

第 11 章 含时微扰论



含时微扰论处理哈密顿算符是具有时间依赖性的。设哈密顿算符为

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (11.0.1)$$

其中 \hat{H}_0 与时间无关，而 $\hat{V}(t)$ 是依赖时间的微扰项。 \hat{H}_0 的本征方程为

$$\hat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad |n(t)\rangle = e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|n\rangle. \quad (11.0.2)$$

这里没有使用 $E_n^{(0)}$ 来标记能量是因为 $\hat{H}(t)$ 导致体系的能量不守恒，所以讨论能量修正没有任何意义。当 $V(t) = 0$ 时，体系的波包是 \hat{H}_0 的本征函数的叠加态

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n C_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle, \quad (11.0.3)$$

其中 C_n 与时间无关。当 $V(t) \neq 0$ 时，物理体系吸收或释放能量，从而导致物理体系将在 \hat{H}_0 的各个本征态 $|n\rangle$ 之间跃迁，即从 \hat{H}_0 的一个本征态变为另外一个本征态。我们下面要回答：“如果体系初始时刻处于 \hat{H}_0 的本征态 $|i\rangle$ ，在施加微扰作用后体系处于 \hat{H}_0 的另一本征态 $|f\rangle$ 的几率是多少？”

当 $V(t)$ 显含时间时， C_n 是时间的函数，此时 t 时刻的波函数为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle \quad (11.0.4)$$

这是体系波函数在 \hat{H}_0 表象中的表示。体系波函数满足薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle. \quad (11.0.5)$$

将 $|\psi(t)\rangle$ 代入上式可得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n C_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle &= (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) \sum_n C_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle \\ \Rightarrow i\hbar \sum_n \dot{C}_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle + \sum_n C_n(t) E_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle \\ &= \sum_n C_n(t) E_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle + \hat{V}(t) \sum_n C_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle \\ \Rightarrow i\hbar \sum_n \dot{C}_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle &= \hat{V}(t) \sum_n C_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle, \end{aligned} \quad (11.0.6)$$

这实质上是相互作用绘景中的薛定谔方程。用 $\langle m|e^{i\frac{E_m t}{\hbar}}$ 标积上式,

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \dot{C}_n(t) e^{\frac{i(E_m - E_n)t}{\hbar}} \underbrace{\langle m|n \rangle}_{\delta_{mn}} &= \sum_n \langle m|\hat{V}(t)|n \rangle C_n(t) e^{\frac{i(E_m - E_n)t}{\hbar}} \\ \Rightarrow i\hbar \dot{C}_m(t) &= \sum_n \langle m|\hat{V}(t)|n \rangle C_n(t) e^{\frac{i(E_m - E_n)t}{\hbar}} \\ \Rightarrow i\hbar \dot{C}_m(t) &= \sum_n V_{mn} e^{i\omega_{mn}t} C_n(t), \end{aligned} \quad (11.0.7)$$

其中

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}, \quad V_{mn} = \langle m|\hat{V}(t)|n \rangle. \quad (11.0.8)$$

将上式写作为矩阵形式

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{C}_1 \\ \dot{C}_2 \\ \dot{C}_3 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}t} & V_{13}e^{i\omega_{13}t} & \dots & \dots \\ V_{21}e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & V_{23}e^{i\omega_{23}t} & \dots & \dots \\ V_{31}e^{i\omega_{31}t} & V_{32}e^{i\omega_{32}t} & V_{33} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (11.0.9)$$

求解这组耦合方程就可以得到 $C_n(t)$ 系数, 也就可以得到在任意时刻发现体系处于 $|n\rangle$ 特定状态的几率。

对于一般性的 $\hat{V}(t)$, 求解上述方程是非常困难的。但当 $V \ll \hat{H}_0$ 时 $C_n(t)$ 随时间变化缓慢, 体系仍然有很大几率停留在原来状态, 此时就可以用微扰论逐级逼近来近似求解。按照微扰论精神, 设

$$C_m = C_m^{(0)} + \lambda C_m^{(1)} + \lambda^2 C_m^{(2)} + \dots, \quad (11.0.10)$$

代入到薛定谔方程中可得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_m^{(0)} &= 0, \\ i\hbar \frac{d}{dt} C_m^{(1)} &= \sum_n V_{mn} e^{i\omega_{mn}t} C_n^{(0)}, \\ i\hbar \frac{d}{dt} C_m^{(2)} &= \sum_n V_{mn} e^{i\omega_{mn}t} C_n^{(1)}, \\ &\vdots \end{aligned} \quad (11.0.11)$$

