第5章　Feynman-Hellmann 定理

Feynman-Hellmann's law

【内容提要】

参数空间法：除时空坐标外，一个量子体系的 $\hat{H}$ 总还要包含一些参数，如质量、电荷、耦合常数、光速 C 、普朗克常数 h 等，因此系统的特征如波函数、量子能级、期望值、几率等等也都也都依赖于这些参数。考虑当这些参数变化时，系统的特征如何变化，有助于我们获得这些特征本身的性质。

这方面最常用的一个工具是 **Feynman-Hellmann** 定理（**F-H** 定理）。

【典型习题解答】

5.1 设量子体系的束缚态能级和归一化能量本征态分别为 E_n 和 ψ_n (n 为量子数或编号)，设 λ 为 $\hat{H}$ 含有的任何一个参数，证明：

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi_n \right\rangle \quad \text{（F-H 定理）} \qquad (1)$$

证：$|\psi_n\rangle$ 满足能量本征方程为

$$(H - E_n)|\psi_n\rangle = 0 \qquad (2a)$$

其共轭方程为

$$\langle \psi_n |(H - E_n) = 0 \qquad (2b)$$

视 λ 为参数，式（2a）对 λ 求导，得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}-\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}\right)|\psi_n\rangle+(H-E_n)\frac{\partial}{\partial \lambda}|\psi_n\rangle=0 \qquad (3)$$

以$\langle\psi_n|$左乘式（3），利用式（2b）和归一化条件 $\langle\psi_n|\psi_n\rangle=1$，即得式（1）。

5.2 Virial（位力）定理：设哈密顿算符为

$$H=\frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu}+V(\vec{r}) \tag{1}$$

设 ψ_n 为归一化的束缚态波函数，证明

$$\langle\psi_n|\frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu}|\psi_n\rangle=\frac{1}{2}\langle\psi_n|\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r})|\psi_n\rangle \tag{2}$$

即

$$2\overline{T}=\overline{\vec{r}\cdot\nabla V}$$

这称为 **Virial**（位力）定理。讨论 $V(\vec{r})$ 是 (x,y,z) 的 ν 次齐次函数的情形。

证 1：在 $\vec{r}$ 表象，

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\vec{r}) \qquad (1a)$$

视 $\hbar$ 为参变量，则

$$\frac{\partial H}{\partial \hbar}=-\frac{\hbar}{\mu}\nabla^2=\frac{2}{\hbar}\frac{\vec{p}^2}{2\mu},$$

据 **F-H** 定理，有

$$\frac{\partial E_n}{\partial \hbar}=\langle\psi_n|\frac{\partial H}{\partial \hbar}|\psi_n\rangle=\frac{2}{\hbar}\langle\psi_n|\frac{\vec{p}^2}{2\mu}|\psi_n\rangle \qquad (3a)$$

在 $\vec{p}$ 表象中，

$$H=\frac{\vec{p}^2}{2\mu}+V\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial \vec{p}}\right) \qquad (1b)$$

其中

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{p}}=\vec{r} \tag{4}$$

这时可得

$$\frac{\partial H}{\partial\hbar}=\frac{\partial V}{\partial\hbar}=\frac{\partial\vec{r}}{\partial\hbar}\cdot\frac{\partial V}{\partial\vec{r}}=\frac{1}{\hbar}i\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\cdot\frac{\partial V}{\partial\vec{r}}=\frac{\vec{r}}{\hbar}\cdot\nabla V(\vec{r}) \tag{5}$$

利用 **F-H** 定理，即得

$$\frac{\partial E_n}{\partial\hbar}=\frac{1}{\hbar}\left\langle\psi_n\right|\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r})\left|\psi_n\right\rangle \tag{3b}$$

比较式（**3a**）与（**3b**），即得式（**2**）。

证 2：利用海森伯运动方程：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}F(\vec{r},\vec{p})=\frac{1}{i\hbar}[F,H] \qquad (6)$$

在束缚态 ψ_n 下求平均值，显然有

$$\langle\psi_n|\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}|\psi_n\rangle=\frac{1}{i\hbar}\langle\psi_n|(FH-HF)|\psi_n\rangle=0 \qquad (7)$$

