

第十章量子跃迁

我们从一般的*Schrödinger*方程出发, 来讨论量子跃迁问题。实质上, 是研究量子态随时间的演化过程。

10.1 量子态随时间的演化

我们知道量子态随时间的演化可以用*Schrödinger*方程来描述

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

如果 \hat{H} 不含时, 就可以得到

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

其中 $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$, 是描述量子态随时间演化的算符。

正因为 \hat{H} 不含时, 所以它是个守恒量, 能量表象是个好的选择, 假定对应的态矢是 $\{|\psi_n\rangle\}$ 。初始时刻, 一个量子态处于各种可能的能量本征态, 表示为 $|\psi_k\rangle$ 的线性叠加,

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle \quad a_n = \langle \psi_n | \psi(0) \rangle$$

任意时刻的量子态可以表示为

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \hat{U}(t) |\psi(0)\rangle = \hat{U}(t) \sum_n a_n |\psi_n\rangle = \sum_n a_n \hat{U}(t)_n |\psi_n\rangle \\ &= \sum_n a_n e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi_n\rangle = \sum_n a_n e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle \end{aligned}$$

这表明此量子态所含各能量本征态的成分不随时间变化, $|a_n e^{-iE_n t/\hbar}|^2 \equiv |a_n|^2$, 当然本质原因是能量守恒。

特别情况, 当初始时刻量子态刚好处于某个确定的能量本征态 $|\psi_k\rangle$ 上, 则

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_k t/\hbar} |\psi_k\rangle$$

系统将保持在原来的能量本征态上。这种量子态称为定态, 否则称为非定态。从上面的讨论中可以看出, 如果初始时刻, 量子态不包含某个能量本征态的成分, 则以后也不会有这个本征态的成分。

这类问题在前面内容的学习中已经多次处理过, 这里只是简单地再提一下。

10.2 量子跃迁几率—含时微扰论

前面我们讲了如果 H 与时间无关,量子态是定态,也就是说,不存在各个定态之间的跃迁。进一步研究这个问题,如果 H 与时间有关,各定态之间会发生什么情况呢?我们现在来研究在某种外界扰动下,体系在不同定态之间的跃迁问题。假定系统Hamiltonian可以写成

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad \hat{H}'(t) = \begin{cases} H' & t > t_0 \\ 0 & t < t_0 \end{cases}$$

也就是说,在无外界相互作用的时候,体系Hamiltonian为不含时的 \hat{H}_0 ,在某个时刻开始加上一个扰动 $\hat{H}'(t)$ 。

$t < t_0$ 时是定态问题,系统处于 \hat{H}_0 本征态 $|\psi_k\rangle$ 上,

$$\hat{H}_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad |\psi_k(t)\rangle = e^{-iE_k t/\hbar} |\psi_k\rangle \quad (t < t_0)$$

当 $t > t_0$ 时,由于 H 与时间有关,所以体系的能量不再是守恒量,其空间几率分布一般也将随时间变化,也就是说会发生定态之间的跃迁。选择的 H_0 本征函数组 $\{e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle\}$ 作为展开的基矢(这个假定隐含了 H 和 H_0 处于相同的Hilbert空间),即

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

我们增加 k 的指标是为了表明扰动之前是处在 $|\psi_k\rangle$ 这个本征态上,出现跃迁是从 E_k 这个能级上跃迁出来的。

按照统计诠释, t 时刻测量力学量 F ,得到 F_n 的几率应该为

$$P_{nk}(t) = |C_{nk}(t)|^2 = |\langle \psi_n | \psi(t) \rangle|^2$$

或者说量子态处在 $|\psi_n\rangle$ 的几率。这表示量子态从 $|\psi_k\rangle$ 跃迁到 $|\psi_n\rangle$ 的几率,即所谓的跃迁几率。进而定义跃迁速率

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

因此现在问题简化为在给定初始条件 $C_{nk}(t_0) = \delta_{nk}$ 下求解 $C_{nk}(t)$ 。

Schrödinger方程

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \\ &= \sum_n \frac{dC_{nk}(t)}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle + \sum_n \left(\frac{-iE_n}{\hbar} \right) C_{nk}(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[\sum_n E_n C_{nk}(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle + \sum_n C_{nk}(t) e^{-iE_n t/\hbar} H' |\psi_n\rangle \right] \end{aligned}$$

得到

$$\sum_n \dot{C}_{nk}(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_{nk}(t) e^{-iE_n t/\hbar} H' |\psi_n\rangle$$

左乘 $\langle \psi_m |$

$$\sum_n \dot{C}_{nk}(t) e^{-iE_n t/\hbar} \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_{nk}(t) e^{-iE_n t/\hbar} \langle \psi_m | H' | \psi_n \rangle$$

$$\dot{C}_{mk}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_{nk}(t) e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle \psi_m | H' | \psi_n \rangle = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_{nk}(t) e^{i\omega_{mn}t} H'_{mn}$$

其中 $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$, $H'_{mn} = \langle \psi_m | H' | \psi_n \rangle = \langle m | H' | n \rangle$ 。

对于一般的 $H'(t)$, 上述方程组仍然是不容易求解的。但对于较小的 $H'(H' \ll H_0)$, $|C_{nk}(t)|^2$ 随时间变化缓慢, 体系仍然有很大的几率停留在原来的 $|\psi_k\rangle$ 态上, 这时候的量子跃迁可以用微扰的办法来求解。

一级含时微扰论 $H' \ll H_0$

上面公式右边保留到一级小量, 即等式右边中的 $C_{nk}(t)$ 取零级近似 ($H' = 0$)

$$C_{nk}^{(0)}(t) = \text{const} = C_{nk}^{(0)}(0) = \delta_{nk}$$

代入

$$\dot{C}_{mk}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_{nk}^{(0)}(t) e^{i\omega_{mn}t} H'_{mn} = \frac{1}{i\hbar} e^{i\omega_{mk}t} H'_{mk}$$

即

$$C_{mk}(t) - C_{mk}(t_0) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{mk}t} H'_{mk} dt$$

$$C_{mk}(t) = \delta_{mk} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{mk}t} H'_{mk} dt = C_{mk}^{(0)}(t) + C_{mk}^{(1)}(t)$$

其中

$$C_{mk}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{mk}t} H'_{mk} dt$$

称为体系从态 $|k\rangle$ 到 $|m\rangle$ 的跃迁振幅, 因为对于跃迁几率而言, $m \neq k$

$$P_{mk}(t) = |C_{mk}^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t e^{i\omega_{mk}t} H'_{mk} dt \right|^2$$

可见跃迁几率与初态、末态以及微扰矩阵元有关, 如果 H' 具有某种对称性, 导致 $H'_{mk} = 0$, 则 $P_{mk} = 0$ 。因此在一级微扰近似下, 不允许从态 $|k\rangle$ 跃迁到 $|m\rangle$, 这就是所谓的**选择定则**(*selection rule*)。

如果体系初始时刻处在非定态(混合态), 表示为 $\{p_k, |k\rangle\}$, 即以 p_k 的几率处在 $|k\rangle$ 态上, 那么向态 $|m\rangle$ 跃迁的几率就应该包括所有的 $|k\rangle$ ($k \neq n$) 态, 总的跃迁几率为

$$P_m(t) = \sum_k p_k P_{mk}(t)$$

10.3 几种常见含时微扰的一阶近似计算

1. 常微扰

我们假定微扰作用只在一段时间内起作用, H_0 可严格解, $H'(t) = \begin{cases} H' & 0 < t \leq T \\ 0 & t > T, T < 0 \end{cases}$, 或者用阶梯函数描述为 $H'(t) = H'[\theta(t) - \theta(t - T)]$, 其中 $\theta(t)$ 为阶梯函数, 定义为 $\theta(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases}$ 。我们来考察从 $|k\rangle$ 态跃迁到 $|m\rangle$ 的跃迁几率。

$$H'_{mk} = \langle m | H' | k \rangle$$

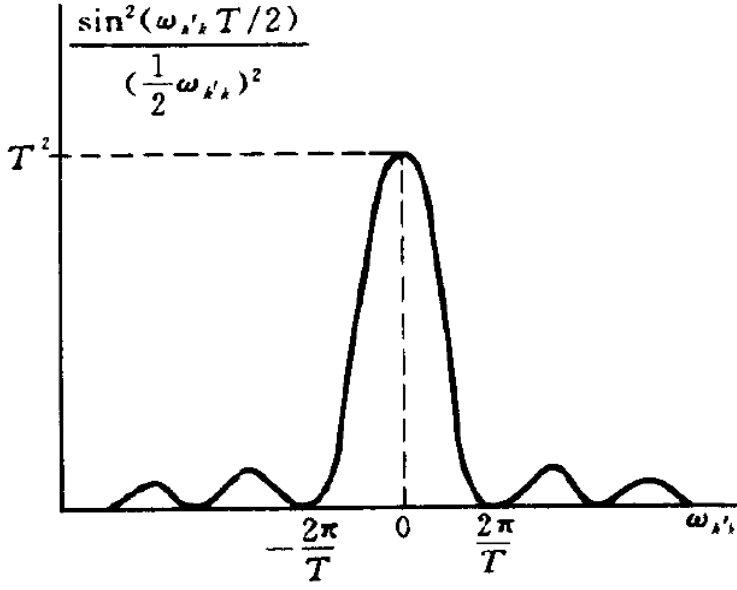


Figure 1: 图1

$$\begin{aligned}
 C_{mk}^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{i\omega_{mk}t'} H'_{mk}(t') dt' = -\frac{1}{\hbar\omega_{mk}} \int_{-\infty}^t e^{i\omega_{mk}t'} H'_{mk}(t') d(i\omega_{mk}t') \\
 &= -\frac{e^{i\omega_{mk}t} H'_{mk}(t)}{\hbar\omega_{mk}} + \int_{-\infty}^t \frac{e^{i\omega_{mk}t'}}{\hbar\omega_{mk}} \frac{\partial H'_{mk}(t')}{\partial t'} dt'
 \end{aligned}$$

当 $t < 0$, $H'(t) = 0$, 不发生跃迁。此时实际上还没有加上微扰, 量子态随时间的演化只是一个非定态的不含时问题, 各成分保持不变。从另一个角度也可以理解为跃迁出去多少, 从所有别的态跃迁回来也是多少。

当 $0 < t < T$,

$$C_{mk}^{(1)}(t) = -\frac{e^{i\omega_{mk}t} H'_{mk}(t)}{\hbar\omega_{mk}} + \int_{-\infty}^t \frac{e^{i\omega_{mk}t'}}{\hbar\omega_{mk}} \frac{\partial H'_{mk}(t')}{\partial t'} dt'$$

这是一个动态的过程, 跃迁仍在进行中。

当 $t > T$, 上式中第一项为零

$$\begin{aligned}
 C_{mk}^{(1)}(t) &= \int_{-\infty}^t \frac{e^{i\omega_{mk}t'}}{\hbar\omega_{mk}} \frac{\partial H'_{mk}(t')}{\partial t'} dt' = \int_{-\infty}^t \frac{e^{i\omega_{mk}t'}}{\hbar\omega_{mk}} H'_{mk} [\delta(t') - \delta(t' - T)] dt' \\
 &= \frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} (1 - e^{i\omega_{mk}T})
 \end{aligned}$$

因此跃迁几率为

$$P_{mk}(t) = \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2 \omega_{mk}^2} |1 - e^{i\omega_{mk}T}|^2 = \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\omega_{mk}T/2)}{(\omega_{mk}/2)^2}$$

我们看到跃迁几率与时间无关, 跃迁动态过程已经结束。上式中 $\frac{\sin^2(\omega_{mk}T/2)}{(\omega_{mk}/2)^2}$ 随 ω_{mk} 变化的图像如图 1 所示。当微扰作用的时间间隔 T 足够长, $\omega_{mk}T \gg 1$, $P_{mk}(t)$ ($t > T$) 只在一个窄范围内不为零。由公式

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

得到

$$P_{mk}(t) = \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2} \pi T \delta(\omega_{mk}/2) = \frac{2\pi T}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k)$$

跃迁速率(单位时间的跃迁几率)

$$w_{mk}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k)$$

上式中 $\delta(E_m - E_k)$ 表示能量守恒, $|H'_{mk}|$ 代表在态 $|m\rangle$ 和 $|k\rangle$ 之间的微扰强度, 同时我们要提醒大家的是能够用一级微扰的条件是 $|H'_{mk}| \ll |E_m - E_k|$ 。 δ 函数存在说明, 在足够遥远的过去和将来均被撤除, 并且在扰动期间微扰的变化十分缓慢时, 所有改变能量的跃迁几率均趋于零。同时也说明, 在足够缓慢地加上和撤除这种绝热微扰下, 处于无简并定态下的系统将仍留在该态上。

对于连续态跃迁而言, 实际上末态应该是在 E_m 附近的一个小范围内所有态的跃迁几率之和, 引入态密度 $\rho(E_m)$, 则在末态附近的小范围内的末态数为 $\rho(E_m) dE_m$,

$$w = \int dE_m \rho(E_m) w_{mk} = \int dE_m \rho(E_m) \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_k) |H'_{mk}|^2$$

这就是所谓的黄金规则(Golden Rule)。

2. Sudden及不撤除微扰

现在来考虑这类的微扰: $H'(-\infty) = 0$, $H'(+\infty) = \text{有限}$ 。换句话说, 微扰加上之后就一直持续下去不撤除。这当然也包括了在某个时刻突然加在系统上并一直不变地持续下去的所谓Sudden微扰这一特殊情况。

这时, 上节的基本公式不适用, 因为在 $t = +\infty$ 处, $H'(+\infty)$ 不为零, 积分在上限急剧振荡而不定。但这种不定性从物理上看是很清楚的, 从数学上看是可以绕过的。为了看到这一点, 对 $C_{mk}^{(1)}(t)$ 施分部积分(假定 $m \neq k$):

$$C_{mk}^{(1)}(t) = -\frac{e^{i\omega_{mk}t} H'_{mk}(t)}{\hbar\omega_{mk}} + \int_{-\infty}^t \frac{e^{i\omega_{mk}t'} \partial H'_{mk}(t')}{\hbar\omega_{mk} \partial t'} dt'$$

即

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_m C_{mk}(t) e^{-iE_m t/\hbar} |m\rangle = \sum_m \left(C_{mk}^{(0)}(t) + C_{mk}^{(1)}(t) \right) e^{-iE_m t/\hbar} |m\rangle \\ &= \sum_m \left(\delta_{mk} - \frac{e^{i\omega_{mk}t} H'_{mk}(t)}{\hbar\omega_{mk}} + \int_{-\infty}^t \frac{e^{i\omega_{mk}t'} \partial H'_{mk}(t')}{\hbar\omega_{mk} \partial t'} dt' \right) |m\rangle e^{-iE_m t/\hbar} \\ &= \left(|k\rangle + \sum_m' \frac{H'_{mk}}{E_k - E_m} |m\rangle \right) e^{-iE_k t/\hbar} - \sum_m' \frac{e^{-iE_m t/\hbar}}{E_k - E_m} \int_{-\infty}^t \frac{\partial H'_{mk}(t')}{\partial t'} e^{i\omega_{mk}t'} dt' |m\rangle \end{aligned}$$

这里右边第一项是 H' (趋于无限将来也不为零的恒定部分)扰动所造成的对原先 $|k\rangle$ 态的一级修正, 是个一级定态微扰修正, 它只涉及 $t \rightarrow +\infty$ 时, $H = H_0 + H'(+\infty)$ 本征态的一级近似表示, 描述了原先 $|k\rangle$ 态变形, 并不涉及态之间的量子跃迁。决定量子跃迁的是第二项, 它前面的系数是含时的。即在此类扰动下, 由 $|k\rangle \rightarrow |m\rangle$ 的跃迁几率

$$P_{mk}(+\infty) = \frac{1}{(E_k - E_m)^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial H'_{mk}(t')}{\partial t'} e^{i\omega_{mk}t'} dt' \right|^2$$

对于 $t = 0$ 时刻突然加上的常微扰 $H'(t) = \theta(t) W$, 即Sudden微扰情况, 有

$$\frac{\partial H'_{mk}(t')}{\partial t'} = W \delta(t')$$

$$P_{mk}(+\infty) = \frac{|W_{mk}|^2}{(E_k - E_m)^2}$$

以上是在 H 的本征态不好求，只能使用 H_0 的本征态展开的情况，于是跃迁也就是在 H_0 的基矢之间进行。

特别的情况，当 H 的本征态可求的时候，这种跃迁有可能体现为两套基矢(H_0 的和 H 的)之间的跃迁，这正是我们前面习题课讲的突变问题。为了方便标记，我们假定在 H_0 表象中的态为 $|k^{(0)}\rangle$ ， H 表象中的态为 $|k\rangle$ ，则从 H_0 的态 $|k^{(0)}\rangle$ 跃迁到 H 的态 $|m\rangle$ 的几率为

$$P_{mk} = \left| \langle m | k^{(0)} \rangle \right|^2$$

此时我们并不要求微扰。这个问题的关键点是在突变时，波函数并不马上发生变化，因此原来的波函数可以用新的基矢展开。

10.4 光辐射的半量子理论

众所周知，我们对原子结构的了解主要来自光(辐射)和原子之间存在相互作用的研究，通过原子在光照下从低能级向高能级跃迁(吸收)或者从高能级跃迁到低能级而放出一定频率的光子(受激辐射)，还包括原子本来处在激发能级，即使没有光照也可能通过跃迁到低能级而发射光子(自发辐射)，我们可以了解到原子的能级情况。原子光谱线的两个基本参量—频率和相对强度，分别表征了初末态能量差和跃迁速率。因此光与物质的相互作用不仅影响着光辐射的传播，更导致光辐射被物质的发射和吸收。经典理论(*Maxwell equation*)能够成功描述了光辐射的传播，但无法正确描述光的吸收和发射。这也正是量子理论的成就之一：能够正确全面地描述光和物质的相互作用，特别是相互作用所导致的光的发射和吸收。

光辐射和物质相互作用的严格处理应当从统一的量子化观点处理相互作用着的双方：电磁场和物质原子。就是说，原子(及其中的电子)遵从*Schrödinger*方程，电磁场也是被量子化了的，即量子电动力学的辐射理论。尽管这个理论本身还存在不少带根本性的问题，但可以说，它是人类迄今为止建立的最成功、最精确的物理理论。当然这个内容非常复杂，超出了本课程的内容。

这里只给出半量子半经典的处理方法。这个理论的实质是对物质中的原子、分子、电子采用量子观点，但对辐射场采用经典电磁波观点，即量子力学中的原子(及原子中的各层电子)在经典电磁场的强迫振动下，产生能级之间的量子跃迁，与此同时便产生出光子或吸收(湮灭)着光子。用半量子理论能够给出光辐射和物质相互作用的正确结果，给出产生的或湮灭的光子的能量、强度和偏振(极化)状态，并成为以后全量子理论的正确出发点。当然由于它的不彻底性，不能解释处于激发态原子的自发辐射问题以及强辐射场中的多光子过程问题等。关于自发辐射问题，爱因斯坦曾依据热力学平衡的一般观念，半唯象地但却是普适地处理了自发辐射和受激辐射之间的关系。

现在我们假定入射光为平面单色波，其电磁场的强度分别为

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

原子中电子的速度 v 量级的估算：原子能级的量级是 eV ，所以动能也是 eV 的量级，速度的量级为 $10^6 m/s$ ，即 $v \ll c$ 。因此磁场对电子的作用与电场对电子的作用比要小得多，可以忽略磁场的作用(此

