# 光 谱 学 讲 义

赵鸿钧

辽 宁 大 学 物 理 系

# 光谱学目录


第一章　光的吸收与辐射……1

§1.含时微扰与量子跃迁……1

§2.光辐射的量子电动力学理论……9

§3.谱线的线型……16

第二章　氢原子和类氢离子的能级和光谱……21

§1.氢原子和类氢离子的定态……21

§2.氢和类氢离子的光谱……26

§3.单电子原子的能级和谱线的精细结构……30

§4.价电子模型及碱金属原子的光谱线系……40

第三章　多电子原子的能级和光谱……45

§1.哈特里——福克理论……45

§2.多电子原子的斯莱特处理——多重态的初步理论……47

§3.原子的矢模型……55

第四章　塞曼效应和史塔克效应……79

§1.塞曼效应……79

§2.史塔克效应……109

§3.谱线的超细结构……115

第五章　双原子分子和多原子分子的光谱……119

§1.双原子分子的转动能级和转动光谱……119

§2.双原子分子的振动能级和振动光谱……122

§3.振动转子……126

§ 4.双原子分子的对称陀螺模型…… 136
§ 5.双原子分子的电子态和电子跃迁…… 139
§ 6.多原子分子的简正振动…… 163
§ 7.多原子分子的振转光谱…… 181
§ 8.线形多原子分子的振转光谱…… 187
第六章　联合散射光谱…… 191
§ 1.联合散射光谱的经典理论和量力理论…… 191
§ 2　几个具体联合散射的讨论…… 194
第七章　激光光谱学…… 199
§ 1.激光吸收光谱技术…… 199
§ 2.激光萤光光谱技术…… 204
§ 3.高分辨无多卜勒激光光谱技术…… 214
§ 4.时间分辨激光光谱技术…… 224
§ 5.CARS 光谱…… 232

# 第一章　光的吸收与辐射

## §1 含时微扰与量子跃迁

光的吸收与辐射是原子体系与电磁场的相互作用现象。解释这种现象要用量子电动力学理论。本节采用半经典理论讨论这一问题。光辐射场用经典的麦克斯威方程组描写。原子体系用量子力学体系描写。这种理论只能解释光的吸收和受激辐射。不能说明自发辐射。在光的吸收和发射现象中爱因斯坦引进了三个系数。它们是 $A_{nm}$，$B_{nm}$，$B_{mn}$。$A_{nm}$ 称为由高能态 $\varphi_n$ 到低能态 $\varphi_m$ 的自发发射系数。表示原子的自发跃迁几率。$B_{nm}$ 称为受激发射系数。$B_{mn}$ 称为吸收吸数。它们的意义如下：设作用于原子的光波在 $\omega\sim\omega+d\omega$ 的频率范围内的能量密度是 $\rho(\omega)$。则在单位时间内原子由高能态 $\varphi_n$ 到低能态 $\varphi_m$ 并发射出能量为 $\hbar\omega$ 的光子的几率为 $B_{nm}\rho(\omega)$。单位时间内原子由低能态 $\varphi_m$ 跃迁到高能态 $\varphi_n$ 并吸收能量为 $\hbar\omega$ 的光子的几率为 $B_{mn}\rho(\omega)$。爱因斯坦利用热力学体系平衡的条件建立了上面三个系数的关系：$B_{nm}=\dfrac{q_m}{q_n}B_{mn}$

$$\frac{B_{nm}}{A_{nm}}=\frac{C^3}{4\hbar\omega mn^3}=\frac{C^3\Pi^2}{\hbar\omega mn^3}\qquad(1-1)$$

系数 $B_{mn}$ 和 $B_{nm}$ 可利用量子力学中量子跃迁理论导出。再利用上述各系数之间的关系就可求得自发辐射系数 $A_{nm}$。要讨论原子体系在入射光作用下从一个量子能态跃迁到另一个量子能态的问题。必须考虑原子中的光学电子与入射光波的相互作用。根据电动力学的结果。电子在外电磁场中的哈米顿函数有下面的形式：

$$H=\frac{1}{2m}\left(\vec{P}+\frac{e}{C}\vec{A}\right)^2-e\varnothing$$

式中$\vec{A}$和$\phi$分别是电磁场的矢势和标势。而$\vec{P}$为广义动量。在量子力学中电子在外电磁场中的哈米顿算符可由上式按一定的规则得出：

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}(\hat{P}+\frac{e}{C}\hat{A})^2-e\hat{\phi}$$

$$=\frac{1}{2m}\hat{P}^2+\frac{e}{2mC}(\hat{A}\cdot\hat{P}+\hat{P}\cdot\hat{A})+\frac{e^2}{2mC^2}\hat{A}^2-e\hat{\phi}$$