我们关心的是初始时刻处于 $|i\rangle$ 的系统在 t 时刻时系统处于 $|f\rangle$ 的几率

$$C_{fi} \equiv C_{f \leftarrow i} = \langle i(t=0) | f(t) \rangle. \quad (11.0.12)$$



首先考虑零阶近似 ($V(t) = 0$),

$$\dot{C}_f(t) = 0. \quad (11.0.13)$$

因为系统初始时刻处于 \hat{H}_0 的定态 $|i\rangle$, 所以

$$C_{fi}^{(0)}(t) = \delta_{fi}. \quad (11.0.14)$$

将 $C_{fi}^{(0)}$ 代入到一级系数方程中

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_{fi}^{(1)} &= V_{fi} e^{i\omega_{fi}t} \\ \implies C_{fi}^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{fi}(t') e^{i\omega_{fi}t'} dt'. \end{aligned} \quad (11.0.15)$$

以此类推就可以得到第 k 级近似

$$\begin{aligned} C_{fi}^{(k)} &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^k \sum_{n_1 n_2 \dots n_{k-1}} \int_0^t dt_k \int_0^{t_k} dt_{k-1} \dots \int_0^{t_2} dt_1 V_{fn_{k-1}}(t_k) e^{i\omega_{fn_{k-1}}t_k} \\ &\quad V_{n_{k-1}n_{k-2}}(t_{k-1}) e^{i\omega_{n_{k-1}n_{k-2}}t_{k-1}} \dots V_{n_1 i}(t_1) e^{i\omega_{n_1 i}t_1}. \end{aligned} \quad (11.0.16)$$

所以 t 时刻发现系统处于 $|f\rangle$ 的几率——跃迁几率——为

$$P_{fi}(t) = |C_{fi}(t)|^2 = |\delta_{fi} + C_{fi}^{(1)} + \dots|^2. \quad (11.0.17)$$

微扰论成立条件是

$$|P_{fi}(t)| \ll 1. \quad (11.0.18)$$

11.1 相互作用表象和 Dyson Series

下面我们介绍第三种绘景——相互作用绘景, 并重新计算跃迁几率。到目前为止我们介绍了薛定谔绘景和海森堡绘景。在薛定谔绘景中波函数随时间演化而算符是不随时间变化; 在海森堡绘景中波函数不随时间变化而算符随时间变化; 在相互作用绘景中波函数和算符都随时间变化。

在薛定谔绘景中, 波函数随时间演化关系有时间演化算符决定

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = e^{-i\frac{\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}} |\psi(t_0)\rangle, \quad (11.1.1)$$

其中时间演化算符是线性么正算符, 满足

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) = \hat{I}, \quad \hat{U}(t, t) = \hat{I}, \quad \hat{U}(t_1, t_2) \hat{U}(t_2, t_3) = \hat{U}(t_1, t_3). \quad (11.1.2)$$



在海森堡绘景中

$$|\psi(t)\rangle_H = \hat{U}^\dagger(t) |\psi(t)\rangle_S = |\phi(0)\rangle_S = e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} |\psi(t)\rangle_S, \quad (11.1.3)$$

满足

$$\frac{d|\psi(t)\rangle_H}{dt} = 0. \quad (11.1.4)$$

力学量算符是

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}(t) = e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{A} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}, \quad (11.1.5)$$

算符随时间演化关系满足海森堡运动方程

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H, \hat{H}]. \quad (11.1.6)$$

在薛定谔绘景和海森堡绘景中力学量算符平均值相等

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle_S &= \langle \psi(0) | e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{A} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | \hat{A}_H | \psi(0) \rangle_H. \end{aligned} \quad (11.1.7)$$

相互作用绘景 (interaction picture) 又名狄拉克绘景, 主要用于描述哈密顿算符是随时间变化的物理体系。令

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (11.1.8)$$

其中 \hat{H}_0 与时间无关, 而 $\hat{V}(t)$ 依赖于时间。在相互作用绘景中波函数定义为

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} |\psi(t)\rangle_S, \quad (11.1.9)$$

