量子力學

第六章：不含时微扰理论

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院近代物理系

hyang@ustc.edu.cn

December 1, 2018

本章概要：

量子力学体系的 Schrödinger 方程，

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\vec{r},t)\right]\psi$$

除了少数几个特例 (如简谐振子和氢原子) 外，往往不能严格求解. 因此，在处理实际问题的时候，一方面需要建立适当的模型简化问题，另一方面还需要采用适当的近似方法.

从本章起拟介绍的近似方法如下：

1. 定态问题微扰论.
2. 变分原理.
3. WKB 非微扰方法.
4. 含时问题微扰论.
5. 绝热近似.

定态微扰论的哲学:

设体系的 Hamilton 算符为 $\hat{H}$(不显含 t 参数), 能量本征值方程是:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

求解此本征值方程一般比较困难.

倘若 $\hat{H}$ 可以写作两部分之和:

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

其中,

1. λ 是一无量纲参数, $|\lambda| \ll 1$, 以至于 $\hat{H}' = \lambda\hat{W}$ 表现为微扰.
2. $\hat{H}_0$ 的本征值问题已经解决.

则可以在 $\hat{H}_0$ 本征值解这个基础上把 $\hat{H}'$ 的影响按照 λ 的幂次逐级考虑进去, 从而求得 $\hat{H}$ 的本征值问题的尽可能接近于精确解的近似解.

我们首先考虑非简并能级如何受到微扰的影响. 设 $\hat{H}_0$ 的本征值方程

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

已经解出，能级 $E_n^{(0)}$ 皆不简并. 现在按微扰论的方法求 $\hat{H}$ 本征值问题的近似解.

设：

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots, \left|\psi_n\right\rangle = \left|n\right\rangle + \lambda \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2 \left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \cdots$$

其中 λ 为一无量纲的实参数 $(0 < \lambda < 1)$.

从而，

$$\begin{aligned}
E_n \left|\psi_n\right\rangle &= \left[E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots\right] \\
&\quad \cdot \left[\left|n\right\rangle + \lambda \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2 \left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \cdots\right] \\
&= E_n^{(0)} \left|n\right\rangle + \lambda\left[E_n^{(0)} \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(1)} \left|n\right\rangle\right] \\
&\quad + \lambda^2\left[E_n^{(0)} \left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + E_n^{(1)} \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)} \left|n\right\rangle\right] + \cdots
\end{aligned}$$

同理，

$$
\begin{aligned}
\hat{H}|\psi_n\rangle &= \left[\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}\right]\left[\,|n\rangle + \lambda\,|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\,|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots\right] \\
&= \hat{H}_0\,|n\rangle + \lambda\left[\hat{H}_0\,|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}|n\rangle\right] \\
&\qquad + \lambda^2\left[\hat{H}_0\,|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle\right] + \cdots
\end{aligned}
$$

把以上两式代入到体系的能量本征值方程

$$
\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n\,|\psi_n\rangle
$$

中，比较方程两端参数 λ 的同幂次项，可得到各级微扰近似的方程如下：

$$
\begin{aligned}
\lambda^0: &\qquad \hat{H}_0\,|n\rangle = E_n^{(0)}\,|n\rangle \qquad \textcolor{red}{(\text{Expected !})} \\
\lambda^1: &\qquad \hat{H}_0\,|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}|n\rangle = E_n^{(0)}\,|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\,|n\rangle \\
\lambda^2: &\qquad \hat{H}_0\,|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\,|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}\,|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}\,|n\rangle \\
\lambda^3: &\qquad \cdots
\end{aligned}
$$

一级近似：

鉴于 $\hat{H}_0$ 本征矢量的正交归一性，$\langle n|k\rangle = \delta_{nk}$，$E_n^{(1)}$ 所满足的方程可以改写为：

$$E_n^{(1)}\delta_{mn} = \langle m|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle m|\hat{W}|n\rangle - E_n^{(0)}\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle$$

$\hat{H}_0$ 是厄米算符，其本征矢量系具有完备性[1]. 因此可以有：

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\psi_n^{(1)}\rangle$$

$$\rightsquigarrow \quad \begin{aligned} E_n^{(1)}\delta_{mn} &= \sum_k \langle m|\hat{H}_0|k\rangle\langle k|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle m|\hat{W}|n\rangle - E_n^{(0)}\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\ &= \sum_k E_k^{(0)}\delta_{mk}\langle k|\psi_n^{(1)}\rangle + W_{mn} - E_n^{(0)}\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\ &= \left[E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right]\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle + W_{mn} \end{aligned}$$

式中：

$$W_{mn} = \langle m|\hat{W}|n\rangle$$

[1]这个性质是量子力学态叠加原理所要求的.

