C3-4 定态微扰论

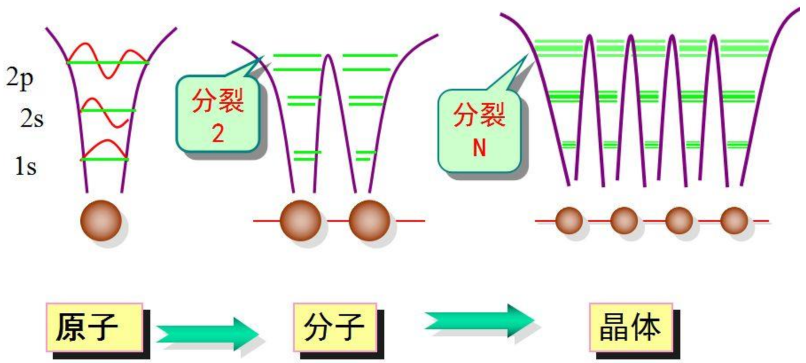
课程回顾

费米能级和能态密度：

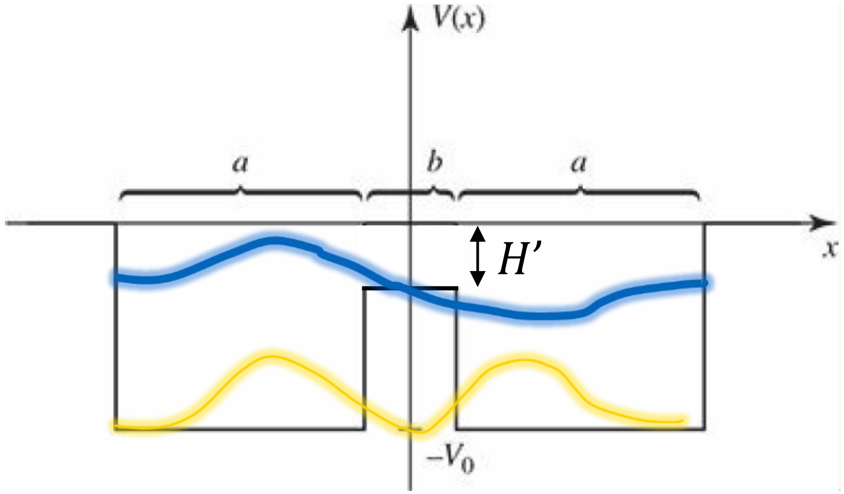
- 利用动量空间中能态均匀分布的特点，得到能态密度和能量的关系 $\rho(E) \propto E^{1/2}$ 和费米能级的表达式(3D)。
- 由能态密度和电子/空穴的费米-狄拉克分布，可以得到电子/空穴在能带中的分布情况。
- 能带论的建立推动了半导体信息技术的发展。

简并微扰论：

- 通过不含微扰的两个（或多个）基元态，构造一般性的波函数。
- 将微扰作为小自变量引入，通过本征方程求解能量和新的本征态。
- 简并微扰论可描述 耦合势阱，解释周期性势阱中能带的来源。



简并定态微扰论



$$H = H_0 + H' \qquad H\psi = E\psi \qquad \boldsymbol{\psi^0} = \boldsymbol{\alpha\psi_a^0} + \boldsymbol{\beta\psi_b^0}$$

$$H_0\psi^0 + \lambda(H_0\psi^1 + H'\psi^0) + \cdots = E^0\psi^0 + \lambda(E^0\psi^1 + E^1\psi^0) + \cdots$$

