

文章编号: 1007-4627(2005)04-0305-05

## 非整数量子跃迁\*

张启仁

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

**摘要:** 证明频率为  $\nu$  的辐射引起的量子跃迁中, 跃迁系统始末两态能量差不必是  $h\nu$  的整数倍。跃迁的玻尔条件和光电效应的爱因斯坦定律都是微扰近似的结果, 在强激光引起的跃迁中不成立。

**关键词:** 强激光引起的跃迁; 玻尔条件; 爱因斯坦定律

**中图分类号:** O413.1 **文献标识码:** A

### 1 玻尔条件不是能量守恒条件

$$E_1 - E_2 = N h \nu . \quad (1)$$

一般认为, 玻尔条件表示跃迁中能量守恒。系统从始态 1 跃迁到末态 2, 并放出  $N$  个光子, 或吸收  $-N$  个光子,  $N$  为整数, 本文称之为整数量子跃迁。然而, 这只是跃迁的一种特例, 一般跃迁并不一定满足此条件。将此条件解释为能量守恒也不准确。 $|N|=1$  的玻尔条件(1)出现在线光谱中。谱线都有宽度, 表明此条件并不总是准确成立的。这一点在磁共振现象中特别明显。磁共振频率的位置由一恒定磁场决定, 共振频率的宽度由一旋转磁场决定, 二者的大小可以同量级。系统加电磁场构成的总系统能量除系统能量和电磁场能量外, 还有系统和电磁场的相互作用能。只有当后者很小, 可当微扰时, 玻尔条件(1)才近似成立, 并可近似地解释为能量守恒。已知  $|N|=1$  的玻尔条件(1)在光谱学中是很好成立的, 但这不表明它在一切条件下都成立。下面将会看到, 它在激光与物质的相互作用中可以完全不成立。一般可将(1)改写为

$$E_1 - E_2 = \eta h \nu . \quad (2)$$

由于  $\eta$  待定, 这总可以成立。只是一般情况下  $\eta$  不必是整数。当  $\eta$  不是整数时就说这是一个非整数量子跃迁。如上所述, 一般的跃迁都是非整数跃迁, 只在特殊条件下才接近整数跃迁。 $|N|=1$  的玻尔条件(1)是跃迁的一级微扰论中取极限

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \left[ (E_1 - E_2 \pm \hbar \omega) \frac{t}{2\hbar} \right]}{(E_1 - E_2 \pm \hbar \omega)^2 \frac{t}{2\hbar}} \\ = \pi \delta(E_1 - E_2 \pm \hbar \omega) \end{aligned} \quad (3)$$

的结果, 一般的条件(1)也是  $|N|$  级微扰中相应极限的结果, 表示的是跃迁中的共振现象, 而不是严格的能量守恒。在没有共振的条件下自然不成立。

### 2 激光光电效应

#### 2.1 爱因斯坦的光电效应理论

早期光电效应的实验规律是: (1) 每种物质有一临界频率, 低于临界频率的光不能在该物质上引起光电效应, 高于临界频率的光立即产生光电效应; (2) 光电子能量只与光的频率有关, 而与光的强度无关; (3) 光电子流强度正比于光强。以上被统称为爱因斯坦定律。据此定律, 爱因斯坦提出了关于光电效应的著名理论<sup>[1]</sup>, 表示为他的著名公式

$$T = h\nu - b , \quad (4)$$

其中,  $T$  为光电子动能,  $\nu$  为光的频率,  $b$  为发生光电效应物质中电子的脱出功。由此可以解释上面的三条实验规律。若令  $E_1 = -b$ ,  $E_2 = T$ ,  $N = -1$ , 此式就是(1)式。它可当作玻尔条件的前身。在此基础上发展起来的量子力学用微扰法导出了此式, 也

收稿日期: 2005-08-22

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10305001)

作者简介: 张启仁(1935-), 男(汉族), 湖南长沙人, 教授, 博士生导师, 从事理论物理教学与研究;

