。
- 考虑碰撞参数 $b \to b + \mathrm{d}b$ 内的粒子，入射到截面 $\mathrm{d}s$ 上的粒子散射后位于立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 内
- 定义微分散射截面：$\sigma(\theta) = \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}\Omega}$
- $\mathrm{d}s$ 越大，$\mathrm{d}\Omega$ 越大。
- 由 $ds = b\,\mathrm{d}b\mathrm{d}\varphi$,
$$\sigma = \frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}\theta}\right|$$
- 总截面：$\sigma_t = \int \mathrm{d}\Omega\sigma(\theta)$.
- 对于刚性硬球散射，总截面就是硬球的最大横截面积。



量子力学中的散射截面

- 入射粒子束有稳恒的流密度 j_i：单位时间通过单位面积的粒子数。
- 与靶粒子相互作用后，单位时间内有 $\mathrm{d}n$ 个粒子沿 (θ,φ) 方向 $d\Omega$ 立体角内出射，则 $\mathrm{d}n \propto j_i \mathrm{d}\Omega$，定义

$$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{1}{j_i}\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\Omega}\right)$$

  $\sigma(\theta,\varphi)$ 有面积量刚，即微分散射截面。
- 物理意义：$dn = j_s(\theta,\varphi)\, r^2\, d\Omega$，$j_s$: 在立体角 (θ,φ) 处散射波的流密度。

$$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{r^2 j_s(\theta,\varphi)}{j_i}.$$

- 沿各角度积分后

$$\sigma_t = \int \mathrm{d}\Omega\, \sigma(\theta,\varphi) = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \sin\theta\, \sigma(\theta,\varphi)$$

  σ_t 称作总截面。

散射波的边界条件：

- 入射粒子源：提供一束稳定的接近于单色的入射粒子束，从远处射向靶子：
$$\psi_i = e^{ikz}$$
- 实际入射粒子束是有一定宽度 $\sim d$ 和长度 $(\sim l)$ 的波包。
- 与入射粒子波长 λ 和相互作用力程 a 相比：$d, l \gg \lambda, a$. 入射粒子束可以用平面波近似, 即动量本征态。
- 入射粒子很远在力程以外, 可以看成自由粒子，能量 $E = \hbar^2 k^2/2\mu$, 入射概率流密度 $j_i = \hbar k/\mu$.
- 与靶子散射后，粒子有一定概率改变方向出射，形成散射波（或出射波）。
- 相互作用为中心势场的话，可以证明散射波在 $r \to \infty$ 处为往外出射的球面波，$f(\theta,\varphi) e^{ikr}/r$, $f(\theta,\varphi)$ 量刚为长度，称为散射振幅 (scattering amplitude)，随 θ, φ 改变:

$$\psi \xrightarrow{r\to\infty} e^{ikz} + f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}.$$

第一项为入射波，第二项为散射波。

- 散射波对应的概率流密度 (径向) 为:

$$j_s = \frac{i\hbar}{2\mu}\left[f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(f^*(\theta,\varphi)\frac{e^{-ikr}}{r}\right) - c.c\right] = \frac{\hbar k}{\mu}\frac{|f(\theta,\varphi)|^2}{r^2}$$

- 微分散射截面 (或角分布):

$$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{r^2 j_s}{j_i} = r^2\frac{\hbar k}{\mu}\frac{|f(\theta,\varphi)|^2}{r^2}\Big/\left(\frac{\hbar k}{\mu}\right) = |f(\theta,\varphi)|^2$$

- 总散射截面:

$$\int d\Omega|f(\theta,\varphi)|^2 \xlongequal{\text{轴对称}} 2\pi\int_0^\pi d\theta|f(\theta)|^2\sin\theta$$

- 对于 $\theta\approx 0$ 范围，散射粒子与入射粒子无法分开，入射波与散射波相干叠加。一般实验上无法探测，都是由 θ 不太小的区域测得的 $|f(\theta)|^2$ 外推得到。
- 理论上 $f(\theta)$ 由 Schrödinger 方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)]\psi = E\psi$$

在给定 $r\to\infty$ 处散射态边界条件下求解得到。

Lippman-Schwinger 方程

给定入射波函数动量 $\hbar\mathbf{k}$, 能量 $E=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$, 由 Schrödinger 方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)]\psi=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}\psi \;\Rightarrow\; (\nabla^2+k^2)\psi(\mathbf{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)\psi(\mathbf{r})$$

$r\to\infty$ 处散射态边界条件 (一般情形非轴对称, 可以跟 φ 有关)

$$\psi(\mathbf{r})\xrightarrow{r\to\infty} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}+f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$$

定义格林函数

$$(\nabla^2+k^2)G(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

则 $\psi(\mathbf{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}\int d^3\mathbf{r}'\,G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')$ 是满足 Schrödinger 方程的一个特解。

证明:

$$\begin{aligned}(\nabla^2+k^2)\psi(\mathbf{r}) =&\frac{2\mu}{\hbar^2}\int d^3\mathbf{r}'(\nabla^2+k^2)\,G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\\ =&\frac{2\mu}{\hbar^2}\int d^3\mathbf{r}'\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')=\frac{2\mu}{\hbar^2}V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

一般解：

$$\psi = \psi^{(0)} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\int d^3\mathbf{r}'\, G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\,, \quad \text{其中}\ (\nabla^2 + k^2)\psi^{(0)}(\mathbf{r}) = 0$$

由入射波 $\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, 无相互作用时，定 $\psi^{(0)} = \psi_i$, 散射问题归结为求解积分方程— Lippman-Schwinger 方程：

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\int d^3\mathbf{r}'\, G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') = \psi_i(\mathbf{r}) + \psi_{sc}(\mathbf{r})$$

由散射波边界条件得：

$$\psi_{sc} \xrightarrow{r\to\infty} f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r},$$

来求解格林函数 $G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$.

