

近似方法

呜哩天才琪露诺

华中科技大学物理学院

日期：2025 年 4 月 2 日

1 非简并定态微扰论

设未加微扰时，系统的 Hamilton 量为 H_0 ，其本征方程为

$$H_0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle \quad (1)$$

加微扰后，Hamilton 量变为

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2)$$

原先的第 n 能级将发生偏移，本征方程变为

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (3)$$

联立得

$$(E_n^0 - H_0)|\psi_n^0\rangle = (\lambda V - \Delta_n)|\psi_n^0\rangle \quad (4)$$

其中 Δ_n 是能级偏移的大小. 两边左乘 $\langle\psi_n^0|$ 可得

$$\langle\psi_n^0|(\lambda V - \Delta_n)|\psi_n\rangle = 0 \quad (5)$$

我们可以把 $|\psi_n\rangle$ 按 $\{|\psi^0\rangle\}$ 展开

$$|\psi_n\rangle = c_n(\lambda)|\psi_n^0\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_m^0\rangle\langle\psi_m^0|}{E_n^0 - E_m^0}(\lambda V - \Delta_n)|\psi_n\rangle \quad (6)$$

取归一化条件

$$\langle\psi_n^0|\psi_n\rangle = 1 \quad (7)$$

左乘 $\langle\psi_n^0|$ 得 $c_n(\lambda) = 1$ ，同时

$$\Delta_n = \lambda\langle\psi_n^0|V|\psi_n\rangle \quad (8)$$

这时

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_m^0\rangle\langle\psi_m^0|}{E_n^0 - E_m^0}(\lambda V - \Delta_n)|\psi_n\rangle \quad (9)$$

把 $|\psi_n\rangle$ 及 E_n 按 λ 的幂次逐阶展开

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (10)$$

$$\Delta_n = \lambda\Delta_n^{(1)} + \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \dots \quad (11)$$

则

$$\begin{aligned} \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots &= \lambda \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_m^0\rangle \langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \\ &+ \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_m^0\rangle \langle \psi_m^0 | V | \psi_n^1 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \\ &- \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_m^0\rangle \langle \psi_m^0 | \Delta_n^{(1)} | \psi_n^1 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \end{aligned} \quad (12)$$

其中由 $\{|\psi^0\rangle\}$ 的正交性, 出现 $\langle \psi_m | \psi_n \rangle$ 的项皆为 0. 由

$$\Delta_n = \lambda \langle \psi_n^0 | V | \psi_n \rangle = \lambda \langle \psi_n^0 | V | \psi_n^0 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^0 | V | \psi_n^1 \rangle + \dots \quad (13)$$

可得能量的第 N 阶修正

$$\Delta_n^N = \langle \psi_n^0 | V | \psi_n^{N-1} \rangle \quad (14)$$

完全由波函数的 $N-1$ 阶修正决定.

一阶能量修正

$$\Delta_n^1 = \langle \psi_n^0 | V | \psi_n^0 \rangle \quad (15)$$

比对系数可得一阶波函数修正

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_m^0\rangle \langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} |\psi_m^0\rangle \quad (16)$$

其中 $V_{mn} = \langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle$. 二阶能量修正为

$$\Delta_n^2 = \langle \psi_n^0 | V | \psi_n^1 \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (17)$$

二阶波函数修正

$$\begin{aligned} |\psi_n^2\rangle &= \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_m^0\rangle \langle \psi_m^0 | V | \psi_n^1 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} - \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_m^0\rangle \langle \psi_m^0 | \Delta_n^1 | \psi_n^1 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \\ &= \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{V_{kl} V_{ln} |\psi_k^0\rangle}{(E_n^0 - E_k^0)(E_n^0 - E_l^0)} - \sum_{k \neq n} \frac{V_{nn} V_{kn} |\psi_k^0\rangle}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \end{aligned} \quad (18)$$

我们来考察二阶能量修正, 第 i 能级和第 j 能级通过 V_{ij} 联系起来, 假设其中第 i 能级较低而第 j 能级较高, 则微扰后第 i 能级下降 $\frac{|V_{ij}|^2}{E_j^0 - E_i^0}$ 而第 j 能级上升. 这说明微扰后的能级永不交叉, 无论扰动的幅度有多大. 对

于基态, 由于它已经是最低的能级, 所有与它关联的能级 j 都会使它下降 $\frac{|V_{0j}|^2}{E_j^0 - E_0^0}$, 故微扰后基态能级必定下降.

最后, 我们来说明简并微扰论适用的范围, 首先微扰前的各能级不能有简并. 齐次, $\frac{|V_{ij}|}{E_i^0 - E_j^0}$ 必须足够小, 否则修正项将发散.

2 Stack 效应与简并定态微扰论

氢原子的核外电子的 Hamiltonian 为

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (19)$$

现在我们在 z 方向上加上一个微弱电场, 则

$$V = -e|E|z \quad (20)$$

对基态 $1s$, $n = 1, l = 0, m = 0$, 态的字称为偶, 故

$$\langle \psi_k^0 | z | \psi_k^0 \rangle = 0 \quad (21)$$

无一阶能量修正项, 称为二次 Stack 效应. 且对 $(n, l, m) \neq (1, 0, 0)$ 有 $E_{100}^0 \neq E_{nlm}^0$, 能量的二阶修正项中不会出现分母为 0 的问题.

下面我们研究 $n = 2$ 的态, 对 $(2, l, m) \neq (2, l', m')$, 有 $E_{2lm} - E_{2l'm'} = 0$ 而 $z_{2lm, 2l'm'} \neq 0$, 即分母为 0 而分子不为 0, 出现发散问题, 非简并微扰论失效. 必须选取一组能量本征矢, 使得有相同能量的 $|\varphi_m^0\rangle$ 与 $|\varphi_n^0\rangle$ 有

$$\langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle = 0 \quad (22)$$

即我们需要使 V 对角化.

由选择定则

$$\langle \alpha', l', m' | z | \alpha, l, m \rangle = 0 \quad \text{unless } M = m$$

可知 $|2, 1, 1\rangle, |2, 1, -1\rangle$ 与其它所有 $n = 2$ 态都不通过 z 关联, 故它们没有能量修正. 只考虑 $|2, 0, 0\rangle$ 以及 $|2, 1, 0\rangle$, 在这组基底下

$$H_0 \doteq -\frac{m\alpha^2}{8} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad V \doteq -e|E| \begin{pmatrix} 0 & z_{sp} \\ z_{ps} & 0 \end{pmatrix} \quad (23)$$

其本征值为 $\pm \langle 2p | z | 2s \rangle$, 对应的本征矢为

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{|2, 1, 0\rangle \pm |2, 0, 0\rangle}{\sqrt{2}} \quad (24)$$

在 $\{|\psi_{\pm}\rangle\}$ 下, V 是对角化的, 可以应用非简并微扰论. 对 $|\psi_{\pm}\rangle$, 能量的一阶修正项为

$$\langle \psi_{\pm} | V | \psi_{\pm} \rangle = \mp eE \langle 2, 1, 0 | z | 2, 0, 0 \rangle = \pm 3\sqrt{3}e|E|a \equiv \mp \Delta \quad (25)$$

这称为氢原子的线性 Stack 效应. 可见, 能级发生劈裂, 间隙为 2Δ .