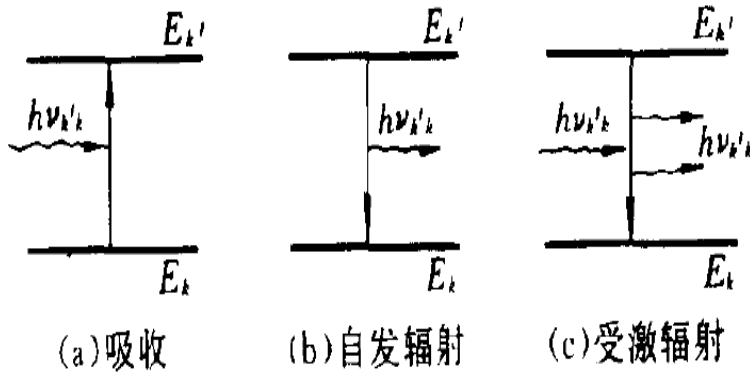


Figure 2: 图1

处我们未考虑磁场对电子自旋的作用，这个问题会单独讲)

$$\frac{|\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}|}{|e\mathbf{E}|} \sim \frac{v}{c} \ll 1$$

另外，由于电磁波的波长($10^{-7}m$)要远大于原子的尺度($10^{-10}m$)，所以在电子运动的区域我们可以进一步忽略空间的起伏，取平均值，即认为电场是均匀的，当然这个电场随时间在振荡，因此电势可以取为

$$\phi = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} + \phi_0$$

在适当的规范下， $\phi_0 = 0$ ，所以由于光照引起的扰动Hamiltonian可以简单写为

$$H' = -e\phi = -e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = -e\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r} \cos \omega t = \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega t$$

其中 $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$ 是电偶极矩。因此这种处理也称为电偶极矩近似。令 $W = \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}_0$

计算微扰作用矩阵元，假定初态为 $|i\rangle$ ，终态为 $|f\rangle$ ，对应的能级分别为 E_i 和 E_f ， $\omega_{fi} = (E_f - E_i) / \hbar$ ，则一级含时微扰的结果为(取开始加上光照的时间为0)

$$\begin{aligned} C_{fi}^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} H'_{fi} dt' = \frac{W_{fi}}{2i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) dt' \\ &= \frac{W_{fi}}{2i\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi}+\omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi}-\omega)} \right] \\ &= -\frac{W_{fi}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi}-\omega} \right] \end{aligned}$$

其中 $W_{fi} = \langle f|W|i\rangle$ 。这样的形式以后高量还会多次碰到，只有当 $\omega = |\omega_{fi}|$ 的时候(注 ω 总是大于零的，但 ω_{fi} 可以大于零，也可以小于零)，上式结果才有明显贡献，否则，可以认为是零。上式右边两个式子分别对应了光受激辐射和光吸收的情况。

1. 光吸收

原子在光照射下从低能级向高能级跃迁, 吸收光子, $\omega_{fi} > 0$,

$$C_{fi}^{(1)}(t) = -\frac{W_{fi}}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega}$$

对应的跃迁几率为

$$\begin{aligned} P_{fi}(t) &= |C_{fi}^{(1)}(t)|^2 = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \frac{[e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1][e^{-i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \\ &= \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \frac{[2 - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - e^{-i(\omega_{fi}-\omega)t}]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{[(\omega_{fi} - \omega)/2]^2} \end{aligned}$$

当 t 足够大($t \rightarrow \infty$), 由公式

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha x}{\pi \alpha x^2} &= \delta(x) \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{[(\omega_{fi} - \omega)/2]^2} &= \pi t \delta[(\omega_{fi} - \omega)/2] = 2\pi t \delta(\omega_{fi} - \omega) \end{aligned}$$

得到

$$P_{fi}(t \rightarrow \infty) = \frac{\pi t}{2\hbar^2} |W_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