从上式不难看出:

- 若 $m \neq n$,

$$\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = -\frac{W_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

- 若 $m = n$,

$$E_n^{(1)} = W_{nn} = \langle n|\hat{W}|n\rangle$$

后面我们还将证明可以把波函数 $\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle$ 取为零. 因此, 在一级近似下, 体系的能量本征值与相应的本征矢量是:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda W_{nn}$$

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle - \lambda \sum\nolimits_m' \frac{W_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |m\rangle$$

式中的求和号 $\sum'_m$ 表示对 m 求和时不包含 $m = n$ 的项.

计算 $\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle$:

按照微扰论，体系哈密顿算符属于能级 E_n 的、精确的本征态矢量是：

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \lambda\,|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\,|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots$$

若要求 $|\psi_n\rangle$ 满足归一化条件，则有：

$$\begin{aligned}
1 &= \langle\psi_n|\psi_n\rangle \\
&= \Big[\langle n| + \lambda\,\langle\psi_n^{(1)}| + \lambda^2\,\langle\psi_n^{(2)}| + \cdots\Big] \\
&\qquad\qquad \cdot \Big[|n\rangle + \lambda\,|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\,|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots\Big] \\
&= 1 + \lambda\Big[\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(1)}|n\rangle\Big] \\
&\qquad + \lambda^2\Big[\langle n|\psi_n^{(2)}\rangle + \langle\psi_n^{(2)}|n\rangle + \langle\psi_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle\Big] + \mathcal{O}(\lambda^3)
\end{aligned}$$

所以，

$$\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle+\langle\psi_n^{(1)}|n\rangle = 0, \quad \langle n|\psi_n^{(2)}\rangle+\langle\psi_n^{(2)}|n\rangle+\langle\psi_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle = 0, \quad \cdots$$

点评：

1. 第一式表明：$\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle$ 是纯虚数、其实部为零，$\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle = i\delta$.
2. 如果精确到 λ 的一次幂，哈密顿算符的本征态矢可近似地表达为：

$$
\begin{aligned}
|\psi_n\rangle &\approx |n\rangle + \lambda\,|\psi_n^{(1)}\rangle \\
&= |n\rangle + \lambda \sum_m |m\rangle\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\
&= |n\rangle + \lambda\,\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle\,|n\rangle + \lambda \sum_m{}' |m\rangle\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\
&= (1 + i\lambda\delta)\,|n\rangle + \lambda \sum_m{}' |m\rangle\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\
&\approx e^{i\lambda\delta}\,|n\rangle + \lambda \sum_m{}' |m\rangle\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\
&\approx e^{i\lambda\delta}\left[|n\rangle + \lambda \sum_m{}' |m\rangle\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle\right]
\end{aligned}
$$

按照态矢量的概率诠释，态矢量的一个整体相因子是可以任意选择的。所以，不妨取 $\delta = 0$，即：

$$\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle = 0$$

二级近似：

在二级近似下，我们常常只关心能级的修正. 求零级态矢量 $|n\rangle$ 与 λ^2 级上定态薛定谔方程

$$\hat{H}_0\,|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\,|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}\,|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}\,|n\rangle$$

的标积，且注意到 $\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle = 0$，则不难看到：

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle n|\hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m \langle n|\hat{W}|m\rangle\langle m|\psi^{(1)}\rangle \\ &= -\lambda \sum\nolimits'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned}$$

能级 E_n 的二级修正即为 $\lambda E_n^{(2)}$. 所以，在二级近似下，能级 E_n 的近似值为：

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - \lambda^2 \sum\nolimits'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