3 精细结构与 Zeeman 效应

3.1 氢原子的精细结构

考虑相对论效应, 氢原子核外电子的动能实际上应该为

$$T = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 \approx \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3 c^2} \quad (26)$$

可以看作电子的 Hamilton 量有微扰

$$V = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3 c^2} \quad (27)$$

因为 $[\mathbf{L}, \mathbf{p}^2] = [\mathbf{L}, V] = 0$, V 在 $\{|n, l, m\rangle\}$ 基底上已经对角化, 可以用非简并微扰论. 一阶能量修正

$$\begin{aligned}\Delta_{nl}^{(1)} &= \langle n, l, m | V | n, l, m \rangle = -\langle n, l, m | \frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3 c^2} | n, l, m \rangle \\ &= \frac{E_n^0 \alpha^2}{n^2} \left(-\frac{3}{4} + \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right) \\ &= -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^4 \left[-\frac{3}{4n^4} + \frac{1}{n^3 (n + \frac{1}{2})} \right]\end{aligned}\quad (28)$$

再考虑自旋-轨道角动量的耦合效应. 电子的自旋会使其具有磁矩

$$\mu = \frac{e\mathbf{S}}{m} \quad (29)$$

磁偶极子在外电场中无附加能量, 但在外磁场中有附加能量 $-\mu \cdot \mathbf{B}$. 取电子的随动坐标系, 则质子以 $-\mathbf{v}$ 的速度运动, 其磁场

$$\begin{aligned}\mathbf{B} &= -e \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{r}}{r^3} \\ &= -\mathbf{v} \times \mathbf{E} \\ &= \mathbf{v} \times \nabla \phi(r) \\ &= \mathbf{v} \times \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \\ &= -\frac{\mathbf{L}}{mr} \frac{\partial \phi}{\partial r}\end{aligned}\quad (30)$$

故附加能量

$$V_{LS} = -\mu \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{m^2 r} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \frac{dV}{dr} \quad (31)$$

但这并不正确, 实际上应当是

$$V_{LS} = \frac{1}{2m^2 r} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \frac{dV}{dr} \quad (32)$$

具体原因在相对论性量子力学中才能得到解释. 对氢原子, $\frac{dV}{dr} = \frac{\alpha}{r^2}$, 故

$$V_{LS} = \frac{\alpha}{2m^2 r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (33)$$

因为 $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 因子, V_{LS} 在耦合表象中是对角化的, 而在非耦合表象中不是, 我们选用耦合表象. 则一阶能级修正

$$\begin{aligned}\Delta_{|n,l,j,m\rangle}^1 &= \langle n, l, j, m | V_{LS} | n, l, j, m \rangle \\ &= \frac{\alpha}{2m^2} \left\langle n, l, j, m \left| \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}{r^3} \right| n, l, j, m \right\rangle \\ &= \frac{\alpha}{2m^2} \langle n, l, j, m | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | n, l, j, m \rangle \left\langle n, l, j, m \left| \frac{1}{r^3} \right| n, l, j, m \right\rangle \\ &= \frac{\alpha^4 m}{4n^3 l(l+1) (l + \frac{1}{2})} \begin{cases} l, & j = l + \frac{1}{2} \\ -l-1, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}\end{aligned}\quad (34)$$

综合考虑相对论修正与自旋-轨道角动量耦合修正, 总的能级偏移为

$$\Delta = \frac{\alpha^4 m}{2n^4} \left[\frac{n}{2l(l+1) (l + \frac{1}{2})} \left(-l-1 \right) + \frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right] = \frac{\alpha^4 m}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{2n}{2j+1} \right) \quad (35)$$

可见, 氢原子的能量修正 Δ 只与 n 和 j 有关, 而与 l 无关. 如图(1)所示, $2P_{\frac{1}{2}}$ 与 $2P_{\frac{3}{2}}$ 能级劈裂, 但 $2P_{\frac{1}{2}}$ 与 $2S_{\frac{1}{2}}$ 能级依然简并.