$$\therefore \; H^0\psi^1 + H'\psi^0 = E^0\psi^1 + E^1\psi^0$$

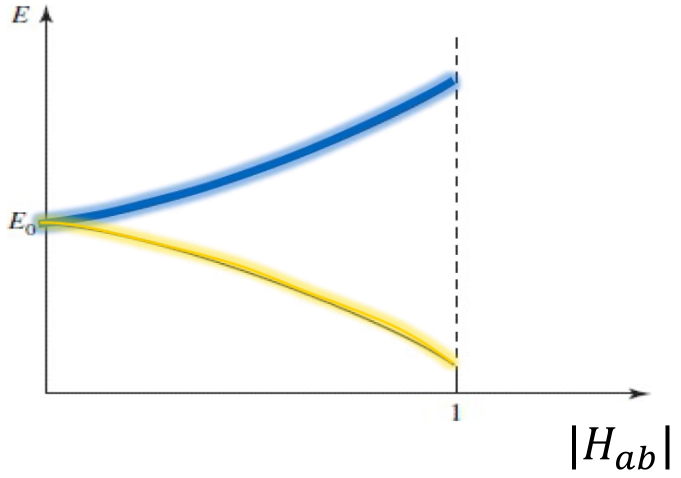
$$\langle\psi_a^0|H^0\psi^1\rangle + \langle\psi_a^0|H'\psi^0\rangle = E^0\langle\psi_a^0|\psi^1\rangle + E^1\langle\psi_a^0|\psi^0\rangle$$

$$\langle\psi_a^0|H'\psi^0\rangle = E^1\langle\psi_a^0|\psi^0\rangle$$

$$\therefore \; \alpha\langle\psi_a^0|H'|\psi_a^0\rangle + \beta\langle\psi_a^0|H'|\psi_b^0\rangle = \alpha E^1$$

$$\therefore \; \alpha\langle\psi_b^0|H'|\psi_a^0\rangle + \beta\langle\psi_b^0|H'|\psi_b^0\rangle = \beta E^1$$

$$\begin{bmatrix} H'_{aa} & H'_{ab} \\ H'_{ba} & H'_{bb} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E^1\begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$$



$$E_\pm^1 = \frac{1}{2}\left[H'_{aa} + H'_{bb} \pm \sqrt{\left(H'_{aa} - H'_{bb}\right)^2 + 4|H_{ab}|^2}\right] \qquad \psi_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a \pm \psi_b)$$

微扰方法的必要性

- 通过定态方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ ，原则上可以得到哈密顿量的本征函数和本征值。对于相对简单的问题可以精确求解。
- 但对于绝大多数问题，$\hat{H}$ 需要包含微观体系内的所有动能 T 和势能 V，使得薛定谔方程的表达式非常复杂，因而很难精确求解本征方程。
- 量子力学发展了很多求近似解的方法，包括微扰论和各种形式的变分法等
- 定态微扰论是在算符 $\hat{H}$ 不显含时间情况下的微扰论。

微扰算符

引入微扰算符 H'，将系统哈密顿量分解成两部分：

$$H = H^0 + \lambda H'$$

定态方程变为：

$$(H^0 + \lambda H')\psi_n = E_n\psi_n$$

假设 H^0 满足本征方程

$$H^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$$

该方程应能求解，即本征函数 ψ_n^0 和本征值 E_n^0 已知。

微扰算符 H' 很小，满足 $\left|\frac{\langle\psi_m^0|H'|\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}\right| \ll 1$。如果能够直接看出 $H' \ll H^0$ 也可以粗略判断。

定态微扰论求近似解，就是从无微扰 H^0 本征方程的精确解 ψ_n^0 和 E_n^0 出发，在有微扰 H' 时，用逐步逼近法求得 H 本征方程的近似解 ψ 和 E 。

无简并定态微扰论

- 无简并是指 H^0 的所有本征值 E_n^0 无简并。即无微扰时，体系的 E_n^0 只对应于一个波函数 ψ_n^0 。

已知微扰能量较小 $H' \ll H^0$，受到微扰后，E_n 与 E_n^0 之间，ψ_n 与 ψ_n^0 之间，差别较小，因而可用级数展开：

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \cdots \qquad \psi_n = \psi_n^0 + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + \cdots$$

将上俩式代入本征值方程，得到:

$$H^0\psi_n^0 + \lambda(H^0\psi_n^1 + H'\psi_n^0) + \lambda^2(H^0\psi_n^2 + H'\psi_n^1) + \cdots = E_n^0\psi_n^0 + \lambda(E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0) + \lambda^2(E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0) + \cdots$$

比较同级量得到

$$H^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$$

$$H^0\psi_n^1 + H'\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0 \quad \cdots\cdots \text{①}$$

$$H^0\psi_n^2 + H'\psi_n^1 = E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0 \quad \cdots\cdots \text{②}$$