补遗：计算 $|\psi_n^{(2)}\rangle$

虽然不做要求，哈密顿算符本征态的二级修正 $|\psi_n^{(2)}\rangle$ 也是可以计算的. 根据态叠加原理，

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_m |m\rangle\langle m|\psi_n^{(2)}\rangle \;\; = \langle n|\psi_n^{(2)}\rangle\,|n\rangle + \sum_m{}' \,|m\rangle\langle m|\psi_n^{(2)}\rangle$$

注意到

$$\hat{H}_0\,|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\,|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}\,|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}\,|n\rangle$$

先考虑 $m \neq n$ 情形. 求上式与 $|m\rangle$ 的标积，知波函数 $\langle m|\psi_n^{(2)}\rangle$ 满足方程：

$$\begin{aligned}
(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\,\langle m|\psi_n^{(2)}\rangle &= -\langle m|\,\hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\,\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\
&= E_n^{(1)}\,\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle - \sum_k W_{mk}\,\langle k|\psi_n^{(1)}\rangle \\
&= -\frac{W_{nn}W_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \sum_k{}' \frac{W_{mk}W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}
\end{aligned}$$

从而，

$$\langle m|\psi_n^{(2)}\rangle\Big|_{m\neq n}=-\frac{W_{nn}W_{mn}}{(E_m^{(0)}-E_n^{(0)})^2}+\sum\nolimits_k'\frac{W_{mk}W_{kn}}{(E_m^{(0)}-E_n^{(0)})(E_k^{(0)}-E_n^{(0)})}$$

接着确定波函数 $\langle n|\psi_n^{(2)}\rangle$. 按照态矢量 $|\psi_n\rangle$ 的归一化条件，我们有：

$$\langle n|\psi_n^{(2)}\rangle+\langle\psi_n^{(2)}|n\rangle+\langle\psi_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle=0$$

与 $\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle$ 情形类似，波函数 $\langle n|\psi_n^{(2)}\rangle$ 的虚部只改变波函数的整体相位，故可取其为零. 所以，

$$\begin{aligned}\langle n|\psi_n^{(2)}\rangle &= -\frac{1}{2}\langle\psi_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle\\ &= -\frac{1}{2}\sum\nolimits_m\langle\psi_n^{(1)}|m\rangle\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle\\ &= -\frac{1}{2}\sum\nolimits_m'\langle\psi_n^{(1)}|m\rangle\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle\\ &= -\frac{1}{2}\sum\nolimits_m'\frac{|W_{mn}|^2}{(E_m^{(0)}-E_n^{(0)})^2}\end{aligned}$$

所以，

$$
\begin{aligned}
|\psi_n^{(2)}\rangle &= \langle n|\psi_n^{(2)}\rangle |n\rangle + \sum\nolimits_m' |m\rangle\langle m|\psi_n^{(2)}\rangle \\
&= -\frac{1}{2}\left[\sum\nolimits_m' \frac{|W_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2}\right]|n\rangle \\
&\quad + \sum\nolimits_m' \left[-\frac{W_{nn}W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2}\right. \\
&\qquad \left. + \sum\nolimits_k' \frac{W_{mk}W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})}\right]|m\rangle
\end{aligned}
$$

例：电介质的极化率

考虑各向同性电介质在外电场作用下的极化现象．当没加外电场时，介质中的离子在其平衡位置附近作小振动，可视为简谐振动．若沿 x 方向加上了均匀外电场 $\mathscr{E}$，它只对 x 方向的振动有干扰．y, z 两个方向离子的运动不受此外电场的影响，仍是简谐振动，这里不予考虑．设离子的电荷量为 q，其在 x 方向的运动由如下 Hamilton 算符描写：

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

式中，

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\,, \qquad \hat{H}' = -\vec{p}\cdot\vec{\mathscr{E}} = -q\mathscr{E}x$$

1. 怎样计算简谐振子的非简并能级 $E_n^{(0)} = (n+1/2)\hbar\omega$ 在施加了外电场后的改变？

引入辅助的非 Hermite 算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^\dagger$：

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\frac{d}{dx} + \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}x\,, \qquad \hat{a}^\dagger = -\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\frac{d}{dx} + \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}x\,,$$

$$\rightsquigarrow \quad [\hat{a},\ \hat{a}^\dagger] = 1\,.$$

我们可以将 Hamilton 算符重新表达为：

$$\hat{H}_0 = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right), \quad \hat{H}' = -q\mathscr{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$$

