定态微扰论

定态微扰论I：非简并情形

可以精确求解的量子力学问题是不多的，所以近似方法有重要的作用。微扰论是主要的近似方法之一(其它还有变分法、WKB法等)。

零级定态薛定鄂方程： $\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$

其中 $\hat{H}^{(0)}$ 是容易解出的哈密顿量，如氢原子系统，自由粒子

假设加入微扰能 $\hat{H}'$ 则薛定鄂方程形式为：

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad \hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$$

$\hat{H}'$ 是 $\hat{H}^{(0)}$ 的小修正，方程的解可以用级数形式逐级展开：

$$\hat{H}' << \hat{H}^{(0)}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \ldots$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \ldots$$

$E_n^{(0)}$ 和 $\psi_n^{(0)}$ 与 $\hat{H}'$ 无关，$E_n^{(1)}$ 和 $\psi_n^{(1)}$ 与 $\hat{H}'$ 的一次方成正比，

$E_n^{(2)}$ 和 $\psi_n^{(2)}$ 与 $\hat{H}'$ 的二次方成正比

一般情况下，越高次的项越小，所以可以只保留最低的几阶，便有足够的精度。把上述展开式代入原方程，得：

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \hat{H}'\right)\left(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \ldots\right)$$

$$= \left(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \ldots\right)\left(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \ldots\right)$$

逐阶比较方程两端就得到一系列方程，解出能量修正及本征函数修正

$H^{(0)}-E_n^{(0)}\ \psi_n^{(1)}$

零级方程就是无微扰时$\hat{H}^{(0)}$的本征方程

一级方程是： $\left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(1)}=-\left(\hat{H}'-E_n^{(1)}\right)\psi_n^{(0)}$

先处理非简并情形，即$\hat{H}^{(0)}$的属于$E_n^{(0)}$的本征态只有一个，

把 $\psi_n^{(1)}$ 按$\psi^{(0)}$表象展开

$$\psi_n^{(1)}=\sum_m a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)}$$

注意 $\sum_m \left|a_{nm}^{(1)}\right|^2 \neq 1$

再代入方程中得：

$$\sum_m a_{nm}^{(1)}\left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\psi_m^{(0)}=-\left(\hat{H}'-E_n^{(1)}\right)\psi_n^{(0)},$$

$$\sum_m a_{nm}^{(1)}\left(E_m^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\psi_m^{(0)}=-\left(\hat{H}'-E_n^{(1)}\right)\psi_n^{(0)},$$

利用$\psi_m^{(0)}$ 的正交归一性，两边同乘以$\psi_k^{(0)*}$ 后再积分得

$$a_{nk}^{(1)}\left(E_k^{(0)}-E_n^{(0)}\right)=-\int \psi_k^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}d^3x+E_n^{(1)}\delta_{kn}$$

k是任意的，如果令k=n，则得能级的一级修正：

$$\boxed{E_n^{(1)}=\int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}d^3x\equiv H'_{nn}}$$

其中H'_{nn} 就是 $\hat{H}'$ 在$\psi^{(0)}$ 表象中的矩阵元，或者说 $\hat{H}'$ 在 $\psi_n^{(0)}$ 态中的平均值

如果考虑k≠n的情况，可以定出系数 $a_{nk}^{(1)}$

$$a_{nk}^{(1)} = \frac{\int \psi_k^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d^3x}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (k \neq n)$$

其中 H'_{kn} 定义为 $H'_{kn} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d^3x$

这就给出了一级微扰波函数：

$$\boxed{\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}}$$

由此，我们发现微扰论适用的条件是：

$$\boxed{\left| \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| << 1}$$

问题：我们确定$a_{nn}^{(1)}=0$吗？

利用波函数的归一化$(\psi_n, \psi_n)=1$

我们已知$\left(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(0)}\right)=1$，所以逐级比较要求

$$\left(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right)+\left(\psi_n^{(1)}, \psi_n^{(0)}\right)=0,$$

$$\left(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(2)}\right)+\left(\psi_n^{(1)}, \psi_n^{(1)}\right)+\left(\psi_n^{(2)}, \psi_n^{(0)}\right)=0,\ldots$$

