5.2 简并态微扰论

H_0描述的系统加入微扰H'后能级会变化. 上节讨论了H_0的某个非简并能级在H'作用下的变化，本节讨论简并的能级的情况:

$$H_0|n\nu\rangle^{(0)} = E_0^{(0)}|n\nu\rangle^{(0)}, \qquad \nu = 1, 2, \cdots, f. \tag{5.33}$$

f为能级简并度. 比如氢原子的$n=2$能级,

$$\begin{matrix} \psi_{200}, & \psi_{210}, & \psi_{211}, & \psi_{21-1}, \\ \nu=1, & \nu=2, & \nu=3, & \nu=4 \end{matrix} \quad f=4$$

H'是另外的能量，比如外加电场中电子获得的势能. 我们需要求解

$$(H_0 + H')|n\rangle = E_n|n\rangle. \tag{5.34}$$

假设

$$|n\rangle = C_1|n1\rangle^{(0)} + C_2|n2\rangle^{(0)} + \cdots + C_f|nf\rangle^{(0)} + \sum_{k\neq n\nu} C_k^{(1)}|k\rangle^{(0)} \tag{5.35}$$

其中$\sum_\nu C_\nu|n\nu\rangle^{(0)}$起到非简并情况下$|n^{(0)}\rangle$的作用，是零级波函数，$|C_\nu|$并不要求是小量。但是$C_k^{(1)}$是小量。上式于是也可以写成

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n\nu} C_k^{(1)}|k\rangle^{(0)} \tag{5.36}$$

代入(5.34), 只考虑一阶小量:

$$\begin{aligned} E_n^{(0)}\sum_{\nu=1}^{f} C_\nu|n\nu\rangle^{(0)} + \sum_k E_k^{(0)}C_k^{(1)}|k\rangle^{(0)} + H'\sum_{\nu=1}^{f} C_\nu|n\nu\rangle^{(0)} \\ = E_n(\sum_{\nu=1}^{f} C_\nu|n\nu\rangle^{(0)} + \sum_{k\neq n} C_k^{(1)}|k\rangle^{(0)}) \end{aligned} \tag{5.37}$$

将E_n写成各级近似之和:$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots$. 我们发现, 在$n$能级各简并态张开的子空间中有

$$H'\sum_\nu C_\nu|n\nu\rangle^{(0)} = E_n^{(1)}\sum_\nu C_\nu|n\nu\rangle^{(0)}. \tag{5.38}$$

计算与${}^{(0)}\langle n\nu'|$的内积:

$$\sum_\nu H'_{\nu'\nu}C_\nu = E_n^{(1)}C_{\nu'} \tag{5.39}$$

其中$H'_{\nu'\nu} = {}^{(0)}\langle n\nu'|H'|n\nu\rangle^{(0)}$ 是H'(在H_0表象)的矩阵元. 我们不写n是因为这些矩阵元都在能级n的“子空间”里, 这个子空间是f个简并基矢“张开的”.

上式可以写成明显的矩阵形式:

$$\begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & \cdots & H'_{1f} \\ H'_{21} & H'_{22} & \cdots & H'_{2f} \\ \vdots & \ddots & & \\ H'_{f1} & H'_{f2} & \cdots & H'_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_f \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_f \end{pmatrix} \tag{5.40}$$

是H'的本征方程.

一般情况，$E_n^{(1)}$有f个解，每个解对应一个矢量$\begin{pmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_f \end{pmatrix}$. 这$f$个解如果不相同，就是简并解除了！

我们记$E_n^{(1)}$的f个解为$E_n^{(1)}(\mu), \mu = 1, \ldots, f$. 对应的矢量$C_\nu$记为$C_\nu^{(0)}(\mu)$, 零级波函数写为

$$|n^{(0)}\rangle_\mu = \sum_\nu C_\nu^{(0)}(\mu)|n\nu\rangle^{(0)} \tag{5.41}$$

此波函数相当于非简并情况的$|n^{(0)}\rangle$。

用类似的方法我们得到Eq.(5.42)

$$C_m^{(1)}(\mu) = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{5.42}$$

只不过其中

$$H'_{mn} = \langle m^{(0)}|H'|n^{(0)}\rangle_\mu \tag{5.43}$$

最初假设的波函数Eq.(5.35) 就是

$$|n\rangle_\mu = |n^{(0)}\rangle_\mu + \sum_{k\neq n\nu} C_k^{(1)}(\mu)|k\rangle^{(0)} \tag{5.44}$$

这是对$|n^{(0)}\rangle_\mu$的一级修正.