格林函数满足方程：

$$(\nabla^2 + k^2)\, G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

由空间平移不变性，$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Fourier 变换：

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \int d^3\mathbf{q}\, e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\, \tilde{G}(\mathbf{q})$$

代入方程, 利用 $\delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{q}\, e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}$：

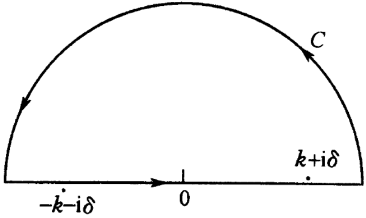
$$(-\mathbf{q}^2 + k^2)\, \tilde{G}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

得到 $\tilde{G}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\mathbf{q}^2 - k^2}$，逆 Fourier 变换得到

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{q}\, \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{\mathbf{q}^2 - k^2}$$

令 $\mathbf{R}=\mathbf{r}-\mathbf{r}'$,

$$
\begin{aligned}
G(\mathbf{R}) &= -\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3\mathbf{q}\,\frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}}{\mathbf{q}^2-k^2} \\
&= -\frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^\infty q^2\,dq\int_0^\pi \sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi} d\varphi\frac{e^{iqR\cos\theta}}{q^2-k^2} \\
&= -\frac{1}{(2\pi)^2}\frac{1}{iR}\int_0^\infty dq\frac{q(e^{iqR}-e^{-iqR})}{q^2-k^2}, \qquad \text{积掉了}\,\varphi,\theta \\
&= -\frac{1}{(2\pi)^2}\frac{1}{iR}\int_{-\infty}^\infty dq\frac{qe^{iqR}}{q^2-k^2}, \\
&= \frac{1}{4\pi^2}\frac{1}{2iR}\int_{-\infty}^\infty dq\left[\frac{1}{q-k}+\frac{1}{q+k}\right]e^{iqR}
\end{aligned}
$$



$$G(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi^2}\frac{1}{2iR}\int_{-\infty}^{\infty} dq \left[\frac{1}{q-k} + \frac{1}{q+k}\right] e^{iqR}$$

由留数定理计算积分，选往外出射波边界条件 $\sim e^{ikR}$，选取围道，积分后求得

$$G(\mathbf{R}) = -\frac{1}{4\pi R}e^{ikR} \Rightarrow G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

代入积分方程：

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')$$

满足微分方程且满足边界条件。此积分方程一般只能逐级近似求解。

波恩 Born 近似

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int d^3\mathbf{r}'\,\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')$$

将 $V(\mathbf{r})$ 看成微扰，做一级近似，右边积分内的 $\psi(\mathbf{r}')$ 用零级近似 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}$ 代，

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int d^3\mathbf{r}'\,\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}V(\mathbf{r}')\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}$$

即势散射问题的 Born 一级近似解。
下面我们讨论 $r\to\infty$ 时，跟边界条件 $f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$ 对比得到 $f(\theta,\varphi)$.

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \underbrace{- \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}}_{\psi_{sc}}$$

- 假设 $V(\mathbf{r}')$ 有限力程，对 $\mathbf{r}'$ 积分区域有限。
- $r \to \infty$，$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = (r^2 - 2\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}' + r'^2)^{1/2} \approx r(1 - \mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'/r^2)$

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \approx \frac{e^{ikr(1-\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'/r^2)}}{r} = \frac{e^{ikr - i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}'/r}}{r}, \quad \mathbf{k}_f = k\mathbf{r}/r$$

- 代入上面 Born 近似,

$$\psi_{sc}(\mathbf{r}) \stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow} - \frac{\mu e^{ikr}}{2\pi\hbar^2 r} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k})\cdot r'} V(\mathbf{r}')$$

- 与前面 $\psi_{sc} \stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow} f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$ 比较

$$f(\theta,\varphi) = - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k})\cdot r'} V(\mathbf{r}')$$

$$f(\theta,\varphi)=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int d^3\mathbf{r}'\,e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}\,V(\mathbf{r}')\,,\qquad \mathbf{q}=\mathbf{k}_f-\mathbf{k}$$

- $\mathbf{k}_f$ 看成是出射动量，$\hbar\mathbf{q}$ 动量转移，$q=2k\sin(\theta/2)$，θ 是散射角。
- 散射振幅 f 即对势 $V(\mathbf{r})$ 的 Fourier 变换。
- 若 $V(\mathbf{r})$ 中心势，与 θ,φ 无关，则积分可选 $\mathbf{q}$ 方向为 z' 轴

$$\begin{aligned}
f(\theta) &= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int r'^2\,dr'\sin\theta'\,d\theta'\,d\varphi'\,e^{-iqr'\cos\theta'}\,V(r') \\
&= -\frac{2\mu}{\hbar^2 q}\int_0^\infty dr'\,r'\sin(qr')\,V(r')
\end{aligned}$$

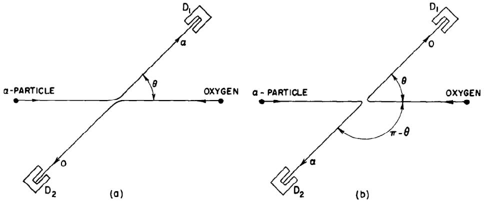
- 微分散射截面

$$\sigma(\theta)=\frac{4\mu^2}{\hbar^4 q^2}\left|\int_0^\infty dr'\,r'\sin(qr')\,V(r')\right|^2,\qquad q=2k\sin(\theta/2)$$

q 越大，微分散射截面越小。对于高速入射粒子散射，$\sigma(\theta)$ 主要集中在小角度范围内。

非全同粒子散射

1. 非全同粒子散射：α 粒子与氧原子碰撞，在质心系



- α 粒子与氧原子基态都是自旋为零的粒子。
- 在 θ 方向测得 α 粒子且在 $\pi-\theta$ 方向测得氧原子的散射振幅为 $f(\theta)$, 微分截面 $|f(\theta)|^2$,
- 在 $\pi-\theta$ 方向测得 α 粒子且在 θ 方向测得氧原子的散射振幅为 $f(\pi-\theta)$, 微分截面 $|f(\pi-\theta)|^2$,
- 在 θ 方向测得粒子的微分截面：$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2$
- $\theta=\pi/2$, $\sigma=2|f(\theta)|^2$