电子除受外电磁场的作用外，还受到以力函数U（r）表示的原子场的作用，哈米顿算符中还应加进这一项。

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{P}^2+\frac{e}{2mC}(\hat{A}\cdot\hat{P}+\hat{P}\cdot\hat{A})+\frac{e^2}{2mc^2}\hat{A}^2-e\hat{\phi}+\hat{U}(r)$$

利用对易关系

$$\hat{P}\cdot\hat{A}=\hat{A}\cdot\hat{P}-i\hbar\nabla\cdot\hat{A}$$

以及

$$\hat{P}=-i\hbar$$

最后得
$$\hat{H}=-\frac{}{2m}\nabla^2-\frac{ie\hbar}{mC}\vec{A}\cdot\nabla-\frac{ie\hbar}{2mC}\nabla\cdot\vec{A}+\frac{C^2}{2mC^2}\vec{A}^2-e\phi+U(r)$$

上式中$\hat{A}$、$\hat{\phi}$、$\hat{U}$仅为坐标的函数，与动量无关，故不必用算符符号。

当选取规范$\phi=0$

$$\nabla\cdot\vec{A}=0$$

并略去含$\vec{A}^2$的项时，$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{ie\hbar}{mC}\vec{A}\cdot\nabla+U(r)$

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

式中
$$\hat{H}'=-\frac{ie\hbar}{mC}\vec{A}\cdot\nabla\quad(1—2)$$

表示入射光场对光学电子的作用，它与无入射光场时的哈米顿算符$H_0$相比是很小的，可视为微扰，此时的薛定格方程为：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=(\hat{H}_0+\hat{H}')\Psi\quad(1—3)$$

量子跃迁问题可通过含时微扰论得到解决。为讨论方便，应将（1—3）在“E”表象中写出。与（1—3）相应的无微扰定态方程是：

$$\hat{H}_0\psi_K = E_K\psi_K$$

将$\Psi$按无微扰本征函数展开。

$$\Psi = \sum_K a_k(t)\psi_K(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}$$

$$= \sum_K a_k(t)\phi_k(X, t) \qquad (1—4)$$

将(1—4)代入薛定格方程(1—2)：

$$i\hbar\sum_k\phi_k(X,t)\dot{a}_k(t) + i\hbar\sum_k a_k(t)\frac{\partial\phi_k(X,t)}{\partial t}$$

$$= \sum_k a_k(t)\hat{H}_0\phi_k(X, t) + \sum_k a_k(t)\hat{H}'\phi_k(X,t)$$

$$i\hbar\sum_k\phi_k(X,t)\dot{a}_k(t) = \sum_k a_k(t)\hat{H}'\phi_k(X,t) \qquad (1—5)$$

将(1—5)两端左乘乘以$\phi_m^*(X,t)$然后对整个空间积分得：

$$i\hbar\dot{a}_m(t) = \sum a_k(t)\int\phi^*_m\hat{H}'(t)\phi_k dt$$

$$= \sum_k a_k(t)H'(t)_{mk}e^{i(E_m-E_n)/\hbar}$$

$$= \sum a_k(t)H'(t)_{mk}e^{i\omega_{mk}t} \qquad (1—6)$$

式中$H'(t)_{mk} = \int\psi^*_m\hat{H}'(t)\psi_k d\tau$

$$\omega_{mk} = \frac{1}{\hbar}(E_m - E_k)$$

假定$t=0$时体系处在量子态$n$上，则$a_k(0) = \delta_{kn}$

我们将$a_k(t)$的零级近似取为它的初始值：

$$a_k^{(0)}(t) = a_k(0) = \delta_{kn} \quad (1—7)$$

将零级近似(1—7)代入(1—6)得一级近似：

$$i\hbar\dot{a}_m^{(1)}(t) = H'(t)_{mn}e^{i\omega_{mn}t} \qquad (1—8)$$

由(1—8)可求得一级近似如下：

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'(t)_{mn}e^{i\omega_{mn}t}dt \qquad (1-9)$$

$t=0$ 时体系处在量子态 $n$ 上。由于微扰 $\hat{H}'(t)$ 的作用。当 $t>0$ 时体系的态将由（1—4）表示。因而 $|a_m(t)|^2$ 表示体系由 $n$ 态跃迁到 $m$ 态的几率：$P_{nm}=|a_m(t)|^2$ （1—10）