对于$\psi_n^{(1)}$来说，这就要求$a_{nn}^{(1)}+a_{nn}^{(1)*}=0$，于是一般来说，我们有$a_{nn}^{(1)}=ia_n^{(1)}$, $a_n^{(1)}$为实数且数量级与其它$a_{mn}^{(1)}$一致

练习：根据波函数正交性求证$a_{mn}^{(1)}+a_{nm}^{(1)*}=0$，这一关系对$H'_{mn}$提出了什么要求？

于是，展开到一级修正的波函数为

$$
\begin{aligned}
\psi_n &= \psi_n^{(0)} + i a_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} a_{nm}^{(1)} \psi_m^{(0)} + O\left(a^{(2)}\right) \\
&= e^{i a_n^{(1)}} \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} a_{nm}^{(1)} \psi_m^{(0)} + O\left(a^{(2)}\right) \\
&= e^{i a_n^{(1)}} \left[\psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} a_{nm}^{(1)} \psi_m^{(0)} + O\left(a^{(2)}\right) \right]
\end{aligned}
$$

可见，$a_n^{(1)}$ 的效果就是为波函数 ψ_n 加了一个相因子，波函数包含的物理信息不变，所以不妨设 $a_n^{(1)} = 0$

二级微扰方程是：

$$\left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(2)}=-\left(\hat{H}'-E_n^{(1)}\right)\psi_n^{(1)}+E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$$

将$\psi_n^{(1)}$代入得：

$$\left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(2)}=-\sum_{m\neq n}\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\hat{H}'\psi_m^{(0)}$$

$$+E_n^{(1)}\sum_{m\neq n}\frac{\hat{H}'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}+E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$$

把 $\psi_n^{(2)}$ 展开为$\psi_m^{(0)}$ 的线性组合，然后方程两边乘以$\psi_n^{(0)*}$并积分，左边为0，右边第二项也为0，得出二阶能量修正

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_m^{(0)} d^3x$$

$$= \sum_{m\neq n} \frac{H'_{mn} H'_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$H'^{\dagger}_{mn}$

$$= \sum_{m\neq n} \frac{\left|H'_{mn}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

小结：

$$\boxed{\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m\neq n} \frac{\left|H'_{mn}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots \\ \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \sum_{m\neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \dots \end{aligned}}$$

例(1):在静电场中的一维谐振子

假设一维谐振子还带有电荷q，并处在外加恒定电场E（沿x轴正向）中，那么哈密顿量是

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$$

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$\hat{H}' = -qEx$$

一级微扰能是

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = -qE\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^{(0)*}x\psi_n^{(0)}dx = 0$$

这是因为对任意n，$\left|\psi_n^{(0)}(x)\right|^2$ 是x的偶函数。我们需要继续检查能级的二阶修正

$$H'_{mn} = -qE\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{(0)*} x \psi_n^{(0)} dx$$

$$\frac{H'_{m,n}}{E_n^{(0)}}$$

可利用递推关系：

$$x\psi_n = \frac{1}{\alpha}\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}\right], \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

于是：

$$H'_{mn} = -qE\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{(0)*}\left(\sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)} + \sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)}\right)dx$$

$$= -qE\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\sqrt{n}\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}\right)$$

所以二级微扰能是

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{\left|H'_{mn}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{\left|H'_{n-1,n}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} + \frac{\left|H'_{n+1,n}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}}$$

$$= \frac{q^2E^2\hbar}{2m\omega}\left(\frac{n}{\hbar\omega} + \frac{n+1}{-\hbar\omega}\right)$$

$$= -\frac{q^2E^2}{2m\omega^2}$$

这个微扰能与n无关，所以微扰以后的能级是（准确到二级微扰）

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(2)} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2E^2}{2m\omega^2}$$

实际上，这个问题是有精确解的

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 - qEx$$

$$= \frac{1}{2}m\omega^2\left(x - \frac{qE}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{q^2E^2}{2m\omega^2}$$