可见展开项可用逐级迭代法解得。

能量的一级修正

原本征值方程在微扰下的一级修正为

$$H^0\psi_n^1 + H'\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❶}$$

做 ψ_n^0 和上述公式的内积：

$$\langle\psi_n^0|H^0\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|H'\psi_n^0\rangle = \langle\psi_n^0|E_n^0\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|E_n^1\psi_n^0\rangle$$

$$\because \quad \langle\psi_n^0|H^0\psi_n^1\rangle = \langle\psi_n^0|E_n^0\psi_n^1\rangle$$

$$\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle = 1$$

$$\therefore \quad E_n^1 = \langle\psi_n^0|H'|\psi_n^0\rangle$$

上式说明能量的一级修正等于微扰项在原系统中的期望值（平均值）

波函数的一级修正

重整❶式可得： $$(H^0 - E_n^0)\psi_n^1 = -(H' - E_n^1)\psi_n^0$$

令波函数的一级修正为原定态波函数解的线性叠加： $\psi_n^1 = \sum\limits_{m\neq n} c_m^n \psi_m^0$

$$\therefore \quad \sum_{m\neq n}(E_m^0 - E_n^0)c_m^n\psi_m^0 = -(H' - E_n^1)\psi_n^0$$

做 ψ_l^0 和上述公式的内积：

$$\sum_{m\neq n}(E_m^0 - E_n^0)c_m^n\langle\psi_l^0|\psi_m^0\rangle = -\langle\psi_l^0|H'|\psi_n^0\rangle + \langle\psi_l^0|E_n^1|\psi_n^0\rangle$$

如果 $l \neq n$ $$(E_l^0 - E_n^0)c_l^n = -\langle\psi_l^0|H'|\psi_n^0\rangle$$

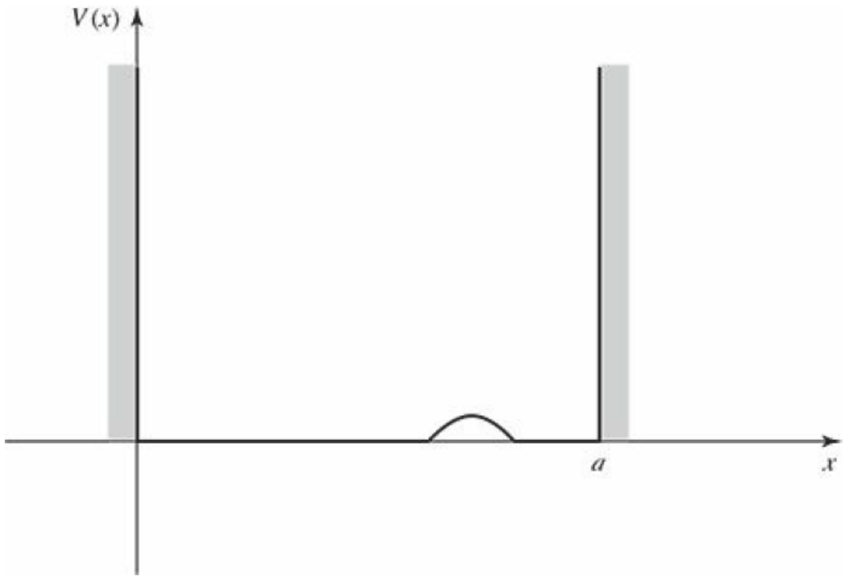
$$c_m^n = \frac{\langle\psi_m^0|H'|\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \qquad \therefore\ \psi_n^1 = \sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi_m^0|H'|\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}\psi_m^0$$

一级修正解的物理意义

原本征值方程在微扰下的一级修正解为

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle$$

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0$$



势能函数的微小变动会直接影响本征能级和本征波函数，引起可测量但是微小的变化。

波函数一级修正项中$E_n^0 - E_m^0 \neq 0$，也就是原本征方程的解在能量上必须非简并。

二级修正

原本征值方程在微扰下的二级修正为

$$H^0\psi_n^2 + H'\psi_n^1 = E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❷}$$