取 $F=\vec{r}\cdot\vec{p}$ ，则

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\vec{r}\cdot\vec{p})=\frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t}\cdot\vec{p}+\vec{r}\cdot\frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} \qquad (8a)$$

其中

$$\frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}[\vec{r},H]=\frac{1}{i\hbar}\frac{1}{2\mu}[\vec{r},\vec{p}^2]=\vec{p}/\mu \qquad (9)$$

$$\frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}[\vec{p},H]=\frac{1}{i\hbar}[\vec{p},V(\vec{r})]=-\nabla V(\vec{r}) \qquad (10)$$

代入（**8a**）即得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\vec{r}\cdot\vec{p})=\frac{\vec{p}^2}{\mu}-\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r}) \tag{8b}$$

对ψ_n态求平均值，并利用式（**7**），即得式（**2**）。

如$V(\vec{r})$是(x,y,z)的ν次齐次函数，则

$$\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r})=\nu V(\vec{r}) \tag{11}$$

代入式（**2**），即得

$$\left\langle\frac{\vec{p}^2}{2\mu}\right\rangle_n=\frac{\nu}{2}\langle V\rangle_n \tag{12a}$$

即

$$\langle T\rangle_n=\frac{\nu}{2}\langle V\rangle_n \tag{12b}$$

其中$\langle\ \rangle_n$表示ψ_n态下的平均值。式（**12a**）规定了束缚态下动能平均值和势能平均值的比例关系，如E_n已知，就有

$$\langle T\rangle_n = \frac{\nu}{\nu+2}E_n$$
$$\langle V\rangle_n = \frac{2}{\nu+2}E_n \qquad (13)$$

5.3 质量为 μ 的粒子在三维幂律势 $V(\vec{r})=\alpha r^n$ 中运动，试求能量本征态中动能平均值与势能平均值的关系。并讨论存在束缚态的条件。

解：系统的哈密顿算符为

$$H=\vec{p}^2/2\mu+\alpha r^n$$

假定存在束缚态，波函数可归一，于是由位力定理，

$$2\langle T\rangle=\langle\vec{r}\cdot\nabla V\rangle=n\langle V\rangle$$

即

$$\langle T\rangle=\frac{n}{2}\langle V\rangle$$

这是动能与位能平均值之间的关系。另一方面，能量 E 为

$$E=\langle T\rangle+\langle V\rangle=\frac{n+2}{2}\langle V\rangle=\frac{n+2}{n}\langle T\rangle$$

反过来，

$$\langle V \rangle = \frac{2}{n+2} E \, , \quad \langle T \rangle = \frac{n}{n+2} E \qquad (1)$$

此式帮助我们从总能量中分离出动能和势能值。

① 如果$\alpha > 0$，则$V \geq 0$, $\langle V \rangle > 0$；而$\langle T \rangle$总是正的，E当然也是正的。于是从$\langle V \rangle$、$\langle T \rangle$与E的关系得出

$$\frac{2}{n+2} > 0 \, , \qquad \frac{n}{n+2} > 0$$

此式表明，$n > 0$才可能。

② 如$\alpha < 0$，则$V \leq 0$, $\langle V \rangle < 0$，$\langle T \rangle$仍大于零。对于束缚态而言，总能量E必须小于势能最大值，于是$E < 0$。由此结合式（1）得出

$$\frac{n}{n+2} < 0 \, , \qquad \frac{2}{n+2} > 0$$

亦即有
$$-2 < n < 0$$

归结起来，在有心幂律势$V(\bar{r})=\alpha\, r^n$中存在束缚态的条件为

$$\alpha<0, \qquad -2<n<0$$

或 $$\alpha>0, \qquad n>0$$

作为两个最典型的例子，对谐振子势：

$$V(\bar{r})=\frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$$

$n=2$，有 $$\langle T\rangle=\langle V\rangle=\frac{1}{2}E$$

对库仑势 $$V(\bar{r})=-\frac{e^2}{r}$$

$n=-1$，有 $$\langle T\rangle=-E, \qquad \langle V\rangle=2E$$

例如对于氢原子， $$E_n=-\frac{e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}$$ （a_0为 **Bohr** 半径）

则有平均值 $$\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle=-\frac{1}{e^2}\langle V\rangle=\frac{1}{a_0}\frac{1}{n^2}$$