它的第一项只不过是把原来的谐振子势能平移了一段距离，这个移动不会影响谐振子的能级，而它的第二项正是前面求出的常数

例(2):氦原子基态能量

氦原子哈密顿算符为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze_s^2}{r_1} - \frac{Ze_s^2}{r_2} + \frac{e_s^2}{r_{12}}, \quad \left(e_s = \frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}\right)$$

其中最后一项是两电子间相互作用项，可看作微扰。系统基态波函数的0级近似为：

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)$$

$$= \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}$$

系统0级基态能量为

$$E_1^{(0)} = -2\frac{Z^2 e_s^2}{2a_0} = -\frac{Z^2 e_s^2}{a_0}$$

基态能量的一级修正为

$$E_1^{(1)} = \int \psi^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\frac{e_s^2}{r_{12}}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \left(\frac{Z^3 e_s}{\pi a_0^3}\right)^2 \int \frac{1}{r_{12}} e^{-\frac{2Z}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \left(\frac{Z^3 e_s}{\pi a_0^3}\right)^2 \int d\tau_2 e^{-\frac{2Z}{a_0}r_2} \int d\tau_1 \frac{1}{r_{12}} e^{-\frac{2Z}{a_0}r_1}$$

$1/r_{12}$可展开为 $\vec{r}_1$ 和$\vec{r}_2$ 夹角的勒让德多项式（曾谨言附录）：

$$\frac{1}{r_{12}} = \begin{cases} \dfrac{1}{r_2}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l P_l(\cos\theta), & 0 \le r_1 \le r_2 \\ \dfrac{1}{r_1}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l P_l(\cos\theta), & r_1 \ge r_2 \end{cases}$$

作电子1的积分时，r_2可视为常数，并取z_1轴的方向为$\vec{r}_2$的方向。同时利用勒让德多项式的正交归一：

$$\int_{-1}^{1} P_l(x)dx = \int_{-1}^{1} P_l(x)P_0(x)dx = 2\delta_{l,0}$$

可见展开式中，只有l=0项对积分有贡献，于是得：

$$E_1^{(1)} = \left(\frac{Z^3 e_s}{\pi a_0^3}\right)^2 \int d\tau_2 e^{-\frac{2Z}{a_0}r_2} 4\pi\left(\frac{1}{r_2}\int_0^{r_2} dr_1 r_1^2 e^{-\frac{2Z}{a_0}r_1} + \int_{r_2}^{\infty} dr_1 r_1 e^{-\frac{2Z}{a_0}r_1}\right)$$

$$= \frac{5}{8}\frac{Ze_s^2}{a_0}$$

最后修正过的基态能级为

$$E_1 = -\frac{Z^2 e_s^2}{a_0} + \frac{5}{8}\frac{Z e_s^2}{a_0} = -\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z\right)\frac{e_s^2}{a_0} = -2.75\frac{e_s^2}{a_0}$$

这与实验测得的基态能量相差不太大:

$$E_1 = -2.904\frac{e_s^2}{a_0}$$

定态微扰论II：简并情形

一级微扰能和零级波函数:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \dots$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \dots$$

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

$E_n^{(0)}$有k度兼并，本征波函数为 $\varphi_{n1}^{(0)}, \varphi_{n2}^{(0)}, \cdots, \varphi_{nk}^{(0)}$

$$\hat{H}^{(0)}\varphi_{ni}^{(0)} = E_n^{(0)}\varphi_{ni}^{(0)}, \quad (i = 1, 2, \cdots k)$$

零级波函数如何选取？

在引入微扰后应设: $\psi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^{k} c_i^{(0)}\varphi_{ni}^{(0)}$

代入一级微扰方程得：$(\hat{H}^0 - E_n^0)\varphi_{nj}^{(0)} = 0$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(1)} = -\left(\hat{H}' - E_n^{(1)}\right)\sum_{i=1}^{k} c_i^{(0)}\varphi_{ni}^{(0)}$$

