原子的自发跃迁

陈阳

2024 年 1 月 27 日

在杨老师 quantum11 课件中最后一页，我们通过电磁场的量子化理解原子的自发跃迁过程，但只计算出了相互作用哈密顿算符在初末态之间的矩阵元是

$$\left\langle\Psi_f\right|\hat{V}(t)\left|\Psi_i\right\rangle_{\text{自发发射}}=\frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\Omega\omega_k}}\left\langle\psi_f\right|\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\hat{\boldsymbol{P}}\left|\psi_i\right\rangle \tag{1}$$

但这一结果与课件第 33 页 Einstein 原子自发发射的跃迁速率表达式 (课件的公式缺少 e^2 项，有误)

$$\mathcal{A}_{ab}=\frac{4\omega_{ba}^3e^2}{3\hbar c^3}\left|\left\langle a\right|\hat{x}_i\left|b\right\rangle\right|^2 \tag{2}$$

还有区别，如何通过这个式子得到上面旧量子论的结果呢？首先，参考课件第 46 页我们对于辐射电磁场的经典处理手段里，注意到：

$$\left[\hat{x}_i,\hat{H}_0\right]=\left[\hat{x}_i,\frac{\hat{P}^2}{2\mu}+\hat{V}_0\right]=\frac{i\hbar}{\mu}\hat{P}_i \tag{3}$$

亦即：

$$\hat{\boldsymbol{P}}=-\frac{i\mu}{\hbar}\left[\hat{\boldsymbol{r}},\hat{H}_0\right] \tag{4}$$

再结合未加电磁场条件下的能量本征方程：

$$\hat{H}_0\left|\psi_a\right\rangle=E_a\left|\psi_a\right\rangle \tag{5}$$

所以，(1) 式中的跃迁矩阵元可以化简为：

$$\begin{aligned}\left\langle\psi_f\right|\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\hat{\boldsymbol{P}}\left|\psi_i\right\rangle&=-\frac{i\mu}{\hbar}\varepsilon_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\left\langle\psi_f\right|\left[\hat{\boldsymbol{r}},\hat{H}_0\right]\left|\psi_i\right\rangle\\&=-\frac{i\mu}{\hbar}\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\left\langle\psi_f\right|(\hat{\boldsymbol{r}}\hat{H}_0-\hat{H}_0\hat{\boldsymbol{r}})\left|\psi_i\right\rangle\\&=-\frac{i\mu}{\hbar}\left(E_i-E_f\right)\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\left\langle\psi_f\right|\hat{\boldsymbol{r}}\left|\psi_i\right\rangle\\&=i\mu\omega_{fi}\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\left\langle\psi_f\right|\hat{\boldsymbol{r}}\left|\psi_i\right\rangle\end{aligned} \tag{6}$$