全同粒子散射

2. 全同玻色子散射：$\alpha-\alpha$ 碰撞，在质心系

- 考虑到入射粒子的交换对称性，$\psi_i = e^{ikz}+e^{-ikz}$, 入射方向选为 z, $z=z_1-z_2$。
- $\psi \to \psi_i+\psi_{sc}$, 散射波也应该是交换对称的，$\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$, 相当于 $\mathbf{r} \leftrightarrow -\mathbf{r}$,

$$\psi_{sc} \xrightarrow{r\to\infty} [f(\theta)+f(\pi-\theta)]\frac{e^{ikr}}{r}$$

  微分截面

$$\begin{aligned}\sigma(\theta) =&|f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2\\ =&|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2+f^*(\theta)f(\pi-\theta)+f(\theta)f^*(\pi-\theta)\end{aligned}$$

  交叉干涉项是由于交换对称性出现的。
- 微分截面关于 $\theta=\frac{\pi}{2}$ 对称。

$$\sigma(\frac{\pi}{2}-\gamma) =|f(\frac{\pi}{2}-\gamma)+f(\frac{\pi}{2}+\gamma)|^2=\sigma(\frac{\pi}{2}+\gamma)$$

- $\theta=\frac{\pi}{2}$, $\sigma(\frac{\pi}{2})=4|f(\frac{\pi}{2})|^2$

3. 全同费米子散射：$e-e$ 碰撞，在质心系，假设散射中相互作用不改变自旋

- 电子自旋 $\hbar/2$，两个电子自旋波函数可以有反对称自旋单态 $\chi_{00}=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle)$，和对称的自旋三重态 $\begin{cases}\chi_{11}=|\uparrow\uparrow\rangle\\ \chi_{10}=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle)\\ \chi_{1-1}=|\downarrow\downarrow\rangle\end{cases}$. 总波函数 $\psi=\psi_r(\mathbf{r})\chi$.
- 考虑到费米子的交换反对称性，自旋单态对应空间部分散射振幅对称 $f(\theta)+f(\pi-\theta)$，自旋三重态对应空间部分散射振幅反对称 $f(\theta)-f(\pi-\theta)$。
- 对应散射截面：$\begin{cases}\sigma_0(\theta)=|f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2, & \text{对于}S=0\\ \sigma_1(\theta)=|f(\theta)-f(\pi-\theta)|^2, & \text{对于}S=1\end{cases}$
- $\theta=\frac{\pi}{2}$, $\sigma_0(\frac{\pi}{2})=4|f(\frac{\pi}{2})|^2$, $\sigma_1(\frac{\pi}{2})=0$，与非全同时情形不同。

- 入射电子没有确定的极化，自旋取向无规，各态的概率相同，总微分截面对各态求平均

$$\begin{aligned}\sigma(\theta) =&\frac{1}{4}\sigma_0 + \frac{3}{4}\sigma_1\\ =&\frac{1}{4}|f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2 + \frac{3}{4}|f(\theta)-f(\pi-\theta)|^2\\ =&|f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 - \frac{1}{2}[f^*(\pi)f(\pi-\theta)+f(\pi)f^*(\pi-\theta)]\end{aligned}$$

- $\theta = \frac{\pi}{2}$, $\sigma(\frac{\pi}{2}) = |f(\theta)|^2$
- 如果入射两电子自旋不同，
  $|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) + \frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$,
  $\sigma(\theta) = \frac{1}{2}\sigma_0 + \frac{1}{2}\sigma_1 = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2$, 与非全同粒子相同。

量子跃迁

回顾量子态随时间的演化遵守 Schrödinger 方程 (不考虑测量过程):

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle$$

只有时间的一阶导数，给定初始时刻的态 $|\psi(0)\rangle$, 以后任一时刻的态 $|\psi(t)\rangle$ 就唯一确定了。

- 若 $\hat{H}$ 不显含时间，$\partial_t \hat{H} = 0$, 能量是守恒量。

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\psi(0)\rangle$$

- 采取能量表象:$|\psi_n\rangle$ 是哈密顿量的本征态，即定态，满足定态 Schrödinger 方程：$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$。对于一般的态，

$$|\psi(0)\rangle = \sum a_n|\psi_n\rangle\,, \quad |\psi(t)\rangle = \sum_n a_n e^{-iE_n t/\hbar}|\psi_n\rangle, \quad a_n\text{为常数}$$

- 若初始为定态, 则之后任何时刻都是此能量本征态。

若 $\hat{H}$ 显含时间，能量不守恒，不存在严格的定态，给定初态，量子态随时间的演化仍然由 Schrödinger 方程给出，但一般来说比较难解。

人们更感兴趣的是系统在外界作用下在定态之间的跃迁的概率。

- 在无外界扰动时，体系不含时哈密顿量 $\hat{H}_0$, $|\psi_n\rangle$ 是包含能量的一组对易守恒力学量完全集 F 的共同本征态.
- 若初始时刻系统处于 $|\psi(0)\rangle = |\psi_k\rangle$, 已归一化，在某一时刻加入含时的微扰项 $\hat{H}'(t)$, 体系将不能保持在原来的本征态，变成 F 的各本征态的叠加

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n C_{nk}(t)e^{-iE_nt/\hbar}|\psi_n\rangle$$

代入含时 Schrödinger 方程：$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}')|\psi(t)\rangle$ 得到

$$i\hbar\sum_n\left(\frac{d}{dt}C_{nk}\right)e^{-iE_nt/\hbar}|\psi_n\rangle = \sum_n C_{nk}e^{-iE_nt/\hbar}\hat{H}'(t)|\psi_n\rangle$$

$$i\hbar \sum_n \left(\frac{d}{dt} C_{nk} \right) e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle = \sum_n C_{nk} e^{-iE_n t/\hbar} \hat{H}'(t) |\psi_n\rangle$$