E-mail: zhangqr@pku.edu.cn

就提示上面三条实验规律可能只在弱光光电效应中适用。激光光电效应的理论认识必须借助量子力学的非微扰理论。

### 2.2 圆偏振激光在氢原子上光电效应的非微扰理论

这是一个既贴近实际又可相当严格求解的情形, 适宜于用来阐述其中的非微扰效应。

#### 2.2.1 圆偏振激光光电效应的形式理论<sup>[2]</sup>

激光可很好地当作经典光场。沿  $z$  方向传播的圆偏振激光在库仑规范中由一矢势场

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A[\mathbf{x}_0 \cos(kz - \omega t) + \mathbf{y}_0 \sin(kz - \omega t)] \quad (5)$$

表示。由于涉及的电子能量比它的静止能量 0.511 MeV 小得多, 电子在轻原子中和在光电效应中的运动可用非相对论量子力学描述(包括不考虑自旋)。电子在原子中的哈密顿量为

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r), \quad (6)$$

其中  $V(r)$  为中心场。忽略原子核的运动,  $m$  就是电子的质量。在激光场(5)式和中心场  $V(r)$  的联合作用下, 电子的哈密顿量成为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (7)$$

其中

$$\hat{H}' = \frac{eA}{m} [\hat{p}_x \cos(kz - \omega t) + \hat{p}_y \sin(kz - \omega t)] + \frac{e^2 A^2}{2m}, \quad (8)$$

它是时间有关的。设电子起始( $t = -\infty$ )时处于原子哈密顿量(6)式的本征态  $|n\rangle$ , 考察它随时间的发展。在相互作用图像中, 电子与激光的相互作用哈密顿量(8)式成为

$$\hat{H}'_I = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{H}' e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{H}'' e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}, \quad (9)$$

其中

$$\hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \omega \hat{L}_z, \quad (10)$$

$$\hat{H}'' = \frac{eA}{m} [\hat{p}_x \cos(kz) + \hat{p}_y \sin(kz)] + \frac{e^2 A^2}{2m}, \quad (11)$$

它们都成为与时间无关的。现在问题化成了一个有效哈密顿量为

$$\hat{H}_{ps} = \hat{H}'_0 + \hat{H}'' \quad (12)$$

的不含时间的单量子力学问题。(10)式右边的  $\hat{L}_z$  为电子轨道角动量  $z$  分量的算符。它与  $\hat{H}_0$  对易, 因而可同时确定。设  $|n\rangle$  为它们的共同本征态,  $\hat{H}_0$  的本征值为  $E_n$ ,  $\hat{L}_z$  的本征值为  $\bar{\mu}\hbar$ , 则由(10)式知它也是  $\hat{H}'_0$  的本征态, 本征值为  $E_n + \bar{\mu}\hbar\omega$ 。按 Gell-Mann Low 定理<sup>[3]</sup>, 此态到  $t=0$  时刻将演化为  $\hat{H}_{ps}$  的本征态  $|i\rangle$ 。问题归结为求解本征方程  $\hat{H}_{ps} |i\rangle = E_i |i\rangle$ 。另一方面, 设态  $|f\rangle$  从  $t=0$  时刻发展到  $t=\infty$  时成为所考虑的末态  $|f_0\rangle$ 。按形式理论它们之间符合 Lippmann-Schwinger 方程:

$$|f\rangle = |f_0\rangle + \frac{1}{E_f - \hat{H}'_0 - i\epsilon} \hat{H}'' |f\rangle. \quad (13)$$

