Chapter 5

定态问题近似求解

5.1 非简并微扰论

5.1.1 一般公式

量子力学基本问题是求解能量本征方程:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{5.1}$$

给出能级, 能量本征态。然而严格求解往往有困难. 这就需要运用微扰方法.

将待求解H分为两部分: $H = H_0 + H'$, 其中H'对能量贡献较小, H_0的本征方程可严格解出

$$H_0|k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)}|k^{(0)}\rangle \tag{5.2}$$

k 为能级编号, 可以是一组量子数, 比如$(n,l,m) \to k$.

本节研究非简并的能级$E_n^{(0)}$, 有唯一本征态$|n^{(0)}\rangle$. 比如氢原子基态: $n \to (1,0,0)$.

考虑H的第n个能级与H_0的第n个能级差距不大, 我们有

$$(H_0 + H')|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{5.3}$$

其中$E_n \approx E_n^{(0)}$, $|n\rangle$与$|n^{(0)}\rangle$相近.

任意态都可以展开成H_0本征态的叠加, 所以我们假设:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n} C_k|k^{(0)}\rangle, \tag{5.4}$$

其中$|C_k| \ll 1$是微扰的效果, 严格地说此波函数没有归一化, 但这不影响它是本征态。

将(5.4)代入(5.3)

$$(E_n^{(0)} + H')|n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n} C_k(E_k^{(0)} + H')|k^{(0)}\rangle = E_n|n^{(0)}\rangle + E_n\sum_{k\neq n} C_k|k^{(0)}\rangle \tag{5.5}$$

计算内积$\langle n^{(0)}|(5.5)\rangle$

$$E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{k\neq n} C_k H'_{nk} = E_n \tag{5.6}$$

其中$H'_{nn} = \langle n^{(0)}|H'|n^{(0)}\rangle$是$H_0$表象中$H'$的$n$行$n$列矩阵元, 也是$H'$在$|n^{(0)}\rangle$态的期望值, 它与$C_k, H'_{nk}$都为“小”量.

将E_n写为$E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots$. 那么一级修正

$$E_n^{(1)} = H'_{nn}, \tag{5.7}$$

而$\sum_{k\neq n} C_k H'_{nk}$贡献更高阶的修正. 为得到高阶修正，或者得到波函数的一阶修正，我们需要计算C_k.

为此我们计算内积$\langle m^{(0)}|(5.5)\rangle$, 其中$m\neq n$, 得到

$$H'_{mn} + C_m E_m^{(0)} + \sum_{k\neq n} C_k H'_{mk} = E_n C_m \tag{5.8}$$

上式保留一级小量, 得到

$$H'_{mn} + C_m E_m^{(0)} = E_n^{(0)} C_m \tag{5.9}$$

我们得到

$$C_m = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{5.10}$$

将这样得到的C_m记为$C_m^{(1)}$. 再代入(5.6), 我们得到能级的二级修正:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} C_k^{(1)} H'_{nk} = \sum_{k\neq n} \frac{H'_{kn}H'_{nk}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{k\neq n} \frac{|H'_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{5.11}$$

例：原子的一个价电子的等效势可以写为

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} - \lambda a \frac{e^2}{r^2}, \qquad 0\le\lambda\ll 1 \tag{5.12}$$

求基态能级.

解:

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}, \qquad H' = -\lambda a \frac{e^2}{r^2} \tag{5.13}$$

H_0为类氢原子哈密顿量，所以$E_k^{(0)} = -\frac{Z^2e^2}{2n^2a}$，基态$E_1^{(0)} = -\frac{Z^2e^2}{2a}$，

$$\psi_1^{(0)} = \psi_{100} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a^3}} e^{-\frac{Zr}{a}}. \tag{5.14}$$

基态非简并。

能级的一级修正是

$$\begin{aligned}
E_1^{(1)} &= H'_{11} = -\frac{\lambda a e^2 Z^3}{\pi a^3}\int e^{-\frac{Zr}{a}}(\frac{1}{r^2})e^{-\frac{Zr}{a}} r^2 dr d\Omega \\
&= -\frac{\lambda a e^2 Z^3}{\pi a^3}\times 4\pi \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{2Zr}{a}} dr \\
&= -\frac{2\lambda Z^2 e^2}{a}
\end{aligned}$$

因此基态能量为$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = -\frac{Z^2e^2}{2a}(1+4\lambda)$

这里对H'_{11}的计算, 可以通过下式得到.

$$\langle\frac{1}{r^2}\rangle_{nlm} = \frac{Z^2}{a^2n^3(l+\frac{1}{2})}. \tag{5.15}$$

这个公式可以利用Hellmann定理证明.