我们将矩阵元 $H'(t)_{mn}$ 展为付立叶积分

$$H'(t)_{mn}=\int_{-\infty}^{+\infty}H'(\omega)_{mn}e^{-i\omega t}d\omega \qquad (1-11)$$

根据付立叶定理：

$$H'(\omega)_{mn}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}H'(t)_{mn}e^{i\omega t}dt \quad (1-12)$$

将（1—12）和（1—9）比较得：

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{2\pi}{i\hbar}H'(\omega_{mn})_{mn} \qquad (1-13)$$

由此
$$P_{nm}=\frac{4\pi^2}{\hbar^2}|H'(\omega_{mn})_{mn}|^2 \qquad (1-14)$$

可以看出只有微扰谱里含有频率分量 $\omega_{mn}$ 时由 $n$ 态到 $m$ 态的跃迁才有可能。即跃迁带有共振性。我们假定外电磁场是单色的。

$$\vec{A}(t)=\vec{A}_0(\omega)\cos(\omega t-\vec{k}\cdot\vec{r})$$

或改写为指数形式

$$\vec{A}(t)=\vec{A}_0(\omega)\frac{1}{2}\{e^{i(\omega t-\vec{k}\cdot\vec{r})}+e^{-i(\omega t-\vec{k}\cdot\vec{r})}\}$$

根据电动力学公式 $\vec{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$ 得 $\vec{A}_0(\omega)=\frac{ic}{\omega}\vec{E}_0(\omega)$

命 $\hat{F}=\frac{e\hbar}{2m\omega}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\vec{E}_0(\omega)\cdot\nabla$

则有 $\hat{H}'(t)=\hat{F}_{mn}e^{i\omega t}+\hat{F}^*_{mn}e^{-i\omega t}$

$$H'(t)_{mn}=F_{mn}e^{i\omega t}+F^*_{mn}e^{-i\omega t}$$

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\{F_{mn}\int_0^t e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}dt+$$

$$+F^*_{mn}\int_0^t e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}dt\}$$

$$= -\frac{F_{mn}\{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}-1\}}{\hbar(\omega_{mn}+\omega)} - \frac{F^*_{mn}\{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}-1\}}{\hbar(\omega_{mn}-\omega)} \qquad (1-16)$$

因$\omega_{mn}=\frac{E_m-E_n}{\hbar}$

当$E_m>E_n$时$\omega_{mn}$为正。体系吸收光子。当$E_m<E_n$时$\omega_{mn}$为负。体系辐射光子。当$\omega$趋于$\omega_{mn}$时（1－16）右端第二项分子分母都趋于零。利用数学分析中求极限的法则可知它与时间成正比。而第一项不随时间增加。因此当时间$t$足够大时第一项可忽略。相反。当$\omega$趋于$-\omega_{mn}$时第二项可忽略。微扰满足$\omega=\pm\omega_{mn}$时跃迁几率为：

$$P_{nm}=|a_m^{(1)}(t)|^2=\frac{|F_{mn}|^2\,|e^{i(\omega_{mn}\mp\omega)t}-1|^2}{\hbar^2(\omega_{mn}\mp\omega)^2}$$

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

$$=\frac{2|F_{mn}|^2}{\hbar^2(\omega_{mn}\mp\omega)^2}\{1-\cos(\omega_{mn}\mp\omega)t\}$$

$$=\frac{4|F_{mn}|^2}{\hbar^2(\omega_{mn}\mp\omega)^2}\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{mn}\mp\omega)t \qquad (1-17)$$

矩阵元$F_{mn}$的具体表式如下：

$$F_{mn}=\int\psi^*_m\hat{F}\psi_n d\tau=\frac{e\hbar}{2m\omega}\vec{E}_0(\omega)\cdot\int\psi_m^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\nabla\psi_n d\tau$$

对长波来讲。在原子范围内光波周相的改变是很小的。我们可以把

$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ 展为幂级数

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}=1-i\vec{k}\cdot\vec{r}+\cdots\cdots \quad (1-18)$$

取第一项时有

$$F_{mn}^{(1)}=\frac{e}{2m\omega}\vec{E_0}(\omega)\int\psi_m^*\nabla\psi d\tau \quad (1-19)$$

因 $\hat{P}=-i\hbar\nabla$

所以 $$\nabla=\frac{1}{-i\hbar}\hat{P}=\frac{i}{\hbar}m\dot{\vec{r}}=\frac{i}{\hbar}mi\omega\vec{r}=-\frac{m\omega}{\hbar}\vec{r}$$