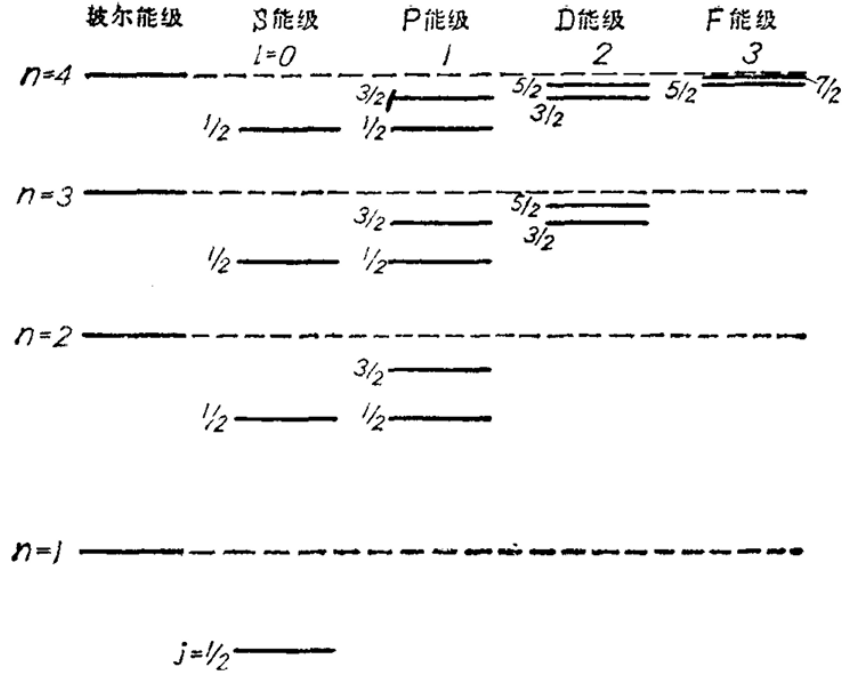


图 1: 氢原子能级的精细结构

3.2 碱金属原子

对碱金属原子，其内部有一个完整而稳固的结构，称为原子实，原子实外有一个价电子。原子实本身由带 Ze 正电荷的原子核以及 Z 个电子构成，价电子受到的作用类似于单位正电荷 Coulomb 场的作用。但是，价电子会使原子实中的电荷发生微小位移，形成一个电偶极子，这一过程称为原子实的极化，它会使得价电子受到的作用偏离 Coulomb 势，引起能量的降低。同一 n 值中 l 越小的价电子，其轨道偏心率越大，近日点离原子实更近，受原子实极化越显著。另一方面，价电子并不总是在原子实外部运动，可能会发生贯穿，这时原子实对它的有效电荷数 Z^* 将不再是 1，这一过程的影响比原子实极化的影响更为显著。同样地，轨道贯穿只能发生在 l 较小的价电子。由于原子实极化和轨道贯穿效应的存在，相对论效应的影响已经极微弱，我们只考虑自旋-轨道角动量耦合带来的修正。这时，(32)仍成立，只是 V 不再是 Coulomb 势。同样的计算给出

$$\Delta_{|n,l,j\rangle}^1 = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_{nl} \frac{\hbar^2}{2} \begin{cases} l, & j = l + \frac{1}{2} \\ -l - 1, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (36)$$

碱金属元素锂的能级如图(2)所示。

3.3 Zeeman 效应

设我们在 z 方向上加一个弱的外磁场

$$\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z \quad (37)$$

其满足 Coulomb 规范的矢势

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}B(x\mathbf{e}_y - y\mathbf{e}_x) \quad (38)$$

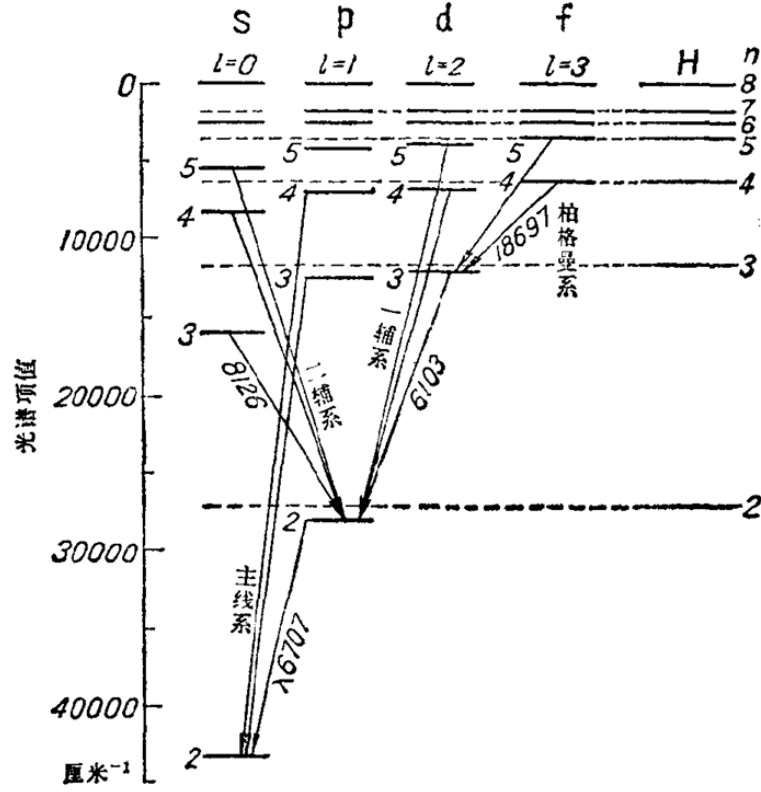


图 2: 锂的能级图

磁场中电子的 Hamilton 量

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(r) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) - \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2mc^2} \quad (39)$$

Coulomb 规范下

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = |\mathbf{B}| \left(-\frac{1}{2} y p_x + \frac{1}{2} x p_y \right) = \frac{1}{2} |\mathbf{B}| L_z \quad (40)$$

略去矢势的二次项，并考虑自旋磁矩与外磁场的相互作用

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\frac{e}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = -\frac{e}{mc} |\mathbf{B}| S_z \quad (41)$$

可得外磁场带来的 Hamilton 量修正

$$V_B = -\frac{e|\mathbf{B}|}{2mc} (L_z + 2S_z) = -\frac{e|\mathbf{B}|}{2mc} (J_z + S_z) \quad (42)$$

3.4 Van der Waals 力

我们考虑两个氢原子之间的相互作用，设两个质子都在 z 轴上，距离为 r ， z 轴正方向从质子 1 指向质子 2。用 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 分别表示两个电子相对各质子的位矢，则系统的 Hamilton 量为

$$\begin{aligned} H &= H_0 + V \\ H_0 &= \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \\ V &= \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{r}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \end{aligned} \quad (43)$$

H_0 对应的基态波函数显然是两个氢原子基态波函数的乘积

$$\psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}^0(\mathbf{r}_1)\psi_{100}^0(\mathbf{r}_2) \quad (44)$$

当距离 r 很大时, 电动力学的知识告诉我们, 两原子之间的相互作用可以看成两个偶极子之间的相互作用

$$\begin{aligned} V &= \mathbf{p}_2 \cdot \nabla \left(\frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) \\ &= \frac{(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2)r^2 - 3(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1)(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r}_2)}{r^5} \\ &= \frac{e^2(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)r^2 - 3e^2(z_1r)(z_2r)}{r^5} \\ &= \frac{e^2(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2)}{r^3} \end{aligned} \quad (45)$$

显然, 由于基态的字称为偶, 一阶能量修正全部为 0. 二阶能量修正

$$E^2(r) = \frac{e^4}{r^6} \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle k^0 | x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2 | 0^0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_k^0} \quad (46)$$

显然相互作用势按 $\frac{1}{r^6}$ 变化, 且为负, 即氢原子之间有长程的 r^{-6} 吸引力, 这种力称为 Van der Waals 力. 它普遍存在于各种原子和分子之间.