证明: 根据类氢原子的哈密顿量

$$H = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \tag{5.16}$$

写出径向本征方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\chi'' + V\chi + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\chi = E_{nl}\chi \tag{5.17}$$

我们可以理解为一个一维问题，其哈密顿为$H = p^2/2m + V + l(l+1)\hbar^2/2\mu r^2$. Hellman 定理告诉我们

$$\langle\frac{\partial H}{\partial l}\rangle_{nlm} = \langle(l+\frac{1}{2})\frac{\hbar^2}{\mu r^2}\rangle_{nlm} = \frac{\partial E_{nl}}{\partial l} \tag{5.18}$$

能级虽然由量子数n决定，但是由于$n = n_r + l + 1$, 所以$\frac{\partial E_{nl}}{\partial l} = \frac{\partial E_{nl}}{\partial n}$, 因此

$$(l+\frac{1}{2})\frac{\hbar^2}{\mu}\langle\frac{1}{r^2}\rangle_{nlm} = \frac{Z^2e^2}{an^3} \tag{5.19}$$

也就是

$$\langle\frac{1}{r^2}\rangle_{nlm} = \frac{Z^2e^2\mu}{an^3(l+\frac{1}{2})\hbar^2} = \frac{Z^2}{a^2n^3(l+\frac{1}{2})} \tag{5.20}$$

此问题实际是可严格求解的。我们写出径向运动方程:

$$\chi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E + \frac{e^2}{r} + \frac{\lambda a e^2}{r^2} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2})\chi = 0, \tag{5.21}$$

注意$ae^2 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}\times e^2 = \frac{2\hbar^2}{2\mu}$，微扰势能是与角动量离心能类似的:

$$\chi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E + \frac{e^2}{r} - \frac{(l(l+1)-2\lambda)\hbar^2}{2\mu r^2})\chi = 0, \tag{5.22}$$

令$l(l+1) - 2\lambda = l'(l'+1)$, 则(5.22)改写成

$$\chi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E + \frac{e^2}{r} - \frac{l'(l'+1)\hbar^2}{2\mu r^2})\chi = 0, \tag{5.23}$$

同样化为合流超几何方程. 定义主量子数$n' = l' + n_r + 1$(非整数),

$$E_{n'} = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n'^2} \tag{5.24}$$

用l和λ解出l':

$$l' = \frac{1}{2}[-1 + \sqrt{1 + 4(l^2 + l - 2\lambda)}] \tag{5.25}$$

注意，取“+”根是由于$\lambda = 0$时$l' = l$.

当$l = 0, n_r = 0$(基态), 泰勒展开到一阶$l' \approx -2\lambda$, 所以$n' \approx 1 - 2\lambda$,

$$E_0 \approx -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{(1-2\lambda)^2} \approx \frac{-e^2}{2a}(1+4\lambda) \quad (\text{一级}) \tag{5.26}$$

例：一维谐振子ω, 受微扰$H' = \frac{1}{2}\lambda m\omega^2x^2$.

严格解：$E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega\sqrt{1+\lambda}$

现利用微扰论计算

$$H_0 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \frac{p^2}{2m}, E_n^{(0)} = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega, \tag{5.27}$$

$$\psi_n^{(0)} = N_nH_n(\alpha x)e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}, \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{5.28}$$

每个能级都是非简并的，可以计算修正

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)}|H'|n^{(0)}\rangle = \lambda\langle n^{(0)}|\frac{1}{2}m\omega^2x^2|n^{(0)}\rangle \tag{5.29}$$

利用维里定理：$E_n^{(1)} = \frac{\lambda E_n^{(0)}}{2}$, 也可直接计算.

利用$x^2|n^{(0)}\rangle$与$|n-2^{(0)}\rangle, |n^{(0)}\rangle, |n+1^{(0)}\rangle$的关系

$$E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{|H'_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = (\frac{1}{2}m\omega^2\lambda)^2 \sum_{k\neq n} \frac{|\langle n^{(0)}|x^2|k^{(0)}|^2}{(n-k)\hbar\omega} \tag{5.30}$$

$$\langle n^{(0)}|x^2|k^{(0)}\rangle = \sum_l \langle n^{(0)}|x|l^{(0)}\rangle\langle l^{(0)}|x|k^{(0)}\rangle \tag{5.31}$$

又因为

$$x|k^{(0)}\rangle = \frac{1}{\alpha}[\sqrt{\frac{k}{2}}|k-1^{(0)}\rangle + \sqrt{\frac{k+1}{2}}|k+1^{(0)}\rangle] \tag{5.32}$$

所以$n = k \pm 2$,上式不为0，（注意$n \neq k$）

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \frac{(\lambda m\omega^2)^2}{4}\frac{1}{\alpha^4}[\frac{n(n-1)}{2\times 2} - \frac{(n+1)(n+2)}{2\times 2}]/2\hbar\omega \\ E_n^{(2)} &= \frac{-1}{8}\lambda^2 E_n^{(0)} \end{aligned}$$

对比严格解：$\sqrt{1+\lambda} = 1 + \frac{\lambda}{2} - \frac{1}{8}\lambda^2 + \cdots$ 泰勒展开