由于  $t=\infty$  时, 激光的作用已卸除,  $|f_0\rangle$  乃是  $\hat{H}_0$  和  $\hat{H}'_0$  的本征态, 本征值分别为  $E_{f_0}$  和  $E_f = E_{f_0} + \mu\hbar\omega$ ,  $\omega, \mu$  为态  $|f_0\rangle$  的磁量子数。从  $|n\rangle$  到  $|f_0\rangle$  的跃迁振幅就是从  $|i\rangle$  到  $|f\rangle$  的跃迁振幅。 $|i\rangle$  和  $|f\rangle$  是同一时刻  $t=0$  的态, 它们之间的跃迁振幅就是

$$\langle f | i \rangle = -2\pi i \delta(E_i - E_f) \langle f_0 | \hat{H}'' | i \rangle. \quad (14)$$

单位时间的跃迁概率为

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f_0 | \hat{H}'' | i \rangle|^2 \rho, \quad (15)$$

$\rho$  为末态在  $E_{f_0} = E_f - \mu\hbar\omega = E_i - \mu\hbar\omega$  处的能态密度。微分截面为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\alpha v}{\pi \hbar^2 \omega} |\langle f_0 \mu | \hat{p}_x \cos(kz) + \hat{p}_y \sin(kz) + \frac{eA}{2} | i \rangle|^2, \quad (16)$$

其中,  $\alpha$  为精细结构常数,  $v$  为光电子速度,  $|f_0 \mu\rangle$  为  $|f_0\rangle$  在磁量子数为  $\mu$  的子空间中的投影。

#### 2.2.2 计算方法

作么正变换

$$\hat{H}_c = e^{i\hat{L}_z z/\hbar} \hat{H}_{ps} e^{-i\hat{L}_z z/\hbar} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) + \omega \hat{L}_z - \frac{\hbar k}{m} \hat{p}_z \hat{L}_z + \frac{\hbar k^2}{2m} \hat{L}_z + \frac{eA}{m} \hat{p}_x + \frac{e^2 A^2}{2m}, \quad (17)$$

$$|i\rangle_c = e^{i\hat{L}_z z/\hbar} |i\rangle, \quad (18)$$

将  $\hat{H}_{ps}$  的本征方程化为  $\hat{H}_c$  的本征方程

$$\hat{H}_c |i\rangle_c = E_i |i\rangle_c. \quad (19)$$

将氢原子中电子的势函数  $V(r) = -\alpha\hbar c/r$  代入(17)式右边, 将  $|i\rangle_e$  的位置表象  $\Psi_i(\mathbf{r})$  用氢原子的定态波函数

$$\Psi_{nl\mu}(r) = i^l \left[ \left( \frac{1}{na_0} \right)^{2l+3} \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{1/2} \cdot e^{-r/na_0} r^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right) Y_{l\mu}(\theta\varphi) \quad (20)$$

展开:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{nl\mu} C_{nl\mu}(i) \Psi_{nl\mu}(\mathbf{r}), \quad (21)$$

其中,  $n, l$  和  $\mu$  分别为氢原子的主量子数、道量子数和磁量子数,  $a_0$  为玻尔半径。为了使本征方程在氢原子能量表象中成为一个代数方程, (21)式右边只取了分立谱, 且只保留主量子数不超过某最大值的那些态。在以下的计算中取  $n \leq 18$  的态, 共 2 109 个。这使(19)式成为一个  $2\ 109 \times 2\ 109$  矩阵的本征方程。从这个方程求解能量  $E_i$  和有效波矢量  $\mathbf{C} = [C_{nl\mu}]$ 。用它们按(16)式计算光电效应截面。以  $\pi a_0^2$  为单位, 可将它表为

$$\sigma = \frac{16\alpha v}{ka_0 c} \sum_{l=|\mu|} |\beta_l(i)|^2. \quad (22)$$

利用积分表达式

$$\int_0^\infty e^{-st} t^{u-1} {}_1F_1(a, c, qt) {}_1F_1(-n, c', t) dt = \Gamma(u) s^{-u} F_2\left(u, -n, a, c', c, s^{-1}, \frac{q}{s}\right), \quad (23)$$