做 ψ_n^0 和上述公式的内积：$\langle\psi_n^0|H^0\psi_n^2\rangle + \langle\psi_n^0|H'\psi_n^1\rangle = \langle\psi_n^0|E_n^0\psi_n^2\rangle + \langle\psi_n^0|E_n^1\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|E_n^2\psi_n^0\rangle$

$$\because \quad \langle\psi_n^0|H^0\psi_n^2\rangle = \langle\psi_n^0|E_n^0\psi_n^2\rangle$$

$$\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle = 1$$

$$\therefore \quad E_n^2 = \langle\psi_n^0|H'|\psi_n^1\rangle - E_n^1\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle$$

考虑到

$$\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle = \sum_{m\neq n} c_m^n \langle\psi_n^0|\psi_m^0\rangle = 0$$

$$E_n^2 = \langle\psi_n^0|H'|\psi_n^1\rangle = \sum_{m\neq n} c_m^n \langle\psi_n^0|H'|\psi_m^0\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\langle\psi_m^0|H'|\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}\langle\psi_n^0|H'|\psi_m^0\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle\psi_m^0|H'|\psi_n^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

简并定态微扰论1

非简并

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle$$

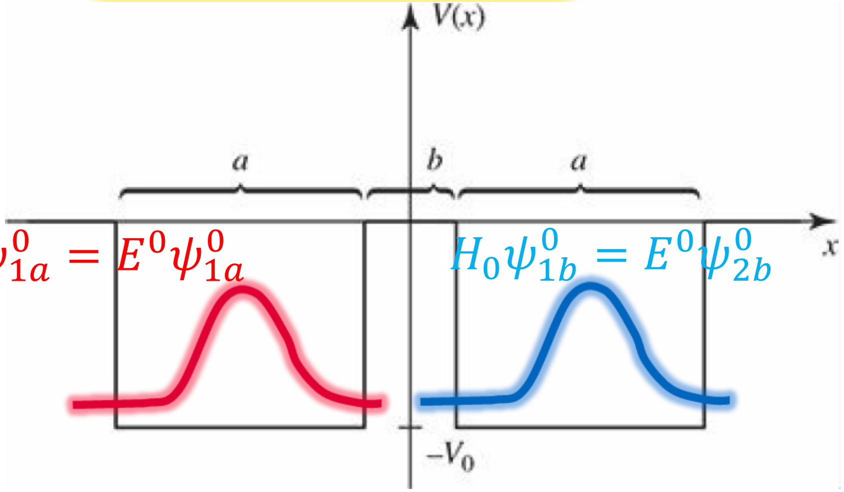
$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \quad ❶$$

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad ❷$$

无扰动 简并

If the unperturbed states are degenerate—that is, if two distinct states (ψ_a^0 and ψ_a^0) share the same energy—then ordinary perturbation theory fails: Eq 1 and 2 blow up (unless, perhaps, the numerator vanishes, —a loophole that will be important to us later on).

微扰理论



$$H_0 \psi_{1a}^0 = E^0 \psi_{1a}^0 \qquad H_0 \psi_{1b}^0 = E^0 \psi_{2b}^0$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V_{left} + V_{right}$$

$$\boldsymbol{\psi^0 = \alpha\psi_a^0 + \beta\psi_b^0}$$

$$E = E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \cdots \qquad \psi = \psi^0 + \lambda\psi^1 + \lambda^2\psi^2 + \cdots$$

$$H_0\psi^0 + \lambda(H_0\psi^1 + H'\psi^0) + \cdots = E^0\psi^0 + \lambda(E^0\psi^1 + E^1\psi^0) + \cdots$$

$$\therefore \quad H^0\psi^1 + H'\psi^0 = E^0\psi^1 + E^1\psi^0$$

简并定态微扰论2

$$H^0\psi^1 + H'\psi^0 = E^0\psi^1 + E^1\psi^0$$

注意，左乘$\boldsymbol{\psi_a^0}$

$$\langle\psi_a^0|H^0\psi^1\rangle + \langle\psi_a^0|H'\psi^0\rangle = E^0\langle\psi_a^0|\psi^1\rangle + E^1\langle\psi_a^0|\psi^0\rangle$$

$$\therefore\ \alpha\langle\psi_a^0|H'|\psi_a^0\rangle + \beta\langle\psi_a^0|H'|\psi_b^0\rangle = \alpha E^1$$

$$\therefore\ \alpha\langle\psi_b^0|H'|\psi_a^0\rangle + \beta\langle\psi_b^0|H'|\psi_b^0\rangle = \beta E^1$$