则 $$F_{mn}^{(1)}=\frac{e\hbar}{2m\omega}\left(-\frac{m\omega}{\hbar}\right)\vec{E_0}(\omega)\int\psi_m^*\vec{r}\psi_n d\tau$$

$$=-\frac{\vec{E_0}(\omega)}{2}\cdot\int\psi_m^* e\vec{r}\psi_n d\tau$$

$$=-\frac{1}{2}\vec{E_0}(\omega)\cdot\vec{D}_{mn} \quad (1-20)$$

式中 $\vec{D}_{mn}$ 是原子电偶极矩的矩阵元。由此 $F_{mn}^{(1)}$ 这一项决定偶极辐射。将（1－18）中第二项代入 $F_{mn}$ 中。

$$F_{mn}^{(2)}=\frac{e\hbar}{2m\omega}\vec{E_0}(\omega)\cdot\int\psi_m^*(-i\vec{k}\cdot\vec{r})\nabla\psi_n d\tau$$

$$因\ (-i\vec{k}\cdot\vec{r})\nabla=-i(\vec{k}\cdot\vec{r})\frac{i}{\hbar}m\dot{\vec{r}}=\frac{m}{\hbar}(\vec{k}\cdot\vec{r})\dot{\vec{r}}$$

所以 $$F_{mn}^{(2)}=\frac{e\hbar}{2m\omega}\vec{E_0}(\omega)\frac{m}{\hbar}\cdot\int\psi_m^*(\vec{k}\cdot\vec{r})\dot{\vec{r}}\psi_n d\tau$$

$$=\frac{e\vec{E_0}(\omega)}{2\omega}\int\psi_m^*(\vec{k}\cdot\vec{r})\dot{\vec{r}}\psi_n d\tau \quad (1-21)$$

其中 $$(\vec{K}\cdot\vec{r})\dot{\vec{r}}=\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\{(\vec{K}\cdot\vec{r})\vec{r}\}-\frac{1}{2}\vec{K}\times(\vec{r}\times\dot{\vec{r}})$$

$$=\frac{i\omega}{2}(\vec{K}\cdot\vec{r})\vec{r}-\frac{1}{2}\vec{K}\times\vec{M}) \quad (1-22)$$

将（1－22）右端第一项代入（1－21）得：

$$F'^{(2)}_{mn}=\frac{1}{2}\vec{E_0}(\omega)\int\psi^*_m(\vec{K}\cdot\vec{r})\vec{r}\frac{e}{2}\psi_n d\tau$$

$$=\frac{1}{2}\vec{E_0}(\omega)\int\psi^*_m(\vec{K}\cdot\vec{Q})\psi_n d\tau$$

式中$\vec{Q}=\begin{pmatrix}\frac{e}{2}X^2 & \frac{e}{2}XY & \frac{e}{2}XZ \\ \frac{e}{2}yX & \frac{e}{2}y^2 & \frac{e}{2}yZ \\ \frac{e}{2}ZX & \frac{e}{2}Zy & \frac{e}{2}Z^2\end{pmatrix}$

此二阶张量是原子的电四极矩。因而这一项表示电四极跃迁。

将（1－22）右端第二项代入（1－21）得：

$$F''^{(2)}_{mn}=\frac{e\vec{E_0}(\omega)}{2}\int\psi^*_m\frac{1}{2m}(\frac{\vec{K}}{\omega}\times\vec{M})\psi_n d\tau$$

$$=\frac{e\vec{E_0}(\omega)}{2}\int\psi^*_m\frac{1}{2m}(\frac{\vec{n}}{c}\times\vec{M})\psi_n d\tau$$

$$=\frac{\overline{E_0}(\omega)}{2}\int\psi^*_m(\vec{n}\times\vec{\mu_B})\psi_n d\tau$$

很明显这一项表示磁偶极辐射。

下面仅就电偶极辐射进行讨论，此时，

$$P_{nm}=\frac{4|F_{mn}|^2}{\hbar^2(\omega_{mn}\mp\omega)^2}\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{mn}\mp\omega)t$$

$$=\frac{|\vec{E_0}(\omega)\cdot\vec{D}|^2}{\hbar^2(\omega_{mn}\mp\omega)^2}\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{mn}\mp\omega)t$$

$$=\frac{E_0(\omega)^2 D_{mn}^2\cos^2\theta}{\hbar^2(\omega_{mn}\mp\omega)^2}\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{mn}\mp\omega)t$$