5.4 求氢原子能量本征态 ψ_{nlm} 中 $\dfrac{1}{r^2}$ 的平均值。

解：在把角向部分分离后，氢原子径向波函数 $R=u/r$ 中的 u 满足的方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]u(r)=Eu(r)$$

这相当于一个半无限空间中的运动，等效 $\hat{H}$ 为

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}-\frac{e^2}{r}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

根据 **F-H** 定理，取 l 为参数，则有

$$\frac{\partial E_n}{\partial l}=\left\langle u_l(r)\left|\frac{\partial H}{\partial l}\right|u_l(r)\right\rangle=\left\langle\frac{(2l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right\rangle$$

于是得

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2\mu}{(2l+1)\hbar^2} \cdot \frac{\partial E_n}{\partial l}$$

代入

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{(n_r + l + 1)^2}$$

得

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{a_0^2} \cdot \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{1}{n^3}$$

5.5 粒子在三维有心势$V(r)$中作束缚运动，求证基态一定是s态（轨道角动量为 0）。

解：由前一例，我们已求得关系

$$\frac{\partial E}{\partial l}=\frac{(2l+1)\hbar^2}{2\mu}\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle$$

由于$\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle$总大于零，故知$\frac{\partial E}{\partial l}>0$，也即当其它量子数固定后（这里是径向量子数$n_r$），则当轨道角动量增加时，能级抬高，基态能量最低，故应相应于l的最小值 0，即为s态。

5.6 质量为 μ 的粒子在一与质量无关的位势中运动，则粒子的质量越大，同一量子数描述的能级越低，也即束缚得越紧。试加以证明。

证：此系统的哈密顿算符可写为

$$H=\frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu}+V(\vec{r}),\qquad \partial V/\partial\mu=0$$

于是，对于固定一种形式的能量本征函数 ψ，当 μ 变化时能量变化为

$$\frac{\partial E}{\partial\mu}=\left\langle\frac{\partial H}{\partial\mu}\right\rangle=-\left\langle\frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu^2}\right\rangle=-\frac{1}{\mu}\left\langle\frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu}\right\rangle<0$$

故知质量增大时，能级下降。

在通常讨论原子问题时，原子核常被当作质量无限大的粒子，故系统的约化质量即等于电子的质量。如果考虑原子核的有限质量影响，则约化质量将要减小，由本例结论可知，此时能级将抬高。

5.7 质量为 μ 的粒子在球对称对数势中运动

$$V(r)=\alpha\ln(r/r_0),\qquad \alpha>0,\qquad r_0>0$$

α、r_0 与 μ 无关，求证：

① 各能量本征态中有相同的动能期望值；

② 能级间隔不依赖于质量 μ。

证：① 哈密顿算符为

$$H=\vec{p}^2/2\mu+V(r)=\vec{p}^2/2\mu+\alpha\ln(r/r_0)$$

由位力定理[由于 $V\to\infty$（当 $r\to\infty$），故所有本征态皆为束缚态]

$$2\langle T\rangle_n=\langle\vec{r}\cdot\nabla V\rangle_n=\alpha$$

或所有态中 $\langle T\rangle_n=\dfrac{\alpha}{2}=$ 常数

② 由 **F-H** 定理

$$-\mu\frac{\partial E_n}{\partial\mu}=\left\langle-\mu\frac{\partial H}{\partial\mu}\right\rangle_n=\left\langle\frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu}\right\rangle=\langle T\rangle_n=\frac{\alpha}{2}$$

α 与 μ 无关，故上式可积分出来

$$E_n=-\frac{\alpha}{2}\ln\mu+\varepsilon_n$$

其中 ε_n 与 μ 无关。因此能级间隔 $\Delta E_n=\Delta\varepsilon_n$ 也与质量 μ 无关。

5.8 一个粒子在位势 $V_1(x)$ 中运动，具有能级 $E_{11}, E_{12}, \cdots$ 同一粒子在位势 $V_2(x)$ 中运动时，能级为 $E_{21}, E_{22}, \cdots$ 能级都以不降的次序排列。现已知处处有 $V_1(x) \le V_2(x)$，则一定有 $E_{1n} \le E_{2n}$，对一切 n 成立。