可将(16)式中的矩阵元解析地积出。此式左边积分中的  ${}_1F_1$  为汇合超几何函数, 一个来自出射电子的库仑波函数, 另一个来自氢原子中电子的径向波函数; 右边的  $F_2$  为第二类 Appell 二元超几何函数, 在这里可由二元多项式表出。这使(22)式中的  $\beta_l(i)$  有解析表达式, 在(21)式有截断的条件下成为有限和, 从而只需作有限的计算。

### 2.2.3 数值结果

取  $k = 1.2 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ , 对应光量子能量  $\hbar\nu = 2.367\ 923\ 522 \text{ eV}$ 。计算不同  $\mu$  值的光电子能量随光强的变化, 结果表示在图 1 中。可见, 光电子能量随光强度连续变化, 不符合爱因斯坦公式(4), 也不符合它的推广

$$T = N\hbar\nu - b. \quad (24)$$

若一定要表成此式, 其中的  $N$  一般为实数, 而不同于整数, 是非整数量子跃迁。算出的光电效应截面表示于图 2。它与光强有关, 表明光电子流强并不正比于光强, 违背爱因斯坦定律。由此可知, 激光与物质的作用不能归结为其中光子各自分别与物质的作用, 而是激光整体与物质的作用, 是非线性过程。图 2 中曲线的结构应反映激光与物质的结构, 以及它们之间作用的细节。

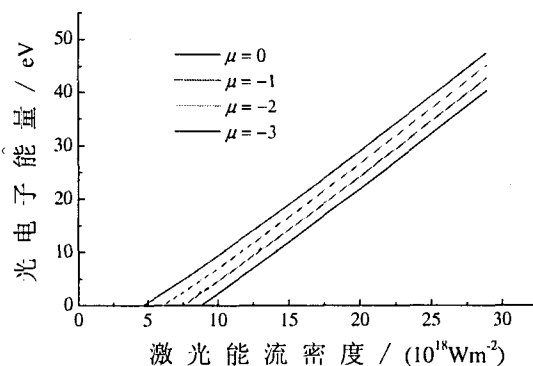


图 1 光电子能量与光强的关系

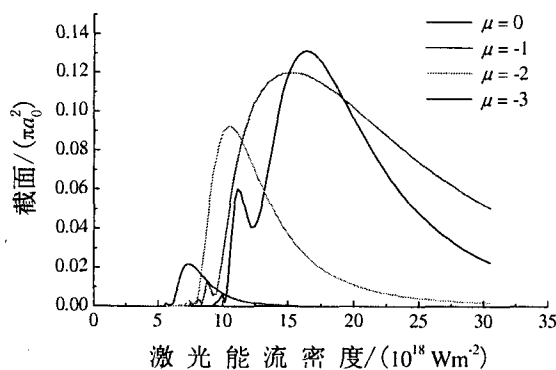


图 2 光电效应截面与光强的关系

## 3 分立能级间的跃迁

### 3.1 薛定谔方程与跃迁概率

在原子核的库仑场和激光场(5)式的联合作用下, 电子的哈密顿量  $\hat{H}$  由(7)式以及(6)式和(8)式定义, 是时间有关的。这使薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (25)$$

时间有关而不好解。作变换

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega_2 t/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (26)$$

得

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \hat{H}_{ps} \Phi, \quad (27)$$

其中的  $\hat{H}_{ps}$  由(12)式以及(10)式和(11)式定义, 是与时间无关的。这使(27)式有‘定态解’。用

$$\Phi_i(\mathbf{r}, t) = \Psi_i(\mathbf{r}) e^{-iE_i t/\hbar} \quad (28)$$

表示第  $i$  ‘定态’的位置表象, 它满足‘定态方程’

$$\hat{H}_{ps} \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (29)$$

要注意的是,  $\hat{H}_{ps}$  并非通常所指的哈密顿量, 可称为赝哈密顿量; 它的本征值  $E_i$  也就不是电子能量, 而是赝能量。(27)式应称为赝薛定谔方程, (28)式则应称为赝定态解。用变换(18)式可将(29)式变换成有效哈密顿量(17)式的本征方程, 即(19)式的位置表象。实际上, 对此处考虑的光,  $ka_0 \ll 1$ , 这使基态或不太高激发态的氢原子中  $e^{ik\hat{L}_z/\hbar} \approx 1$ , 可将(29)式写成  $\hat{H}_0$  的本征方程, 将解写成(21)式, 并按那里的办法求解。