对一定传播方向的偏振光来讲，原子的电矩$\vec{D}$的取向是任意的，各方

向的几率均等。应对 $\cos^2\theta$ 取平均值。因 $\overline{\cos^2\theta}=\frac{1}{3}$。又

$$\rho(\omega)=\frac{1}{8\pi}\left(E(\omega)^2+H(\omega)^2\right)=\frac{1}{4\pi}E(\omega)^2=\frac{1}{8\pi}E_0(\omega)^2$$

$$E_0(\omega)^2=8\pi\rho(\omega)$$

因此可得：

$$P(\omega)_{nm}=\frac{8\pi\rho(\omega)D_{mn}^2}{3\hbar^2(\omega_{mn}\mp\omega)^2}\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{mn}\mp\omega)t \qquad (1-25)$$

实际情况下电磁场不可能是绝对单色的。单位时间内从n态到m态的跃迁几率应为下式表示：

$$\overline{P_{nm}}=\frac{1}{t}\int_{-\infty}^{\infty}P_{nm}(\omega)d\omega \qquad (1-26)$$

被积函数中 $\dfrac{\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{mn}+\omega)t}{(\omega_{mn}+\omega)^2}$

随 $\omega$ 变化很快。在 $\omega=\omega_{mn}$ 处有一极大值。而 $P(\omega)$ 随 $\omega$ 变化很慢。可以将积分号内的 $\rho(\omega)$ 用 $\rho(\omega_{mn})$ 代替移到积分号外。

最后我们得到：$P_{nm}=\dfrac{4\pi^2\rho(\omega_{mn})D_{mn}^2}{3\hbar^2}$ (1-27)

由此当 $g_n=g_m$ 时得：$B_{nm}=B_{mn}=\dfrac{4\pi^2}{3\hbar^2}D^2_{mn}$ (1-28)

$$A_{nm}=\frac{\hbar\omega^3}{c^3\pi^2}B_{nm}=\frac{4\omega^3}{3c^3\hbar}D^2_{mn} \qquad (1-29)$$

不同能量的定态之间发生的跃迁按"光效"可分为两类。一类伴随着态的跃迁。有光的发射或吸收。称为光学跃迁。另一类则伴随着态的跃迁无光的发射或吸收。称非光学跃迁。在光学跃迁中磁偶极辐射和电四极辐射同电偶极辐射相比是很小的。我们主要考虑电偶极辐射。由（1—28）和（1—29）可知跃迁几率和相应的电偶极矩

矩阵元的模方成比例。当$D_{mn}=0$时相应的跃迁就不会发生。只有$D_{mn}\neq 0$时相应的跃迁才会发生。这就导致光谱学中的选择定则。

## §2 光辐射的量子电动力学理论

半经典理论只能解释光的吸收和受激辐射。不能说明自发辐射。原子体系的自发辐射是在没有外来作用下发生的。根据量子力学含时微扰理论。原子体系在没有外来作用时体系的态将永远停留在某一定态上。不会发生量子跃迁。只有在量子电动力学中自发辐射才得到令人满意的解释。量子电动力学是描述电磁场与物质相互作用的普遍化量子理论。在处理带电粒子与电磁场相互作用时是同时把场量子化。再把量子化场与带电粒子体系当作统一的物理体系。然后加以量子力学式的处理。这种理论不但能成功地解释光的发射。吸收。散射等大部分涉及到光与物质相互作用的现象。而且原则上能以统一的观点去解释光的传播现象。

### (一) 场的量子化

设所考虑的任意电磁波局限于有限的空间体积V内。则矢势A可表为如下的形式：

$$\vec{A}(\vec{r},t)=\sum_j\{q_j(t)\vec{A}_j(\vec{r})+q_j^*(t)\vec{A}_j^*(\vec{r})\}\qquad(1\text{—}30)$$

式中$q_j(t)$为第j个单色平面波表示式中随时间变化的部分。

$$q_j(t)=|q_j|e^{-i\omega_j t}$$

而$\vec{A}_j(\vec{r})$则为第j个单色平面波表示式中随空间变化的部分。

$$\vec{A}_j(\vec{r})=\vec{e}_j\sqrt{\frac{4\pi C^2}{V}}\ e^{i\vec{k}_j\cdot\vec{r}}$$

