Chapter 5

微 扰 理 论

Perturbation Theory

引 言

前面讨论了量子力学的基本理论，并应用薛定格方程求得了一些简单问题的解。

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

这些问题都给出了问题的精确解析解。

在实际微观体系中，由于哈密顿算符的复杂性，能求出薛定格方程精确解的问题是极少的。例如一个氦原子体系就难以得到精确解。因此，在量子力学中，用近似方法求薛定格方程近似解就显得尤为重要。

近似方法的出发点：

近似方法通常是从简单问题的精确解（解析解）出发，来求较复杂问题的近似（解析）解。

近似方法很多，微扰方法和变分法就是其中两种重要的近似方法。微扰方法又视其哈密顿算符是否与时间有关分为定态微扰和非定态微扰两大类。

讲授内容

5.1 非简并定态微扰理论

Non degenerate perturbation theory of stationery state

5.2 简并情况下的微扰理论

Degenerate perturbation theory

5.3 氢原子的一级斯塔克效应

First order Stark effect of hydrogen atom

5.4 变分法

Variational Method

5.5 氦原子基态

Ground State to Helium Atom

5.6 与时间有关的微扰理论

Perturbation theory with time

5.6与时间有关的微扰理论

Perturbation theory with time

5.7 跃迁几率

Transition Probability

5.6与时间有关的微扰理论

Perturbation theory with time

5.7 跃迁几率

Transition Probability

5.8光的发射和吸收

Light emission and absorption

5.9选择定则

Selection rule

学习要求：

1. 重点掌握非简并定态微扰理论。要求掌握非简并定态微扰波函数一级修正和能级一、二级修正的计算。

2. 对于简并的微扰论，能掌握零级波函数的确定和一级能量修正的计算。

3. 了解定态微扰论的适用范围和条件；

4. 关于与时间有关的微扰论要求如下：

   a. 了解由初态 φ_i 跃迁到末态 φ_f 的概率表达式，特别是常微扰和周期性微扰下的表达式；

   b. 理解由微扰矩阵元 $H_{fi} \neq 0$ 可以确定选择定则；

   c. 理解能量与时间之间的不确定关系：$\Delta E \Delta t \sim h$。

   d. 理解光的发射与吸收的爱因斯坦系数以及原子内电子由 φ_i 态跃迁到 φ_f 态的辐射强度均与矩阵元 r_{fi} 的模平方成正比，由此可以确定偶极跃迁中角量子数和磁量数的选择定则。

5. 了解氢原子一级斯塔克效应及其解释。

一、基本方程

设体系的哈密顿算符不显含时间，则其定态薛定格方程为

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \qquad (1)$$

当$\hat{H}$比较复杂，方程(1)难求解时，将$\hat{H}$写成：

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \qquad (2)$$

其中 $\hat{H}^{(0)}$是基本部分，与它对应的本征值和本征函数由以下方程求出

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \qquad (3)$$

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

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

相应地，将 E_n 和 ψ_n 表为实参数 λ 的级数形式：

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k E_n^{(k)} + \cdots \qquad (5)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \cdots \qquad (6)$$

将以上几式代入（1）式得：

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)})(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots)$$
$$= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots) \qquad (7)$$

将此式展开，便得到一个两边均为 λ 的幂级数等式，此等式成立的条件是两边 λ 同次幂的系数应相等，于是得到一列方程：

λ^0: $(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(0)}=0$ (8)

λ^1: $(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(1)}=-(\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)})\psi_n^{(0)}$ (9)

λ^2: $(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(2)}=-(\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)})\psi_n^{(1)}+E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$ (10)

$\vdots$

λ^k: $(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(k)}=-(\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)})\psi_n^{(k-1)}+E_n^{(2)}\psi_n^{(k-2)}+\cdots+E_n^{(k)}\psi_n^{(0)}$

$\vdots$ (11)

由这组方程可以逐级求得其各级修正项，即求得能量和波函数的近似解. λ 的引入只是为了从方程(7)按数量级分出(8)、(9)、$\cdots$(11)$\cdots$等方程，达到此目的后，便可省去 λ。方程(5)和(6)便写成

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots + E_n^{(k)} + \cdots \quad (12)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \cdots + \psi_n^{(k)} + \cdots \quad (13)$$

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H}' \quad (14)$$

$E_n^{(1)}$、$\psi_n^{(1)}$ 为一级修正，
$E_n^{(2)}$、$\psi_n^{(2)}$ 为二级修正
$E_n^{(k)}$、$\psi_n^{(k)}$ 为 k 级修正

二、一级修正

当 $E_n^{(0)}$ 非简并时，$H^{(0)}$ 属于 $E_n^{(0)}$ 的本征函数只有一个，它就是波函数的零级近似 $\psi_n^{(0)}$。（设 $\psi_n^{(0)}$ 已归一化）。

为求 $E_n^{(1)}$，以 $\psi_n^{(0)*}$ 左乘（9）式两边，并对空间积分：

$$\int \psi_n^{(0)*}(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} d\tau = E_n^{(1)} \int \psi_n^{(0)*}\psi_n^{(0)} d\tau - \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)} d\tau \qquad (15)$$

注意到 $\hat{H}^{(0)}$ 是厄米算符，$E_n^{(0)}$ 是实数，有

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

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

再注意 $\psi_n^{(0)}$ 的正交归一性，由（15）式得

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

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

已知$E_n^{(1)}$后，由（9）式可求波函数的一级修正$\psi_n^{(1)}$。

将$\psi_n^{(1)}$按$\hat{H}^{(0)}$的本征函数系$\psi_l^{(0)}$展开

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l^{(1)} \psi_l^{(0)}$$

根据态迭加原理，展开系数$a_l^{(1)}$可为任意常数，故可以选取$a_n^{(1)}=0$，使得展开式中不含$\psi_n^{(0)}$项，即使$a_n^{(1)}\psi_n^{(0)}=0$，则上展开式可改写为

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{l\neq n} a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} \quad \text{or} \quad \psi_n^{(1)} = \sum_l{}' a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} \qquad (16)$$

代入（9）式得

$$\sum_l{}' E_l^{(0)} a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} - E_n^{(0)} \sum_l{}' a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} = E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} - \hat{H}' \psi_n^{(0)}$$

以 $\psi_m^{(0)*}(m \neq n)$ 左乘，并积分，并注意 $\psi_l^{(0)}$ 的正交归一性 $\int \psi_m^{(0)*} \psi_l^{(0)} d\tau = \delta_{ml}$ 得到：

$$\sum_l{}' (E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) a_l^{(1)} \delta_{ml} = -\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \qquad (17)$$

令微扰矩阵元 $$H'_{mn} = \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \qquad (18)$$

则：

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) a_m^{(1)} = H'_{mn} \longrightarrow a_m^{(1)} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \qquad (19)$$

代入（16）式，得波函数的一级修正

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m\neq n}{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \qquad (20)$$

三、高级修正（能量的二级修正）

作展开：$$\psi_n^{(2)} = \sum_l{}' a_l^{(2)} \psi_l^{(0)} \qquad (21)$$

将(21) 代入（10）式，可得到

$$E_n^{(2)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(1)} d\tau = \sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_m^{(0)} d\tau$$

$$= \sum{}' \frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

于是，能量的二级近似

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_m{}' \frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \qquad (22)$$

波函数的一级近似

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \qquad (23)$$

波 函 数 的 二 级 修 正

将 $$\psi_n^{(1)} = \sum_l{}' a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} = \sum_l{}' \frac{H'_{ln}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \psi_l^{(0)} \qquad (24)$$

$$\psi_n^{(2)} = \sum_l{}' a_l^{(2)} \psi_l^{(0)} \qquad (25)$$

代入（10）式，可得

$$\sum_l{}' a_l^{(2)}(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_l^{(0)} = -\sum_l{}' a_l^{(1)}(\hat{H}' - E_n^{(1)})\psi_l^{(0)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$$

其中 $l \neq n$

用 $\psi_m^{(0)*}(m \neq n)$ 乘以上式，再积分

=0

$$\sum_l{}' a_l^{(2)} \int \psi_m^{(0)*}(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_l^{(0)} d\tau$$

$$= -\sum_l{}' a_l^{(1)} \int \psi_m^{(0)*}(\hat{H}' - E_n^{(1)})\psi_l^{(0)} d\tau + E_n^{(2)} \boxed{\int \psi_m^{(0)*}\psi_n^{(0)} d\tau}$$

利用 $\int \psi_m^{(0)*}\psi_l^{(0)} d\tau = \delta_{ml}$ 后，上式可写成

$$\sum_l{}' a_l^{(2)}(E_l^{(0)} - E_n^{(0)})\delta_{ml} = -\sum_l{}' a_l^{(1)}\left(H'_{ml} - E_n^{(1)}\delta_{ml}\right)$$

$$a_m^{(2)}\left(E_m^{(0)}-E_n^{(0)}\right)=-\sum_l{}' a_l^{(1)}H'_{ml}+a_m^{(1)}E_n^{(1)}$$

$$a_m^{(2)}=\frac{1}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\sum_l{}' a_l^{(1)}H'_{ml}+E_n^{(1)}\frac{a_m^{(1)}}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

$$=\sum_l{}'\frac{H'_{ml}H'_{ln}}{\left(E_n^{(0)}-E_m^{(0)}\right)\left(E_n^{(0)}-E_l^{(0)}\right)}-\frac{H'_{nn}H'_{mn}}{\left(E_n^{(0)}-E_m^{(0)}\right)^2}$$

$$\psi_n^{(2)}=\sum_m{}' a_m^{(2)}\psi_m^{(0)}$$

$$=\sum_m{}'\sum_l{}'\frac{H'_{ml}H'_{ln}}{\left(E_n^{(0)}-E_m^{(0)}\right)\left(E_n^{(0)}-E_l^{(0)}\right)}\psi_m^{(0)}-\sum_m{}'\frac{H'_{mn}H'_{nn}}{\left(E_n^{(0)}-E_m^{(0)}\right)^2}\psi_m^{(0)}$$