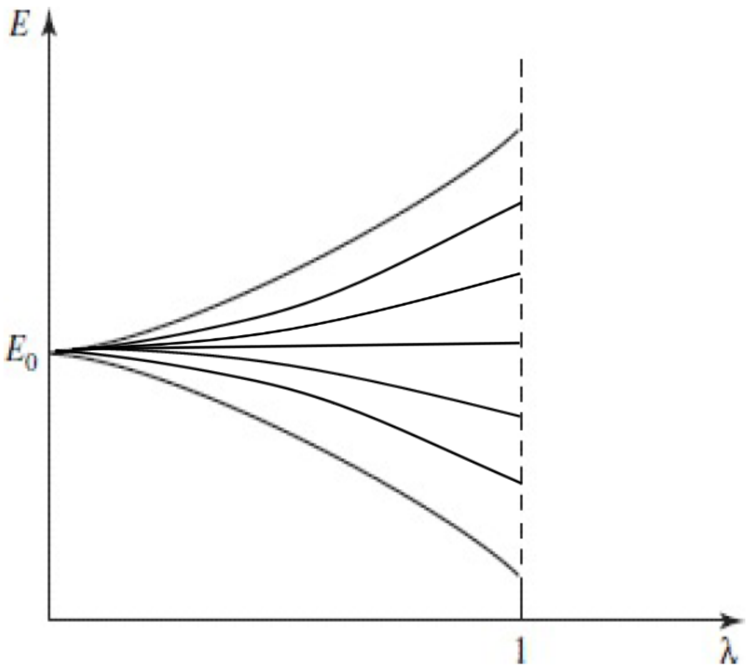
$$\begin{bmatrix} W_{aa} & W_{ab} \\ W_{ba} & W_{bb} \end{bmatrix}\begin{bmatrix}\alpha \\ \beta\end{bmatrix} = E^1\begin{bmatrix}\alpha \\ \beta\end{bmatrix}$$

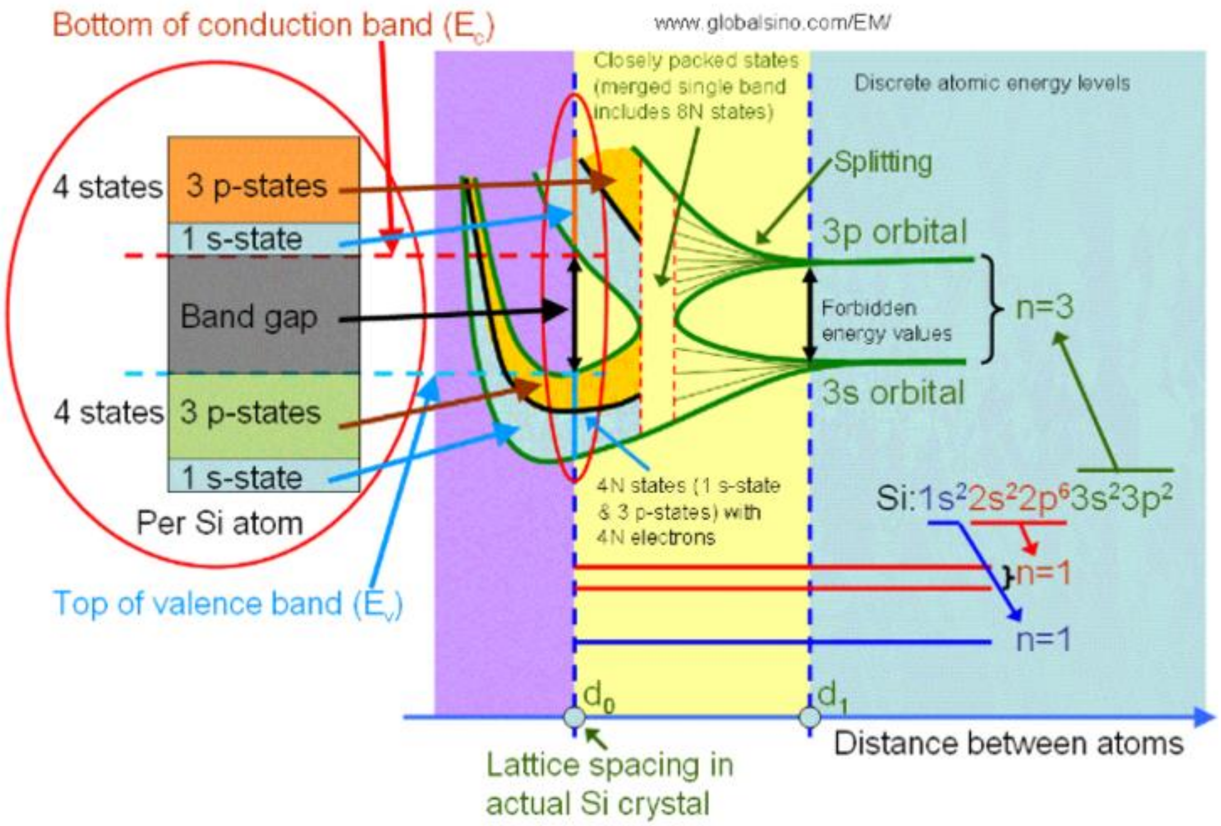
$$E_\pm^1 = \frac{1}{2}\left[W_{aa} + W_{bb} \pm \sqrt{(W_{aa} - W_{bb})^2 + 4|W_{ab}|^2}\right]$$

$$\psi_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a \pm \psi_b)$$

$$E_n^1 = \langle\psi_n^0|H'|\psi_n^0\rangle \qquad \psi_n^1 = \sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi_m^0|H'|\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}\psi_m^0$$

多重简并





无数个相同原子之间多重简并的能级相互耦合，就形成了能带。

浙江大学

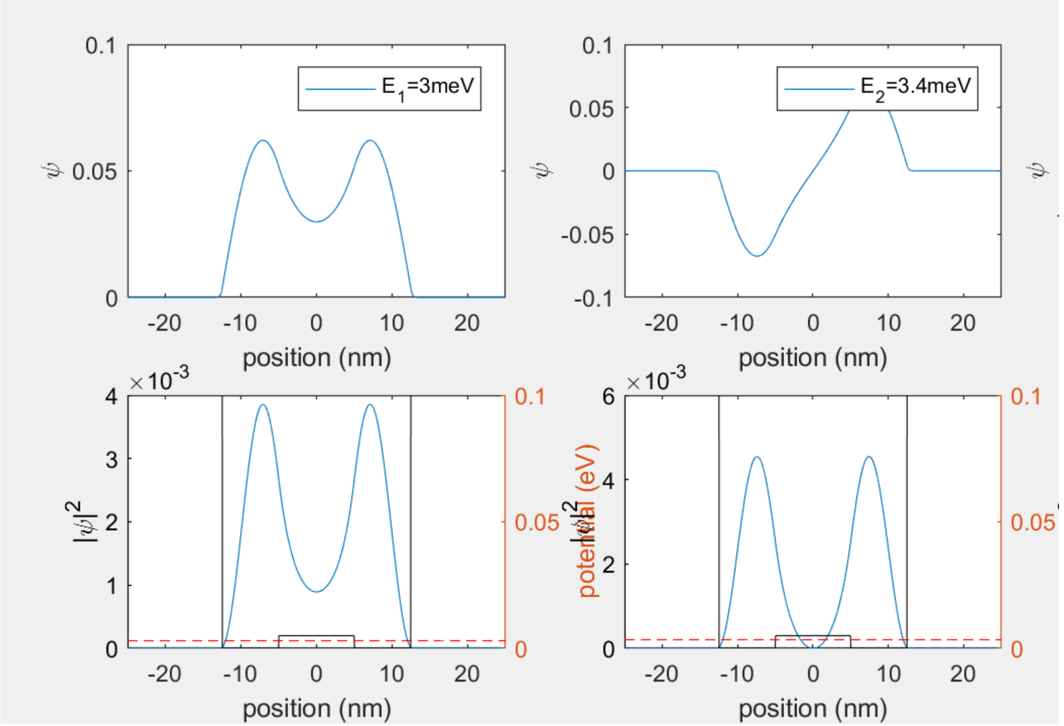
数值计算

程序matrix_QM_annotation.m 解定态薛定谔方程

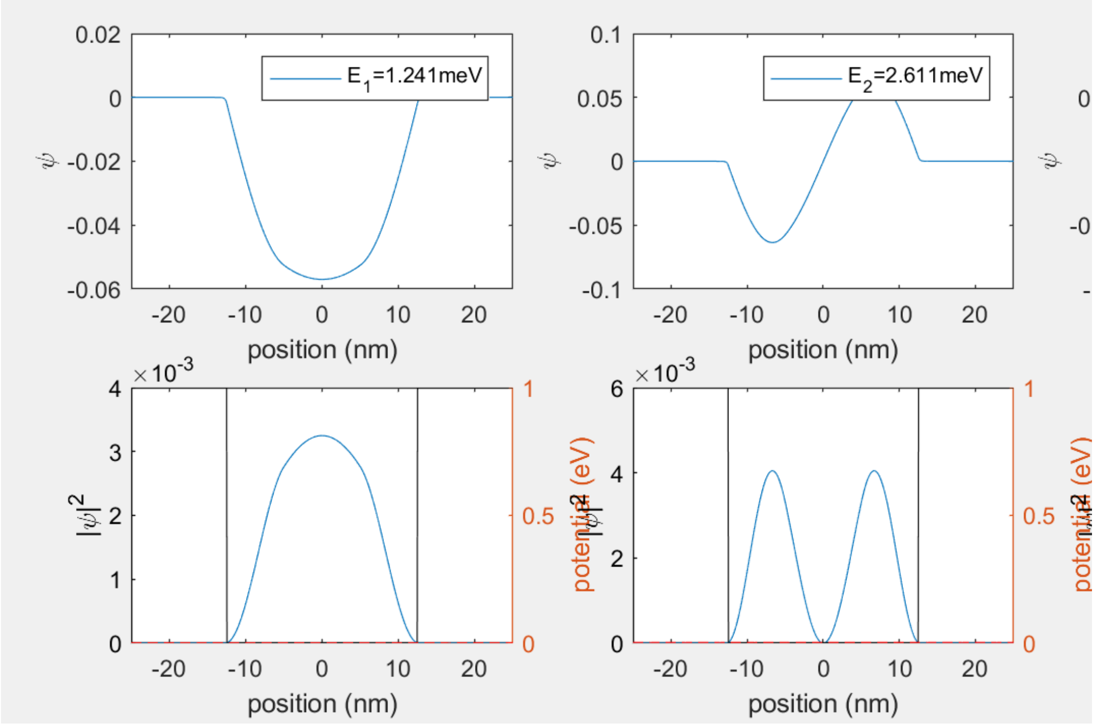
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2} + V_{left} + V_{right}$$

Case ‘Double Well’

10 nm 5meV



10 nm 1meV



第三章小结

- 晶体是原子或分子层面上具有长程周期性的固体。晶体的特点可以由晶格点阵来描述。倒易空间中的晶格点阵称为倒格子。

- 从晶体的周期性结构出发，可以得到布洛赫定理，它体现了波函数的周期性。

- 将布洛赫定理和周期性势阱结构中的薛定谔方程相结合，得到克龙尼格-朋奈模型。它可以描述周期性势阱结构中电子的色散关系，得出电子具有允带和禁带的特点，即能带。

- 从简并微扰论出发，可以得到耦合势阱的微扰论求解方法。多原子耦合系统中的多重简并能级的去简并过程就是能带形成的过程。

- 根据能带中载流子的填充水平可以定义费米能级，即能带被填充和不被填充交界处的能量。载流子在单位体积内某个能量上能够存在的填充密度称为能态密度。

参考文献

- 耦合势阱和定态微扰论主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第7.1-7.2小节。
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第5.1-5.3小节的内容。