其中:
$$\omega_{fi}=\frac{E_f-E_i}{\hbar} \tag{7}$$
回忆课件第 17 页简谐微扰下跃迁速率的表达式:
$$\Gamma_{i\to f}=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|\hat{F}|i\rangle|^2\delta\left(E_f-E_i-\hbar\omega_k\right) \tag{8}$$
在我们这一问题中，跃迁矩阵元 $\langle f|\hat{F}|i\rangle$ 由 (1) 式给出，代入计算得到:
$$\begin{aligned}\Gamma_{i\to f}&=\frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\Omega\omega_k}}\langle\psi_f|\,\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\hat{\boldsymbol{P}}\,|\psi_i\rangle\right)^2\delta\left(E_f-E_i-\hbar\omega_k\right)\\&=\frac{4\pi^2e^2}{\mu^2\omega_k\Omega}\left|\langle\psi_f|\,\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\hat{\boldsymbol{P}}\,|\psi_i\rangle\right|^2\delta\left(E_f-E_i-\hbar\omega_k\right)\\&=\frac{4\pi^2e^2\omega_{fi}^2}{\omega_k\Omega}\left|\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\langle\psi_f|\,\hat{\boldsymbol{r}}\,|\psi_i\rangle\right|^2\delta\left(E_f-E_i-\hbar\omega_k\right)\end{aligned} \tag{9}$$
该关系式给出了单位时间的跃迁概率，对应于原子从初始状态 $|\Psi_i\rangle$ 跃迁到最终态 $|\Psi_f\rangle$ 的跃迁，这是原子自发发射出能量为 $\hbar\omega_k$ 的光子的结果。因此，系统的最终状态 $|\Psi_f\rangle$ 由离散原子态 $|\psi_f\rangle$ 的和连续的光子态 $|n_\lambda(\boldsymbol{k})\rangle$ 组成。(初态无光子对应于 $n_\lambda(\boldsymbol{k})=0$)
发射的光子假设位于 $p=\hbar k=\hbar\omega/c$ 周围的动量区间 $(p,p+dp)$ 中。然后，需要对跃迁速率在最终光子态上求和 (积分)
这里我们引入统计物理中态密度的概念：单位体积 Ω 内的光子态数（其动量在区间 $(p,p+dp)$ 内）由下式给出:
$$d^3n=\Omega\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}=\Omega\frac{p^2dpd\Omega_0}{(2\pi\hbar)^3}=\frac{\Omega\hbar^3\omega^2}{(2\pi\hbar)^3c^3}d\omega d\Omega_0=\frac{\Omega\omega^2}{(2\pi c)^3}d\omega d\Omega_0 \tag{10}$$
其中 Ω_0 为立体角。
因此，对于原子的自发跃迁速率需要对 $d\omega d\Omega_0$ 积分:
$$\begin{aligned}\mathcal{A}_{if}&=\frac{\Omega}{(2\pi c)^3}\int d\Omega_0\int_0^\infty\Gamma_{i\to f}\omega^2d\omega\\&=\frac{e^2}{2\pi c^3}\left|\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\langle\psi_f|\,\hat{\boldsymbol{r}}\,|\psi_i\rangle\right|^2\int d\Omega_0\int_0^\infty\omega_{fi}\;\omega\delta\left(E_f-E_i-\hbar\omega\right)\,d\omega\\&=\frac{e^2}{2\pi\hbar c^3}\left|\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\langle\psi_f|\,\hat{\boldsymbol{r}}\,|\psi_i\rangle\right|^2\int d\Omega_0\int_0^\infty\omega_{fi}\;\omega\delta\left(\omega_{fi}-\hbar\omega\right)\,d\omega\\&=\frac{\omega_{fi}^3e^2}{2\pi\hbar c^3}\left|\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\langle\psi_f|\,\hat{\boldsymbol{r}}\,|\psi_i\rangle\right|^2\int d\Omega_0\\&=\frac{2\omega_{fi}^3e^2}{\hbar c^3}\left|\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\langle\psi_f|\,\hat{\boldsymbol{r}}\,|\psi_i\rangle\right|^2\end{aligned} \tag{11}$$

上述计算得到的跃迁速率是与光子的特定极化方向 $\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})$ 相联系的，因此为了得到总的跃迁速率需要对光子的所有极化方向 λ 求和：

$$\sum_{\lambda=1}^{2}\left|\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\langle\psi_f|\,\hat{\boldsymbol{r}}\,|\psi_i\rangle\right|^2=\left|\varepsilon_1\cdot\langle\psi_f|\,\hat{x}\,|\psi_i\rangle\right|^2+\left|\varepsilon_2\cdot\langle\psi_f|\,\hat{y}\,|\psi_i\rangle\right|^2 \tag{12}$$

因为三个方向的跃迁矩阵元 $\langle\psi_f|\,\hat{r}_i\,|\psi_i\rangle$ 是等价的，满足：

$$\left\langle\left|\langle\psi_f|\,\hat{x}\,|\psi_i\rangle\right|^2\right\rangle=\left\langle\left|\langle\psi_f|\,\hat{y}\,|\psi_i\rangle\right|^2\right\rangle=\frac{1}{3}\left\langle\left|\,\langle\psi_f|\,\hat{\boldsymbol{r}}\,|\psi_i\rangle\,\right|^2\right\rangle \tag{13}$$

因此 (12) 式可得：

$$\sum_{\lambda=1}^{2}\left|\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\langle\psi_f|\,\hat{\boldsymbol{r}}\,|\psi_i\rangle\right|^2=\frac{2}{3}\left|\,\langle\psi_f|\,\hat{\boldsymbol{r}}\,|\psi_i\rangle\,\right|^2 \tag{14}$$

代入 (11) 式可得：

$$\mathcal{A}_{if}=\frac{4}{3}\frac{\omega_{fi}^3e^2}{\hbar c^3}\left|\,\langle\psi_f|\,\hat{\boldsymbol{r}}\,|\psi_i\rangle\,\right|^2 \tag{15}$$

如果我们将初态和末态记为 a 和 b，可以发现，上式结果与 Einstein 原子自发发射的跃迁速率 (2) 式完全一致！