4 变分法, 氢原子

如果我们无法事先得到一个精确解, 则我们之前发展起来的微扰论将毫无用处. 我们可以通过变分法给出基态能量 E_0 的上限, 这个上限可以足够地接近基态能量的精确值. 任取试右矢 $|\tilde{0}\rangle$, 定义

$$\bar{H} = \frac{\langle \tilde{0} | H | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle} \quad (47)$$

则

$$\bar{H} \geq E_0 \quad (48)$$

要证明这一点, 我们把 $|0\rangle$ 在能量表象下展开

$$|\tilde{0}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle \langle k | \tilde{0} \rangle \quad (49)$$

则

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \frac{\sum_{k=0}^{\infty} |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2 E_k}{\sum_{k=0}^{\infty} |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2} \\ &= \frac{\sum_{k=1}^{\infty} |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2 (E_k - E_0)}{\sum_{k=0}^{\infty} |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2} + E_0 \\ &\geq E_0 \end{aligned} \quad (50)$$

最后一步是因为 $E_k - E_0$ 必然是正的. 我们还能看到, 若 $\langle k | \tilde{0} \rangle \sim O(\varepsilon)$, 则

$$\bar{H} - E_0 = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2 (E_k - E_0)}{|\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle|^2} \sim O(\varepsilon^2) \quad (51)$$

可见即使偏差较大的 $|\tilde{0}\rangle$ 对基态能量的估计也是很精确的. 现在我们假定 \bar{H} 对变分

$$|\tilde{0}\rangle \rightarrow |\tilde{0}\rangle + \delta |\tilde{0}\rangle \quad (52)$$

是稳定的, 也即

$$\frac{\delta \bar{H}}{\delta |\tilde{0}\rangle} = 0 \quad (53)$$

则用 $|\tilde{0}\rangle + \delta|\tilde{0}\rangle$ 代替 $|\tilde{0}\rangle$ 计算 \overline{H} 的误差在 $(\delta|\tilde{0}\rangle)^2$ 量级, 说明计算方法是稳定的.

一般而言, 我们的试探态矢量依赖于若干参数 $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, 则 \overline{H} 是这些参数的函数. 我们要求泛函导数为 0, 即要求 \overline{H} 对各参数的偏导数为 0, 相当于找到 \overline{H} 的极小值点. 比如, 我们考虑一维无限深方势阱中粒子的基态, 取试探解为

$$\langle x|\tilde{0}\rangle = |a|^\lambda - |x|^\lambda \quad (54)$$

其中 λ 为参数. 可以算出近似基态能量

$$\overline{H} = \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+1)}{2\lambda-1} \right] \left(\frac{\hbar^2}{4ma^2} \right) \quad (55)$$

其极小值在 $\lambda = \frac{1+\sqrt{6}}{2} \approx 1.76$ 处取得, 对应近似能量

$$\overline{H}_{\min} \approx 1.00298E_0 \quad (56)$$

与精确能量相差很小.

氦原子的 Hamilton 量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \quad (57)$$

视 $V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ 为微扰, 去掉这部分影响时, 系统的精确解就是氢原子波函数的乘积

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3} e^{-\frac{2(r_1+r_2)}{a}} \quad (58)$$

取 $|\psi_0\rangle$ 为试探解, 则基态能量

$$\begin{aligned} \overline{H} &= 8E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a}}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \\ &= 8E_1 - \frac{5}{2}E_1 \\ &= -75 \text{ eV} \end{aligned} \quad (59)$$

与实验值有偏差, 因为每个电子都会被另一个电子所干扰, 所以原子核的等效电荷量应该是一个小于 2 的常数 Z , 则试探波函数为

$$\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a}} \quad (60)$$

计算得

$$\overline{H} = \left(-2Z^3 + \frac{27}{4}Z \right) E_1 \quad (61)$$

当 $Z = \frac{27}{16}$ 时, $\overline{H}_{\min} = \frac{729}{128}E_1 \approx -77.5 \text{ eV}$, 与实验数据几乎一致.

5 含时 Hamilton 量

5.1 相互作用绘景

设系统的 Hamilton 量为

$$H = H_0 + V(t) \quad (62)$$

且 H_0 对应的本征值问题已全部解出. 我们假设系统初始状态为

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n(0) |n\rangle \quad (63)$$

要找到 $t > 0$ 时刻的 $c_n(t)$ 使得

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle \quad (64)$$

这里因子 $e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$ 反映定态的相位演化, 而 $c_n(t)$ 的出现则完全是因为 $V(t)$. 我们定义相互作用绘景或 Dirac 绘景下的态矢以及力学量算子

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S \quad (65)$$

$$A_I = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} A_S e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} \quad (66)$$

则态矢量的时间演化

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S \right) \\ &= -H_0 e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S + e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} (H_0 + V) |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S \\ &= e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S \\ &= V_I |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I \end{aligned} \quad (67)$$

同理可以得到

$$\frac{dA_I}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A_I, H_0] \quad (68)$$

在相互作用绘景下

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S = \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad (69)$$

故

$$c_n = \langle n | \alpha, t_0 = 0; t \rangle \quad (70)$$

从而得到 $c_n(t)$ 的演化方程

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \alpha, t_0 = 0; t \rangle \\ &= \langle n | V_I | \alpha, t_0 = 0; t \rangle_I \\ &= \sum_m \langle n | V_I | m \rangle \langle m | \alpha, t \rangle \\ &= \sum_m V_{nm} e^{i\omega_{nm} t} c_m(t) \end{aligned} \quad (71)$$

其中 $V_{nm} = \langle n | V(t) | m \rangle$, $\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$. 这是个齐次线性常微分方程组, 即

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} e^{i\omega_{12} t} & \cdots \\ V_{21} e^{i\omega_{21} t} & V_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (72)$$

5.2 含时双态问题

我们考虑具有正弦振动势的双态问题, 即

$$H_0 = E_1 |1\rangle \langle 1| + E_2 |2\rangle \langle 2| \quad E_2 > E_1 \quad (73)$$

$$V(t) = \gamma e^{i\omega t} |1\rangle \langle 2| + \gamma e^{-i\omega t} |2\rangle \langle 1| \quad (74)$$

对(72), 此即

$$V_{12} = V_{21}^* = \gamma e^{i\omega t} \quad V_{11} = V_{22} = 0 \quad (75)$$

假设初始时系统处在 $|1\rangle$ 态, 即 $c_1(0) = 1, c_2(0) = 0$, 则解(72)得

$$\begin{aligned} |c_1(t)|^2 &= 1 - \frac{4\gamma^2}{4\gamma^2 + (\omega - \omega_{21})^2 \hbar^2} \sin^2 \left\{ \left[\frac{\gamma^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}} t \right\} \\ |c_2(t)|^2 &= \frac{4\gamma^2}{4\gamma^2 + (\omega - \omega_{21})^2 \hbar^2} \sin^2 \left\{ \left[\frac{\gamma^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}} t \right\} \end{aligned} \quad (76)$$

我们看到, 观测到系统处在较高能态的概率的振荡频率为

$$\Omega = \sqrt{\frac{\gamma^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4}} \quad (77)$$

振幅在

$$\omega \approx \omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \quad (78)$$

时极大, 这称为共振条件. 这时 $\Omega = \frac{\gamma}{\hbar}$, 我们可以作出 $|c_1(t)|^2$ 与 $|c_2(t)|^2$ 关于 t 的图像 $|c_1(t)|^2$ 与 $|c_2(t)|^2$ 关于 t 的图像, 如图(3)所示. 可见, $|c_1(t)|^2$ 与 $|c_2(t)|^2$ 是此消彼长的关系, 这称为吸收-辐射循环. $V(t)$ 可以看作能量的源与漏, 它可以引起低能态到高能态的跃迁 (吸收) 或高能态到低能态的跃迁.

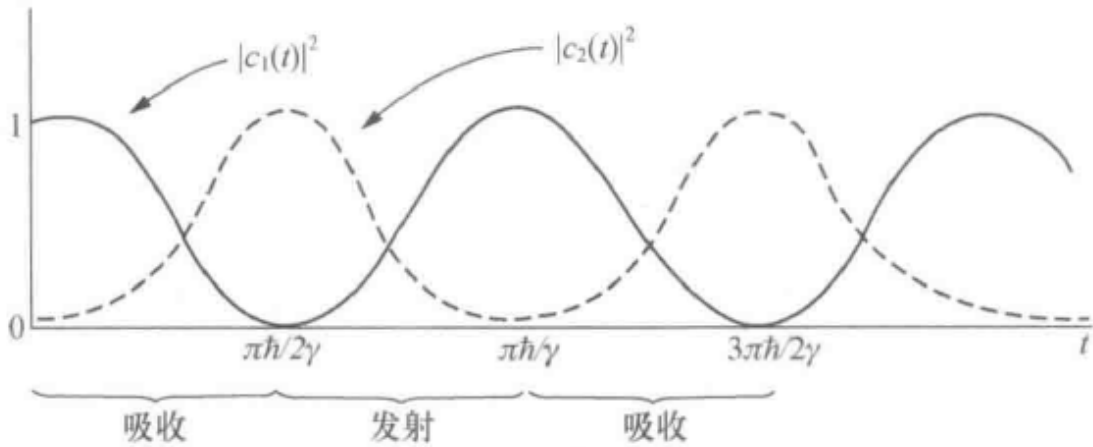


图 3: $|c_1(t)|^2$ 与 $|c_2(t)|^2$ 关于 t 的图像

即使在偏离共振点的位置吸收-辐射循环也能发生, 但是这时 $|c_2(t)|^2$ 无法上升到 1, $|c_1(t)|^2$ 亦无法下降到 0. 作出 $|c_2(t)|_{\max}^2 - t$ 图像, 可见 $\omega = \omega_{21}$ 附近有一个共振峰, 且半高全宽为 $\frac{4\gamma}{\hbar}$.

5.3 绝热近似

系统的 Hamilton 量依赖于某些参数 λ , 对每个参数, 系统都会有一些能级, 这些能级的能量依赖于参数, 比如无限深方势阱基态能量依赖于阱宽 d . 绝热近似适用于这样的情形, 参数随时间的变化极其缓慢, 使得系统一直处在某个能级, 其能量的改变只是因为参数的变化, 比如, 系统一直处在势阱基态, 但是由于阱宽的变化, 其能量发生变化. 这要求参数变化的时标远长于系统在不同能级间振动的周期 (如果系统参数变化太快, 则系统状态来不及改变).

若系统的 Hamilton 量含时, 则系统的能量本征值和本征矢也随时间变化. 用 $|n; t\rangle$ 表示 t 时刻系统的能量本征矢, 则

$$H(t) |n; t\rangle = E_n(t) |n; t\rangle \quad (79)$$

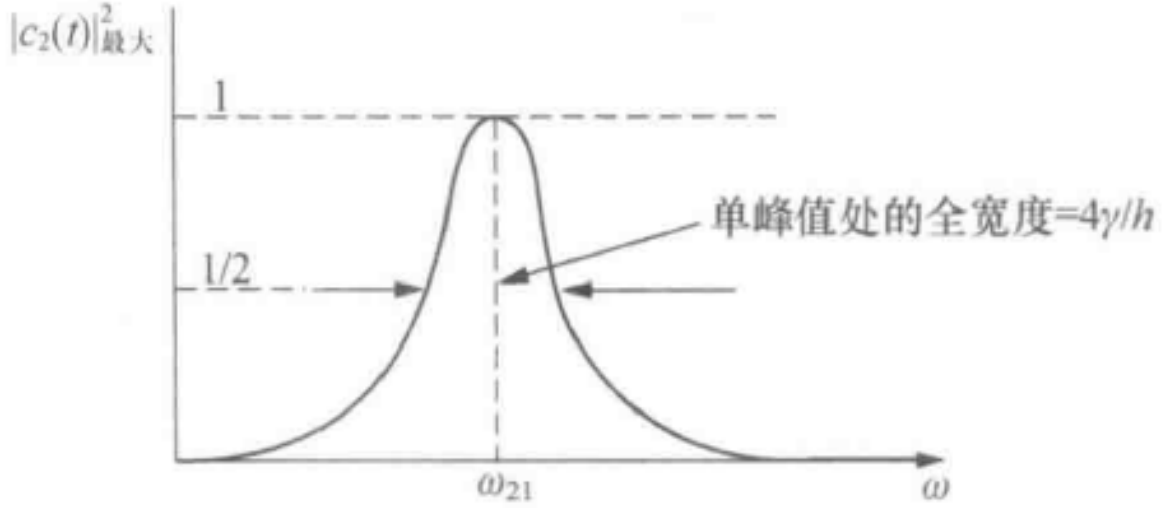


图 4: $|c_2(t)|_{\max}^2 - t$ 图像

系统的 Schödinger 方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle = H(t) |\alpha, t_0 = 0; t\rangle \quad (80)$$

设

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = \sum_n c_n(t) e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle \quad (81)$$

其中

$$\theta_n(t) \equiv -\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt' \quad (82)$$

反映能量随时间的累积效应, 称为动力学项. 把(81)代入(80)得

$$\sum_n e^{i\theta_n(t)} \left[\dot{c}_n(t) |n; t\rangle + c_n(t) \frac{\partial}{\partial t} |n; t\rangle \right] = 0 \quad (83)$$

这里我们应当注意, $\frac{\partial}{\partial t} |n; t\rangle$ 反映的是不同时刻能量本征矢的变化, 而 Schödinger 方程反映的是态矢量的演化, 我们没有理由认为态矢量的时间演化和能量本征矢的变化 (即 Hamilton 量的时间演化) 是一致的, 因此不能把 $\frac{\partial}{\partial t} |n; t\rangle$ 化简成 $\frac{1}{i\hbar} E_n(t') |n; t'; n; t'\rangle = \frac{E_n(t')}{i\hbar}$. 在等式两侧左乘 $\langle m; t|$ 得

$$\dot{c}_m(t) = - \sum_n c_n(t) e^{i[\theta_n(t) - \theta_m(t)]} \left\langle m; t \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| n; t \right\rangle \quad (84)$$

通过对(79)两边求导再左乘 $\langle m; t|$ 可得

$$\langle m; t | \dot{H} | n; t \rangle = [E_n(t) - E_m(t)] \left\langle m; t \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| n; t \right\rangle \quad (85)$$

则(84)可化为

$$\dot{c}_m(t) = -c_m(t) \left\langle m; t \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| m; t \right\rangle - \sum_n c_n(t) e^{i(\theta_n - \theta_m)} \frac{\langle m; t | \dot{H} | n; t \rangle}{E_n - E_m} \quad (86)$$

从第二项可以看出, 因为 $\dot{H} \neq 0$, 导致 c_m 的演化与 $n \neq m$ 耦合.

若系统的 Hamilton 量变化极为缓慢, 即

$$\frac{\langle m; t | \dot{H} | n; t \rangle}{E_n - E_m} \equiv \frac{1}{\tau} \ll \left\langle m; t \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| m; t \right\rangle \sim \frac{E_m}{\hbar} \quad (87)$$

即 Hamilton 量变化的时标远长于定态相因子振动的周期. 这时, 我们可以略去(86)中的第二项, 得到

$$c_n(t) = e^{i\gamma_n(t)} c_n(0) \quad (88)$$

其中

$$\begin{aligned} \gamma_n &\equiv i \int_0^t \left\langle n; t' \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| n; t' \right\rangle dt' \\ &= i \int_{\lambda(0)}^{\lambda(t)} \left\langle n; \lambda(t') \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| n; \lambda(t') \right\rangle d\lambda \end{aligned} \quad (89)$$

可见, 这一项只与系统在参数空间中的轨迹有关, 而与系统变化的迟缓无关, 因此称为几何相因子. 容易证明, 几何相因子是实数.

假设系统一开始处在 $H(0)$ 的本征态 $|n\rangle$, 则它将一直保持在 $H(t)$ 的本征态 $|n; t\rangle$, 因为 $c_m(0) = \delta_{mn}$. 具体地

$$|n, t_0 = 0; t\rangle = e^{i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle \quad (90)$$

5.4 Berry 相, AB 效应

假设 Hamilton 量不显含时间, 仅依赖于向量值参数 \mathbf{R} , 而 \mathbf{R} 是随时间变化的. 则

$$\left\langle n; t \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| n; t \right\rangle = \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dt} \quad (91)$$

其中 $\nabla_{\mathbf{R}}$ 是相空间中 \mathbf{R} 方向的梯度算子. 则几何相

$$\gamma_n(T) = i \int_{\mathbf{R}(0)}^{\mathbf{R}(T)} \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R} \quad (92)$$

若 $\mathbf{R}(0) = \mathbf{R}(T)$, 则为

$$\gamma_n(C) = i \oint_C \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R} \quad (93)$$

记

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = i \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \quad (94)$$

则由 Stokes 公式得

$$\gamma_n(C) = i \oint_C \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R} = \int_S [\nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R})] \cdot d\mathbf{R} \equiv \int_S \mathbf{B}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R} \quad (95)$$

其中 S 是 C 在相空间中包围的一条曲线.

我们可以给能量本征矢乘一个任意的相因子

$$|n(\mathbf{R})\rangle \rightarrow e^{i\delta(\mathbf{R})} |n(\mathbf{R})\rangle \quad (96)$$

则对应地

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) - \nabla_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{R}) \quad (97)$$

而几何相(95)是不变的. 可见几何相与能量本征矢的相位也无关, 而只与相空间中的轨迹有关. (97)与规范变换的形式是一致的.

下面我们算出 $\gamma_n(C)$. 首先

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_n(\mathbf{R}) &= \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \\ &= i \nabla_{\mathbf{R}} \times \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \\ &= i \nabla_{\mathbf{R}} \langle n(\mathbf{R}) | \times \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \\ &= i \sum_m [\nabla_{\mathbf{R}} \langle n(\mathbf{R}) |] \cdot |m(\mathbf{R})\rangle \times \langle m(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \end{aligned} \quad (98)$$

对 $\langle n(\mathbf{R})|n(\mathbf{R})\rangle = 1$ 求梯度得 $[\nabla_{\mathbf{R}} \langle n(\mathbf{R})|] \cdot |n(\mathbf{R})\rangle = -\langle n(\mathbf{R})|\nabla_{\mathbf{R}}|n(\mathbf{R})\rangle$, 从而(98)中 $|n(\mathbf{R})\rangle$ 项为 0. 另一方面, 对(79)两边求梯度并左乘 $\langle m(\mathbf{R})|$ 得

$$\langle m(\mathbf{R})|\nabla_{\mathbf{R}}|n(\mathbf{R})\rangle = \frac{\langle m(\mathbf{R})|\nabla_{\mathbf{R}}H|n(\mathbf{R})\rangle}{E_n - E_m} \quad (99)$$

从而

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = i \sum_{m \neq n} \frac{\langle n(\mathbf{R})|\nabla_{\mathbf{R}}H|m(\mathbf{R})\rangle \times \langle m(\mathbf{R})|\nabla_{\mathbf{R}}H|n(\mathbf{R})\rangle}{(E_m - E_n)^2} \quad (100)$$

(95)和(100)合起来便给出了 Berry 相位.

Aharonov-Bohm 效应表明, 即使电子在磁场为零的区域运动, 电磁矢势 \mathbf{A} 仍可通过量子力学相位影响其干涉行为. 该相位差可表示为

$$\Delta\phi_{AB} = \frac{e}{\hbar} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \frac{e}{\hbar} \Phi_B \quad (101)$$

其中 Φ_B 是闭合路径包围的磁通量.

从 Berry 相位的视角, 系统在绝热循环演化中获得的几何相位为

$$\gamma_n(C) = \oint_C \mathbf{A}_n(\boldsymbol{\lambda}) \cdot d\boldsymbol{\lambda} \quad (102)$$

这里 $\mathbf{A}_n = i\langle n|\nabla_{\boldsymbol{\lambda}}|n\rangle$ 是 Berry 联络, $\boldsymbol{\lambda}$ 为参数空间中的缓慢变化参数.