当 $t = 0$ 时

$$|\psi(0)\rangle_I = |\psi(0)\rangle_S = |\psi(0)\rangle_H. \quad (11.1.10)$$

下面我们推导相互作用绘景中波函数随时间演化关系。因为

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_I &= -\hat{H}_0 e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} |\psi(t)\rangle_S + e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \left(i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_S \right) \\ &= -\hat{H}_0 |\psi(t)\rangle_I + e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{H} |\psi(t)\rangle_S \\ &= -\hat{H}_0 |\psi(t)\rangle_I + e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} (\hat{H}_0 + \hat{V}) |\psi(t)\rangle_S \\ &= -\hat{H}_0 |\psi(t)\rangle_I + \underbrace{\hat{H}_0 e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} |\psi(t)\rangle_S}_{|\psi(t)\rangle_I} + \underbrace{e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{V}(t) e^{-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}}}_{\hat{V}_I(t)} \underbrace{e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} |\psi(t)\rangle_S}_{|\psi(t)\rangle_I} \end{aligned}$$



所以我们得到相互作用绘景中的薛定谔方程

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_I &= \hat{V}_I(t) |\psi(t)\rangle_I, \\ \hat{V}_I(t) &= e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{V}(t) e^{-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}}, \end{aligned} \quad (11.1.11)$$

态矢量 $|\psi(t)\rangle_I$ 随时间变化行为完全由 \hat{V}_I 决定。相互作用绘景中算符定义为

$$\hat{A}_I = e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{A} e^{-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}}, \quad (11.1.12)$$

满足如下的运动方程

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_I(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_I(t), \hat{H}_0]. \quad (11.1.13)$$

表格 (11.1) 总结了三种绘景的不同之处。

表 11.1: 薛定谔绘景、海森堡绘景和相互作用绘景比较

	态矢量	算符
薛定谔绘景	演化由 \hat{H} 决定	没有变化
海森堡绘景	没有变化	演化由 \hat{H} 决定
相互作用绘景	演化由 \hat{V}_I 决定	演化由 \hat{H}_0

相互作用绘景中波函数随时间演化的性质也是由时间演化算符描述。在薛定谔绘景中

$$|\psi(t)\rangle_S = \hat{U}(t, t_i) |\psi(t_i)\rangle_S, \quad (11.1.14)$$

相互作用绘景中

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_I &= e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} |\psi(t)\rangle_S = e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{U}(t, t_i) |\psi(t_i)\rangle_S \\ &= \underbrace{e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{U}(t, t_i) e^{-i\frac{\hat{H}_0 t_i}{\hbar}}}_{\hat{U}_I(t, t_i)} \underbrace{e^{i\frac{\hat{H}_0 t_i}{\hbar}}}_{|\psi(t_i)\rangle_I} |\psi(t_i)\rangle_S, \end{aligned} \quad (11.1.15)$$

即

$$|\psi(t)\rangle_I = \hat{U}_I(t, t_i) |\psi(t_i)\rangle_I, \quad (11.1.16)$$

将之代入到相互作用绘景中的薛定谔方程中可得

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_I(t, t_i) = \hat{V}_I(t) \hat{U}_I(t, t_i). \quad (11.1.17)$$



从中可得如下的积分方程

$$\hat{U}_I(t, t_i) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t \hat{V}_I(t') \hat{U}_I(t', t_i) dt' \quad (11.1.18)$$

当 \hat{V}_I 足够微弱时, 我们可用微扰展开方法逐级求解此积分方程的近似解。首先考虑第一级近似,

$$\hat{U}(t', t_i) = 1, \quad (11.1.19)$$

可得

$$\hat{U}^{(1)}(t, t_i) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t \hat{V}_I(t') dt' \quad (11.1.20)$$

将 $\hat{U}^{(1)}(t', t_i)$ 代入到积分方程右方可得二级近似

$$\begin{aligned} \hat{U}^{(2)}(t, t_i) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t dt_2 \hat{V}_I(t_2, t_i) U_I^{(1)}(t_2, t_i) \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_i}^t dt_2 \hat{V}_I(t_2) \int_{t_i}^{t_2} dt_1 \hat{V}_I(t_1). \end{aligned} \quad (11.1.21)$$

以此类推可得著名的 **Dyson Series**¹:

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t, t_i) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t \hat{V}_I(t') dt' \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_i}^t \hat{V}_I(t_1) dt_1 \int_{t_i}^{t_1} \hat{V}_I(t_2) dt_2 \\ &+ \dots \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_i}^t \hat{V}_I(t_1) dt_1 \int_{t_i}^{t_1} \hat{V}_I(t_2) dt_2 \dots \int_{t_i}^{t_{n-1}} \hat{V}_I(t_n) dt_n \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (11.1.22)$$