跃迁速率

$$\begin{aligned} w_{fi} &= \frac{\pi}{2\hbar^2} |W_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{\pi}{2\hbar^2} |(\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}_0)_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \\ &= \frac{\pi}{2\hbar^2} |D_{fi}|^2 E_0^2 \cos^2 \theta \delta(\omega_{fi} - \omega) \end{aligned}$$

其中, θ 是 \mathbf{D} 和 \mathbf{E}_0 的夹角, 并且取 \mathbf{E}_0 方向为 z 方向。

讨论: 1) 如果入射光是非偏振的, 也就是说 \mathbf{D} 和 \mathbf{E}_0 的夹角是随机的, $\cos^2 \theta$ 可以用其平均值代替,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cos^2 \theta = \frac{1}{4\pi} \int d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \cos^2 \theta = 1/3$$

即

$$w_{fi} = \frac{\pi}{6\hbar^2} |\mathbf{D}_{fi}|^2 E_0^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

2) 事实上, 完全单色的光是不存在的(即使是激光也并非绝对单色), 上式应该是对各种可能频率的积分, 因此需要知道各种频率的分布情况。我们引入态密度 $\rho(\omega)$, 表征 $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 频率中单位频率间隔内电磁场的平均能量,

$$\rho(\omega) = \frac{1}{8\pi} \langle E^2 + B^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \langle E^2 \rangle = \frac{1}{8\pi} E_0^2(\omega)$$

因此

$$w_{fi} = \frac{8\pi^2}{6\hbar^2} |\mathbf{D}_{fi}|^2 \int \rho(\omega) \delta(\omega_{fi} - \omega) d\omega = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\mathbf{D}_{fi}|^2 \rho(\omega_{fi})$$

结果显示, 跃迁速度的快慢正比于频率为 ω_{fi} 的光强度。但如果没有这种频率的光, 就不会发生相应能级的跃迁(共振吸收)。另外一方面, 跃迁的速率还与电偶极矩 $|\mathbf{D}_{fi}|$ 的平方成正比, 或者进一步写成

$$w_{fi} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} |\mathbf{r}_{fi}|^2 \rho(\omega_{fi})$$

则跃迁的速率与 $|\mathbf{r}_{fi}|^2$ 的平方成正比, 能够跃迁的要求是矩阵元 \mathbf{r}_{fi} 不为零。由此我们可以得到在中心力场中的选择定则。

2. 选择定则

$$\langle f | \mathbf{r} | i \rangle = \langle n_f l_f m_f | \mathbf{r} | n_i l_i m_i \rangle$$

由于 \mathbf{r} 是奇宇称的，要求终态 $|f\rangle$ 和初态 $|i\rangle$ 的宇称不同，否则积分为零。所以，首先电偶极跃迁要求保证宇称发生改变。对于角动量部分，因为

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi = \frac{r}{2} \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi = \frac{r}{2i} \sin \theta (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

由公式

$$\begin{aligned} \cos \theta Y_m &= \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1,m} \\ e^{\pm i\varphi} \sin \theta Y_m &= \mp \sqrt{\frac{(l \pm m + 1)(l \pm m + 2)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,m \pm 1} \pm \sqrt{\frac{(l \pm m + 1)(l \pm m + 2)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,m \pm 1} \end{aligned}$$

知道三个矩阵元不全为零的条件是

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

即电偶极跃迁的选择定则为

$$\text{宇称: 改变} \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

对于具体问题要具体分析，并不需要上面所有的条件，如 \mathbf{D} 是沿着 z 方向的，那么要求的是 $\Delta m = 0$ ，如果 \mathbf{D} 是沿着 x 或者 y 方向的，要求 $\Delta m = \pm 1$ 。

3. 受激辐射

原子在光照射下从高能级向低能级跃迁，放出光子， $\omega_{fi} < 0$ ，这个完全与上面的叙述是一致的，只是初末态交换一下而已。

4. 自发辐射

大家可以看一下书上的描述，只要知道自发辐射的选择定则与上述的结果是一致的。

本章拟用4 (2 × 2) 课时