AB 效应可视为 Berry 相位的特例. 将电子实空间路径映射到参数空间, 磁矢势 \mathbf{A} 对应 Berry 联络 \mathbf{A}_n , 磁通量 Φ_B 则对应参数空间中的通量积分. 当电子环绕磁通管一周时, 其波函数积累的 Berry 相位与 AB 相位完全一致

$$\gamma_{AB} = \frac{e}{\hbar} \Phi_B = \Delta\phi_{AB} \quad (103)$$

5.5 Born-Oppenheimer 近似

Born-Oppenheimer 近似的核心思想是基于原子核与电子质量的巨大差异 ($m_n \gg m_e$), 将分子系统的波函数分离为电子部分和核运动部分

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \chi_n(\mathbf{R}) \quad (104)$$

其中 \mathbf{r} 为电子坐标, \mathbf{R} 为核坐标. 近似步骤如下

固定核坐标 \mathbf{R} , 电子在静态核势场中的 Schödinger 方程

$$H_e \psi_e = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + V_{n-e} + V_{e-e} \right) \psi_e = E_e(\mathbf{R}) \psi_e \quad (105)$$

其中 $E_e(\mathbf{R})$ 为电子能量, 随核位形 \mathbf{R} 变化. 核的波函数 $\chi_n(\mathbf{R})$ 满足

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{\alpha} \nabla_{\alpha}^2 + E_e(\mathbf{R}) \right) \chi_n(\mathbf{R}) = E_{\text{总}} \chi_n(\mathbf{R}) \quad (106)$$

其中 M 为核质量, $E_{\text{总}}$ 为分子总能量.

氢分子离子是最简单的双原子分子, 仅含两个质子和一个电子. 固定两质子间距 R , 电子 Hamilton 量为

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} + \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} \right) \quad (107)$$

通过线性组合原子轨道 (LCAO) 方法, 电子波函数可近似为

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \left[\phi_{1s} \left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \right) + \phi_{1s} \left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \right] \quad (108)$$

其中

$$S_{ab} = \int \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \phi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b) d\mathbf{r} \quad (109)$$

为重叠积分，对应的电子能量为

$$E_e(R) = \frac{\langle \psi_e | \hat{H}_e | \psi_e \rangle}{\langle \psi_e | \psi_e \rangle} \quad (110)$$

平衡核间距 R_e 由势能极小值确定

$$\left. \frac{dE_e(R)}{dR} \right|_{R=R_e} = 0 \quad (111)$$

核振动可通过在 R_e 附近展开势能为谐振子形式

$$E_e(R) \approx E_e(R_e) + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \quad (112)$$

其中 k 为力常数，振动能级为

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (113)$$

μ 为约化质量.

6 含时微扰论

6.1 Dyson 级数

定义相互作用绘景下的时间演化算符

$$|\alpha, t_0; t\rangle = U_I(t, t_0) |\alpha, t_0\rangle \quad (114)$$

则

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_I(t, t_0) = V_I(t) U_I(t, t_0) \quad U_I(t_0, t_0) = 1 \quad (115)$$

此方程可改写为积分方程

$$U_I(t, t_0) = 1 + \int_{t_0}^t \frac{dU_I}{dt} dt = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') U_I(t', t_0) dt' \quad (116)$$

迭代得

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= 1 - \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') \left[1 - \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t'} V_I(t'') U_I(t'', t_0) dt'' \right] dt' \\ &= 1 - \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') dt' + \left(-\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') + \dots \end{aligned} \quad (117)$$

称为 Dyson 级数.

6.2 跃迁概率

假设初始时刻系统处在 $|i\rangle$ 态，在相互作用绘景中

$$|i, t_0 = 0; t\rangle_I = U_I(t, t_0) |i\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | U_I(t, 0) | i \rangle \quad (118)$$

由

$$U_I(t, t_0) = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} U(t, t_0) e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} \quad (119)$$

可得

$$\langle n | U_I(t, t_0) | i \rangle = e^{\frac{i(E_n t - E_i t_0)}{\hbar}} \langle n | U(t, t_0) | i \rangle \quad (120)$$

与跃迁振幅

$$\langle n|U(t, t_0)|i\rangle \quad (121)$$

不一致，但模平方一致.

取相位因子:

$$|i, t_0; t_0\rangle_S = e^{-\frac{iE_i t_0}{\hbar}} |i\rangle \quad (122)$$

则 $|i, t_0; t_0\rangle_I = |i\rangle$ ，从而

$$|i, t_0; t\rangle_I = U_I(t, t_0) |i\rangle \quad (123)$$

用 $\{|n\rangle\}$ 展开，得到系数

$$c_n(t) = \langle n|U_I(t, t_0)|i\rangle \quad (124)$$

由 Dyson 级数得

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni} \quad (125)$$

$$c_n^1(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle n|V_I(t')|i\rangle dt' = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt' \quad (126)$$

$$c_n^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} V_{nm}(t') e^{i\omega_{mi}t''} V_{mi}(t'') \quad (127)$$

从初态 $|i\rangle$ 到 $|n\rangle$ 的跃迁概率

$$P(i \rightarrow n) = |c_n^1(t) + c_n^2(t) + \dots|^2 \quad (128)$$

6.3 常微扰近似

$$V(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ V(\text{independent of } t) & t \geq 0 \end{cases} \quad (129)$$

设 $t = t_0 = 0$ 系统时刻处于 $|i\rangle$ ，则

$$\begin{aligned} c_n^0 &= \delta_{ni} \\ c_n^1 &= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} dt' = \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} (1 - e^{i\omega_{ni}t}) \end{aligned} \quad (130)$$

得

$$|c_n^1|^2 = \frac{4|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] \quad (131)$$

实践中，可以认为能谱是连续的. 定义 $\omega = \frac{E_n - E_i}{\hbar}$ 并视为连续变量，绘制 $\frac{4 \sin^2(\frac{\omega t}{2})}{\omega^2}$ 在 t 固定时的图像，如图(5)所示 中间峰 $w = 0$ ，最高度为 t^2 ，展宽 $\sim \frac{1}{t}$. 只有满足

$$t \sim \frac{2\pi\hbar}{|E_n - E_i|} \quad (132)$$

的跃迁，其概率才是可观的. 假定微扰持续时间为 Δt ，则能够发生的跃迁应当满足

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar \quad (133)$$

考虑能量守恒的跃迁，在(131)中取 $E_n \rightarrow E_i$ 得

$$|c_n^1|^2 = \frac{|V_{ni}|^2 t^2}{\hbar^2} \quad (134)$$

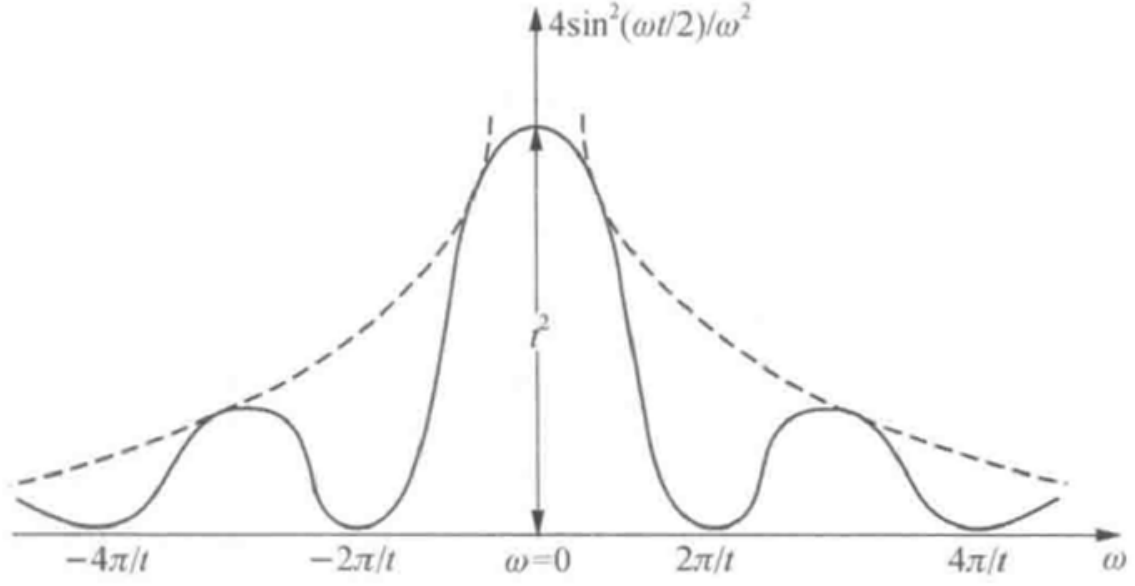


图 5: $\frac{4 \sin^2(\frac{\omega t}{2})}{\omega^2}$ - ω 图像

正比于时间 t 的平方, 这不符合我们的直觉. 不过, 考虑的不是单个末态, 而是 E_i 附近的连续能量谱. 我们在乎的是末态能量满足 $E_n \approx E_i$ 的跃迁的总概率

$$\sum_{n, E_n \approx E_i} |c_n^1|^2 \quad (135)$$

定义末态的态密度, $E \sim E + dE$ 中的态数目为 $\rho(E)dE$. 则

$$\sum_{n, E_n \approx E_i} |c_n^1|^2 = \int dE_n \rho(E_n) |c_n^1|^2 = 4 \int \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \rho(E_n) dE_n \quad (136)$$

对于 $t \rightarrow \infty$, 由

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \alpha x}{\alpha x^2} = \delta(x) \quad (137)$$

得

$$\int dE_n \rho(E_n) |c_n^1|^2 = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n) t \Big|_{E_n \approx E_i} \quad (138)$$

总跃迁概率正比于 t , 这就合理了. 这可以从图像上解释为总跃迁概率是(5)中峰下面的面积, 其高度正比于 t^2 而半全高宽正比于 $\frac{1}{t}$.

我们考虑单位时间内发生跃迁的概率, 即跃迁率. 得

$$\omega_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n)_{E_n \approx E_i} \quad (139)$$

其中 $[n]$ 具有与 i 相近能量的能量本征态. 这称为 Fermi 黄金定则.

现在我们来考虑二阶项. 可得

$$\begin{aligned} c_n^2 &= \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_m V_{nm} V_{ni} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{mi}t''} \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t (e^{i\omega_{ni}t'} - e^{i\omega_{nm}t'}) dt' \end{aligned} \quad (140)$$

第二项在 $n = m$ 时为 0, 在 $n \neq m$ 时快速振荡, 也不会对跃迁概率作出显著贡献. 而第一项对 t 的依赖关系与 c_n^1 一致, 在 $t \rightarrow \infty$ 时只有 $E_n \approx E_i$ 的跃迁才有较大概率发生. 综合一阶和二阶近似, 得

$$\omega_{t \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V_{ni} + \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_i - E_m} \right|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n \approx E_i} \quad (141)$$

可以设想跃迁分两步发生, 态 $|i\rangle$ 先发生能量不守恒的跃迁到达 $|m\rangle$ 态, 再先发生能量不守恒的跃迁到达 $|n\rangle$ 态, 而整个过程中能量是守恒的.

6.4 谐波近似

考虑一个按正弦规律变化的时间相关势

$$V(t) = \varphi e^{i\omega t} + \varphi^\dagger e^{-i\omega t}, \quad (142)$$

其中 φ 依赖于 x, p, S 等变量. 初始时 H_0 本征态中仅有一个被占据, 在 $t = 0$ 时刻微扰开启, 一阶系数为

$$\begin{aligned} c_n^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \left(\varphi_{ni} e^{i\omega t'} + \varphi'_{ni} e^{-i\omega t'} \right) e^{i\omega_{ni} t'} dt' \\ &= \frac{1}{\hbar} \left[\frac{1 - e^{i(\omega + \omega_{ni})t}}{\omega + \omega_{ni}} \varphi_{ni} + \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t}}{\omega_{ni} - \omega} \varphi'_{ni} \right] \end{aligned} \quad (143)$$

其中 $\omega_{ni} = \frac{E_n - E_i}{\hbar}$. 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 仅当满足

$$\omega_{ni} + \omega \approx 0 \quad \text{或} \quad E_n \approx E_i - \hbar\omega \quad (144)$$

$$\omega_{ni} - \omega \approx 0 \quad \text{或} \quad E_n \approx E_i + \hbar\omega \quad (145)$$

跃迁概率 $|c_n^{(1)}|^2$ 才显著, 区别于常微扰的 $E_n \approx E_i$ 条件. 能量守恒通过外部势 $V(t)$ 补偿实现.

跃迁概率由 Fermi 黄金规则给出

$$w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} |\varphi_{ni}|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n \approx E_i - \hbar\omega} \quad (146)$$

$$w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} |\varphi_{ni}^\dagger|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n \approx E_i + \hbar\omega} \quad (147)$$

根据矩阵元的厄米性

$$|\varphi_{ni}|^2 = |\varphi_{in}^\dagger|^2, \quad (148)$$

可得发射率与吸收率的细致平衡关系

$$\text{发射率}(i \rightarrow [n]) = \text{吸收率}(n \rightarrow [i]) \cdot \frac{\rho([n])}{\rho([i])}. \quad (149)$$