戴森 (Freeman Dyson) 早年在剑桥大学追随著名的数学家 G.H. 哈代研究数学, 1945 年获得数学系的学士学位后, 于 1947 年到美国康奈尔大学跟随汉斯·贝特和理查德·费曼学习。他证明了施温格和朝永振一郎发展的变分法方法和费曼的路径积分法的等价性, 为量子电动力学的建立做出了决定性的贡献。1949 年戴森提出 Dyson series, 这一工作启发 Ward 研究并提出 Ward 等式。

戴森没有博士学位, 但由于他的杰出贡献, 康奈尔大学于 1951 年聘请戴森为物理学教授。这在今天是难以想象的。戴森获得很多荣誉学位, 其中包括 Yeshiva

1. F. J. Dyson (1949). "The S matrix in quantum electrodynamics". Phys. Rev. 75 (11): 1736–1755.



University (1966), University of Glasgow (1974), Princeton University (1974), University of York (1980), City University of London (1981), New School of Social Research (1982), Rensselaer Polytechnic (1983), Susquehanna University (1984), Depauw University (1987), Rider College (1989), Bates College (1991), Haverford College (1991), Dartmouth College (1995), Federal Inst. of Tech. (ETH), Switzerland (1995), Scuola Normale Superiore, Pisa, Italy (1996), University of Puget Sound (1997), Oxford University (1997), Clarkson University (1998), Rockefeller University (2001), St. Peter's College (2004), Georgetown University (2005), University of Michigan (2005), University of the Sciences (2011)。

11.2 跃迁几率

在微扰 $\hat{V}(t)$ 作用下，体系从初始时刻状态 $|i\rangle$ 跃迁到末态 $|f\rangle$ 的概率是

$$\begin{aligned}
 P_{i \rightarrow f}(t) &= \left| \langle f | \hat{U}_S(t, t_i) | i \rangle \right|^2 \\
 &= \left| \langle f | e^{-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} e^{i\frac{\hat{H}_0 t_i}{\hbar}} \hat{U}_S(t, t_i) e^{-i\frac{\hat{H}_0 t_i}{\hbar}} e^{i\frac{\hat{H}_0 t_i}{\hbar}} | i \rangle \right|^2 \\
 &= \left| e^{-i\frac{E_f t}{\hbar}} \right|^2 \left| e^{i\frac{E_i t_i}{\hbar}} \right|^2 \left| \langle f | \hat{U}_I(t, t_i) | i \rangle \right|^2 \\
 &= \left| \langle f | \hat{U}_I(t, t_i) | i \rangle \right|^2 \\
 &= \left| \langle f | i \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle f | \hat{V}_I(t') | i \rangle dt' \right. \\
 &\quad \left. + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_n \int_{t_i}^t \langle f | \hat{V}_I(t_1) | n \rangle dt_1 \int_{t_i}^{t_1} \langle n | \hat{V}_I(t_2) | i \rangle dt_2 + \dots \right|^2 \\
 &= \left| \delta_{fi} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi} t'} V_{fi}(t') dt' \right. \\
 &\quad \left. + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_n \int_{t_i}^t e^{i\omega_{fn} t_1} V_{fn}(t_1) dt_1 \int_{t_i}^{t_1} e^{i\omega_{ni} t_2} V_{ni}(t_2) dt_2 + \dots \right|^2,
 \end{aligned} \tag{11.2.1}$$

其中

$$\langle f | \hat{V}_I(t') | i \rangle = \langle f | e^{i\frac{\hat{H}_0 t'}{\hbar}} \hat{V} e^{-i\frac{\hat{H}_0 t'}{\hbar}} | i \rangle = \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle e^{i\frac{E_f - E_i}{\hbar} t'} \equiv \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi} t'}. \tag{11.2.2}$$

按照微扰展开级数我们得到如下的跃迁几率

$$C_{fi}^{(0)} = \delta_{fi},$$



$$\begin{aligned}
 C_{fi}^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt', \\
 &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{11.2.3}$$

原则上 Dyson Series 可以计算到任意级修正，然而随着微扰级数增加，需要计算的微扰展开项的数目增长很快，所以无法计所有级的贡献。通常情况下，一级微扰修正已经可以很好地描述实验结果。如果实验精度非常高，那么我们还需要计算更高级的微扰修正。

因为跃迁几率是

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \left| C_{fi}^{(0)} + \lambda C_{fi}^{(1)} + \lambda^2 C_{fi}^{(2)} + \dots \right|^2,
 \tag{11.2.4}$$