式中$\vec{e}_j$为偏振方向的单位矢。可以证明在体积V内电磁场的总能量为

$$W=\frac{1}{8\pi}\int_V(E^2+B^2)\,d\tau$$

$$=\frac{1}{8\pi}\int_V\{(\frac{1}{C}\dot{\vec{A}})^2+(\nabla\times\vec{A})^2\}\,d\tau$$

谱

$$=\sum_j 2\omega_j^2 q_j q_j^*$$

引入新的变量：$Q_j = q_j + q_j^*$

$$P_j = -i\omega_j(q_j - q_j^*) = \dot{Q}_j \quad (1-31)$$

则 $$W = \sum_j \frac{1}{2}(P_j^2 + \omega_j^2 \cdot Q_j^2) = \sum_j H_j \quad (1-32)$$

其中 $H_j = \frac{1}{2}(P_j^2 + \omega_j^2 \cdot Q_j^2)$ 其形式与经典谐振子相同。称为正则表示。由上可知。任意电磁场可视为一系列单色平面波的迭加。总能可表为一系列谐振子能量之和。总平面波数和总谐振子数相同。这个数称为电磁波场的本征状态数或模数。$P_j$ 和 $Q_j$ 可理解为第 j 个谐振子的广义动量和广义坐标。由经典力学向量力学过渡在于以相应的算符 $\hat{P}_j$ 和 $\hat{Q}_j$ 代替以前的实变量 $P_j$ 和 $Q_j$。$\hat{P}_j$ 和 $\hat{Q}_j$ 为厄米算符。并满足如下的对易关系：

$$[\hat{P}_j, \hat{Q}_j] = -i\hbar$$

$$[\hat{P}_j, \hat{Q}_k] = [\hat{P}_j, \hat{P}_k] = [\hat{Q}_j, \hat{Q}_k] = 0$$

简谐振子的哈米顿算符为：

$$\hat{H}_j = \frac{1}{2}(\hat{P}_j^2 + \omega_j^2 \hat{Q}_j^2)$$

其相应的能量本征值为 $(n_j + \frac{1}{2})\hbar\omega_j$。本征函数为厄米多项式。按同样方式也可对场的其它物理量进行量子力学式的处理。矢势的算符为：$$\hat{A}(\vec{r}, t) = \sum_j[\hat{q}_j \vec{A}_j(\vec{r}) + \hat{q}_j \vec{A}_j^*(\vec{r})] \quad (1-33)$$

同样场矢量 $\vec{E}$ 和 $\vec{B}$ 也将变为相应的算符。它们也都以算符 $q_j$ 和 $q_j$ 表示。由此可见 $\hat{q}_j$ 和 $\hat{q}_j$ 是表征量子化场的基本算符。为方便起见引入新的算符：$$\hat{a}_j = \frac{2\omega_j}{\hbar}\hat{q}_j$$

$$\hat{a}^+_j = \frac{2\omega_j}{\hbar}\hat{q}^+_j \quad (1-34)$$



10

可以证明算符$\hat{a}_j$和$\hat{a}^+_j$ 满足对易关系：

$$[\hat{a}_j, \hat{a}^+_j] = 1 \qquad (1-35)$$

证明如下：由（1—31）得

$$\hat{q}_j = \frac{1}{2\omega}(\omega_j \hat{Q}_j + i\hat{P}_j)$$

$$\hat{q}_j^+ = \frac{1}{2\omega_j}(\omega_j \hat{Q}_j - i\hat{P}_j)$$

则

$$\hat{a}_j = \sqrt{\frac{2\omega_j}{\hbar}}\,\frac{1}{2\omega}(\omega_j \hat{Q}_j + i\hat{P}_j) = \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_j}}(\omega_j \hat{Q}_j + i\hat{P}_j)$$

$$\hat{a}^+_j = \sqrt{\frac{2\omega_j}{\hbar}}\,\frac{1}{2\omega_j}(\omega_j Q_j - i\hat{P}_j) = \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_j}}(\omega_j \hat{Q}_j - i\hat{P}_j)$$

$$[\hat{a}_j, \hat{a}^+_j] = \hat{a}_j\hat{a}^+_j - \hat{a}^+_j\hat{a}_j$$

$$= \frac{1}{2\hbar\omega_j}(\omega_j \hat{Q}_j + i\hat{P}_j)(\omega_j \hat{Q}_j - i\hat{P}_j) - \frac{1}{2\ \omega_j}(\omega_j \hat{Q}_j - i\hat{P}_j)(\omega_j \hat{Q}_j + i\hat{P}_j)$$