两端乘以$\varphi_{nj}^{(0)*}$ 再积分，左边为0，右边积分得

$$\sum_{i=1}^{k} c_i^{(0)}\left(\int \varphi_{nj}^{(0)*}\hat{H}'\varphi_{ni}^{(0)}d^3x - E_n^{(1)}\delta_{ji}\right) = 0$$

定义 $H'_{ji} = \int \varphi_{nj}^{(0)*}\hat{H}'\varphi_{ni}^{(0)}d^3x$

于是 $\sum_{i=1}^{k}\left(H'_{ji} - E_n^{(1)}\delta_{ji}\right)c_i^{(0)} = 0$

这和矩阵形式的本征方程完全一样，$c_i^{(0)}$ 有非0解的条件是

$$\det\left|H'_{ji} - E_n^{(1)}\delta_{ji}\right| = 0$$

久期方程：
$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E_n^{(1)} & H'_{12} & \vdots \\ H'_{21} & H'_{22}-E_n^{(1)} & \vdots \\ \cdots & \cdots & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

从中可以解出 $E_n^{(1)}$ 及对应波函数系数 $c_i^{(0)}$，这就决定了一级微扰能和零级波函数

一般来说 $E_n^{(1)}$ 不仅与对角元素 H'_{ii} 有关，而且与非对角元素 H'_{ij} 有关，但总有k个解

假如 $E_n^{(1)}$ 的k个解各不相同(方程没有重根)，则 $E_n^{(0)}$ 的简并度被完全消除，否则只是部分被消除

原子能级在静电场中的分裂

原子能级在静电场中的分裂称为Stark效应。作为例子，让我们考虑氢原子

设外静电场E沿着正z轴方向，那么氢原子就受到了如下的附加势场：

$$\hat{H}' = eEz = eEr\cos\theta$$

在未加微扰时，氢原子的能级是

$$E_n^{(0)} = -\frac{mk_1^2e^4}{2\hbar^2n^2} = -\frac{k_1e^2}{2a_0n^2}, \quad n = 1,2,3\ldots$$

对应波函数是 $\psi_{nlm}^{(0)}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

能级n的兼并度为n²，对n=2来说是4度简并

区分简并态的量子数l, m（前面记为i）可以取值00, 10, 11, 1-1，以下依次简记为1, 2, 3, 4。所以要计算

$$H' = \int \psi_{2l'm'}^{(0)*} \hat{H}' \psi_{2lm}^{(0)} d^3x$$

$$= eE \int \psi_{2l'm'}^{(0)*} \psi_{2lm}^{(0)} r\cos\theta r^2 dr d\Omega$$

$$= eE \int_0^\infty R_{2l'}^* r^3 R_{2l} dr \int Y_{l'm'}^* \cos\theta Y_{lm} d\Omega$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}, \qquad \psi_{211} = \frac{-1}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta e^{i\varphi},$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta, \qquad \psi_{21-1} = \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta e^{-i\varphi}$$

表面看来我们要算16个积分，但是实际上由于对称性的关系其中有14个积分是零（曾谨言A4.3公式33），剩下两个非零的矩阵元是

$$\hat{H}'_{12} = \hat{H}'_{21} = eE\int_0^\infty R_{20}^* r^3 R_{21} dr \int Y_{00}^* \cos\theta Y_{10} d\Omega$$

$$= \frac{eE}{\sqrt{3}}\int_0^\infty R_{20}^* r^3 R_{21} dr$$

$$= \frac{eE}{24a_0^4}\int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr$$