四、微扰理论适用的条件

不能判别级数是否收敛，因不知级数的一般项，故要求后项远小于前项，即

$$\left|\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\right|<<1 \qquad (E_n^{(0)}\neq E_m^{(0)}) \qquad （26）$$

Ex. 设一维谐振子受到 $\hat{H}' = \beta x^2$ 的微扰（β 为实参数，且 $|\beta| \ll 1$），用微扰法求能量的一级修正。

Solve: 哈密顿量 $H^0 = \dfrac{P^2}{2m} + \dfrac{1}{2} m\omega^2 x^2$

本征函数 $\psi_n^{(0)}(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x)$

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

递推关系 $H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0 \qquad (\xi = \alpha x)$

方法一：用微扰公式求解：

能量一级修正 $E_n^{(1)}$ 等于微扰算符 $\hat{H}'$ 在无微扰本征函数 $\psi_n^{(0)}(x)$ 中的平均值：

$$E_n^{(1)}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}dx$$

$$=\beta N_n^2\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-\alpha^2x^2}H_n^2(\alpha x)dx=\frac{\beta N_n^2}{\alpha^3}\int_{-\infty}^{\infty}\xi^2e^{-\xi^2}H_n^2(\xi)d\xi$$

由递推关系 $\xi^2H_n(\xi)=\frac{1}{4}H_{n+2}(\xi)+(n+\frac{1}{2})H_n(\xi)+n(n-1)H_{n-2}(\xi)$

$$E_n^{(1)}=\frac{\beta N_n^2}{\alpha^3}\left[\frac{1}{4}\int e^{-\xi^2}H_n(\xi)H_{n+2}(\xi)d\xi+(n+\frac{1}{2})\int e^{-\xi^2}H_n(\xi)H_n(\xi)d\xi\right.$$

$$\left.+n(n-1)\int e^{-\xi^2}H_n(\xi)H_{n-2}(\xi)d\xi\right]$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}H_m(x)H_n(x)dx=\delta_{mn}$$

（正交归一条件：$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*(x)\psi_n(x)dx=N_mN_n\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}H_m(x)H_n(x)dx=\delta_{mn}$）

$$\therefore \quad E_n^{(1)}=(n+\frac{1}{2})\frac{\beta}{\alpha^3}\int_{-\infty}^{\infty}N_n^2e^{-\xi^2}H_n^2(\xi)d\xi$$

$$=\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\beta}{\alpha^2}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\beta\hbar}{m\omega}$$

波函数的一级修正： $$\psi_n^{(1)}(x)=\sum_m{}'\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}(x)$$

$$H'_{mn}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^{(0)*}(x)\beta x^2\psi_n^{(0)}(x)dx \qquad (m\neq n)$$

$$=\beta N_mN_n\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\alpha^2x^2}H_m(\alpha x)x^2H_n(\alpha x)dx$$

$$=\frac{\beta}{\alpha^3}N_mN_n\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}H_m(\xi)\xi^2H_n(\xi)d\xi$$

$$=\frac{\beta}{\alpha^3}N_m N_n\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}H_m(\xi)\left[\frac{1}{4}H_{n+2}(\xi)+\left(n+\frac{1}{2}\right)H_n(\xi)+n(n-1)H_{n-2}(\xi)\right]d\xi$$

$$=\frac{\beta}{\alpha^2}\left[\frac{N_n}{4N_{n+2}}\delta_{m,n+2}+\left(n+\frac{1}{2}\right)\delta_{m\,n}+\frac{n(n-1)N_n}{N_{n-2}}\delta_{m,n-2}\right]$$

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

$$=\frac{\beta}{\alpha^2}\sum_m{}'\frac{1}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\left[\frac{N_n}{4N_{n+2}}\delta_{m,n+2}+\left(n+\frac{1}{2}\right)\delta_{m\,n}+\frac{n(n-1)N_n}{N_{n-2}}\delta_{m,n-2}\right]\psi_m^{(0)}(x)$$

$$=\frac{\beta N_n}{4\alpha^2 N_{n+2}}\frac{\psi_{n+2}^{(0)}(x)}{E_n^{(0)}-E_{n+2}^{(0)}}+\frac{n(n-1)\beta N_n}{\alpha^2 N_{n-2}}\frac{\psi_{n-2}^{(0)}(x)}{E_n^{(0)}-E_{n-2}^{(0)}}$$

$$=\frac{\beta}{4m\omega^2}\left(\sqrt{n(n-1)}\psi_{n-2}^{(0)}(x)-\sqrt{(n+1)(n+2)}\psi_{n+2}^{(0)}(x)\right)$$

方法二：用变换哈密顿算符求解：

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + \beta x^2$$

$$= \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m\left(\omega^2 + \frac{2}{m}\beta\right) x^2 = \frac{P'^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega'^2 x^2$$

这是一个标准的一维线性谐振子的能量算符

其中 $P' = P \qquad \omega'^2 = \omega^2 + \frac{2}{m}\beta$

本征能量 $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega' = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\sqrt{1 + \frac{2\beta}{m\omega^2}}$

因 $\sqrt{1 + \frac{2\beta}{m\omega^2}} = 1 + \frac{\beta}{m\omega^2} - \frac{1}{24}\left(\frac{2\beta}{m\omega^2}\right)^2 + \cdots\cdots$

故 $$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\beta\hbar}{m\omega}-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\beta^2}{2m^2\omega^3}+\cdots\cdots$$

无微扰谐振子能量

有微扰时，能量的一级修正

能量的二级修正

5.2 简并情况下的微扰理论

若 $E_n^{(0)}$ 为 k 度简并，则有 k 个本征函数 $\phi_1, \phi_2, \cdots \phi_k$ 满足方程

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

且正交归一 $\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}$

问题是零级近似波函数如何取？

根据迭加原理，这 k 个本征函数的任意线性组合仍是 $\hat{H}^{(0)}$ 属于 $E_n^{(0)}$ 本征值的本征函数. 因而, 可由这 k 个本征函数线性组合构成零级近似波函数：

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

将（1）代入微扰理论的基本方程：

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

得到：
$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -\sum_{i=1}^{k} C_i^{(0)} (\hat{H}' - E_n^{(1)})\phi_i$$

ϕ_l^* 左乘后，再积分

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

δ_{li}

$\parallel$

0

$$\boxed{\hat{H}'_{li} = \int \phi_l^* \hat{H}' \phi_i d\tau} \qquad (2)$$

$$\sum_i (\hat{H}'_{li} - E_n^{(1)} \delta_{li}) C_i^{(0)} = 0 \qquad (3)$$

排列成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2k} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \cdots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(0)} \\ c_2^{(0)} \\ \vdots \\ c_k^{(0)} \end{pmatrix} = 0 \qquad (4)$$

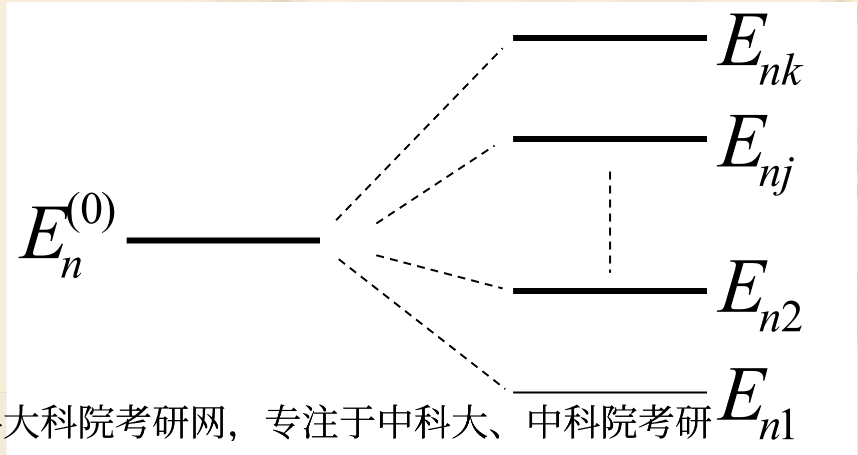
方程组(3)有非零解的条件是系数行列式等于零，即

$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22}-E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2k} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \cdots & H'_{kk}-E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \qquad (5)$$

由(2)式分别求出 H'_{li}，代入久期方程（5）式，可求得 $E_n^{(1)}$ 的 k 根 $E_{nj}^{(1)}$ $(j=1,2,\cdots,k)$，此即为能量的一级修正。

能量的一级近似：

$$E_{nj} = E_n^{(0)} + E_{nj}^{(1)} \qquad (6)$$



讨 论

(1). 若 $E_n^{(1)}$ 的 k 个根 $E_{nj}^{(1)}$ 都不相等，则一级微扰将简并度完全消除；如果要求二级修正，再应用非简并微扰方法进行。