- 用 $|\psi_{k'}\rangle$ 内积：

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_{k'k} = \sum_n C_{nk} e^{i(E_{k'} - E_n)t/\hbar} \langle \psi_{k'} | \hat{H}'(t) | \psi_n \rangle$$

C_{nk} 物理意义：

$$|\langle n|\psi(t)\rangle|^2 = |C_{nk} e^{-iE_n t/\hbar}|^2 = |C_{nk}|^2 \equiv P(t)$$

可以理解为系统初始时刻处于 $|k\rangle$ 态，在 t 时刻测量力学量完备系 F 得到 $|n\rangle$ 态的对应本征值的概率, 或者是初始时刻处于 $|k\rangle$ 态在 t 时刻跃迁到 $|n\rangle$ 态的概率。

单位时间的跃迁概率，即跃迁速率 (transition rate) 为

$$w_{nk} = \frac{d}{dt} P_{nk}(t) = \frac{d}{dt} P_{nk}(t) = \frac{d}{dt} |C_{nk}|^2$$

注意：

由于 Hamilton 量的厄米性，Schrödinger 方程决定了波函数的演化是幺正演化，若初始态已经归一化，任意时刻 $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$。

为了方便的数微扰的阶数，我们引入 λ 参数，$\lambda \in (0,1]$，$\lambda = 1$ 回到原来方程，$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$。定义 $H'_{k'n}(t) = \langle \psi_{k'} | \hat{H}'(t) | \psi_n \rangle$：

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_{k'k} = \lambda \sum_n e^{i\omega_{k'n}t} H'_{k'n}(t) c_{nk}, \quad \omega_{k'n} = (E_{k'} - E_n)/\hbar.$$

$c_{k'k}|_{\lambda=1} = C_{k'k}$，将 $c_{k'k}$ 按 λ 展开，

$$c_{k'k} = C^{(0)}_{k'k} + \lambda C^{(1)}_{k'k} + \lambda^2 C^{(2)}_{k'k} + \cdots = \sum_{r=0} \lambda^r C^{(r)}_{k'k}$$

代入上面方程，各 λ 幂次前系数相等：

$$\lambda^0: \qquad i\hbar \frac{d}{dt} C^{(0)}_{k'k} = 0$$

$$\lambda^1: \qquad i\hbar \frac{d}{dt} C^{(1)}_{k'k} = \sum_n e^{i\omega_{k'n}t} H'_{k'n}(t) C^{(0)}_{nk}$$

$$\lambda^2: \qquad i\hbar \frac{d}{dt} C^{(2)}_{k'k} = \sum_n e^{i\omega_{k'n}t/\hbar} H'_{k'n}(t) C^{(1)}_{nk}$$

$$\cdots\cdots$$

$$\lambda^r: \qquad i\hbar \frac{d}{dt} C^{(r)}_{k'k} = \sum_n e^{i\omega_{k'n}t/\hbar} H'_{k'n}(t) C^{(r-1)}_{nk}, \qquad r = 1, 2, \ldots$$

- 初始 $C_{k'k}=\delta_{k'k}$,

$$\lambda^0: i\hbar\frac{d}{dt}C^{(0)}_{k'k}=0,$$

得到

$$C^{(0)}_{k'k}(t)=C^{(0)}_{k'k}(0)=\delta_{k'k}$$

- 将 $C^{(0)}_{k'k}(t)$ 代入到

$$\lambda^1: i\hbar\frac{d}{dt}C^{(1)}_{k'k}=\sum_n e^{i\omega_{k'n}t}H'_{k'n}(t)\,C^{(0)}_{nk}$$

得到:

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

- 以此类推，得到更高阶的修正，$C^{(2)}_{k'k}(t)$，$C^{(3)}_{k'k}(t)$ ，. . . 。
- 精确到一级近似:

$$|\psi(t)\rangle\approx e^{-iE_kt/\hbar}|k^{(0)}\rangle+\sum_m C^{(1)}_{mk}(t)e^{-iE_mt/\hbar}|m^{(0)}\rangle$$

- 与定态微扰论不同的是，高阶修正项是和时间有关的，一般包含原来的 $t=0$ 时刻的零阶本征态的分量。

$k \to k'$ $(k \neq k')$ 态的跃迁概率：

$$P = \left|\langle k'^{(0)}|\psi(t)\rangle\right|^2 = \left|C_{k'k}^{(1)}\right|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t H'_{k'k}e^{i\omega_{k'k}\tau}\,d\tau\right|^2$$

- 微扰论成立条件要求 $P_{k'k} \ll 1$ $(k' \neq k)$.
- 如果 H' 存在某种对称性，使得 $H'_{k'k} = 0$, 则 $P_{k'k} = 0$, 即没有由 $k \to k'$ 态的跃迁，或者说此跃迁是禁戒的 (forbidden)，即存在选择定则 (selection rule)。
- 由于厄米性，$H'^{*}_{k'k} = H'_{kk'}$, 所以一级近似下 $P_{k'k} = P_{kk'}$, 但是这两个能级简并度不一定相同，由能级 $E_k \to E'_k$ 和 $E'_k \to E_k$ 的跃迁概率不一定相同, 要对末态求和，初态求平均 (若初态是杂乱无章的话)。例如中心力场中，E_{nl} 简并度 $2l+1$,

$$P_{nl\to n'l'} = \frac{1}{2l+1}\sum_{m,m'} P_{n'l'm',nlm}\,.$$

- 能级有简并时，可以有相同能量但不同的态之间的跃迁, 例如散射过程。

量子跃迁与定态微扰论的关系

定态微扰论处理的问题：

- 就是为了求解定态能量本征值而使用的技巧：认为的将 $\hat{H}$ 分成两部分，$H_0 + H'$, H_0 更容易解，逐级将 H' 影响考虑进去。例如：将 $V(x)$ 在势 V 的极小点展开，

$$V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x-x_0)^2 + \frac{1}{3!}V'''(x_0)(x-x_0)^3 + \ldots$$