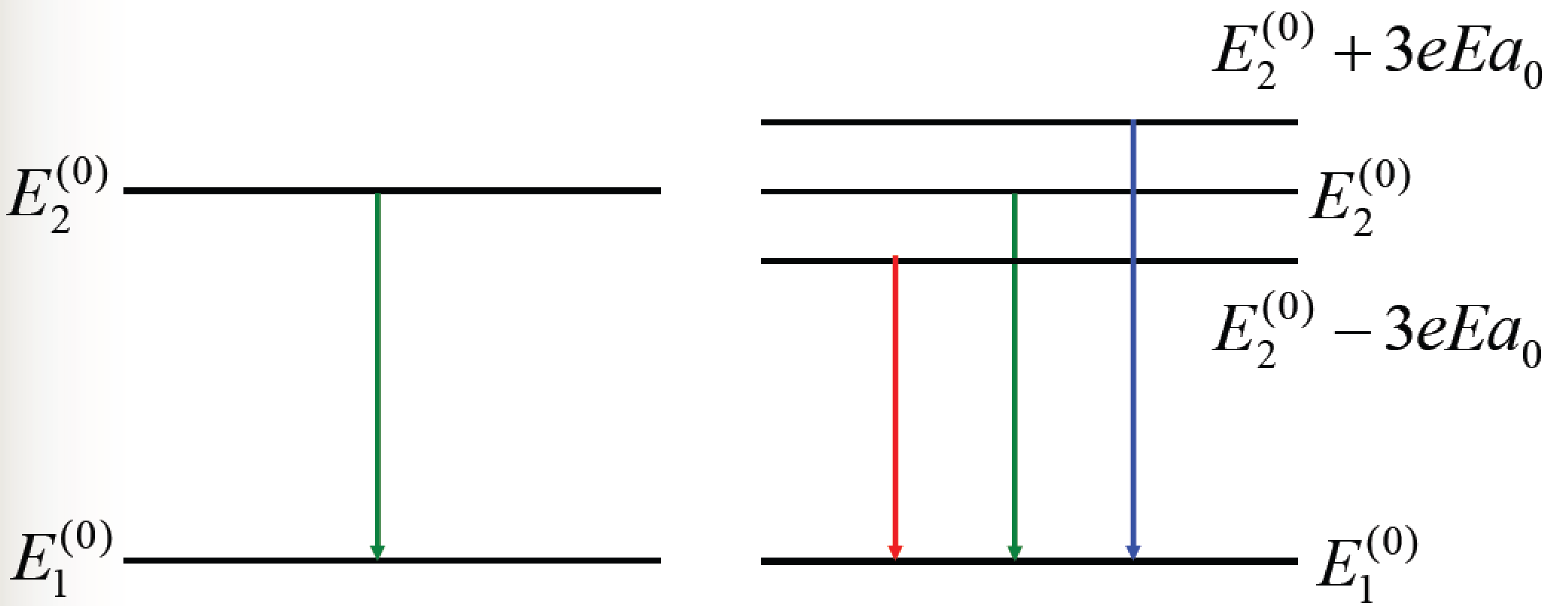
$$= -3eEa_0$$

我们要求出下面这个久期方程从而得到 $E_2^{(1)}$

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3eEa_0 & 0 & 0 \\ -3eEa_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

$$\left[E_2^{(1)}\right]^2 \left\{\left[E_2^{(1)}\right]^2 - \left(3eEa_0\right)^2\right\} = 0, \qquad E_2^{(1)} = 0, \pm 3eEa_0$$

这就是说，原来简并在n=2上的4个能级，现在有一个向上移动了$3eEa_0$,一个向下移动了$3eEa_0$，还有两个没有移动，简并是部分地消除了。这个结果得到了实验的证实



在电场中氢原子能级的分裂

回顾：反常塞曼效应中的微扰

在反常塞曼效应中，未加磁场时，体系哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \xi(r)\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}$$

$$= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \frac{\xi(r)}{2}\left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2\right)$$

无外磁场时系统本征能量和量子态可用耦合表象表示：

$$E_{nlj}, \quad \left| njm_j l \frac{1}{2} \right\rangle$$

且每条能级是(2j+1)重简并。加入磁场后，需求系统简并情形下的一级微扰能及零级波函数，即对微扰项在原来无微扰表象中的矩阵进行对角化。微扰项为

$$H' = \frac{eB}{2\mu}\hat{J}_z + \frac{eB}{2\mu}\hat{S}_z$$

其中第一项已经是对角化的，同时 $\hat{S}_z$ 作用在 $\left|jm_j l \frac{1}{2}\right\rangle$ 上只改变量子数j，不改变m_j，所以 $\hat{S}_z$ 在m_j张成的(2j+1)维空间中也是对角化的，这是一种较为简单的简并微扰情况。