1. 厄米算符 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ 常常称为占有数算符：

$$\hat{N}|n\rangle = n\,|n\rangle\,, \qquad n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

2. 非厄米算符 $\hat{a}^\dagger$ 和 $\hat{a}$ 分别是占有数 n 的升、降算符：

$$\hat{a}\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle\,, \quad \hat{a}^\dagger\,|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle$$

从而，

$$\begin{aligned}\langle m|\hat{H}'|n\rangle &= -q\mathscr{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\langle m|\hat{a}|n\rangle + \langle m|\hat{a}^\dagger|n\rangle\right)\\ &= -q\mathscr{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\sqrt{n}\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}\right)\end{aligned}$$

因此，准确到二级微扰下的能量近似值为：

$$\begin{aligned}E_n &= E_n^{(0)} + \langle n|\hat{H}'|n\rangle - \sum\nolimits_m' \frac{|\langle m|\hat{H}'|n\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\\ &= \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{1}{\hbar\omega}\left(|\langle n-1|\hat{H}'|n\rangle|^2 - |\langle n+1|\hat{H}'|n\rangle|^2\right)\\ &= \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2\mu\omega^2}\end{aligned}$$

外电场的介入使得所有能级都下移了一个常量 $q^2\mathscr{E}^2/2\mu\omega^2$，这对于能谱形状无影响 (能级仍是等间隔均匀分布)，但体系的态矢量却要发生显著变化.

一级近似下，体系的态矢量表为：

$$\begin{aligned}|\psi_n\rangle &= |n\rangle - \sum\nolimits_m' \frac{\langle m|\hat{H}'|n\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}|m\rangle \\ &= |n\rangle + \frac{q\mathscr{E}}{\omega\sqrt{2\mu\hbar\omega}}\left(\sqrt{n+1}\,|n+1\rangle - \sqrt{n}\,|n-1\rangle\right)\end{aligned}$$

即在原来的零级态矢量 $|n\rangle$ 之外，混进了与它紧邻的两条能级的态矢量 $|n\pm1\rangle$，它们的宇称恰与 $|n\rangle$ 相反。所以，加上了外电场之后，态矢量从 $|n\rangle$ 变为 $|\psi_n\rangle$，它不再具有确定的宇称：外电场的存在破坏了波函数的空间反演对称性。

当未加外电场时，离子的平均位置是：

$$\langle x\rangle\Big|_{\mathscr{E}=0} = \langle n|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left[\langle n|\hat{a}|n\rangle + \langle n|\hat{a}^\dagger|n\rangle\right] = 0$$

这正好符合物理直观的预期，因为坐标系的原点默认就取在了离子的平衡位置。

当加上了外电场之后，离子的平衡位置将发生移动．显然，

$$\begin{aligned}\langle x\rangle\Big|_{\mathscr{E}} &= \langle\psi_n|x|\psi_n\rangle \\ &= -\frac{1}{q\mathscr{E}}\langle\psi_n|\hat{H}'|\psi_n\rangle \\ &= -\frac{2}{\omega\sqrt{2\mu\hbar\omega}}\left[\sqrt{n+1}\langle n|\hat{H}'|n+1\rangle-\sqrt{n}\langle n|\hat{H}'|n-1\rangle\right] \\ &= \frac{q\mathscr{E}}{\mu\omega^2}\end{aligned}$$

即正离子沿电场方向挪动距离 $q\mathscr{E}/\mu\omega^2$，而负离子逆着电场方向挪动距离 $|q|\mathscr{E}/\mu\omega^2$．所以，因外电场诱导在电介质中产生的电偶极矩是：

$$\mathscr{P} = 2q\langle x\rangle\Big|_{\mathscr{E}} = \frac{2q^2\mathscr{E}}{\mu\omega^2}$$