  保留到 $(x-x_0)^2$, 简谐振动，后面的作为微扰。用定态微扰论求解能量本征方程。

- 真正是某一时刻加上外界微扰。如 Stark 效应，Zeeman 效应等:
$$H'(t) = H' e^{t/\tau}, \quad (-\infty < t \leq 0)$$
$t \to -\infty$ 时，系统处于 H_0 某非简并本征态 $|k\rangle$，能量 E_k，$t = 0$ 时刻 $k \to n$ 态跃迁振幅精确到第一阶:
$$C_{nk}^{(1)}(0) = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{0} dt H'_{nk} \exp[t/\tau + i\omega_{nk} t] = -\frac{i}{\hbar}\frac{H'_{nk}}{i\omega_{nk} + 1/\tau}$$
若 $\tau \gg 1/\omega_{min} \equiv T$, 微扰引入的足够缓慢，远大于体系的特征时间 T，$C_{nk}^{(1)}(0) = -\frac{H'_{nk}}{\hbar\omega_{nk}}$,
$$|\psi(0)\rangle = |k\rangle + \sum_{n \neq k} \frac{H'_{nk}}{E_k - E_n}|n\rangle$$
回到非简并定态微扰论的结果。
- 外部微扰足够缓慢的引入，远大于体系的特征时间，一般称作绝热的引进微扰。我们可以用定态微扰论处理。

周期微扰

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}' e^{-i\omega t} + \hat{H}'^{\dagger} e^{i\omega t}$$

右边 $\hat{H}'$ 与 t 无关, $\omega > 0$。t 时刻从 $|k\rangle$ 态跃迁到 $|k'\rangle$, $k' \neq k$, 的跃迁振幅为 (一阶近似):

$$\begin{aligned} C_{k'k} &= \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle k'|\hat{H}'|k\rangle e^{i(\omega_{k'k}-\omega)\tau} d\tau + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle k'|\hat{H}'^{\dagger}|k\rangle e^{i(\omega_{k'k}+\omega)\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{\hbar}\left(H'_{k'k}\frac{1-e^{i(\omega_{k'k}-\omega)t}}{\omega_{k'k}-\omega} + H'^{*}_{kk'}\frac{1-e^{i(\omega_{k'k}+\omega)t}}{\omega_{k'k}+\omega} \right) \end{aligned}$$

我们定义了 $H'_{k'k} = \langle k'|\hat{H}'|k\rangle$。跃迁概率为 $P_{k'k} = |C_{k'k}|^2$。

$$C_{k'k} = \frac{1}{\hbar}\left(H'_{k'k}\frac{1-e^{i(\omega_{k'k}-\omega)t}}{\omega_{k'k}-\omega} + H'^{*}_{kk'}\frac{1-e^{i(\omega_{k'k}+\omega)t}}{\omega_{k'k}+\omega}\right)$$

我们定义了 $H'_{k'k} = \langle k'|\hat{H}'|k\rangle$。跃迁概率为 $P_{k'k} = |C_{k'k}|^2$：

- 只有两个分母零点附近振幅变化最大。
- 第一项分母零点附近，$\omega \to \omega_{k'k} = (E_{k'} - E_k)/\hbar > 0$, 末态能量 $E_{k'} > E_k$, 吸收过程
- 第二项分母零点附近，$\omega \to -\omega_{k'k} = -(E_{k'} - E_k)/\hbar > 0$ 末态能量 $E_{k'} < E_k$, 辐射过程。

吸收、发射概率

$$P_{k'k} = \frac{4|H'_{k'k}|^2}{\hbar^2}\left\{\frac{\sin[(\omega_{k'k}\pm\omega)/2]}{\omega_{k'k}\pm\omega}\right\}^2$$

吸收概率：

$$P_{k'k} = \frac{4|H'_{k'k}|^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{\sin[(\omega_{k'k} - \omega)t/2]}{\omega_{k'k} - \omega} \right\}^2$$

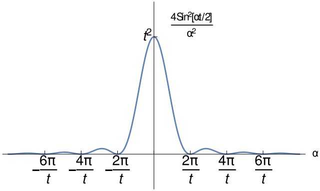
跃迁概率依赖于 $|H'_{k'k}|^2$ 和末态能量 $E_{k'}$。

- 若能级分立的，$P_{k'k}$ 理解为微扰导致态的跃迁的概率。
- 若能级连续，我们只能讨论系统末态处于 $E_{k'}$ 的一个小邻域内的概率。定义

$$\alpha = \omega_{k'k} - \omega = (E_{k'} - E_k)/\hbar - \omega,$$

$$P_{k'k} \sim 4\sin^2(\alpha t/2)/\alpha^2.$$

微扰在 $t = 0$ 时刻引入，作用时间 $\Delta t = t$.



- $P_{k'k}$ 集中在 $E_{k'} \sim E_k + \hbar\omega$ 附近, 峰值 $\sim \Delta t^2$，远离此点 $P_{k'k}$ 下降很快, 宽度 $\alpha \propto 1/t$, 即主要跃迁到 $\alpha \in (-\frac{2\pi}{\Delta t}, \frac{2\pi}{\Delta t})$ 内的能级。

  $$\Delta E = (E_{k'} - (E_k + \hbar\omega)) = \Delta\alpha \cdot \hbar = \frac{2\pi}{\Delta t}\hbar \quad \Rightarrow \quad \Delta E \cdot \Delta t \sim 2\pi\hbar$$

  能量和时间之间的不确定关系。Δt 越大，$P_{k'k}$ 越窄, 微扰引起的能级不确定度越小。Δt 越小，$P_{k'k}$ 越宽, 微扰引起的能级不确定度越大。

我们来考虑 $t \to \infty$ 时 $P_{k'k}$ 的行为，即加入微扰的时间很长。利用 $\lim_{t\to\infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t\pi} = \delta(\alpha)$：我们得到：

$$
\begin{aligned}
P_{k'k} &= \frac{|H'_{k'k}|^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{\sin[(\omega_{k'k} - \omega)t/2]^2}{\pi t[(\omega_{k'k} - \omega)/2]^2} \right\} \pi t \\
&\xlongequal{t\to\infty} \frac{|H'_{k'k}|^2}{\hbar^2} \delta\big((\omega_{k'k} - \omega)/2\big) \pi t \\
&= \frac{2\pi |H'_{k'k}|^2}{\hbar} \delta\big(E_{k'} - E_k - \hbar\omega\big) \cdot t
\end{aligned}
$$

与时间成正比，实际上有物理意义的是跃迁概率随时间的变化率，跃迁速率：

$$
w_A = \frac{dP_{k'k}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{k'k}|^2 \delta\big(E_{k'} - E_k - \hbar\omega\big)
$$

δ 函数表明能量守恒，吸收一个能量子 $\hbar\omega$，当 $E_{k'} \neq E_k$ 时，跃迁不能发生。

对于连续能量谱，$P_{k'k}$ 实际上是给定初态后，跃迁到 $|k'\rangle$ 态附近的概率密度.

要得到给定初态到末态能量 $E_{k'}+dE_{k'}$ 内的跃迁概率，需要乘上 $(E_{k'}, E_{k'}+dE_{k'})$ 总的态数目，$dn(E_{k'})=\rho(E_{k'})dE_{k'}$，$\rho(E_{k'})$ 称为态密度。那么，由初态到 $(E_{k'}-\Delta E_{k'}, E_{k'}+\Delta E_{k'})$ 末态的跃迁概率为：

$$P=\int P_{k'k}dn=\frac{2\pi}{\hbar}\int_{E_{k'}-\Delta E_{k'}}^{E_{k'}-\Delta E_{k'}} d\tilde{E}\,\rho(\tilde{E})\,|H'_{\tilde{k}k}|^2\delta\big(\tilde{E}-E_k-\hbar\omega\big)\cdot t$$

$$=\frac{2\pi}{\hbar}\rho(E_{k'})\,|H'_{k'k}|^2\cdot t\,,\quad E'=E+\hbar\omega$$

跃迁速率：

$$w=\frac{2\pi}{\hbar}\rho(E_{k'})\,|H'_{k'k}|^2$$

这称为 Fermi 黄金规则 (Golden rule)

能量-时间不确定度关系

前面我们看到微扰作用的时间越长跃迁的概率分布 $P_{k'k}$ 越窄，$\delta E \cdot \Delta t \approx h$，这是能量-时间不确定度的一个表现。

例：自由粒子状态由一个波包描述，波包宽度 $\approx \Delta x$, 群速 $v = \frac{\partial E}{\partial p}$, 类似经典粒子运动速度，波包经过空间一点用的时间 $\Delta t = \Delta x / v$, 动量不确定度 $\Delta p \approx \hbar / \Delta x$, 能量不确定度 $\Delta E \approx \frac{\partial E}{\partial p} \Delta p = v \Delta p$, 所以

$$\Delta t \cdot \Delta E \approx \frac{\Delta x}{v} \cdot v \Delta p = \Delta x \cdot \Delta p \approx \hbar$$

能量-时间不确定度关系

在非相对论量子力学中，时间不是力学量，不能用前面一般力学量的不确定度关系，所以能量-时间不确定度关系不能利用前面的描述。

下面我们来看能量-时间不确定度关系的一个较普遍的描述：

体系哈密顿量 $\hat{H}$, 另一个不显含时间的力学量 $\hat{A}$, 由前面一般力学量的不确定度关系

$$\Delta E \cdot \Delta A \geq \frac{1}{2}\left|\langle[\hat{A},\hat{H}]\rangle\right|, \quad \Delta E = \langle(\hat{H}-\langle H\rangle)^2\rangle^{1/2}, \quad \Delta A = \langle(\hat{A}-\langle A\rangle)^2\rangle^{1/2}$$

由 $\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A},\hat{H}]\rangle$

$$\Delta E \cdot \Delta A \geq \frac{\hbar}{2}\left|\frac{d}{dt}\langle A\rangle\right|,$$

定义 $\tau_A = \Delta A/\left|\frac{d}{dt}\langle A\rangle\right|$, 则得

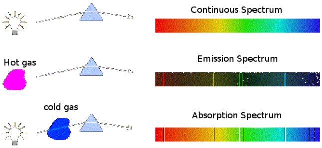
$$\Delta E \cdot \tau_A \geq \hbar/2$$

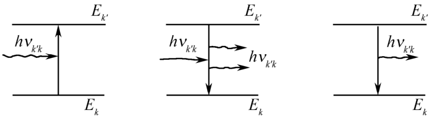
- τ_A 代表力学量平均值 $\langle A\rangle$ 改变 ΔA 所需要的时间间隔，表征 $\langle A\rangle$ 变化的特征时间。
- 给定某态下，不同 $\hat{A}$ 有不同的 τ_A, 选择最小的一个记为 Δt, 也满足
$$\Delta E\cdot\Delta t\geq\hbar/2$$
即能量-时间不确定关系。
- ΔE 表示体系所处状态能量的不确定度， Δt 表征改变状态的特征时间，理解为该状态性质有明显变化所需要的时间，或变化周期。
- 能量-时间不确定关系表明 ΔE 和 Δt 不能任意小。

光的吸收辐射的经典理论

人们对原子结构的认识主要来自于对光和物质的相互作用的研究

- 光的照射下，原子吸收光由低能级跃迁到高能级 — 光的吸收，光谱中的吸收光谱线, (absorption spectrum)
- 或者由能量较高的激发态能级跃迁到能量较低的能级，并发出光 — 受激辐射，原子的发射光谱 (emission spectrum)。





(a) 吸收　(b) 受激辐射　(c) 自发辐射

- 原子本来处于激发能级，即使没有外界光的照射，也能跃迁到某些低能级并发出光 — 自发辐射 (spontaneous radiation).

- 谱线频率 — 初末态能量差
- 谱线强度 — 跃迁速率
- 光的吸收发射严格来说需要对电磁场量子化 — 量子场论，量子电动力学.
- 非相对论量子力学中，将光的吸收发射转化为原子在和经典电磁辐射场相互作用下的能级的跃迁问题，将和连续变化的辐射场的相互作用看作微扰，可计算跃迁速率 — 半经典的方法。
- 对于自发辐射，涉及到光子的产生和湮灭，这种半经典方法无能为力。Einstein 基于热力学统计物理中的动态平衡的考虑，回避了光子的产生和湮灭，巧妙地说明了原子自发辐射的现象。

光的吸收与受激辐射

考虑平面波单色入射光，波矢 $\mathbf{k}$, 角频率 ω

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}), \quad B = \mathbf{k}\times\mathbf{E}/|\mathbf{k}|$$

- 原子中，电子运动速度远小于光速，$v \ll c$, $|\frac{e}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{B}|/|e\mathbf{E}| \approx \frac{v}{c} \ll 1$, 忽略和磁场的相互作用，只考虑和电场相互作用。
- 可见光波长 $\lambda \sim (400 \sim 700)nm \gg a \sim 0.1nm$, 原子大小范围内，$\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} \sim a/\lambda \ll 1$, 电场可以看成均匀电场 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos\omega t$, 电势 $\phi = -\mathbf{E}\cdot\mathbf{r} + const$, 常数项对跃迁无贡献，略去。
- 入射可见光对原子中的电子相互作用表示为

$$H' = -\,e\phi = -\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}_0\cos\omega t, \quad \mathbf{D} = -e\mathbf{r}, \text{ 电偶极矩}$$

$$= W\cos\omega t = \frac{W}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad W \equiv \mathbf{D}\cdot\mathbf{E}_0$$

由跃迁振幅一级近似公式

$$C^{(1)}_{k'k}(t) = -\frac{W_{k'k}}{2\hbar}\left(\frac{e^{i(\omega_{k'k}-\omega)t}-1}{\omega_{k'k}-\omega}+\frac{e^{i(\omega_{k'k}+\omega)t}-1}{\omega_{k'k}+\omega}\right), \quad W_{k'k} = \langle k'|W|k\rangle$$

可见光频率 $\sim \omega \sim 10^{15}$ Hz 很大，只有在 $\omega_{k'k} \sim \omega$ 时有很大的贡献，第一项吸收过程，第二项发射过程。
我们还是以吸收为例 (发射过程替换 $\omega \to -\omega$)。跃迁概率

$$P_{k'k} = \frac{|W_{k'k}|^2}{4\hbar^2}\frac{\sin^2[(\omega_{k'k}-\omega)t/2]}{[(\omega_{k'k}-\omega)/2]^2}$$

$$\xlongequal{t\to\infty} \frac{|W_{k'k}|^2}{4\hbar^2}\delta\big((\omega_{k'k}-\omega)/2\big)\pi t = \frac{\pi|W_{k'k}|^2}{2\hbar}\delta\big(E_{k'}-E_k-\hbar\omega\big)\cdot t$$

跃迁速率：$w_{k'k} = \frac{\pi|W_{k'k}|^2}{2\hbar}\delta\big(E_{k'}-E_k-\hbar\omega\big)$
其中，$|W_{k'k}|^2 = |\mathbf{D}_{k'k}\cdot\mathbf{E}|^2 = e^2|\langle k'|\mathbf{r}|k\rangle|^2 E_0^2\cos^2\theta$,
θ 是 $\mathbf{D}$ 和 $\mathbf{E}$ 的夹角。

跃迁速率：$w_{k'k} = \frac{\pi |W_{k'k}|^2}{2\hbar}\delta\big(E_{k'} - E_k - \hbar\omega\big)$，
$|W_{k'k}|^2 = |\mathbf{D}_{k'k}\cdot\mathbf{E}|^2 = e^2|\langle k'|\mathbf{r}|k\rangle|^2 E_0^2\cos^2\theta$
若入射光非偏振，$\mathbf{E}$ 方向完全无规，$\cos^2\theta$ 可以对空间各方向平均

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{4\pi}\int d\Omega\cos^2\theta = \frac{1}{3}$$

得到：

$$w_{k'k} = \frac{\pi}{6\hbar^2}|\mathbf{D}_{k'k}|^2 E_0^2\delta\big(\omega_{k'k}-\omega\big),\quad |\mathbf{D}_{k'k}|^2 = e^2|\langle k'|\hat{\mathbf{r}}|k\rangle|^2 = e^2|\mathbf{r}_{k'k}|^2$$

这是对入射光是单色光时的情形。当入射为自然光，则对入射光各频率成分求和，E_0^2 和 ω 有关，正比于角频率为 ω 处的入射光能量密度 $\rho(\omega)$

$$\rho(\omega) = \frac{1}{8\pi}\overline{E^2 + B^2},\quad \text{（对时间一周期求平均}\ T = \frac{2\pi}{\omega}\text{）}$$
$$= \frac{1}{4\pi}\overline{E^2} = \frac{E_0^2(\omega)}{4\pi}\frac{1}{T}\int_0^T dt\cos^2\omega t = \frac{1}{8\pi}E_0^2(\omega)$$

得到：$E_0^2(\omega) = 8\pi\rho(\omega)$ 代入 $w_{k'k}$ 对 ω 积分

我们得到自然光照射时的跃迁速率：

$$w_{k'k} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2}\int_0^\infty d\omega |\mathbf{D}_{k'k}|^2 \rho(\omega)\delta\left(\omega_{k'k}-\omega\right) = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2}|\mathbf{r}_{k'k}|^2\rho(\omega_{k'k})$$

- 跃迁速率与入射光中角频率为 $\omega_{k'k}$ 的光强度有关。入射光中若没有这种频率成分则不能跃迁。
- 与 $\langle k'|\mathbf{r}|k\rangle|^2$ 成正比，原子的初末态一般具有确定的宇称
  原子初态：$|k\rangle = |nlm\rangle$，宇称 $\Pi = (-)^l$，
  原子末态：$|k'\rangle = |n'l'm'\rangle$，宇称 $\Pi = (-)^{l'}$
  因为 $\mathbf{r}$ 为奇宇称 $\hat{P}\hat{\mathbf{r}}\hat{P}^{-1} = -\hat{\mathbf{r}}$，

$$\langle n'l'm'|\hat{P}^{-1}\hat{P}\hat{\mathbf{r}}\hat{P}^{-1}\hat{P}|nlm\rangle = (-1)^{l+l'+1}\langle n'l'm'|\hat{\mathbf{r}}|nlm\rangle$$

所以初态末态宇称应该不同，即我们有选择定则电偶极辐射导致原子态的宇称改变，

- 由于 $\begin{cases} x = \frac{r}{2}\sin\theta(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \\ y = \frac{r}{2i}\sin\theta(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) \\ z = r\cos\theta \end{cases}$ 由球谐函数性质：

$$\cos\theta\ Y_{lm}(\theta,\varphi) = a_{l+1,m} Y_{l+1,m} + a_{l-1,m} Y_{l-1,m}$$

$$e^{\pm i\varphi}\sin\theta\, Y_{lm}(\theta,\varphi) = \pm\, b_{l+1,m\pm1} Y_{l+1,m\pm1} \mp b_{l-1,m\pm1} Y_{l-1,m\pm1}$$

$\langle n'l'm'|\hat{\mathbf{r}}|nlm\rangle$ 非零只有

$$l' = l\pm 1, \quad m' = m, m\pm 1$$

即电偶极辐射的选择定则：

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

- 上面没有考虑原子中电子自旋轨道耦合，若考虑后，好量子数有 $njlm_j$, 类似得到选择定则：

$$\text{宇称改变}\ ; \quad \Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1$$

自发辐射的 EINSTEIN 理论

前面讨论了在强度为 $\rho(\omega)$ 的光照下，原子吸收 $\hbar\omega$ 的能量，由 $|k\rangle \to |k'\rangle$ 的跃迁速率为 $(E'_k = E_k + \hbar\omega)$

$$w_{k'k} = B_{k'k}\rho(\omega_{k'k}), \quad \text{其中} \quad B_{k'k} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2}|\langle k'|\hat{\mathbf{r}}|k\rangle|^2 \quad \text{称为吸收系数.}$$

同样, 对于从 $|k'\rangle \to |k\rangle$ 的受激辐射，跃迁速率：

$$w_{kk'} = B_{kk'}\rho(\omega_{k'k}), \quad \text{其中} \quad B_{kk'} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2}|\langle k|\hat{\mathbf{r}}|k'\rangle|^2 \quad \text{称为受激辐射系数}$$

由于 $\hat{\mathbf{r}}$ 是厄米算符：$\langle k|\hat{\mathbf{r}}|k'\rangle = \langle k'|\hat{\mathbf{r}}|k\rangle^*$, 所以 $B_{kk'} = B_{k'k}$
k 态和 k' 态之间跃迁的受激辐射系数和吸收系数相等, 都与入射光强度无关。

设处于平衡态体系的绝对温度为 T, n_k 和 $n_{k'}$ 分别为处于能级 E_k 和 $E_{k'}$ 的原子数目，满足 Boltzman 分布 (κ Boltzman 常数）

$$\frac{n_k}{n_k'} = e^{(E_{k'}-E_k)/\kappa T} = e^{\hbar\omega_{k'k}/\kappa T}$$

单位时间由$|k\rangle \to |k'\rangle$ 跃迁的原子数
$n_{k'k} = n_k w_{k'k} = n_k B_{k'k}\rho(\omega_{k'k})$
单位时间由$|k'\rangle \to |k\rangle$ 受激辐射跃迁的原子数
$n_{kk'} = n_{k'} B_{kk'}\rho(\omega_{k'k})$

- 显然正常情况下 $n_k > n_{k'}$，如果只有受激辐射的话 $n_{k'k} > n_{kk'}$, 系统不能达到平衡。
- 为了达到平衡，需要有自发辐射，

$$n_{kk'} = n_{k'}[B_{kk'}\rho(\omega_{k'k}) + A_{kk'}],$$

$A_{kk'}$ 称为自发辐射系数, 表示单位时间没有光照时由 $|k'\rangle \to |k\rangle$ 跃迁的概率。要达到平衡 $n_{k'k} = n_{kk'}$

$$n_k B_{k'k}\rho(\omega_{k'k}) = n_{k'}[B_{kk'}\rho(\omega_{k'k}) + A_{kk'}]$$

$$n_k B_{k'k}\rho(\omega_{k'k}) = n_{k'}[B_{kk'}\rho(\omega_{k'k}) + A_{kk'}]$$

我们得到：

$$\rho(\omega_{k'k}) = \frac{A_{kk'}}{B_{kk'}}\frac{1}{n_k/n_{k'}-1} = \frac{A_{kk'}}{B_{kk'}}\frac{1}{e^{\hbar\omega_{k'k}/\kappa T}-1} \xrightarrow{T\to\infty} \frac{A_{kk'}}{B_{kk'}}\frac{\kappa T}{\hbar\omega_{k'k}}$$

温度极高时，$\kappa T \gg \hbar\omega$，大量原子处于激发态，物体吸收发出各种频率的辐射，接近于完全黑体，可以用 Rayleigh-Jeans 公式描述黑体辐射的强度分布：

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\kappa T$$

这样我们可以求出自发辐射系数：

$$A_{kk'} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}B_{kk'} = \frac{4e^2\omega_{k'k}^3}{3\hbar c^3}|\mathbf{r}_{k'k}|^2$$

自发辐射的选择定则跟受激辐射吸收的完全相同。