解：这是比较不同位势中的谱，为此，我们考虑一个综合的带参数的位势

$$V(x,\lambda)=\lambda V_2(x)+(1-\lambda)V_1(x)$$

显然

$$V(x,0)=V_1(x), \quad V(x,1)=V_2(x)$$

我们假定 λ 在[0，1]之间连续变化，于是

$$H(\lambda)=p^2/2\mu+V(x,\lambda)$$

的能级将依赖于 λ：

$$E_n(\lambda)=\langle\psi_\lambda|H(\lambda)|\psi_\lambda\rangle_n$$

由 **F-H** 定理，它随 λ 的变化率是

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=\left\langle\psi_\lambda\left|\frac{\partial H}{\partial\lambda}\right|\psi_\lambda\right\rangle_n=\left\langle\psi_\lambda\left|\frac{\partial V(x,\lambda)}{\partial\lambda}\right|\psi_\lambda\right\rangle_n=\langle\psi_\lambda|(V_2-V_1)|\psi_\lambda\rangle_n$$

即 $E_n(\lambda)$ 为 λ 的不减函数，故知 $E_n(1)$ 不小于 $E_n(0)$，也即 $E_{2n}\geq E_n$。

我们也可考虑综合的带参数的位势为

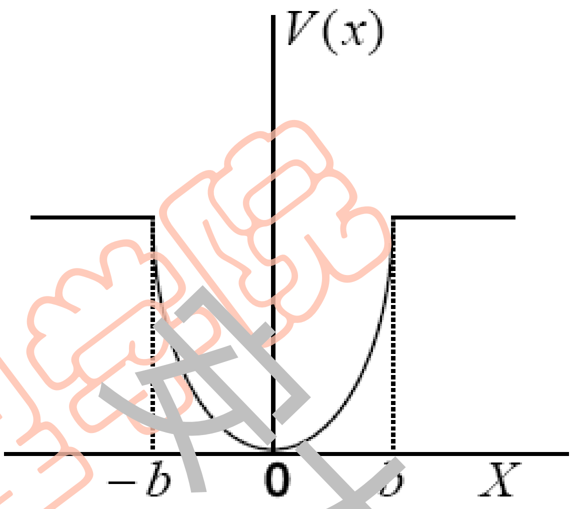
$$V(x,\lambda)=(2-\lambda)V_1(x)+(\lambda-1)V_2(x)$$

则 $$V(x,1)=V_1(x),\quad V(x,2)=V_2(x)$$

利用上面相同的方法，也可得到同样的结论。

5.9 粒子在势场

$$V(x)=\begin{cases}\frac{1}{2}kx^2, & |x|<b\\ \frac{1}{2}kb^2, & |x|>b\end{cases}\qquad (1)$$



中运动，试粗略估计束缚态能级总数 N 的上、下限（设 $N>>1$）

解：束缚态能量显然不能大于 $V(\pm\infty)$，即

$$E\le\frac{1}{2}kb^2\qquad (2)$$

本题势能介于直角势阱

$$V_1(x)=\begin{cases}0, & |x|<b\\ \frac{1}{2}kb^2, & |x|>b\end{cases}\qquad (3)$$

和谐振子势阱

$$V_2(x)=\frac{1}{2}kx^2=\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 \tag{4}$$

之间，即

$$V_1(x)\le V(x)\le V_2(x) \tag{5}$$

因此，三种势场造成的能级应取和这相同的高低次序。因此，在式（2）限制下，三者能级总数应取与此相反的大小次序，即

$$N_2\le N\le N_1 \tag{6}$$

谐振子势阱 V_2 的能级为

$$E_n(2)=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\quad n=0,1,2,\cdots \tag{7}$$

能级总数 N_2 由下式决定：

$$\left(N_2 - 1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \le \frac{1}{2}kb^2$$

作为粗略估计，可取

$$N_2 \approx kb^2/2\hbar\omega = \frac{b^2}{2\hbar}\sqrt{k\mu} \tag{8}$$

而根据题 2.25 式（11）$\left(N = 1 + \frac{a}{\pi\hbar}\sqrt{2\mu V_0}\ , a = 2b\ , V_0 = \frac{1}{2}kb^2\right)$的计算，

直角势阱V_1的能级总数

$$N_1 = \frac{2b^2}{\pi\hbar}\sqrt{k\mu} + 1 \approx \frac{2b^2}{\pi\hbar}\sqrt{k\mu} \tag{9}$$