设起始( $t=0$ )时氢原子处于  $\Psi_{nl\mu}$  态, 此时激光到达, 开始与氢原子作用。将始态  $\Psi_{nl\mu}$  用赝定态解(28)式展开, 由(21)式知赝薛定谔方程(27)有解

$$\begin{aligned} \Phi_{nl\mu}(\mathbf{r}, t) &= \sum_i C_{nl\mu}(i) \Psi_i(\mathbf{r}) e^{-iE_i t/\hbar} \\ &= \sum_{n'l'\mu'} \sum_i C_{nl\mu}(i) C_{n'l'\mu'}(i) e^{-iE_i t/\hbar} \Psi_{n'l'\mu'}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (30)$$

由于(20)式中采用了虚归一化因子, 系数  $C_{nl\mu}$  皆为实数。由  $nl\mu$  态到  $n'l'\mu'$  态的跃迁概率为

$$\begin{aligned} w_{n'l'\mu', nl\mu}(t) &= \\ &| \sum_i C_{nl\mu}(i) C_{n'l'\mu'}(i) e^{-i(E_i - \mu' \hbar \omega) t/\hbar} |^2. \end{aligned} \quad (31)$$

这是  $t$  的多周期函数。实际观察到的概率为它在宏观时间间隔中的平均。  $E_i$  不同的项的积在这种平均中消失, 因而观察到的平均概率为

$$W_{n'l'\mu', nl\mu} = \sum_i C_{nl\mu}^2(i) C_{n'l'\mu'}^2(i). \quad (32)$$

由归一性

$$\sum_{n'l\mu} C_{nl\mu}^2(i) = 1 \text{ 和 } \sum_i C_{nl\mu}^2(i) = 1 \quad (33)$$

得归一性

$$\sum_{n'l\mu} W_{n'l'\mu', nl\mu} = 1, \quad (34)$$

表明(32)式是合理的。

### 3.2 微扰与玻尔条件

在  $A$  很小(弱光)条件下可用微扰法解方程

(29)。又由于  $ka_0 \ll 1$ , 赝哈密顿量简化为

$$\hat{H}_{ps} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) + \omega \hat{L}_z + \frac{eA}{m} \hat{p}_x + \frac{e^2 A^2}{2m}. \quad (35)$$

这相当于在(17)式表示的  $\hat{H}_0$  中去掉含  $k$  的项。在只要考虑  $A$  的一次幂的极限下, 此式仍可表示为(12)式, 且其中的  $\hat{H}'_0$  仍由(10)式表示, 只是(11)式简化为

$$\hat{H}'' = \frac{eA}{m} \hat{p}_x. \quad (36)$$

考虑它在  $\hat{H}_0$  的一个不简并的本征态, 例如氢原子基态附近的微扰, 以求得  $\hat{H}_{ps}$  的形如(21)式的本征态。不过现在未被微扰的赝哈密顿量为(10)式表示的  $\hat{H}_0$ 。如果广义的玻尔条件

$$E_{100} - E_{nl\mu} = \mu \hbar \omega \quad (37)$$

不满足, 这个态与  $\hat{H}'_0$  的其它本征态也不简并, 在  $A \rightarrow 0$  极限下的零级近似本征态中, 它和  $\hat{H}_0$  的其它本征态不会同时在叠加式(21)中出现。按(32)式, 它和其它态间的跃迁概率为零。如条件(37)式得到满足,  $\Psi_{100}$  与  $\Psi_{nl\mu}$  对  $\hat{H}'_0$  是简并的, 此时要将此二态叠加起来构成正确的零级近似态。按(32)式, 它们之间可以跃迁。具体的推导结果与传统理论一致。可见: 玻尔条件是微扰法的结果, 它表示共振。