其中我们用无量纲常数 λ 来标记展开级数。注意：跃迁几率是不同跃迁振幅叠加所得之和的平方，在同一级微扰展开所得到的不同跃迁振幅（或路径）之间通常存在着干涉效应，会产生增强或减弱的跃迁几率。当跃迁初末态之间不同时，即 $i \neq f$ ，跃迁几率是

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \left| C_{fi}^{(1)} \right|^2 + O(\lambda^3)
 \tag{11.2.5}$$

即跃迁初末态不同时，虽然跃迁振幅可以有一级微扰修正，但跃迁几率却是二级修正。在 t 时刻体系仍然保持初始时刻状态的几率是

$$P_{i \rightarrow i}(t) = 1 - \lambda^2 \sum_{i \neq f} \left| C_{fi}^{(1)} \right|^2 + O(\lambda^3).
 \tag{11.2.6}$$

11.3 常微扰和周期微扰

在各种微扰中，常微扰和周期微扰是两个非常重要的例子，有许多物理问题都可以简化为这两种微扰模型，下面我们详细讨论这两种模型中跃迁几率和相应的物理应用。

11.3.1 常微扰

首先考虑常微扰模型，在 $t = 0$ 时刻对体系施加一个不随时间变化的微扰作用 \hat{V} 。前面计算给出初态 $|i\rangle$ 到不同末态 $|f\rangle$ 的跃迁几率是

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \left| \frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{\omega_{fi}} \right|^2.
 \tag{11.3.1}$$

因为 $|e^{i\theta} - 1|^2 = 4\sin^2(\theta/2)$ ，所以

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4 \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \sin^2 \left(\frac{\omega_{fi}t}{2} \right) \equiv \frac{4|V_{fi}|^2}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \sin^2 \left(\frac{\omega_{fi}t}{2} \right).
 \tag{11.3.2}$$



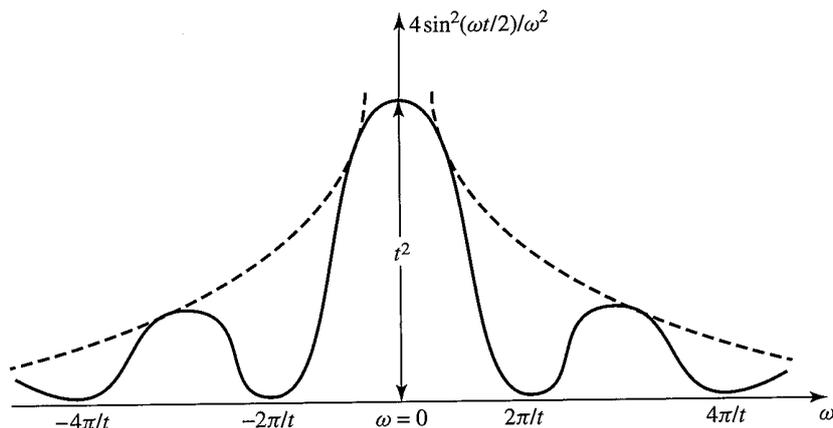


图 11.1: 当 t 给定时 $4\sin^2(\omega t/2)/\omega^2$ 和 ω 的依赖关系, 其中 $\omega = (E_f - E_i)/\hbar$ 并且假设跃迁末态是连续的。(图形来自 Sakurai 所著的《Modern Quantum Mechanics》)。

微扰论成立的条件要求

$$P_{i \rightarrow f} \ll 1 \quad \text{或} \quad |V_{fi}|^2 \ll \Delta E \equiv |E_f - E_i|. \quad (11.3.3)$$

可以看出, 到不同末态的微扰引起的跃迁矩阵元的贡献被跃迁出初末态的能级差压低, 所以跃迁到相差较远能级的几率通常要小。然而当 $t \rightarrow 0$ 时, 跃迁几率和跃迁起始状态 (ω_{fi}) 无关,

$$\lim_{t \rightarrow 0} P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} t^2 \quad (11.3.4)$$

即体系从初始状态可以跃迁到满足 $V_{fi} \neq 0$ 的所有末态, 并且到每一个末态的概率仅和微扰作用导致的跃迁矩阵元 V_{fi} 有关。这里我们假设末态没有简并。但我们知道, 一个小微扰不可能在短时间内使得系统从初态跃迁到能量相差非常悬殊的末态中, 那么我们应该如何理解上式哪?