介质的极化率为：

$$\chi = \frac{\mathscr{P}}{\mathscr{E}} = \frac{2q^2}{\mu\omega^2}$$

例：氦原子与类氦离子的基态能量

氦原子及类氦离子 (Li^+, Be^{++} 等) 是最简单的多电子原子，原子核荷电量为 $+Ze$，核外有两个电子．取原子单位制[2]，则在位置表象中，此二电子体系的 Hamilton 算符可写为：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

亦即，$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$，式中：

$$\hat{H}_0 = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}\right)$$

$$\hat{H}' = \frac{1}{r_{12}}$$

这里 $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ 是两个电子的相对距离，$1/r_{12}$ 表示两个电子之间的 Coulomb 排斥能，可视为微扰．$\hat{H}_0$ 描写的是两个无相互作用的电子在原子核的 Coulomb 场中的运动，它的本征函数可以表达成两个类氢原子波函数之积．

[2] $\hbar = m_e = e = 1$

对于氦原子基态，两个电子都处在 $1s$ 轨道，故体系的波函数可以近似地表为：

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{13}, s_{23}) = \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right]$$

此近似波函数关于两个电子的交换具有反对称性，从而符合全同性原理对于费米子体系波函数的限制 (泡利不相容原理)．在此 Ψ 描写的态下，$\hat{H}_0$ 的本征值是：

$$E_1^{(0)} = 2\cdot\left(-\frac{Z^2}{2n^2}\right)\bigg|_{n=1} = -Z^2$$

能级 $E_1^{(0)}$ 不简并，故其一级修正应按下式计算：

$$\left\langle\frac{1}{r_{12}}\right\rangle = \left\langle\Psi\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\Psi\right\rangle = \iint d^3x_1 d^3x_2 \frac{1}{r_{12}}|\psi_{100}(r_1)|^2|\psi_{100}(r_2)|^2$$

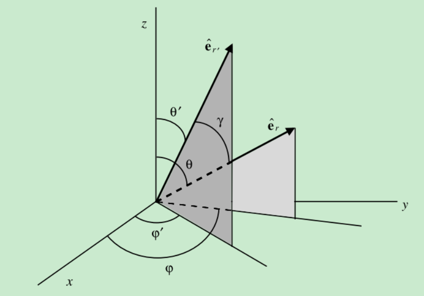
此处，

$$\psi_{100}(r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}}e^{-Zr}$$

计算上式中的积分需要用到 $1/r_{12}$ 的 Taylor 展开:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} P_l(\cos\gamma)$$

式中 $P_l(\cos\gamma)$ 是 l 阶 Legendre 多项式, γ 是 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$ 之间的夹角, $r_<(r_>)$ 代表 r_1 和 r_2 中的较小者(较大者).



以及球谐函数服从的加法定理[3]:

$$P_l(\cos\gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} \mathscr{Y}_{lm}^*(\theta,\varphi)\mathscr{Y}_{lm}(\theta',\varphi')$$

[3]G.Arfken, et al, Mathematical Methods for Physicists, 7e, 2013, Elsevier Inc., Page 737.

氦原子能级一级修正中涉及的积分计算如下：

$$\iint d^3x_1 d^3x_2 \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} = \iint r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)}$$

$$\cdot \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \sum_{m=-l}^{l} \int d\Omega_1 \mathscr{Y}_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) \int d\Omega_2 \mathscr{Y}_{lm}(\theta_2, \varphi_2)$$

$$= \iint r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{(4\pi)^2}{r_>}$$

$$= (4\pi)^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2Zr_2} dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right]$$

$$= (4\pi)^2 \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-4Zr_1} \frac{(e^{2Zr_1} - Zr_1 - 1)}{4Z^3}$$

$$= \frac{5\pi^2}{8Z^5}$$

计算过程中使用了球谐函数满足的正交归一条件:

$$\int d\Omega\, \mathscr{Y}^*_{lm}(\theta,\varphi)\mathscr{Y}_{l'm'}(\theta,\varphi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

以及 $\mathscr{Y}_{00}(\theta,\varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$.