我们可以进而得到

$$E_n^{(2)}(\mu) = \sum_{k\neq n} \frac{|H'_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{5.45}$$

这里

$$|H'_{nk}|^2 = |\langle k^{(0)}|H'|n^{(0)}\rangle_\mu|^2 = \sum_{\nu'}\sum_\nu C_\nu(\mu)C^*_{\nu'}(\mu)\langle^{(0)}n\nu'|H'|k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|H|n\nu^{(0)}\rangle. \tag{5.46}$$

我们看到公式与非简并能级的情况一样，只是零级波函数要用Eq.(5.41).

如果$[H', H_0] = 0$, 两者可以有共同本征态，(5.40)中H'就可能是对角的. 那么$E_n^{(1)}(\mu) = H'_{\mu\mu}$, 对应本征态中$C_\mu^{(0)}(\mu) = 1, C_{\nu\neq\mu}^{(0)}(\mu) = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}_\mu$.

例：氢原子的$Stark$效应

氢原子的第一激发态四重简并：$\psi_{200}, \psi_{210}, \psi_{211}, \psi_{21-1}$. 加上电场，这一能级会分裂（解除简并). 哈密顿量可以写成两部分之和

$$H_0 = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + (-\frac{e^2}{r}) \tag{5.47}$$

$$H' = e\mathcal{E}\cdot\mathbf{r} = e\mathcal{E}r\cos\theta = e\mathcal{E}z \tag{5.48}$$

取电场方向为z, $z = 0$为零势面.

在通常的实验条件下$\mathcal{E} < 10^5 v/cm$, H'中的z按波尔半径计算, 可以得到微扰能量$\approx 10^{-2}ev \ll 13.6ev$. 可以看作微扰。

对基态$\psi_{100}, \langle H'\rangle = 0$, 这是因为$r\cos\theta = z$ 是奇宇称物理量，基态波函数是偶宇称的, 所以$\langle z\rangle = 0$, 能级在一级近似下不移动.

而对于$n = 2$的能级，它是简并的: $\psi_{200}, \psi_{210}, \psi_{211}, \psi_{21-1}$. 需要用简并态微扰法处理. 四个态具体的波函数为

$$\psi_{200} = R_{20}Y_{00}, \quad \psi_{210} = R_{21}Y_{10}, \quad \psi_{211} = R_{21}Y_{11}, \quad \psi_{21-1} = R_{21}Y_{1-1} \tag{5.49}$$

我们将四个态分别记为$\psi_{21}^{(0)},\psi_{22}^{(0)},\psi_{23}^{(0)},\psi_{24}^{(0)}$, 来计算$H'$的矩阵元$H_{\nu\nu'}$, $\quad(\nu,\nu'=1,2,3,4.)$

利用公式

$$\cos\theta Y_{lm}=a_{lm}Y_{l+1,m}+a_{l-1,m}Y_{l-1,m}, \tag{5.50}$$

其中

$$a_{lm}=\sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}, \tag{5.51}$$

我们知道所有对角矩阵元都为零, 并且非对角矩阵元中也只有$H'_{12}=(H'_{21})^*\neq 0$:

$$\begin{aligned} H'_{12} &= \int R_{20}Y_{00}(e\mathcal{E}rcos\theta)R_{21}Y_{10}r^2drd\Omega \\ &= \frac{e\mathcal{E}}{\sqrt{3}}\int_0^\infty R_{20}R_{21}r^3dr \\ &= -3e\mathcal{E}a=H'_{21} \end{aligned}$$

因为其它非对角矩阵元的m不同，导致内积为零。

H'的其它矩阵元为零还可以这样证明:

$$\begin{aligned} &\because\quad [z,L_z]=0 \\ &\therefore\quad (Y_{l'm'},zL_zY_{lm})=(Y_{l'm'},L_zzY_{lm}) \\ &\therefore\quad m\hbar(Y_{l'm'},zY_{lm})=m'\hbar(Y_{l'm'},zY_{lm}) \end{aligned}$$

当$m\neq m'$时，对应的H'矩阵元为0.

此外由于z是奇函数（奇宇称), 而$\psi_{200},\psi_{210},\psi_{211},\psi_{21-1}$具有宇称性: 当$\mathbf{r}\to-\mathbf{r}$, 也就是$r\to r,\theta\to\pi-\theta,\phi\to\phi+\pi$时, $Y_{lm}\to(-1)^lY_{lm}$. 这容易从Y_{00}等于常数，$Y_{10}\propto\cos\theta,Y_{1,1}\propto\sin\theta\exp(i\phi),Y_{1,-1}\propto\sin\theta\exp(-i\phi)$看出. 因此，$H'$在$\psi_{200},\psi_{210},\psi_{211},\psi_{21-1}$中的期望值为零。

H'的本征方程为

$$\begin{pmatrix} 0 & -3e\mathcal{E}a & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1\\ c_2\\ c_3\\ c_4\end{pmatrix}=E_2^{(1)}\begin{pmatrix} c_1\\ c_2\\ c_3\\ c_4\end{pmatrix}$$

本征值为

$$E_2^{(1)}(1)=3e\mathcal{E}a,E_2^{(1)}(2)=-3e\mathcal{E}a,E_2^{(1)}(3)=0,E_2^{(1)}(4)=0,$$

分别对应四个本征态

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}\\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\\ 0\\ 0\end{pmatrix}_1\quad\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\\ 0\\ 0\end{pmatrix}_2\quad\begin{pmatrix} 0\\ 0\\ 1\\ 0\end{pmatrix}_3\quad\begin{pmatrix} 0\\ 0\\ 0\\ 1\end{pmatrix}_4$$

可以写为

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{r}|2^{(0)}\rangle_1\equiv\psi_{21} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{200}-\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{210}, \\ \langle\mathbf{r}|2^{(0)}\rangle_2\equiv\psi_{22} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{200}+\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{210} \\ \langle\mathbf{r}|2^{(0)}\rangle_3\equiv\psi_{23} &= \psi_{211}, \\ \langle\mathbf{r}|2^{(0)}\rangle_4\equiv\psi_{24} &= \psi_{21-1} \end{aligned}$$

物理理解：氢原子的电偶极矩为$\vec{D}=-e\mathbf{r}$. 在未加电场时, 氢原子在$\psi_{200},\psi_{210},\psi_{211},\psi_{21-1}$的电偶极矩$\langle\vec{D}\rangle=0$.

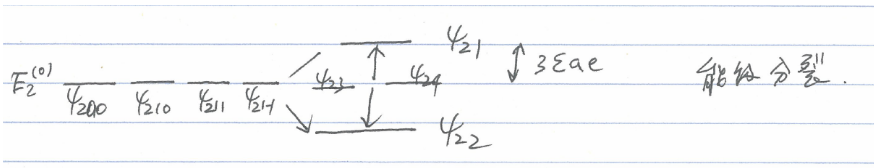

Figure 5.1: H_0的四个简并的本征态组合成新的H_0+H'的近似本状态，能级简并部分解除。

加上电场之后, 对于ψ_{21}态

$$\begin{aligned}
< D_z >_{\psi_{21}} &= -e(\sqrt{\frac{1}{2}}(\psi_{200}-\psi_{210}), z\sqrt{\frac{1}{2}}(\psi_{200}-\psi_{210})) \\
&= e(\frac{1}{2}(\psi_{200}, z\psi_{210}) + \frac{1}{2}(\psi_{210}, z\psi_{200})) \\
&= -3ea
\end{aligned}$$

我们看到叠加态破坏了原本征态的宇称性，导致原子表现出非零的偶极矩.

类似可以计算x, y分量，均为零.

而对于ψ_{22}态

$$\langle D_x\rangle_{\psi_{22}} = \langle D_y\rangle_{\psi_{22}} = 0, \quad \langle D_z\rangle_{\psi_{22}} = 3ea$$

具有偶极矩的原子在外电场中获得势能：$-\langle D_z\rangle|\mathcal{E}|$, 因此$\psi_{21}$能量升高，而$\psi_{22}$ 能量下降.