本题能级总数N介于N_2、N_1之间，因此，

$$\frac{b^2}{2\hbar}\sqrt{k\mu} \le N \le \frac{2b^2}{\pi\hbar}\sqrt{k\mu} \tag{10}$$

右端（N_1）为上限，左端（N_2）为下限。

5.10 一维束缚运动系统的 $\hat{H}_0$ 为

$$H_0 = p^2/2\mu + V(x)$$

能级为 E_{0n}，现加上一阻尼作用，$\hat{H}$ 变为

$$H = p^2/2\mu + V(x) + \alpha p, \quad \alpha \text{ 为参数}$$

求能级发生的变化。

解：设新的能级为 E_n，由 $F-H$ 定理

$$\frac{\partial E_n}{\partial \alpha} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle = \langle p \rangle \tag{1}$$

但另一方面，在 H 的本征态里，有

$$0 = \langle [x, H] \rangle = \left\langle \left[x, p^2/2\mu + \alpha p + V(x)\right] \right\rangle$$

$$= \langle i\hbar p/\mu + i\hbar\alpha \rangle = \frac{i\hbar}{\mu}\left(\langle p \rangle + \mu\alpha\right)$$

$$0 = \langle [x, H] \rangle = \langle [x, p^2/2\mu + \alpha p + V(x)] \rangle$$

$$= \langle i\hbar p/\mu + i\hbar\alpha \rangle = \frac{i\hbar}{\mu}(\langle p \rangle + \mu\alpha)$$

或

$$\langle p \rangle = -\mu\alpha \qquad (2)$$

式（2）代入式（1），得

$$\frac{\partial E_n}{\partial \alpha} = -\mu\alpha$$

$$E_n = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2 + \varepsilon_n \qquad (3)$$

其中

$$\varepsilon_n = E_n \big|_{\alpha=0}$$

由于 $H\big|_{\alpha=0} = H_0$，故知 ε_n 即为 H_0 的能级

$$\varepsilon_n = E_{0n} \tag{4}$$

于是将式（4）代入式（3），最后得

$$E_n = E_{0n} - \frac{1}{2}\mu\alpha^2 \tag{5}$$

可见，加上阻尼 αp 后，能级较原来的相应能级降低了。

5.11 设一维谐振子带有电荷 q，并置于沿 x 方向的电场中，电场强度为 ε，求系统能谱。

解：本题和上题相似，只不过所加作用是纯坐标的，此带电谐振子的

$$H = p^2/2\mu + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 - q\varepsilon x = p^2/2\mu + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 - \lambda x$$

$$\lambda \equiv q\varepsilon$$

把 λ 视作参数，由 $F-H$ 定理，

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial\lambda} \right\rangle_n = -\langle x \rangle_n \tag{1}$$

但由于

$$[p, H] = -i\hbar\mu\omega^2 x + i\hbar\lambda$$

故

$$0=\langle [p,H] \rangle_n = -i\hbar\mu\omega^2 \langle x \rangle_n + i\hbar\lambda$$

$$\langle x \rangle_n = \frac{\lambda}{\mu\omega^2} \tag{2}$$

式（2）代入式（1），得

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = -\frac{\lambda}{\mu\omega^2}$$

积分，得

$$E_n = -\frac{\lambda^2}{2\mu\omega^2} + \varepsilon_n$$

其中 ε_n 与 λ 无关, 故

$$\varepsilon_n = E_n \big|_{\lambda=0}$$

但当 $\lambda=0$ 时，H 即退为纯谐振子的 H_0，我们知其能谱为 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$，

于是

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega-\lambda^2/2\mu\omega^2=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega-q^2\varepsilon^2/2\mu\omega^2 \qquad (3)$$

▲ 本题也可用如下方法求解：

$$H=p^2/2\mu+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2-q\varepsilon x$$

$$=p^2/2\mu+\frac{1}{2}\mu\omega^2\left(x-\frac{q\varepsilon}{\mu\omega^2}\right)^2-\frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$$

$$=p^2/2\mu+\frac{1}{2}\mu\omega^2x'^2-\frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$$

得

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega-q^2\varepsilon^2/2\mu\omega^2$$

END