图 (11.1) 显示, 当 t 给定时, 函数

$$f(\omega_{fi}) \equiv \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi}t}{2}\right)}{\omega_{fi}^2} \quad (11.3.5)$$

随 ω_{fi} 的变化规律 (图中实线)。当 t 有限时初态到末态的跃迁主要是发生在 $\omega_{fi} \sim 0$ 附近, 即初末态能量接近的能级之间跃迁几率较大; 能级相差越大, 跃迁几率越小。两能级之间的振荡效应导致 $\omega_{fi}t \simeq n\pi$ 时跃迁几率为零。因为正弦函数的贡献小于分母中能量差的贡献, 所以跃迁几率的性质由能级差 (图中虚线) 主导。

随着时间增加, 最高峰变得越来越陡峭 (狭窄)。利用

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 yt}{\pi y^2 t} = \delta(y), \quad (11.3.6)$$



可得 $t \rightarrow \infty$ 极限下

$$\frac{1}{(\omega_{fi}/2)^2} \sin^2\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right) = 2\pi t \hbar \delta(\hbar\omega_{fi}) = 2\pi t \hbar \delta(E_f - E_i), \quad (11.3.7)$$

其中用到

$$\delta\left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right) = \delta\left(\frac{\hbar\omega_{fi}}{2\hbar}\right) = 2\hbar\delta(\hbar\omega_{fi}). \quad (11.3.8)$$

故而，当微扰作用时间足够长，远大于体系两能级之间的特征时间时， $\omega_{fi}t \gg 1$ ，跃迁几率为

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (11.3.9)$$

此时跃迁仅仅发生在能量相等的两个能级之间。因为 Delta 函数只在其变量连续时才有意义，这就意味着上式适用于连续的跃迁末态情形。

在初级近似下体系处于初始状态的几率为

$$P_{i \rightarrow i}(t) \approx 1 - W_{i \rightarrow f}t, \quad W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f \neq i} |V_{fi}|^2 \rho(E_i). \quad (11.3.10)$$

我们发现体系跃迁到与初态不同的末态的几率随时间线性增长，即便跃迁速率非常小，可以满足微扰论要求，但随着时间增加最终会导致 $P_{i \rightarrow f}$ 大于 1。所以，**常微扰公式的适用条件是微扰时间不能太长。**

如果我们坚持适用一阶含时微扰计算长时间跃迁效应，我们就必然会得到 $P_{i \rightarrow f} > 1$ ，那么如何理解这一奇怪结论？是否这一结论就一定是错呢？注意：在一级近似中，我们令 $C_{ii}^{(0)} = 1$ 。如果我们使用一阶微扰公式计算极长时间的跃迁效应，我们必须假设这个零级初始条件在微扰作用的长时间过程中时时刻刻都成立。这相当于假设物理系统并不是封闭的，外部有一个粒子源不断为物理系统提供处于 $|i\rangle$ 状态的粒子，使得物理系统处于 $|i\rangle$ 态的粒子数目不减少。当 $|i\rangle$ 态粒子以确定跃迁速度不断地向末态 $|f\rangle$ 跃迁时，这就必然导致末态粒子数目随时间增大而无限制地增多，也即 $P_{i \rightarrow f} > 1$ 。

如果整个物理系统是封闭的，那么上述的跃迁速率公式仅仅适用于短时间，因为上述公式仅仅是一级近似，精确解没有这样的问题。任何时候当我们遇到一个几率以常速度衰减时，该几率的长时间应为应该是指指数衰减。设初态中有 N 个粒子处于 $|i\rangle$ 态，在 t 时刻由于跃迁而减少的粒子数为

$$dN(t) = -N(t)W_{i \rightarrow f}dt, \quad (11.3.11)$$

从中可得

$$N(t) = N(0)e^{-W_{i \rightarrow f}t}. \quad (11.3.12)$$



11.3.2 常微扰的时间尺度

11.3.3 周期微扰

现在考虑对物理系统施加一个频率为 ω 的周期性微扰,

$$\hat{V}(t) = \hat{v}e^{i\omega t} + \hat{v}^\dagger e^{-i\omega t}, \quad (11.3.13)$$

其中 \hat{v} 与时间无关。将周期微扰势 $\hat{V}(t)$ 代入到跃迁几率公式 (11.2.1) 中可得一级近似下的跃迁几率是

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow f}(t) &= \left| -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \hat{v} | i \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'} dt' + \langle f | \hat{v}^\dagger | i \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'} dt' \right|^2. \end{aligned} \quad (11.3.14)$$