(2). 若 $E_n^{(1)}$的 k 个根部分相等，则简并度部分解除，这时须再次利用简并微扰法考虑能量二级修正才有可能进一步解除简并，依次进行下去，直到简并度完全消除。

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

求零级近似波函数

将能量一级修正$E_n^{(1)}$的 k 个根分别代回方程（4）

即

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

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

$$\psi^{(0)}_{nj} = \sum_i C^{(0)}_{ji} \phi_i \qquad (7)$$

而这组 $C^{(0)}_{ji}$ 中，至少有一个要用归一化条件求得

$$\int \psi^{(0)*}_{ni} \psi^{(0)}_{nj} d\tau = \sum_{\alpha=1}^{f} \sum_{\beta=1}^{f} C^{(0)*}_{i\alpha} C^{(0)}_{j\beta} \int \phi^*_\alpha \phi_\beta d\tau$$

$$= \sum_\alpha \sum_\beta C^{(0)*}_{i\alpha} C^{(0)}_{j\beta} \delta_{\alpha\beta} = \delta_{ij} \longrightarrow \sum_\alpha C^{(0)*}_{i\alpha} C^{(0)}_{j\alpha} = \delta_{ij} \qquad (8)$$

当 $i=j$ 则有 $$\sum_{\alpha} |C_{j\alpha}^{(0)}|^2 = 1 \quad (9)$$

微扰矩阵元 $$H'_{\alpha\beta} = \int \psi_{n\alpha}^{(0)*} H' \psi_{n\beta}^{(0)} d\tau \quad (10)$$

从而求得波函数的一级修正

$$\psi_{n\alpha}^{(1)} = \sum_{\alpha\neq\beta}{}' \frac{H'_{\alpha\beta}}{E_{\alpha}^{(0)} - E_{\beta}^{(0)}} \psi_{n\beta}^{(0)} \quad (11)$$

$$H'_{\alpha\beta} = \int \psi_{n\alpha}^{(0)*} \hat{H}' \psi_{n\beta}^{(0)} d\tau = \sum_{i}\sum_{j} C_{\alpha i}^{(0)*} C_{\beta j}^{(0)} \int \phi_i^* \hat{H}' \phi_j d\tau$$

$$= \sum_{i=1}^{f}\sum_{j=1} C_{\alpha i}^{(0)*} H'_{ij} C_{\beta j}^{(0)} \quad (12)$$

简并消除后，再可按非简并情况作！

如考虑 E_{ni} 的一级修正 $E_{ni}^{(1)}$，则有

$$\sum_{\beta}^{f} (H'_{\alpha\beta} - E_{ni}^{(1)} \delta_{\alpha\beta}) C_{n\beta}^{(0)} = 0$$

5.3 氢原子的一级斯塔克效应

在没有外场作用的情况下，氢原子中的电子所受到的是原子核球对称库仑场的作用，其哈米顿算符、能级和本征函数为：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{r} \qquad E_n=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{z^2}{n^2}$$

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

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

1913年德国物理学家斯塔克发现，处于外电场中的原子，其光谱发生分裂。不难理解：谱线分裂是由于能级分裂引起，而能级的分裂是由于系统的某种对称性受到破坏的结果。

设外电场 $\vec{\varepsilon}$ 是均匀的，方向沿 z 轴。由于一般外场强度在 10^7 伏/米，而原子内的场强约为 10^{11}伏/米，故外电场可视为微扰，则：

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

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

$$\hat{H}' = e\vec{\varepsilon}\cdot\vec{r} = e\vec{\varepsilon}\vec{z} = e\varepsilon r\cdot\cos\theta$$

当 $n=2$ 时，$E_2^{(0)} = -\frac{me^4}{8\hbar^2} = -\frac{e^2}{8a_0}$ （波尔半径 $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$）

对应四个状态：

$$\phi_1 \equiv \psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}},$$

$$\phi_2 \equiv \psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\cos\theta,$$

$$\phi_3 \equiv \psi_{211} = \frac{-1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta e^{i\varphi},$$

$$\phi_4 \equiv \psi_{21-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta e^{-i\varphi}.$$

(5. 3-4)

将零级近似波函数 $\psi_2^{(0)}$ 作展开

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

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

$$H'_{12} = H'_{21} = \int \phi_1^* \hat{H}' \phi_2 d\tau$$

$$= \frac{1}{32\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \iiint \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)\frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{a_0}} \cos\theta \cdot e\,\varepsilon\, r\cos\theta \cdot r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$= \frac{e\varepsilon}{32\pi a_0^4}\int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= \frac{e\varepsilon}{32\pi a_0^4} \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr$$

$$= -3\, e\,\varepsilon\, a_0$$

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

其余矩阵元均为零。

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

并写成矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{(0)} \\ C_2^{(0)} \\ C_3^{(0)} \\ C_4^{(0)} \end{pmatrix} = 0 \qquad (\bigstar)$$

有久期方程：

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

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

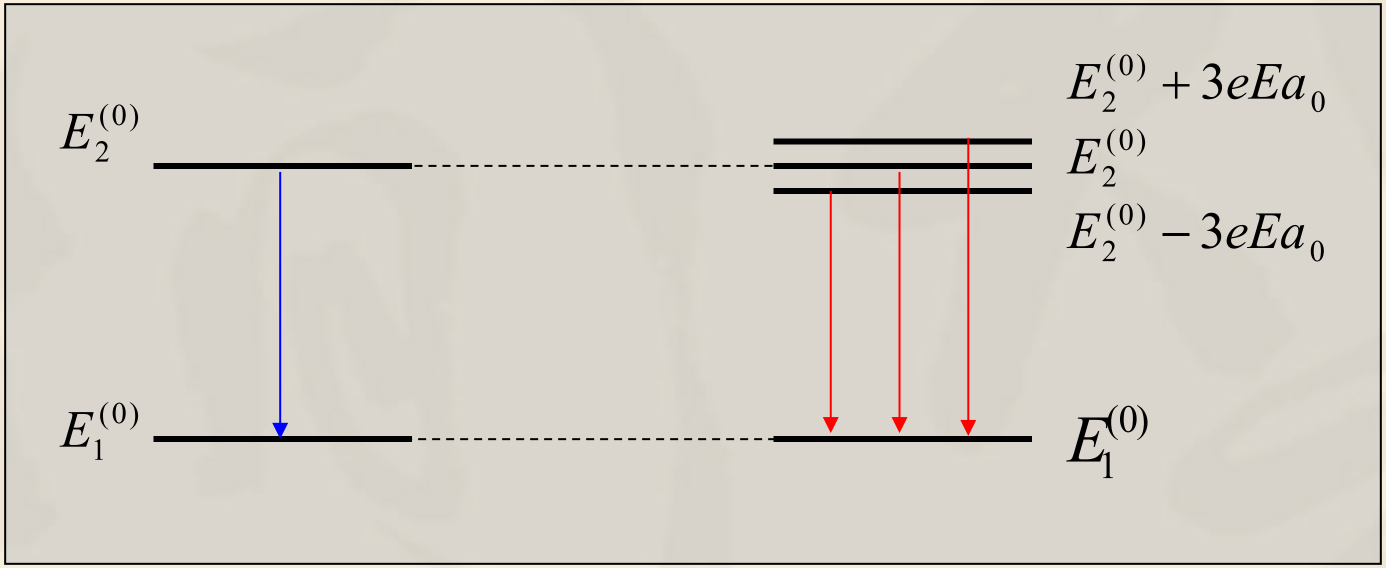
得到四个根：

$$\begin{cases} E_{2.1}^{(1)}=3e\varepsilon a_0 \\ E_{2.2}^{(1)}=-3e\varepsilon a_0 \\ E_{2.3}^{(1)}=0 \qquad E_{2.4}^{(1)}=0 \end{cases}$$

能级一级近似

$$E_2=E_2^{(0)}+E_2^{(1)}=\begin{cases} E_{21}^{(0)}=E_2^{(0)}+3e\varepsilon a_0 \\ E_{22}^{(0)}=E_2^{(0)}-3e\varepsilon a_0 \\ E_{23}^{(0)}=E_{24}^{(0)}=E_2^{(0)} \end{cases}$$

能级分裂导致谱线分裂



再将 $E_2^{(1)}$ 的四个根分别代入上（★）式：

（1）当 $E_2^{(1)}=E_{2.1}^{(1)}=3e\varepsilon a_0$ 时，有：

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

则与能级 $E_2^{(0)}+3e\varepsilon a_0$ 对应的零级近似波函数为

$$\psi_{2.1}^{(0)} = \sum_i C_i^{(0)} \phi_i = C_1^{(0)} \phi_1 + C_2^{(0)} \phi_2$$
$$= C_1^{(0)} (\psi_{200} - \psi_{210})$$

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

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

则与能级 $E_2^{(0)} - 3e\varepsilon a_0$ 对应的零级近似波函数为：

$$\psi_{2.2}^{(0)} = C_1^{(0)} (\psi_{200} + \psi_{210})$$

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

而 $C_4^{(0)}$ 和 $C_3^{(0)}$ 不同时为零

则与能级 $E_2^{(0)}$ 对应的零级近似波函数为：

$$\left.\begin{matrix} \psi_{2.3}^{(0)} \\ \psi_{2.4}^{(0)} \end{matrix}\right\} = C_3^{(0)}\phi_3 + C_4^{(0)}\phi_4 = C_3^{(0)}\psi_{211} + C_4^{(0)}\psi_{2.1-1}$$

说 明

正交归一化条件

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

5.4 变分法

从纯数学角度，变分法是一种求泛函极值的方法。在经典力学中用于求作用量的极值，在光学中用于求光程极值。这里我们将用于求微观体系能量的极值——基态能量。

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

设 ψ 是归一化波函数，按体系能量算符的本征函数系展开

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n$$

体系能量的平均值为

$$\overline{H} = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \sum_{m,n} a_m^* a_n \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n d\tau$$

$$=\sum_{m,n} a_m^* a_n E_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau = \sum_{mn} a_m^* a_n E_n \delta_{mn} = \sum_n |a_n|^2 \cdot E_n$$

$$\because \quad E_0 \le E_n \qquad \sum_n |a_n|^2 = 1$$

$$\therefore \quad \overline{H} = \sum_n |a_n|^2 E_n \ge E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0$$

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

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

求的 $\overline{H}(\lambda)$ 极小值 $\dfrac{d\overline{H}(\lambda)}{d\lambda} = 0$

所得结果即是 E_0 的近似值 $E_0 \approx \overline{H}_{\min}$

说明：从应用来讲，变分法的价值在于：根据具体问题在物理上的特点，先对波函数作某种限制（即选择某种在数学形式上比较简单，在物理上也较合理的试探波函数），然后求出该试探函数形式下的能量平均值 $\overline{H}$ ，并取极值，从而定出在所取形式下的最佳的波函数，用以作为严格解的一种近似。

补充习题：

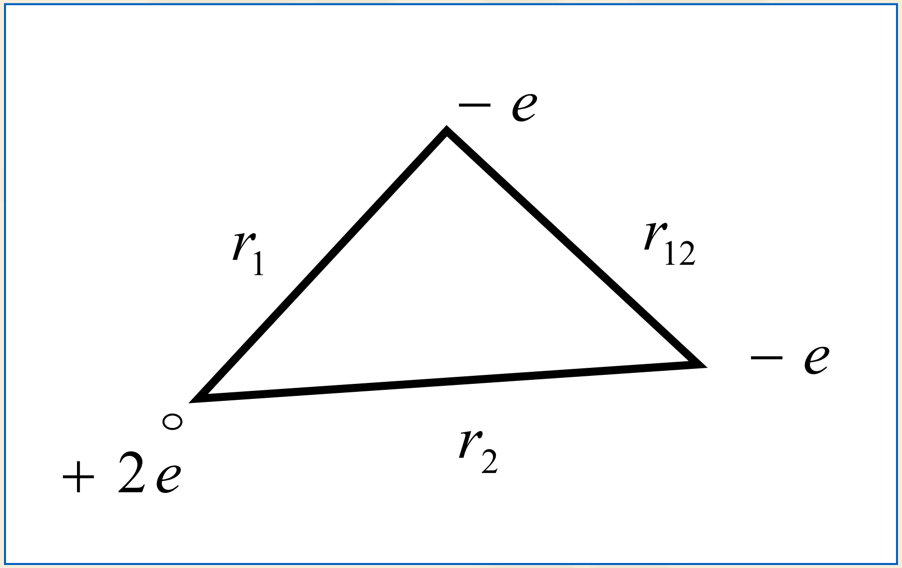
对于非简谐振子，$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+ax^4$，取试探波函数为

$$\psi_0(x)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$$

α 为参数，用变分法求基态能量 （答：$\frac{3^{4/3}}{4}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{1/2}a^{1/3}$ ）

5. 5 氦原子基态（变分法）

当把核视为静止时，氦原子的哈米顿算符可表示为



$$\hat{H} = \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2} \boxed{-\frac{2e_s^2}{r_1} - \frac{2e_s^2}{r_2}} + \frac{e_s^2}{r_{12}}$$

动 能

势能

相互作用能

在不考虑氦原子中两个电子的相互作用能时，两个电子在核电场中运动，其哈米顿算符为：

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

$$= \left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla_1^2 - \frac{2e_s^2}{r_1}\right) - \left(\frac{\hbar}{2m}\nabla_1^2 + \frac{2e_s^2}{r_2}\right)$$

其基态本征函数可用分离变量法求得，是两个类氢原子基态本征函数的乘积

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_{100}(r_1)\cdot\psi_{100}(r_2) = \frac{z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}$$

在氦中两个电子间有相互作用时，由于两电子相互屏蔽，则核的有效电荷是 $z'e$，不是 ze。因此，把$\psi(r_1, r_2)$中的 Z 看作是参量，而 $\psi(r_1, r_2)$ 作为尝试波函数。

求平均值： $$\bar{H}(z)=\iint\psi^*(r_1,r_2)\hat{H}\psi(r_1,r_2)d\tau_1 d\tau_2$$

$$=\left(\frac{z^3}{\pi a_0^3}\right)^2\iint\left[-\frac{\hbar}{2m}e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}\right.$$

$$\left.-2e_s^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1+r_2)}+\frac{e_s^2}{r_{12}}e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1+r_2)}\right]d\tau_1 d\tau_2$$

$$=\frac{e_s^2 z^2}{a_0}-\frac{4e_s^2 z}{a_0}+\frac{5e_s^2 z}{8a_0} \qquad (5.5\text{-}14)$$

由变分法求 $\bar{H}$ 的最小值

$$\frac{d\overline{H}(z)}{dz}=\frac{2e_s^2 z}{a_0}-\frac{4e_s^2}{a_0}+\frac{5e_s^2}{8a_0}=0 \Rightarrow z_{\min}=\frac{27}{16}=1.69$$

将此代入（5.5-14）式即得：

$$E_0\approx\overline{H}_{\min}=\frac{e_s^2}{a_0}\left[z_{\min}^2-\frac{27}{8}z_{\min}\right]=-2.85\frac{e_s^2}{a_0}$$

不同方法获得氦原子基态能量值的比较

方 法	量 值	误 差
实验测得值	$-2.904\, e_s^2/a_0$	
变分计算值	$-2.85\, e_s^2/a_0$	
微扰计算值	$-2.75\, e_s^2/a_0$	

氦基态的近似波函数（把 $Z_{\min}$ 代入得）

$$\psi(r_1 r_2) = \frac{27^3}{16^3 \pi a_0^3} e^{-\frac{27}{16 a_0}(r_1 + r_2)}$$

关于P147（5.5-6）式结果的计算：

在球极坐标中：

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial\theta}{\partial\theta}\left(\sin\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \qquad 0 \le r \le \infty \quad 0 \le \theta \le \pi \quad 0 \le \varphi \le 2\pi$$

计算（5.5-6）式中

$$\iint e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}\nabla_1^2 e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}d\tau_1 d\tau_2$$

$$=\iint e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2\frac{\partial}{\partial r_1}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi}\right]$$

$$\bullet e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}r_1^2\sin\theta dr_1 d\theta d\varphi\cdot r_2^2\sin\theta dr_2 d\theta d\varphi$$

$\because\ \psi(r_1,r_2)$ **具有球对称性，与角度无关，故可简化为**

$$\left[\because\ \int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi=4\pi\right]$$

$$=\iint e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}\left[\frac{1}{r_1^2}\frac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2\frac{\partial}{\partial r_1}\right)\right]e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)}4\pi r_1^2 dr_1\cdot 4\pi r_2^2 dr_2$$

$$=16\pi^2\int_{r_1=0}^{\infty} e^{-\frac{z}{a_0}r_1}\left[\frac{1}{r_1^2}\frac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2\frac{\partial}{\partial r_1}\right)\right]e^{-\frac{z}{a_0}r_1} r_1^2 dr_1\int_{r_2=0}^{\infty} r_2^2 e^{-\frac{2z}{a_0}r_2} dr_2$$

$$=16\pi^2\int_{r_1} e^{-\frac{z}{a_0}r_1}\frac{\partial}{\partial r_1}\left[r_1^2\left(-\frac{z}{a_0}\right)e^{-\frac{z}{a_0}r_1}\right]dr_1\cdot\frac{z}{\left(\frac{2z}{a_0}\right)^3}$$

$$\because \quad \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x}dx=\frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

$$=\frac{4\pi^2 a_0^3}{z^3}\int e^{-\frac{z}{a_0}r_1}\left(-\frac{z}{a_0}\right)\left[2r_1 e^{-\frac{z}{a_0}r_1}-\frac{z}{a_0}r_1^2 e^{-\frac{z}{a_0}r_1}\right]\cdot dr_1$$

$$= -\frac{4\pi^2 a_0^2}{z^2}\left[\int 2r_1 e^{-\frac{z}{a_0}r_1} dr_1 - \frac{z}{a_0}\int r_1^2 e^{-\frac{2z}{a_0}r_1} dr_1\right]$$

$$= -\frac{4\pi^2 a_0^2}{z^2}\left[2\cdot\frac{1}{\left(\frac{2z}{a_0}\right)^2} - \frac{z}{a_0}\cdot\frac{2}{\left(\frac{2z}{a_0}\right)^3}\right] = -\frac{\pi^2 a_0^4}{z^4}$$

∵ ∇_2^2 与 ∇_1^2 具有相应地位，故 $(\nabla_1^2+\nabla_2^2)$ 的结果为其上的二倍。

$$\left(\frac{z^3}{\pi a_0^3}\right)^2 \iint \left[-\frac{\hbar^2}{2m} e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)} \left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right) e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2\right.$$

$$=\left(\frac{z^3}{\pi a_0^3}\right)^2 \cdot \left(-\frac{\hbar}{2m}\right) \cdot 2\left(-\frac{\pi^2 a_0^4}{z^4}\right)$$

$$=\frac{e_s^2 z^2}{a_0} \qquad \left(a_0=\frac{\hbar^2}{me^2}\right)$$

关于 P147（5.5-7）式

$$\left(\frac{z^3}{\pi a_0^3}\right)^2 \iint \left[-2e_s^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2\right.$$

$$=-\frac{2e_s^2 z^6}{\pi^2 a_0^6}\iint\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1+r_2)} 4\pi\, r_1^2 dr_1 4\pi\, r_2^2 dr_2$$

$$=-\frac{32\, z^6 e_s^2}{a_0^6}\left[\int r_1 e^{-\frac{2z}{a_0}r_1} d r_1 \int r_2^2 e^{-\frac{2z}{a_0}r_2} d r_2 + \int r_1^2 e^{-\frac{2z}{a_0}r_1} d r_1 \int r_2 e^{-\frac{2z}{a_0}r_2} d r_2\right]$$

$$= -\frac{32e_s^2 z^6}{a_0^6}\left[\left(\frac{2z}{a_0}\right)^{-2}\cdot 2\left(\frac{2z}{a_0}\right)^{-3} + 2\left(\frac{2z}{a_0}\right)^{-3}\cdot\left(\frac{2z}{a_0}\right)^{-2}\right]$$

$$= -\frac{4e_s^2 z}{a_0}$$

关于（5.5-5）式中的第三项：即P149（5.5-13）式：

$$\left(\frac{z^3}{\pi a_0^3}\right)^2 \iint \frac{e_s^2}{r_{12}} e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2$$

$$= -\frac{ez^3}{\pi a_0^3}\int\left[-\frac{ez^3}{\pi a_0^3}\int\frac{e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right]e^{-\frac{2z}{a_0}r_2}d\tau_2$$

(5.5-8)

$$\boxed{-\frac{ez^3}{\pi a_0^3}e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}} = -e\left|\psi_{100}(r_1)\right|^2$$

第一个电子在 r_1 处的电荷密度

$$\boxed{-\frac{ez^3}{\pi a_0^3}e^{-\frac{2z}{a_0}r_2} = -e\left|\psi_{100}(r_2)\right|^2}$$

第二个电子在 r_2 处的电荷密度

第一个电子在 r_2 处所产生的势，可按 r_1 和 r_2 的相对大小分为两部分，即：

$$\int \frac{-e\left|\psi_{100}(r_1)\right|}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} d\tau_1 = -\frac{ez^3}{\pi a_0^3}\int \frac{e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} d\tau_1$$

$$= -\frac{ez^3}{\pi a_0^3\varepsilon_0}\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 \qquad (\because\ d\tau_1 = 4\pi r_1^2 dr_1)$$

$$= -\frac{ez^3}{\pi a_0^3\varepsilon_0}\left[\int_0^{r_2} \frac{e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1 + \int_{r_2}^\infty \frac{e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}}{r_{12}} r_1^2 dr_1\right] \qquad (5.5\text{-}9)$$

(5.5-9) 式中第一项代表第一个电子在以 r_2 为半径的球内的电荷在 r_2 处所产生的势，相当于这些电荷集中在球心处，在 r_2 处所产生的势，即

$$-\frac{ez^3}{\pi a_0^3\varepsilon_0}\int_0^{r_2}\frac{e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}}{r_{12}}r_1^2dr_1=-\frac{ez^3}{\pi a_0^3\varepsilon_0}\int_0^{r_2}\frac{e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}}{r_2}r_1^2dr_1$$

$$=\left[\frac{ez^2}{2\pi\varepsilon_0a_0^2}r_2+\frac{ez}{2\pi\varepsilon_0a_0}+\frac{e}{4\pi\varepsilon_0r_2}\right]e^{-\frac{2z}{a_0}r_2}-\frac{e}{4\pi\varepsilon_0r_2} \quad (5.5\text{-}10)$$

$$\because\ \int x^me^{-\alpha x}dx=-\frac{e^{-\alpha x}}{\alpha^{n+1}}\left[(\alpha x)^n+n(\alpha x)^{n-1}+n(n-1)\cdot(\alpha x)^{n-2}+\cdots\right]$$

（5.5-9）式中第二项代表而按球对称地分布在球外的电荷在球内所产生的势等于常量，其值可由在球心的势得出：

$$
-\frac{ez^3}{\pi\varepsilon_0 a_0^3}\int_{r_2}^{\infty}\frac{e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}}{r_{12}}r_1^2 dr=-\frac{ez^3}{\pi\varepsilon_0 a_0^3}\int_{r_2}^{\infty}e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}r_1 dr_1
$$

$$
=-\left[\frac{ez^2}{2\pi\varepsilon_0 a_0^2}r_2+\frac{ez}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\right]e^{-\frac{2z}{a_0}r_2} \qquad (5.5\text{-}11)
$$

将（5.5-10）和（5.5-11）代入（5.5-9）

$$-\frac{ez^3}{\pi a_0^3}\int\frac{e^{-\frac{2z}{a_0}r_1}}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}d\tau_1=\frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{z}{a_0}e^{-\frac{2z}{a_0}r_2}-\frac{1}{r_2}e^{-\frac{2z}{a_0}r_2}-\frac{1}{r_2}\right]$$

再代入（5.5-8）式，对 $d\tau_2$ 积分：

$$\left(\frac{z^3}{\pi a_0^3}\right)^2\iint\frac{e_s^2}{r_{12}}e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1+r_2)}d\tau_1 d\tau_2$$

$$=-\frac{ez^3}{\pi a_0^3}\int\frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{z}{a_0}e^{-\frac{2z}{a_0}r_2}+\frac{1}{r_2}e^{-\frac{2z}{a_0}r_2}-\frac{1}{r_2}\right]e^{-\frac{2z}{a_0}r_2}d\tau_2$$

$$=-\frac{e^2 z^3}{4\pi^2\varepsilon_0 a_0^3}\int\left[\frac{z}{a_0}e^{-\frac{4z}{a_0}r_2}+\frac{1}{r_2}e^{-\frac{4z}{a_0}r_2}-\frac{1}{r_2}e^{-\frac{2z}{a_0}r_2}\right]\cdot 4\pi r_2^2 dr_2$$

$$=-\frac{e^2 z^3}{\pi\varepsilon_0 a_0^3}\int_0^\infty\left[\frac{z}{a_0}r_2^2 e^{-\frac{4z}{a_0}r_2}+r_2 e^{-\frac{4z}{a_0}r_2}-r_2 e^{-\frac{2z}{a_0}r_2}\right]dr_2$$

$$=-\frac{e^2 z^3}{\pi\varepsilon_0 a_0^3}\cdot\left[\frac{2z}{a_0}\cdot\left(\frac{4z}{a_0}\right)^{-3}+\left(\frac{4z}{a_0}\right)^{-2}-\left(\frac{2z}{a_0}\right)^{-2}\right]$$

$$=-\frac{e^2z^3}{\pi\varepsilon_0 a_0^3}\left[-\frac{10a_0^2}{64z^2}\right]=\frac{5e_s^2 z}{8a_0} \qquad (5.5\text{-}13)$$

$$\therefore \quad \overline{H}=\iint\psi^*(r_1r_2)\hat{H}\psi(r_1r_2)d\tau_1 d\tau_2$$

$$=\frac{e_s^2z^2}{a_0}-\frac{4e_s^2z}{a_0}+\frac{5e_s^2z}{8a_0}$$

$$=\frac{e_s^2z^2}{a_0}-\frac{27e_s^2z}{8a_0}$$

5.6 与时间有关的微扰理论

研究的问题：

定态微扰理论与时间无关，研究在有微扰作用下，定态能量和波函数的修正，从而得到有微扰时的能量和波函数。

在有与时间有关的微扰作用下，哈密顿算符与时间有关，体系的能量不守恒。因而不存在定态，也就谈不上对能量的修正。故只能研究有微扰时的波函数，量子状态之间的跃迁，以及体系对光的吸收和发射（能量变化）等。

含时微扰理论

设 $t \le 0$ 时，体系处于定态，哈米顿算符为 $\hat{H}_0$，定态波函数为 $\Phi_n = \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}$，其中 φ_n 为 $\hat{H}_0$ 的本征函数

$$\hat{H}_0\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n \qquad (5.6\text{-}3)$$

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

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \qquad (5.6\text{-}1)$$

体系处的状态为：

$$\psi(r,t) = \sum_n a_n(t)\Phi_n(r,t) = \sum_n a_n(t)\varphi_n(r)e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t} \qquad (5.6\text{-}4)$$

由含时薛定格方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(r,t) = \hat{H}(t)\psi(r,t) = \left[\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)\right]\psi(r,t) \qquad (5.6\text{-}2)$$

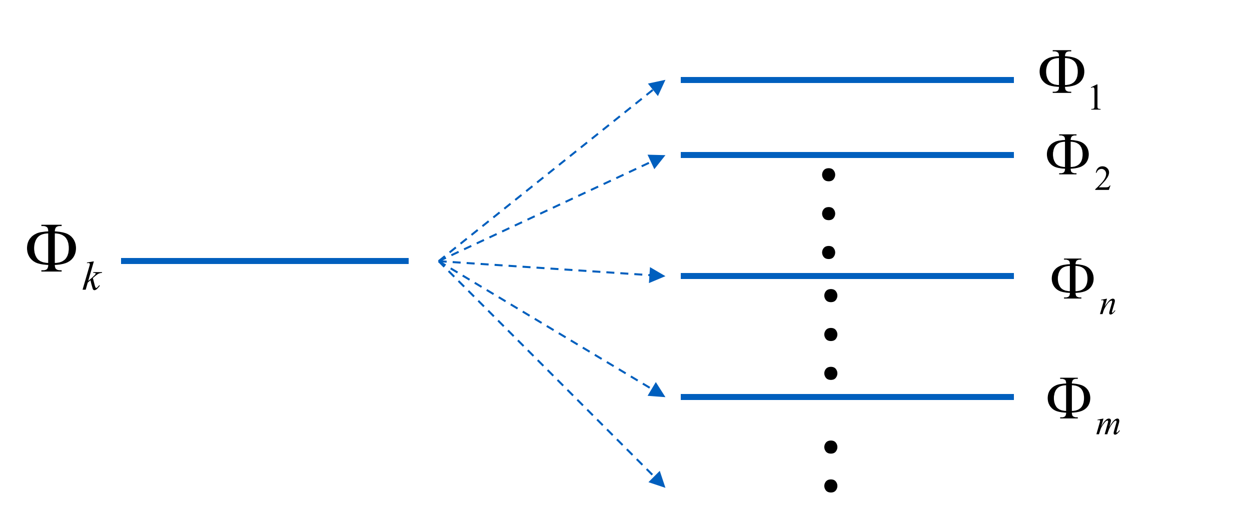
初始条件： $\psi(r,0) = \Phi_n(r,0) = \varphi_n(r)$

∴ 当 $t>0$ 时，系统可能处于各个定态 Φ_n，相应的几率为 $|a_n(t)|^2$，即：

态	几率
Φ_1	$\|a_1(t)\|^2$
Φ_2	$\|a_2(t)\|^2$
$\vdots$	
Φ_m	$\|a_m(t)\|^2$
$\vdots$	

$t \le 0$ $\qquad\qquad$ $t>0$

$$\Phi_k(r,0)=\varphi_k(r) \xrightarrow{\hat{H}'} \psi(r,t)=\sum_n a_n(t)\Phi_n$$



将（5.6-4）代入（5.6-2）式得：

$$i\hbar\sum_n a_n(t)\frac{\partial\Phi_n}{\partial t}+i\hbar\sum_n\Phi_n\frac{da_n(t)}{dt}$$

$$=\sum_n a_n(t)\hat{H}_0\Phi_n+\sum_n a_n(t)\hat{H}'(t)\Phi_n \qquad (5.6\text{-}5)$$

注意，Φ 是 $\hat{H}_0$ 的本征函数，无微扰时 $i\hbar\frac{\partial\Phi_n}{\partial t}=\hat{H}_0\Phi_n$

消去（5.6-5）式中两边的第一项得：

$$i\hbar\sum_n\Phi_n\frac{da_n(t)}{dt}=\sum_n a_n(t)\hat{H}'\Phi_n$$

以 Φ_m^* 左乘上式两边后，对整个空间积分得：

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

$$\int \Phi_m^*\Phi_n d\tau = \delta_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$$

$$i\hbar\frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n a_n(t)H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t} \qquad (5.6\text{-}6)$$

微扰矩阵元：

$$H'_{mn} = \int \varphi_m^*\hat{H}'\varphi_n d\tau \qquad (5.6\text{-}7)$$

$\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_m$ 跃迁的玻尔频率 ω_{mn} 为

$$\omega_{mn}=\frac{1}{\hbar}(\varepsilon_m-\varepsilon_n) \qquad (5.6\text{-}8)$$

（5.6-6）是一个联立方程组，一般不能严格求解。可仿定态微扰理论引入参变量求 $a_n(t)$，但很烦。

若 $t=0$ 时，体系处于 $\hat{H}_0$ 的第 k 个本征态 Φ_k，则由（5.6-4）式

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

$$\longrightarrow \quad a_n(0)=\delta_{nk} \qquad (5.6\text{-}9)$$

若只考虑一级近似，则用 $a_n(0)$ 代替 $a_n(t)$，（5.5-6）变为

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

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

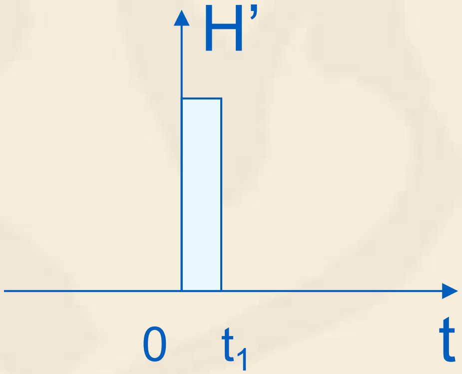
故由 Φ_k 跃迁到 Φ_m 的几率为：

$$W_{k\to m}=|a_m(t)|^2 \qquad (5.6\text{-}11)$$

此为微扰一级近似下的跃迁几率公式。

5.7 跃迁几率

下面分两种情况来计算 $a_m(t)$ 和 $W_{k\to m}$



一、设 $\hat{H}'$ 在 $0\le t\le t_1$ 内不为零，但与时间无关（常微扰）

体系在 $t=0$ 时所处的定态为 Φ_k，在 $\hat{H}'$ 作用下，跃迁到连续分布的末态 Φ_m，其能量 ε_m 在定态能量 ε_k 上下连续分布。

以 $\rho(m)d\varepsilon_m$ 表示在 $\varepsilon_m\to\varepsilon_m+d\varepsilon_m$ 能量范围内末态的数目 $\rho(m)$ 是末态密度。

从初态到末态的跃迁几率为：

$$W=\sum_m|a_m(t)|^2 \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty}|a_m(t)|^2\rho(m)d\varepsilon_m \quad (5.7\text{-}1)$$

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

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

$$=-\frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\left(e^{i\omega_{mk}t'}\right)\Big|_0^t=-\frac{H'_{mk}}{\hbar}\cdot\frac{e^{i\omega_{mk}t}-1}{\omega_{mk}}$$

$$|a_m(t)|^2=\frac{\left|H'_{mk}\right|^2}{\hbar^2\omega^2_{mk}}\cdot\left(e^{i\omega_{mk}t}-1\right)\left(e^{-i\omega_{mk}t}-1\right)$$

$$=\frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2\omega^2_{mk}}\cdot 2\left(1-\cos\omega_{mk}t\right)=\frac{4|H'_{mk}|^2}{\hbar^2}\cdot\frac{\sin^2\frac{\omega_{mk}t}{2}}{\omega^2_{mk}} \quad \text{(5.7-3)}$$

代入（5.7-1），且注意 $d\varepsilon_m = \hbar d\omega_{mk}$ ，则

$$W = \frac{4}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} |H'_{mk}|^2 \cdot \rho(m) \frac{\sin^2 \frac{\omega_{mk} t}{2}}{\omega_{mk}^2} d\omega_{mk} \qquad (5.7\text{-}3)$$

$$\because \quad \frac{\sin^2 \frac{\omega_{mk}}{2} t}{\omega_{mk}^2} \xrightarrow{t\to\infty} \frac{1}{2}\pi t \delta_{mk}(\omega_{mk})$$

$$\therefore \quad W = \frac{2\pi t}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} |H'_{mk}|^2 \rho(m)\delta(\omega_{mk}) d\omega_{mk}$$

H' 和 ρ 平滑变化，可移出积分号，$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(\omega_{mk})d\omega_{mk} = 1$

$$= \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \rho(m) \qquad (5.7\text{-}5)$$

单位时间内的跃迁几率

$$\omega = \frac{W}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \cdot \rho(m) \qquad (5.7\text{-}6)$$

态密度 $\rho(m)$ 的具体形式取决于末态的具体情况。

例：当末态是自由粒子（三维）动量的本征函数时：

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

在 $d\varepsilon_m$ 内的态数目为

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

而 $\varepsilon_m = \dfrac{P^2}{2\mu}$ $\qquad d\varepsilon_m = \dfrac{P}{\mu} dP$

$$\therefore \quad \rho(m) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \mu P \sin\theta d\theta d\varphi \qquad (5.7\text{-}8)$$

$$= \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \mu P d\Omega$$

二、周期微扰

$$\hat{H}'(t) = \hat{A}\cos\omega t = \hat{F}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \qquad (5.7\text{-}9)$$

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

$$= F_{mk}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \qquad (5.7\text{-}10)$$

$$F_{mk} = \int \varphi_m^* \hat{F} \varphi_k d\tau \qquad (5.7\text{-}11)$$

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

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

$$= -\frac{F_{mk}}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}-1}{\omega_{mk}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{\omega_{mk}-\omega}\right] \quad (5.7\text{-}12)$$

式中，$e^{i(\omega_{mk}\pm\omega)t}$ 的数量级为1，而微扰角频率一般很大（如可见光$\omega\sim10^{15}$/秒），故$a_m(t)$ 一般都很小。

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

$$a_m(t)=\begin{cases}-\dfrac{F_{mk}}{\hbar}\dfrac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}-1}{\omega_{mk}+\omega} & (\omega=-\omega_{mk})\\[2ex] -\dfrac{F_{mk}}{\hbar}\dfrac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{\omega_{mk}-\omega} & (\omega=\omega_{mk})\end{cases}$$

故由 Φ_k 态跃迁到 Φ_m 态的几率为：

$$W_{k\to m}=|a_m(t)|^2$$

$$=\frac{|F_{mk}|^2}{\hbar^2(\omega_{mk}\pm\omega)^2}(e^{i(\omega_{mk}\pm\omega)t}-1)(e^{-i(\omega_{mk}\pm\omega)t}-1)$$

$$=\frac{|F_{mk}|^2}{\hbar^2(\omega_{mk}\pm\omega)^2}\left[2-2\frac{e^{i(\omega_{mk}\pm\omega)t}+e^{-i(\omega_{mk}\pm\omega)t}}{2}\right]$$

$$=\frac{2|F_{mk}|^2}{\hbar^2(\omega_{mk}\pm\omega)^2}[1-\cos(\omega_{mk}\pm\omega)t]$$

$$=\frac{4|F_{mk}|^2}{\hbar^2(\omega_{mk}\pm\omega)^2}\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{mk}\pm\omega)t \qquad (5.7\text{-}14)$$

由 δ 函数定义（5.7-4）式：

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

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

$$\therefore\quad W_{k\to m}=\frac{2\pi t}{\hbar^2}|F_{mk}|^2\,\delta(\omega_{mk}\pm\omega) \qquad (5.7\text{-}15)$$

$$=\frac{2\pi t}{\hbar}|F_{mk}|^2\,\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k\pm\hbar\omega) \qquad (5.7\text{-}16)$$

单位时间内的跃迁几率：

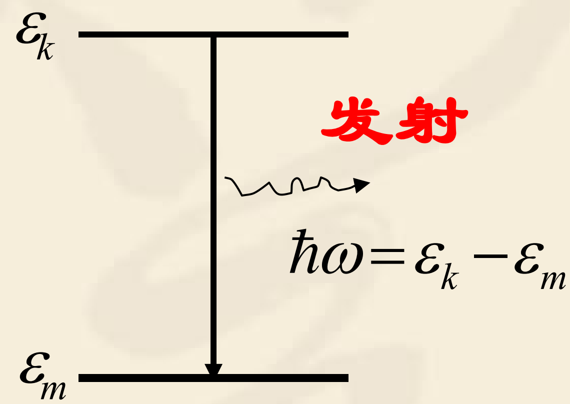
$$\omega_{k\to m}=\frac{W_{k\to m}}{t}=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\,\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k\pm\hbar\omega)$$

讨 论

（1）能量发射与吸收

当 $\varepsilon_k = \varepsilon_m + \omega\hbar$ 时，体系由

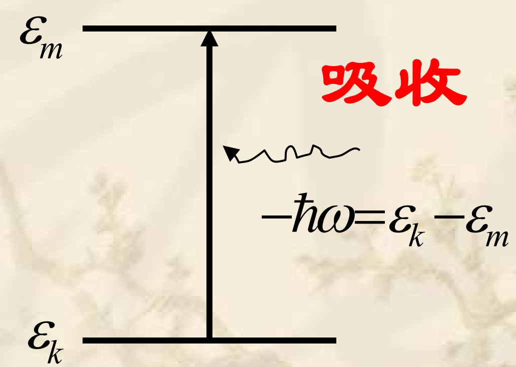
$\phi_k \to \phi_m$ 发射能量 $\omega\hbar$



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

当 $\varepsilon_k = \varepsilon_m - \omega\hbar$ 时，体系由

$\phi_k \to \phi_m$ 吸收能量 $\omega\hbar$



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

两定态间相互跃迁的几率相等

(2). 能量测不准关系

由

$$W_{k\to m}=\frac{4|F_{mk}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{mk}\pm\omega)t}{(\omega_{mk}\pm\omega)^2} \quad (5.7\text{-}14)$$

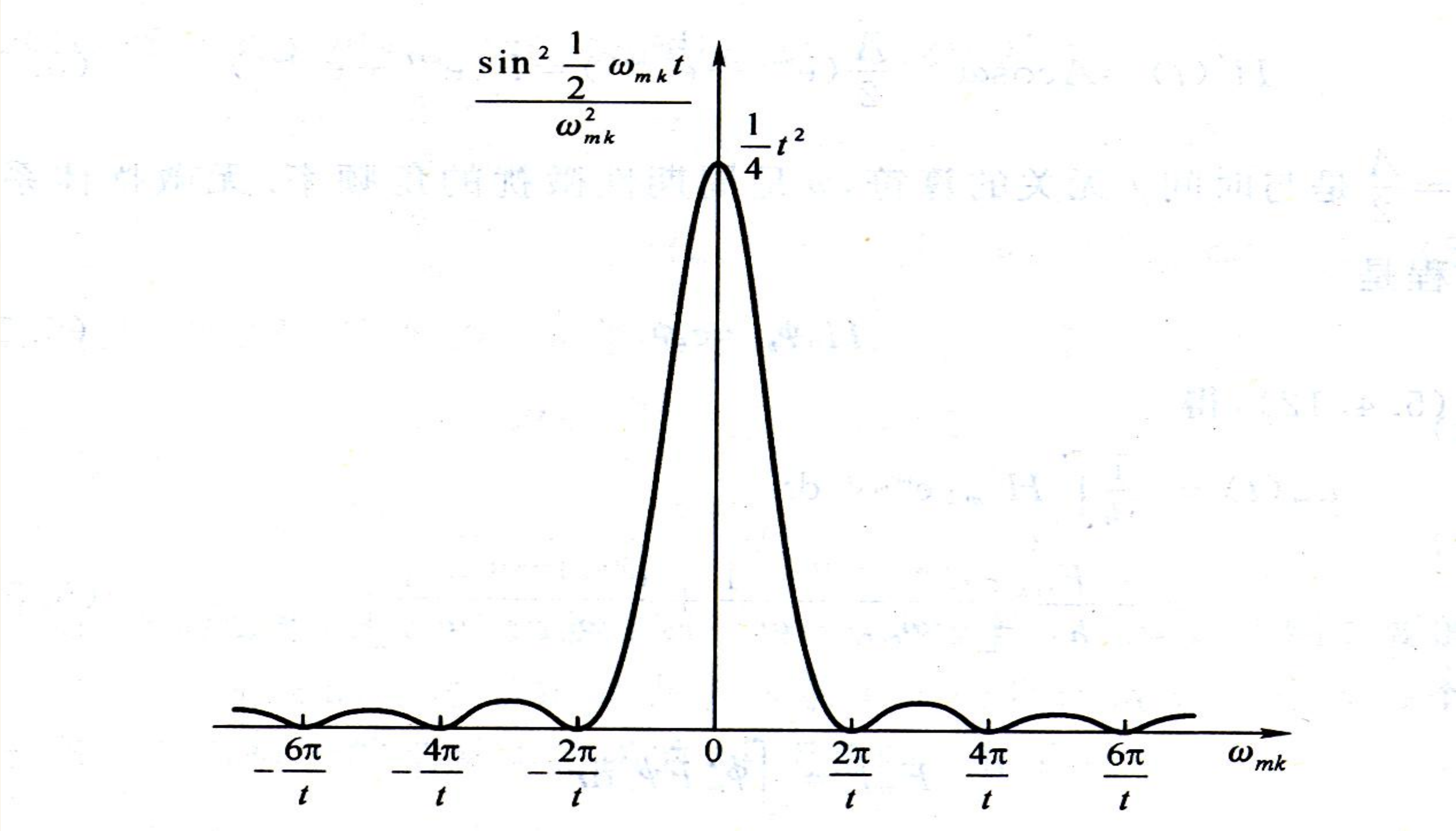
$(t\to\infty)$　（当 $\omega=\omega_{mk}$ 时）

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

根据 δ 函数的性质，当 $\omega=\omega_{mk}$ 时，$\delta(0)\to\infty$，而 $\omega\neq\omega_{mk}$ 时，$\delta(\neq 0)\to 0$。

而实际测量中的结果并非如此。原因在于：定态能量有一定宽度 ΔE，测量的时间不是无限长，而且微扰频率 ω 也不一定单一。

现在讨论初态 ϕ_k 分立，末态 ϕ_m 连续，微扰频率 ω 单一，作出（5.7-14）式表示的跃迁几率的曲线图，



由图看出，跃迁几率主要分布在下述范围内：

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

故 ω_{mk} 的不确定范围： $\Delta\omega_{mk}=\frac{4\pi}{t'}\sim\frac{1}{t'}$

而 $$\Delta\omega_{mk}=\Delta\left(\frac{E_m-E_k}{\hbar}\right)=\frac{1}{\hbar}\Delta E \qquad (7.5\text{-}22)$$

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

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

5.8 光的发射和吸收

一、爱因斯坦的发射和吸收系数

1. **三个系数的引入**：设原子体系能谱：

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

原子与辐射场相互作用的三个过程：

1. 自发辐射 (spontaneous emission) ☺
2. 受激辐射 （stimulated emission) ☹
3. 受激吸收 （stimulated absorption) ☹

$$\begin{cases} A_{mk} \text{ — 由 } \varepsilon_m \to \varepsilon_k \text{ 的自发发射系数} \\ B_{mk} \text{ — 受激发射系数} \\ B_{km} \text{ — 由 } \varepsilon_k \to \varepsilon_m \text{ 的吸收系数} \end{cases}$$