所以,

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{Z^6}{\pi^2}\iint d^3x_1 d^3x_2 \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} = \frac{5}{8}Z$$

在非简并微扰论的框架内,氦原子(类氦离子)基态能量的一级近似值为:

$$E_1 \approx -Z^2 + \frac{5}{8}Z$$

对于氦原子,$E_1 \approx -2.75$ 原子单位,即 $-74.828eV$. 而实验上的得到的测量值是 $E_1 \approx -79.010eV$, 二者非常接近. 对于其它类氦离子,微扰论求出的基态能量近似值与实验测量值也非常接近.

简并态微扰论:

体系激发态对应的能级常常是简并、或者近似简并的. 此情形下, 非简并态微扰论是不适合的. 困难在于:

- 能级的零级近似值给定后, 对应的零级态矢量不唯一.

解决这一困难是发展简并态微扰论的一个主要动机. 能级的简并与体系的对称性密切相关. 当加入微扰后, 若体系的对称性受到某种程度的破坏, 则能级可能分裂, 简并将解除或部分解除. 因此, 在建立简并态微扰论时, 充分考虑体系的对称性至关要紧.

设零级 Hamilton 算符的本征值方程为:

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

$\{|n\nu\rangle\}$ 是包含 $\hat{H}_0$ 在内的一组力学量完全集合的正交归一的共同本征矢量完全系,

$$\sum_{n,\nu} |n\nu\rangle\langle n\nu| = 1, \quad \langle n'\nu'|n\nu\rangle = \delta_{nn'}\delta_{\nu\nu'}$$

量子数 $\nu = 1, 2, \cdots, f_n$ 用以标记 $E_n^{(0)}$ 能级上的各简并态，简并度为 f_n. 加入扰动后，

$$\hat{H}_0 \quad \rightsquigarrow \hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$$

我们的任务是求解 $\hat{H}$ 的本征值方程：

$$\hat{H}|\psi\rangle = \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}\right)|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

- 为方便计，让我们首先在 $\hat{H}$ 的本征值方程中用 H_0 表象中的波函数 $C_{m\mu} := \langle m\mu|\psi\rangle$ 替代态矢量 $|\psi\rangle$:

$$\langle m\mu|(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})|\psi\rangle = E\langle m\mu|\psi\rangle \quad = E\, C_{m\mu}$$

- 利用零级态矢量的完备性条件，$\hat{H}$ 的本征值方程可以重新等价地改写为：

$$(E - E_m^{(0)})C_{m\mu} = \lambda \sum_{n\nu} W_{m\mu,n\nu} C_{n\nu}$$

此处，$W_{m\mu,n\nu} = \langle m\mu|\hat{W}|n\nu\rangle$.

现在用微扰论逐级近似求解上述能量本征值方程. 令:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots$$
$$C_{m\mu} = C_{m\mu}^{(0)} + \lambda C_{m\mu}^{(1)} + \lambda^2 C_{m\mu}^{(2)} + \cdots$$

代入到能量本征值方程, 比较两边 λ 的同次幂, 依次得:

$$\lambda^0: \qquad (E^{(0)} - E_m^{(0)}) C_{m\mu}^{(0)} = 0$$
$$\lambda^1: \qquad (E^{(0)} - E_m^{(0)}) C_{m\mu}^{(1)} + E^{(1)} C_{m\mu}^{(0)} = \sum_{n\nu} W_{m\mu,n\nu} C_{n\nu}^{(0)}$$

以下我们在简并微扰论的框架内求能级的一级修正以及与之对应的零级波函数.

- 假设我们要处理的简并能级为 $E_k^{(0)}$(k 任意, 但须事先取定), 即 $E^{(0)} = E_k^{(0)}$.
- 由于 $E_k^{(0)}$ 能级的简并性, 属于它的零级波函数[4]并不确定.

---

[4] 即 $C_{k\nu}^{(0)}$, 其中量子数 ν 不确定.

考察 λ^0 近似下的能量本征值方程,

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(0)} = 0 \qquad \rightsquigarrow \quad C_{m\mu}^{(0)} = a_\mu \delta_{mk}$$

式中 a_μ 待定.