定义 $v_{fi} = \langle f | \hat{v} | i \rangle$ 和 $v_{fi}^* = \langle f | \hat{v}^\dagger | i \rangle$, 对上式中时间演化部分积分可得跃迁振幅为

$$-\frac{2i}{\hbar} \left[v_{fi} e^{-i\frac{(\omega+\omega_i+\omega_f)t}{2}} \frac{\sin\left(\frac{\omega+\omega_{fi}}{2}t\right)}{\omega+\omega_{fi}} + v_{fi}^* e^{i\frac{(\omega-\omega_i-\omega_f)t}{2}} \frac{\sin\left(\frac{\omega-\omega_{fi}}{2}t\right)}{\omega-\omega_{fi}} \right]. \quad (11.3.15)$$

其中指数函数中频率因子来自于相互作用绘景和薛定谔绘景中时间演化算符之间的转化关系。设 $\omega > 0$, 但 ω_{fi} 既可以大于 0, 也可以小于 0, 取决于跃迁初末态的能量高低。当 $\omega \approx |\omega_{fi}|$ 时,

$$\omega - |\omega_{fi}| \ll \omega + |\omega_{fi}|, \quad (11.3.16)$$

所以在共振区域 ($\omega \approx |\omega_{fi}|$) 附近, 跃迁振幅中两项的微扰贡献的大小比值约为

$$\frac{\omega - |\omega_{fi}|}{\omega + |\omega_{fi}|} \approx \frac{\omega - |\omega_{fi}|}{2|\omega_{fi}|}. \quad (11.3.17)$$

所以两项之间的干涉效应非常微弱。以可见光为例, $\omega \sim 10^{15} \text{秒}^{-1}$, $\Delta = \omega - \omega_{fi} \sim 10^7 \text{秒}^{-1}$, 所以远离共振区域的贡献和共振区域贡献的比值约为 10^{-8} 。

忽略干涉项, 周期势场微扰引起的跃迁几率为

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow f}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} |v_{fi}|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} \right|^2 + \frac{1}{\hbar^2} |v_{fi}^*|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 \\ &= \frac{4}{\hbar^2} \left[|v_{fi}|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}t\right)}{(\omega_{fi} + \omega)^2} + |v_{fi}^*|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t\right)}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \right]. \end{aligned} \quad (11.3.18)$$

上面跃迁几率在 $\omega_{fi} = \pm\omega$ 处有极值

$$P_{i \rightarrow f}^{\text{Max}} = \frac{t^2}{4\hbar^2} \left| \langle f | \hat{v} | i \rangle \right|_{\omega_{fi} = -\omega}^2,$$



$$P_{i \rightarrow f}^{\text{Max}} = \frac{t^2}{4\hbar^2} \left| \langle f | \hat{v}^\dagger | i \rangle \right|_{\omega_{fi}=\omega}^2. \quad (11.3.19)$$

我们称这种跃迁几率在 $\omega \sim \pm|\omega_{fi}|$ 附近的增强为“共振增强”。当微扰作用时间非常长时，跃迁几率和常微扰情况非常类似，

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{v} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{v}^\dagger | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (11.3.20)$$

这里的 Delta 函数保证量子跃迁过程遵守能量守恒定律。

11.4 绝热近似和突然近似

到目前为止，我们讨论了物理系统在依赖时间的微扰作用所下在不同初末态之间的量子跃迁，但我们没有讨论如何将微扰作用施加到物理体系上。下面我们讨论对物理体系施加微扰作用的快慢对原物理体系的影响。我们考虑两种特殊情况——绝热近似和突然近似。

11.4.1 绝热近似

绝热近似适用于体系的哈密顿算符非常缓慢地随时间变化。注意：绝热近似并不要求物理体系的哈密顿算符可以分为未受微扰的主体部分 \hat{H}_0 和微弱的含时微扰作用 $\hat{V}(t)$ 。换言之，绝热近似和微扰论是完全独立的。1928 年 Born 和 Fock 发表文章首次讨论量子物理中的绝热近似²。由于哈密顿算符随时间变化异常缓慢，在每一时刻体系都是含时哈密顿算符 ($\hat{H}(t)$) 的定态解 ($E_n(t)$ 和 $\psi_n(t)$)，并且会连续平滑地转变为后一时刻 $\hat{H}(t')$ 的本征态。此时量子体系并不发生跃迁。

Theorem 11.1 绝热定理

如果体系在初始时刻处于 \hat{H}_0 的第 n 个本征态。当 $\hat{H}(t)$ 随时间缓慢变化到 t' 时刻，体系处于新哈密顿算符 $\hat{H}(t')$ 的第 n 个本征态。