$$= \frac{1}{2\hbar\omega_j}(\omega_j \hat{Q}^2_j - i\omega_j \hat{Q}_j \hat{P}_j + i\omega_j \hat{P}_j \hat{Q}_j + \hat{P}^2_j)$$

$$- \frac{1}{2\hbar\omega_j}(\omega^2_j \hat{Q}^2_j + i\omega_j \hat{Q}_j \hat{P}_j - i\omega_j \hat{P}_j \hat{Q}_j + \hat{P}^2_j)$$

$$= \frac{1}{2\hbar\omega_j}(-2i\omega_j \hat{Q}_j \hat{P}_j + 2i\omega_j \hat{P}_j \hat{Q}_j)$$

$$= \frac{1}{\hbar}(\hat{P}_j \hat{Q}_j - \hat{Q}_j \hat{P}_j) = \frac{1}{\hbar}(-i\hbar) = 1$$

由此（1—35）得证。哈米顿算符也可用$\hat{a}_j$和$\hat{a}^+_j$表示，为此可将：

$$\hat{Q}_j = \hat{q}_j + \hat{q}^+_j = \frac{\hbar}{2\omega_j}(\hat{a}_j + \hat{a}_j^+)$$

$$\hat{P}_j = -i\omega_j(\hat{q}_j - \hat{q}^+_j) = -i\omega_j \frac{\hbar}{2\omega_j}(\hat{a}_j - \hat{a}^+_j)$$

谱

代入$\hat{H}_j$的表示式中。 $\hat{H}_j=\frac{1}{2}(\hat{P}_j^2+\omega_j^2\hat{Q}_j^2)$

$$=\frac{1}{2}\{-\omega_j^2\frac{\hbar}{2\omega_j}(\hat{a}_j-\hat{a}^+_j)^2+\omega_j^2\frac{\hbar}{2\omega_j}(\hat{a}_j+\hat{a}^+_j)^2\}$$

$$=\frac{\hbar\omega_j}{2}\{\hat{a}_j\hat{a}^+_j+\hat{a}^+_j\hat{a}_j\}$$

$$=\frac{\hbar\omega_j}{2}\{1+\hat{a}^+_j\hat{a}_j+\hat{a}^+_j\hat{a}_j\}$$

$$=\frac{\hbar\omega_j}{2}\{2\hat{a}^+_j\hat{a}_j+1\}=\hbar\omega_j(\hat{a}^+_j\hat{a}_j+\frac{1}{2})$$

引入 $\hat{a}^+_j\hat{a}_j=\hat{N}_j$

则 $\hat{H}_j=\hbar\omega_j(\hat{N}_j+\frac{1}{2})$

因而薛定格方程有下面的形式：

$$\hat{H}_j u_{nj}=\hbar\omega_j(\hat{N}_j+\frac{1}{2})=\hbar\omega_j(n_j+\frac{1}{2})u_{nj}$$

其中$n_j$是$\hat{N}_j$的本征值。算符$\hat{a}_j$和$\hat{a}^+_j$有下面的重要性质：

$$\hat{a}^+_j u_{nj}=\sqrt{n_j+1}\,u_{n_j+1}$$

$$\hat{a}_j u_{nj}=\sqrt{n_j}\,u_{n_j-1} \qquad (1-36)$$

为说明上述关系的存在，可以验证上式满足薛定格方程。

$$\hat{H}_j u_{nj}=\hbar\omega_j(\hat{a}^+_j\hat{a}_j+\frac{1}{2})u_{nj}$$

$$=\hbar\omega_j(\hat{a}^+_j\hat{a}_j u_{nj}+\frac{1}{2}u_{nj})$$

考虑$\hat{a}^+_j\hat{a}_j u_{nj}$这一项，将（1—36）代入得：

$$\hat{a}^+_j\hat{a}_j u_{nj}=\hat{a}^+_j\sqrt{n_j}\,u_{nj-1}$$

$$=\sqrt{n_j}\sqrt{n_j-1+1}\,u_{nj-1+1}=n_j u_{nj}$$

由此 $\hat{H}_j u_{nj} = \hbar\omega_j(n_j + \frac{1}{2})u_{nj}$

（1—36）得证。由（1—35）和（1—36）可知算符 $\hat{a}_j$ 和 $\hat{a}^+_j$ 分别为烟灭算符和产生算符。

## 二、自发辐射和受激辐射

将量子化电磁场和原子系统作为统一体系处理。体系的哈米顿算符为：$\hat{H} = \hat{H}_{场} + \hat{H}_{电子} + \hat{H}_{作用}$