设光波在频率 $\omega \to \omega + d\omega$ 范围内的能量密度是 $I(\omega)d\omega$

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

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

若处于 ε_k 和 ε_m 能级的原子数目分别为 N_k 和 N_m，则其平衡条件；

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

由麦克斯韦 – 玻尔兹曼分布：

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

$$\Rightarrow \quad \frac{N_k}{N_m} = e^{-\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_m}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}}$$

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

$$= A_{mk} \Big/ \left(B_{km} e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}} - B_{mk}\right) = \frac{A_{mk}}{B_{km}} \Big/ \left(e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}} - \frac{B_{mk}}{B_{km}}\right)$$

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

两者联系： $\rho(v)dv = I(\omega)d\omega \rightarrow$ $$\rho(v) = 2\pi I(\omega)$$

两边比较得： $$B_{mk} = B_{km}$$

$$A_{mk} = \frac{4hv_{mk}^3}{c^3} B_{km} = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{c^3\pi^2} B_{mk} \quad (1)$$

$$\omega = 2\pi v$$

二、用微扰理论计算系数

由（1）式知，只要能求出 B_{mk}，即可求得 A_{mk} 和 B_{km}。

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

电场中电子的能量 $U_E = e\vec{E}\cdot\vec{r} \approx eEa_0$

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

$$\left(a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}\right)$$

原子中电子的磁矩

$$M_Z = \begin{cases} -\dfrac{e}{2\mu c}\cdot L_z & \text{(CGS)} \\ -\dfrac{e}{2\mu}L_z & \text{(SI)} \end{cases}$$

$$U_E \approx eEa_0$$

$$U_B \approx \frac{e\hbar}{\mu c}B$$

$$\frac{U_B}{U_E} = \frac{e\hbar\varepsilon}{\mu c}\Big/ e\varepsilon\frac{\hbar^2}{\mu e_s^2} \approx \frac{e_s^2}{\hbar c} = \alpha = \frac{1}{137}$$

精细结构常数

因为：

$$E \approx \begin{cases} Bc & \text{(SI)} \\ B & \text{(CGS)} \end{cases}$$

故，磁场对电子的作用相对很弱，近似计算可略去，只考虑电场。

平面单色光情况：

平面单色偏振光的电场强度可表示为

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

$\because$ 这里讨论的是原子内部问题，故Z的变化范围是原子线度 a_0，而可见光波长：

$$\lambda = 10^{-6} >> a_0 = 10^{-10}$$

$$\therefore \quad \frac{2\pi a_0}{\lambda} << 1$$ 可以略去 $\frac{2\pi a_0}{\lambda}$

$$\therefore \quad E_x = E_0 \cos \omega t$$

光电场中电子的势能为

$$U_E = exE_x = exE_0 \cos \omega t$$

由于这个能量比电子在原子中的势能小得多，故可视为微扰，用上节的微扰理论来处理。

$$H' = exE_x = \frac{eE_0 x}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

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

$$\left(\hat{F} = \frac{eE_0}{2}x\right)$$

单位时间内，原子由态 ϕ_k 跃迁到态 ϕ_m 的几率

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

$$= \frac{\pi e^2 E_0^2}{2\hbar}|x_{mk}|^2\,\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega)$$

$$= \frac{\pi e^2 E_0^2}{2\hbar^2}|x_{mk}|^2\,\delta(\omega_{mk} - \omega)$$

为便于求系数，上式中的 E_0^2 可以用光的能量密度 I 来表示：

$$I(\omega)=\varepsilon_0\overline{E^2(\omega)}=\varepsilon_0 E_0^2(\omega)\frac{1}{T}\int_0^T\cos^2\omega t dt$$

$$=\frac{1}{2}\varepsilon_0 E_0^2(\omega)=\frac{1}{8\pi}E_0^2(\omega)$$

(SI) (CGS)

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

(CGS)

自然光情况

对于频率在一定范围内连续分布的光，能量密度是按一定的频率间隔计算的，在 $\omega \to \omega + d\omega$ 内的能量密度为 $I(\omega)d\omega$ ，故在上式中用 $I(\omega)d\omega$ 代替 I ，并对频率分布范围积分：

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

$$= \frac{4\pi^2 e_s^2}{\hbar^2} |x_{mx}|^2 \cdot I(\omega_{mx})$$

如果光不是沿 x 方向偏振，而是各相同性的，则

$$\hat{F} = \frac{1}{2} e\vec{E}_0(\omega) \cdot \vec{r} = \frac{1}{2} eE_0(\omega) r\cos\theta$$

$$|F_{mk}|^2 = \frac{1}{4} e^2 |E_0(\omega)|^2 |r_{mk}|^2 \cos^2\theta$$

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

$$= \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{3}$$

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

$$\therefore \quad \begin{cases} B_{km} = \dfrac{4\pi^2 e_s^2}{3\hbar^2} |r_{mk}|^2 \\ B_{km} = B_{mk} \\ A_{mk} = \dfrac{\hbar \omega_{mk}^3}{c^3 \pi^2} B_{mk} = \dfrac{4 e_s^2 \omega_{mk}^3}{3\hbar c^3} |r_{mk}|^2 \end{cases}$$

辐射强度

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

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

设受激态 ϕ_m 的原子数目为 N_m，则辐射频率为 ω_{mk} 光的强度

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

$\phi_m \to \phi_k$ 自发跃迁的平均寿命 $\tau_{mk} = \dfrac{1}{A_{mk}}$

原子处在 ϕ_m 态的平均寿命

$$\tau_m = \frac{1}{\sum_k A_{mk}}$$

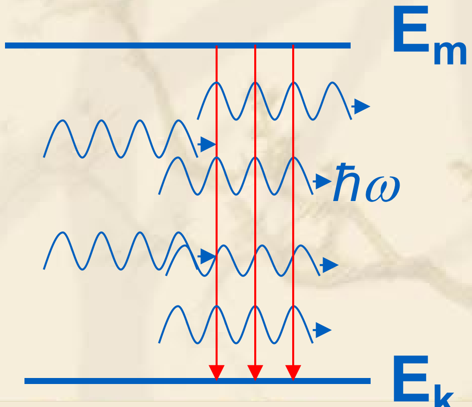
应 用

受激辐射发出的光，在强度上正比于辐射场中该振荡模式的强度，而且在振荡频率相位传播方向和偏振态等方面都与该模式的振荡一致——使相干光的取得和放大成为可能。

主要应用：

1 微波量子放大器

2 激光



- 如何实现相干光的取得和放大？

1 粒子数反转——增加总辐射强度

2 原子在激发态寿命长

3 谐振腔——使自发辐射小于受激辐射

5.9 选择定则

由上节，跃迁系数 $B_{mk} \propto |r_{mk}|^2$

∴ 跃迁能发生的条件是矩阵元 $|r_{mk}|^2 \neq 0$ ，否则禁戒跃迁！

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

三个分量矩阵元不能同时为0，否则跃迁将不会发生！原子中的电子在辏力场中运动，波函数为：

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

设初态量子数为 (nlm) ，末态量子数为 $(n'l'm')$

$$\begin{cases} z = r\cos\theta \\ x = r\sin\theta\cos\varphi = \dfrac{1}{2} r\sin\theta(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \\ y = r\sin\theta\sin\varphi = \dfrac{1}{2i} r\sin\theta(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) \end{cases}$$

$$z_{n'l'm',nlm} = \langle n'l'm' | r\cos\theta | nlm \rangle$$

$$= \int \psi^*_{n'l'm'} r\cos\theta \psi_{nlm} d\tau$$

$$= N_{l'm'} N_{lm} \int_0^\infty R^*_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \int_0^\pi P_{l'}^{|m'|}(\cos\theta) P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$\times \cos\theta\sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi$$

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

$$\eta = x - iy = r\sin\theta e^{-i\varphi},$$

$$\eta^{+} = x + iy = r\sin\theta e^{i\varphi},$$

$$\eta_{n'l'm',nlm} = \langle n'l'm' | r\sin\theta e^{-i\varphi} | nlm \rangle$$

$$= \int \psi^{*}_{n'l'm'} r\sin\theta e^{-i\varphi} \psi_{nlm} d\tau$$

$$= N_{l'm'} N_{lm} \int_0^{\infty} R^{*}_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \int_0^{\pi} P_{l'}^{|m'|}(\cos\theta) P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$\times \sin\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'-1)\varphi} d\varphi$$

$$\eta^{+}_{n'l'm',nlm} = \langle n'l'm' | r\sin\theta e^{i\varphi} | nlm \rangle$$

$$= \int \psi^{*}_{n'l'm'} r\sin\theta e^{i\varphi} \psi_{nlm} d\tau$$

$$= N_{l'm'} N_{lm} \int_0^{\infty} R^{*}_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \int_0^{\pi} P_{l'}^{|m'|}(\cos\theta) P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$\times \sin\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'+1)\varphi} d\varphi$$

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

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

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

跃迁条件： x, y, z 矩阵元不同时为零

考虑偶极近似后的跃迁选择定则：

$$\boxed{\begin{aligned} l' &= l \pm 1, \\ m' &= m, \ \ m \pm 1 \end{aligned}} \rightarrow \boxed{\begin{aligned} \Delta l &= l' - l = \pm 1, \\ \Delta m &= m' - m = 0, \ \ \pm 1 \end{aligned}}$$

对n无选择

$\because$

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

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

$\therefore$ **无论是自发辐射还是受激辐射或受激跃迁，都应该满足相同的跃迁选择定则**