所以,

- 零级波函数 $C_{k\mu}^{(0)}$ 只能限制在属于能级 $E_k^{(0)}$ 的诸简并态张开的子空间中.
- 能级 E_k 与相应能量本征函数的一级修正满足的方程

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(1)} + E_k^{(1)} C_{m\mu}^{(0)} = \sum_{n\nu} W_{m\mu,n\nu} C_{n\nu}^{(0)}$$

  可改写为:

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(1)} + E_k^{(1)} a_\mu \delta_{mk} - \sum_{\nu=1}^{f_k} W_{m\mu,k\nu} a_\nu = 0$$

  在此式中取 $m = k$, 可把其进一步写为:

$$E_k^{(1)} a_\mu - \sum_{\nu=1}^{f_k} W_{k\mu,k\nu} a_\nu = 0$$

即：

$$\sum_{\nu=1}^{f_k}\left[W_{k\mu,k\nu}-E_k^{(1)}\delta_{\mu\nu}\right]a_\nu=0$$

此式恰为零级波函数 $C_{k\mu}^{(0)}=a_\mu$ 须满足的线性齐次代数方程组，它有非零解得充要条件是久期方程：

$$\det\left|W_{k\mu,k\nu}-E_k^{(1)}\delta_{\mu\nu}\right|=0$$

显然，

1. 上述久期方程可以等价地理解为 $f_k\times f_k$ 矩阵 $(W_{k\mu,k\nu})$ 的本征值方程，$E_k^{(1)}$ 是相应的本征值.
2. 因为 $\hat{W}$ 是厄米算符，$(W_{k\mu,k\nu})$ 必为厄米矩阵.
3. 此久期方程的根必定全部都是实的，记作：

$$E_{k\alpha}^{(1)},\qquad \alpha=1,\ 2,\ \cdots,\ f_k.$$

4. 分别把每一个根 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 代回到本页第一式，即可求出零级波函数 $\{a_\nu\}$ 的一组解，记之为：$\{a_\nu^{(\alpha)}|\nu=1,2\cdots,f_k\}$.

小结:

- 体系对应于 $\hat{H}_0$ 的某个简并态能级 $E_k^{(0)}$ 的能量本征态可以近似地表示为零级波函数

$$C_{m\mu}^{(0)} = a_\mu^{(\alpha)} \delta_{mk}, \qquad (\mu = 1,\ 2, \cdots,\ f_k)$$

或者态矢量

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

- 能级 (精确到一级修正) 的近似值是:

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

若 f_k 个能级修正 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 无重根，则加入微扰前简并度为 f_k 的简并能级 $E_k^{(0)}$ 在微扰加入后将完全解除简并，分裂为 f_k 条新能级. 但若 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 有部分重根，则能级简并未完全解除.

例：氢原子的 Stark 效应

把原子置于外电场中，则它发出的光谱线会发生分裂，这就是 Stark 效应.

现在考虑氢原子光谱的 Lyman 线系的第一条谱线的 Stark 分裂. 在不计电子自旋时，氢原子的基态 $|100\rangle(n=1)$ 不简并，但第一激发态 $(n=2)$ 是四重简并的. 对应于 $\hat{H}_0$ 的能级[5]

$$E_2 = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2}, \qquad \hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

存在着四个零级态矢量 $|2lm\rangle$，

$$|1\rangle := |200\rangle, \quad |2\rangle := |210\rangle, \quad |3\rangle := |211\rangle, \quad |4\rangle := |21,-1\rangle$$

[5] 此式中的 a 表示电子的玻尔半径：

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.53 \times 10^{-10}\ \mathrm{m}$$

现在沿 z 轴方向加上均匀外电场 $\mathscr{E}$，它与电子（荷电量为 $-e$）的静电作用势能为：

$$\hat{H}' = -\vec{\wp}\cdot\vec{\mathscr{E}} = e\mathscr{E}z = e\mathscr{E}r\cos\theta$$

最后一步取了球坐标系.