下面以非常缓慢变化的微扰作用为例来讨论绝热近似，但需要强调的一点是，绝热理论并不依赖于微扰论是否成立，它也使用于非微扰情况。设物理体系含时哈密顿算符为

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (11.4.1)$$

其中 $\hat{V}(t)$ 是非常缓慢地施加到物理体系上。考虑在 $t = 0$ 时刻施加 $\hat{V}(t)$ ，在 t 时刻去除。在 $0 \leq t' \leq t$ 过程中 $\hat{V}(t')$ 变化缓慢，从而导致

$$\frac{\partial}{\partial t'} \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle \approx \text{常数}. \quad (11.4.2)$$

2. Born and Fock, Zeitschrift für Physik, A51 (3-4) 165-180, 1928.



利用关系式

$$e^{i\omega_{fi}t} = \frac{1}{i\omega_{fi}} \frac{\partial}{\partial t} e^{i\omega_{fi}t}, \quad (11.4.3)$$

我们可以将跃迁振幅写作如下形式

$$\begin{aligned} & -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt' \\ &= -\frac{1}{\hbar\omega_{fi}} \int_0^t \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle \left(\frac{\partial}{\partial t'} e^{i\omega_{fi}t'} \right) dt' \\ &= -\frac{1}{\hbar\omega_{fi}} \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} \Big|_0^t + \frac{1}{\hbar\omega_{fi}} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \left(\frac{\partial}{\partial t'} \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle \right) dt' \\ &= \frac{1}{\hbar\omega_{fi}} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \left(\frac{\partial}{\partial t'} \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle \right) dt'. \end{aligned} \quad (11.4.4)$$

利用绝热近似条件 (11.4.2) 可得跃迁几率为

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow f}(t) &= \frac{1}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \left(\frac{\partial}{\partial t'} \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle \right) dt' \right|^2 \\ &\approx \frac{1}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \left| \frac{\partial}{\partial t} \langle f | \hat{V}(t) | i \rangle \right|^2 \times \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2 \\ &= \frac{4}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \left| \frac{\partial}{\partial t} \langle f | \hat{V}(t) | i \rangle \right|^2 \sin^2 \left(\frac{\omega_{fi}t}{2} \right). \end{aligned} \quad (11.4.5)$$

这个近似适用条件是

$$\left| \frac{\frac{\partial}{\partial t} \langle f | \hat{V}(t) | i \rangle}{\hbar\omega_{fi}} \right|^2 \ll |\omega_{fi}| = \left| \frac{E_f(t) - E_i(t)}{\hbar} \right|, \quad (11.4.6)$$

即哈密顿算符 $\hat{H}(t)$ 的相对变化率远远小于物理体系的特征频率。

我们注意到:

$$\frac{\partial \langle f | \hat{V}(t) | i \rangle}{\partial t} \rightarrow 0 \implies P_{i \rightarrow f} \rightarrow 0, \quad (11.4.7)$$

这说明缓慢地施加和移除微扰作用并不会引起物理体系发生量子跃迁, 系统始终停留在第 i 个本征态上, 即

$$\begin{array}{ccc} t = 0 & & t \text{时刻} \\ \hat{H}_0 & \xrightarrow{\text{绝热施加 } \hat{V}(t)} & \hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \\ |\psi_i(0)\rangle & & |\psi_n(t)\rangle \\ E_n^{(0)} & & E_n(t) \end{array} \quad (11.4.8)$$



11.4.2 突然近似

顾名思义，突然近似是指突然将与时间无关的哈密顿算符 \hat{H}_0 替换成另外一个 \hat{H}'_0 。突然是指替换哈密顿算符的时间远小于量子体系的任何特征时间尺度。这种情况实质上 and 微扰论没有任何关系了。如果替换哈密顿算符前量子体系处于 \hat{H}_0 的本征态 $|n\rangle$ ，因为替换操作非常迅速，所以替换哈密顿算符之后，态矢量没有时间发生变化。我们只需要将 $|n\rangle$ 按照新哈密顿算符 \hat{H}' 的本征态展开就可了，

$$|n\rangle = \sum_{n'} |n'\rangle \langle n' | n \rangle. \quad (11.4.9)$$

我们在一维量子问题中已经解决类似的问题。这听起来比较平庸。但这一类问题的复杂的地方是确保变化哈密顿算符的时间要足够短。我们需要估计哈密顿算符变化所需的时间长短，态矢量 $|n\rangle$ 的变化周期以及它变化到相邻各态的跃迁时间等等。