其中 $\hat{H}_{作用} = \hat{H}'$

表示场与电子的相互作用。在非相对论近似下

$$\hat{H}' = -\left[\frac{e}{\mu}\vec{A}\cdot\vec{P} - \frac{e^2}{2\mu}\vec{A}^2\right] \quad (1-37)$$

第二项包含 $\vec{A}^2$，为二级小量，在讨论单光子发射和吸收时可以忽略将矢势算符代入得：

$$\hat{H}_j = -\frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{\hbar C^2}{V\nu_j}}\left(e^{i\vec{K}_j\cdot\vec{r}}\hat{a}_j + e^{-i\vec{K}_j\cdot\vec{r}}\hat{a}^+_j\right)\hat{P}_e \quad (1-38)$$

式中 $\hat{P}_e$ 是算符 $\hat{P}$ 在光子偏振方向上的投影。$\hat{H}'$ 同 $\hat{H}_0$ 相比为视为微扰。$\hat{H}_0 = \hat{H}_{场} + \hat{H}_{电子}$

因而可采用微扰论的方法去解决所要考虑的物理问题。体系的薛定格方程为：$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{H}')\Psi$

无扰方程的本征函数和本征值为：

$$\phi_M = \varphi_m u_{n_1} u_{n_2} \cdots\cdots u_{nj} \cdots\cdots$$

$$\varepsilon_M = E_m + \hbar\omega_1(n_1 + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_2(n_2 + \frac{1}{2}) + \cdots\cdots \hbar\omega_j(n_j + \frac{1}{2}) + \cdots\cdots$$

$\Psi(t)$ 可用无扰波函数展开：$\Psi(t) = \sum a_K(t)\phi_K e^{-i\varepsilon_K t/\hbar}$

根据微扰理论，$\dot{a}_M(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum a_K(t)H_{MK}(t)e^{i\omega_{MK}t}$

(1—39)

谱

为讨论矩阵元$H_{MK}$的性质，可对矩阵元中的两个积分分别进行考虑。先考虑矩阵元中的第一个积分：

$$-\frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{\hbar C^2}{V\nu_j}}\int{}^*\psi_m{}^*u_{n_1'}^*u_{n_2'}^*\cdots\cdots u_{n_j}^*\hat{\cdots} e^{i\vec{k}_j\cdot\vec{r}}\hat{a}_j\hat{P}_\sigma\cdot\psi_n u_{n_1}u_{n_2}\cdots\cdots u_{nj}\cdots d\tau$$

$$=-\frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{\hbar C^2}{V\nu_j}}\int\psi_m^* e^{i\vec{k}_j\cdot\vec{r}}\hat{P}_e\psi_n d\tau_1\cdot\int u_m^{*\prime}\cdot u_{n_2}^{*\prime}\cdots\cdots u_{n_j}^{*\prime}\cdots$$

$$\hat{a}_j u_{n_1}u_{n_2}\cdots\cdots u_{nj}\cdots\cdots d\tau_2$$

$$=-\frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{\hbar C^2}{V\nu_j}}\int\psi_m^* e^{i\vec{k}_j\cdot\vec{r}}\hat{P}_e\psi_n d\tau_1\cdot\sqrt{n_j}\,\delta_{n_1',n_1}\cdot\delta_{n_2',n_2}\cdots\cdots\delta_{n_j',n_j-1}$$

由此可见只有当$n_1'=n_1$，$n_2'=n_2$，……$n_j'=n_j-1$时此积分才不为零。再考虑矩阵元的第二个积分可知，只有当$n_1'=n_1$，$n_2'=n_2$，……$n_j'=n_j+1$……时积分才不为零。如果初态原子能量高于末态原子能量，则跃迁结束时应是第j个模内增加一个光子，此时只有第二个积分才是有意义的，第一个积分无意义。如果末态原子能量高于初态原子能量，则跃迁结束时应是第j个模内减少一个光子，此时只有第一个积分才是有意义的，第二个积分是无意义的。

为使问题的讨论简化，我们只讨论二能级系统的辐射，此时

$$\psi(t)=a_{nj+1}(t)\psi_a e^{-i\varepsilon_A t/\hbar}+b_{nj}(t)\psi_b e^{-i\varepsilon_B t/\hbar} \quad (1-40)$$

这里$\psi_b$为原子的初态，$\psi_a$为原子末态，跃迁结束时第j个模增加一个光子。初始条件是 $b_{n_j}(0)=1$ (1-41)

$$a_{n_j+1}(0)=0$$