显然，

$$[\hat{H}',\ \hat{L}_3] = 0, \qquad \leftrightsquigarrow \quad \hat{L}_3 = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

即只有在磁量子数 m 相同的态 $(\Delta m = 0)$ 之间的 $\hat{H}'$ 矩阵元才可能不为零. 进一步利用球谐函数满足的数学恒等式：

$$\cos\theta\mathscr{Y}_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}}\mathscr{Y}_{l+1,m} + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}}\mathscr{Y}_{l-1,m}$$

以及球谐函数的正交归一条件，不难看出只有在角量子数 l 相差 1 的态 $(\Delta l = \pm 1)$ 之间的 $\hat{H}'$ 矩阵元才可能不为零. 所以，对于由外静电场引起的扰动 $\hat{H}'$ 而言，其矩阵元非零的选择定则为：

$$\Delta m = 0, \quad \Delta l = \pm 1.$$

$\hat{H}'$ 的非零矩阵元的具体结果求得为：

$$\langle 1|\hat{H}'|2\rangle = \langle 2|\hat{H}'|1\rangle = -3e\mathscr{E}a$$

计算过程如下.

在位置表象中，氢原子第一激发态的正交归一波函数 ψ_{200} 和 ψ_{21m} 分别为：

$$\psi_{200}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-r/2a}\mathscr{Y}_{00}(\theta,\varphi)$$
$$\psi_{210}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}}\frac{r}{a}e^{-r/2a}\mathscr{Y}_{10}(\theta,\varphi)$$
$$\psi_{211}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}}\frac{r}{a}e^{-r/2a}\mathscr{Y}_{11}(\theta,\varphi)$$
$$\psi_{21,-1}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}}\frac{r}{a}e^{-r/2a}\mathscr{Y}_{1,-1}(\theta,\varphi)$$

于是，

$$
\begin{aligned}
\langle 1|\hat{H}'|2\rangle &= \langle 2|\hat{H}'|1\rangle \\
&= \int r^2 dr d\Omega \psi^*_{200}(r,\theta,\varphi) e\mathscr{E} r\cos\theta \psi_{210}(r,\theta,\varphi) \\
&= \frac{e\mathscr{E}}{4\sqrt{3}a^4}\int_0^\infty dr\, r^4 \left(1-\frac{r}{2a}\right) e^{-r/a} \\
&\qquad \cdot \int d\Omega \mathscr{Y}^*_{00}(\theta,\varphi)\cos\theta \mathscr{Y}_{10}(\theta,\varphi) \\
&= \frac{e\mathscr{E}a}{12}\int_0^\infty d\zeta\, \zeta^4 \left(1-\frac{\zeta}{2}\right) e^{-\zeta} \\
&= \frac{e\mathscr{E}a}{12}\cdot(-36) \\
&= -3e\mathscr{E}a
\end{aligned}
$$

确定第一激发态能级修正的方程组为：

$$\begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\mathscr{E}a & 0 & 0 \\ -3e\mathscr{E}a & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = 0$$

令其系数行列式为零，就得到能级一级修正的全部本征值：

$$E_2^{(1)} = \pm 3e\mathscr{E}a,\ 0, 0$$

- 相应于 $E_2^{(1)} = 3e\mathscr{E}a$，零级波函数的诸分量为 $a_1 = 1/\sqrt{2}$，$a_2 = -1/\sqrt{2}$，$a_3 = 0$，$a_4 = 0$. 归一化的新零级态矢量：

$$|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|200\rangle - |210\rangle\right)$$

相应的能级为 (准确到微扰论一级近似)：

$$E_2 \approx -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2} + 3e\mathscr{E}a$$

- 相应于 $E_2^{(1)} = -3e\mathscr{E}a$，零级波函数的诸分量为 $a_1 = 1/\sqrt{2}$，$a_2 = 1/\sqrt{2}$，$a_3 = 0$，$a_4 = 0$. 归一化的新零级态矢量是：

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|200\rangle + |210\rangle\right)$$

相应的能级为 (准确到微扰论一级近似)：

$$E_2 \approx -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2} - 3e\mathscr{E}a$$

- 相应于二重根修正 $E_2^{(1)} = 0$，零级波函数的诸分量为 $a_1 = 0$，$a_2 = 0$，但 a_3 和 a_4 不能唯一确定. 归一化的零级态矢量不妨仍取作加入外电场之前的态矢量，即：

$$|\phi_3\rangle = |211\rangle, \quad |\phi_4\rangle = |21,-1\rangle$$

二者对应的能量都是

$$E_2 \approx -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2}$$

所以，加入外电场后，氢原子第一激发态的能级分裂为三条新能级、简并部分解除.

氢原子的斯塔克效应: