第11章：束缚定态微扰论

2017年6月20日 22:48

- 非简并态微扰论
- 简并态微扰论

如果体系 Hamiltonian为 $\hat{H}$, 其能量本征方程

$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$

很难求解。但是如果 $\hat{H}$可以分为两部分

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$

其中 $\hat{H}_0$的本征方程

$\hat{H}_0\left|\psi_{n\nu}^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_{n\nu}^{(0)}\right\rangle$

已经解出，其本征值为 $E_n^{(0)}$，其本征态为$\left|\psi_{n\nu}^{(0)}\right\rangle$，$\nu$ 表示可能的简并。 $\hat{H}'$相对 $\hat{H}_0$ 是个小量，$\hat{H}$的本征问题是否可以解析求解。

微扰展开

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\psi^{(2)}\rangle + \cdots$$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots$$

约定：波函数的各高阶近似解与零阶近似解都正交：

$\langle\psi^{(0)}|\psi^{(s)}\rangle = 0, \qquad s = 1,2,3,\dots$

把量子态 $|\psi\rangle$ 和本征值E代入能量本征方程有

$$(H_0 - E^{(0)})|\psi^{(0)}\rangle = 0$$

$$(H_0 - E^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle = (E^{(1)} - H')|\psi^{(0)}\rangle$$

$$(H_0 - E^{(0)})|\psi^{(2)}\rangle = (E^{(1)} - H')|\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle$$

$$(H_0 - E^{(0)})|\psi^{(3)}\rangle = (E^{(1)} - H')|\psi^{(2)}\rangle + E^{(2)}|\psi^{(1)}\rangle + E^{(3)}|\psi^{(0)}\rangle$$

……

由此可得能量的各级修正为

$$E^{(1)} = \langle\psi^{(0)}|H'|\psi^{(0)}\rangle$$

$$E^{(2)} = \langle\psi^{(0)}|H'|\psi^{(1)}\rangle$$

$$E^{(3)} = \langle\psi^{(0)}|H'|\psi^{(2)}\rangle$$

式(11.1.6c)两边左乘$\langle\psi^{(1)}|$,得

$$\langle\psi^{(1)}|(H_0 - E^{(0)})|\psi^{(2)}\rangle = \langle\psi^{(1)}|(E^{(1)} - H')|\psi^{(1)}\rangle$$

式(11.1.6b)两边左乘$\langle\psi^{(2)}|$,并利用(11.1.7c)式,得

$$\langle\psi^{(2)}|(H_0 - E^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle = 0 - \langle\psi^{(2)}|H'|\psi^{(0)}\rangle = -E^{(3)}$$

利用 H_0 的厄米性,以上两式的左边应相等,因而得出

$$E^{(3)} = \langle\psi^{(1)}|H' - E^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle \qquad (11.1.7d)$$

利用(11.1.7d)式,可以直接用微扰一级近似波函数(而不需用二级近似波函数)来计算能量三级近似 $E^{(3)}$.

非简并态微扰论

考虑体系在无微扰时处于非简并能级 $E_k^{(0)}$,即$E^{(0)}=E_k^{(0)}$

相应零阶本征态为$|\psi^{(0)}\rangle=\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle$

- 一级近似

假设一级近似量子态为

$$\left|\psi^{(1)}\right\rangle=\sum_n a_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

由

$$(H_0-E^{(0)})\sum_n a_n^{(1)}\mid\psi_n^{(0)}\rangle=(E^{(1)}-H')\mid\psi_k^{(0)}\rangle$$

可得

$$(E_m^{(0)}-E_k^{(0)})a_m^{(1)}=E^{(1)}\delta_{mk}-H'_{mk}$$

$$H'_{mk}=\langle\psi_m^{(0)}\mid H'\mid\psi_k^{(0)}\rangle$$

于是有

$$E^{(1)}=E_k^{(1)}=H'_{kk}=\langle\psi_k^{(0)}\mid H'\mid\psi_k^{(0)}\rangle$$

$$a_m^{(1)}=\frac{H'_{mk}}{E_k^{(0)}-E_m^{(0)}},\qquad(m\neq k)$$

因此在一级近似下，有

$$E_k=E_k^{(0)}+H'_{kk}$$

$$\mid\psi_k\rangle=\mid\psi_k^{(0)}\rangle+\mid\psi_k^{(1)}\rangle=\mid\psi_k^{(0)}\rangle+\sum_n{}'\frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}\mid\psi_n^{(0)}\rangle$$

- 二级近似

$$E^{(2)}=E_k^{(2)}=\langle\psi_k^{(0)}\mid H'\mid\psi_k^{(1)}\rangle=\sum_n{}'\frac{\mid H'_{nk}\mid^2}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

于是有二级近似下的能量本征值为

$$E_k=E_k^{(0)}+H'_{kk}+\sum_n{}'\frac{\mid H'_{nk}\mid^2}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

简并态微扰论

假设不考虑微扰时，体系处于某简并能级 $E^{(0)}=E_k^{(0)}$ ，此刻零级波函数不能完全确定，但必然是简并能级的线性叠加

$$\mid\psi^{(0)}\rangle=\sum_{\mu=1}^{f_k}a_\mu\mid\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle$$

于是有

$$\begin{aligned}(H_0-E_k^{(0)})\mid\psi^{(1)}\rangle&=(E^{(1)}-H')\mid\psi^{(0)}\rangle\\&=(E^{(1)}-H')\sum_\mu a_\mu\mid\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle\end{aligned}$$

左乘$\langle\psi_{k\mu}^{(0)}|$得

$$\sum_{\mu}(H'_{\mu'\mu}-E^{(1)}\delta_{\mu'\mu})a_{\mu}=0$$

类似于一个准能量本征方程，求解久期方程可得

零级波函数为

$$|\phi_{k\alpha}^{(0)}\rangle=\sum_{\mu=1}^{f_k}a_{\alpha\mu}|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle$$

能量一级修正为

$$E_k^{(0)}+E_{k\alpha}^{(1)}$$

如果久期方程求得本征值$E_{k\alpha}^{(1)}$无重根，简并完全解除。