### 3.3 强激光扰动与玻尔条件的破坏

不论  $A$  的大小, 恒可用 2.2 节中的计算方法求出(21)式中的展开系数。再按(32)式便得到跃迁概率。它们随光强和光量子能量的变化表示在图 3 和图 4 中。可以看出, 对强激光而言, 它们随光强的

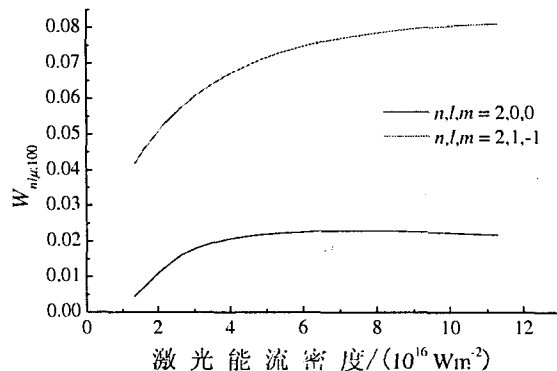


图 3 量子能量为 0.296 eV 的激光引起的 100 态和  $nl\mu$  态间的跃迁概率

变化是连续的，非线性的；它们随频率或光子能量的变化没有明显的共振峰。玻尔条件在一般情况下并不成立。

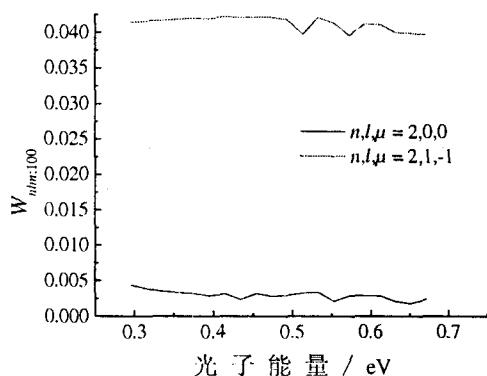


图4 振幅为  $A=5 \times 10^{-6} (\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1})$  的激光引起的 100 态与  $n,l,\mu$  态间的跃迁概率

少。没有激光，只有弱光与物质相互作用的粗浅知识。然而正是在此条件下，一些本质的规律（共振）显露出来，未被过于丰富的现象掩盖。这使得爱因斯坦的洞察力得以发现其中的量子性，为后来建立量子力学奠定了基础。在此基础上，发明了激光（一种超强光）。现在看到，如果用这种强光与物质作用，会出现极为丰富的现象，导致发现量子性的简单规律被掩盖。我们应当庆幸，最早发明的是弱光源，而不是激光。而且得到启示：有时简单的实验结果反而有利于曝露事物的本质，不要总是等待过于丰富的实验现象。

谨以本文纪念爱因斯坦光量子理论发表 100 周年。

## 4 认识论意义

1905 年前后，关于光电效应的实验知识还很

### 参 考 文 献：

- [1] Einstein Ann A. Phys (Leipzig), 1905, **17**: 132. [3] Gell-Mann M, Low F. Phys Rev, 1951, **84**: 350.  
[2] Zhang Q R. Phys Lett, 1996, **A216**: 125.

## Non-integer Quantum Transitions\*

ZHANG Qi-ren

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** We prove that in the quantum transition of a system induced by the radiation of frequency  $\nu$ , the energy difference between the initial and the final states of the system is not necessarily being an integer multiple of  $h\nu$ . The Bohr condition for quantum transitions and the Einstein law for photo-electric effects are approximate results of perturbation. They are violated in the transitions induced by intense lasers.

**Key words:** transitions induced by intense laser; Bohr condition; Einstein law

\* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10305001)