量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

光电科学与工程学院王智勇

第六章：微扰理论

第二讲：简并定态微扰理论

氢原子Stark效应

引入：

$$\hat{H}=\hat{H}^{(0)}+\hat{H}' \quad (\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle,\ H'_{mn}=\left\langle\psi_m^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle)$$

我们已有如下微扰公式

$$E_n=E_n^{(0)}+H'_{nn}+\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}+\cdots$$

$$\left|\psi_n\right\rangle=\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle+\sum_{m\neq n}\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle+\cdots$$

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

问题：

微扰平均值和微扰矩阵元都是要在能量本征态上计算…，**如果能级是简并的，用哪个本征函数进行计算呢？**

1：简并定态微扰理论

存在简并时，设 $\hat{H}^{(0)}$ 的同一个本征值$E_n^{(0)}$对应f 个简并的本征矢：

$$\hat{H}^{(0)}\left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle,\ (\alpha = 1,2,3,\cdots,f)$$

假设这些本征矢已经正交归一化

$$\left\langle\phi_{n\alpha}^{(0)}\middle|\phi_{n\beta}^{(0)}\right\rangle = \delta_{\alpha\beta},\quad (\alpha,\beta = 1,2,3,\cdots,f)$$

对本征方程取厄米共轭，可得：

$$\left\langle\phi_{n\alpha}^{(0)}\right|[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}] = 0,\ (\alpha = 1,2,\ldots,f)$$

问题：如何用这f个简并函数构造0级近似波函数？

用这f个简并本征矢的线性组合，构成微扰后的0级近似态矢（在给定表象下，它变成0级近似波函数）

$$\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha^{(0)} \left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle, \text{ with } \hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \text{ and } \sum_{\alpha=1}^{f}\left|c_\alpha^{(0)}\right|^2 = 1$$

代入一级修正方程：

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = -[\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)}]\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$= -[\hat{H}' - E_n^{(1)}]\sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha^{(0)}\left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle = E_n^{(1)}\sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha^{(0)}\left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle - \sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha^{(0)}\hat{H}'\left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle$$

对上式两边左乘 $\left\langle\phi_{n\beta}^{(0)}\right|$

$$\left\langle\phi_{n\beta}^{(0)}\right|[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = E_n^{(1)}\sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha^{(0)}\left\langle\phi_{n\beta}^{(0)}\middle|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle - \sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha^{(0)}\left\langle\phi_{n\beta}^{(0)}\right|\hat{H}'\left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle$$

$$\boxed{\left\langle\phi_{n\beta}^{(0)}\right|[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}] = 0}$$

$$= E_n^{(1)}\sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha^{(0)}\delta_{\beta\alpha} - \sum_{\alpha=1}^{f} c_\alpha^{(0)} H'_{\beta\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{f}[E_n^{(1)}\delta_{\beta\alpha} - H'_{\beta\alpha}]c_\alpha^{(0)}$$

得：

$$\sum_{\alpha=1}^{f}[H'_{\beta\alpha}-E_n^{(1)}\delta_{\beta\alpha}]c_\alpha^{(0)}=0, \quad (1)$$

有非零解的条件是系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & \cdots \\ H'_{21} & H'_{22}-E_n^{(1)} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{f1} & H'_{f2} & \cdots & H'_{ff}-E_n^{(1)} \end{vmatrix}=0$$

$$\Rightarrow \left|H'-E_n^{(1)}I\right|=0$$

又是久期方程！

解久期方程，可得$E_n^{(1)}$的f个根：$E_{nk}^{(1)}$, $k = 1, 2, ..., f$.

分析：$E_{nk}=E_n^{(0)}+E_{nk}^{(1)}$，若这$f$个根都不相等，一级微扰就可以将$f$度简并完全消除。若$E_{nk}^{(1)}$有重根，则表明简并只是部分消除，必须进一步考虑二级以上修正才有可能使能级简并完全消除。

$$E_{nk} = E_n^{(0)} + E_{nk}^{(1)},\ k = 1, 2, \ldots, f,$$

把$E_{nk}^{(1)}$依次代回方程 $\sum_{\alpha=1}^{f} [H'_{\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\beta\alpha}] c_\alpha^{(0)} = 0$

得一组展开系数 $c_{\alpha k}^{(0)}$, k=1, 2,…, f, 从而得到0级近似态矢

$$|\psi_{nk}^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f} c_{\alpha k}^{(0)} |\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle \quad (k = 1, 2, \ldots, f)$$

经微扰作用之后，原f重简并的能级$E_n^{(0)}$分裂成f个E_{nk}。但若久期方程存在重根，需要特殊处理。

小结

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$$

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle = 0, \quad \alpha = 1, 2, 3, \cdots, f$$

$$H'_{\alpha\beta} = \left\langle \phi_{n\alpha}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \phi_{n\beta}^{(0)} \right\rangle$$

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & \cdots \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{f1} & H'_{f2} & \cdots & H'_{ff} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow E_{nk}^{(1)}, \quad k = 1, 2, \ldots, f$$

$$\sum_{\alpha=1}^{f} [H'_{\beta\alpha} - E_{nk}^{(1)}\delta_{\beta\alpha}] c_{\alpha k}^{(0)} = 0$$

零级态矢: $\left|\psi_{nk}^{(0)}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f} c_{\alpha k}^{(0)} \left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle$

$$E_{nk} = E_n^{(0)} + E_{nk}^{(1)}, \quad k = 1, 2, \ldots, f,$$

2：应用实例

例1：氢原子的一级斯塔克（Stark）效应

（1）氢原子在外电场作用下产生谱线分裂现象称为Stark效应。

我们知道电子在氢原子中受到球对称库仑场作用，造成第n个能级有n^2度简并。处于外电场后，由于势场对称性的破坏，简并消除，可导致谱线发生分裂。

（2）外电场下氢原子Hamilton量

$$\hat{H}=\hat{H}^{(0)}+\hat{H}',\quad \begin{cases} \hat{H}^{(0)}=-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\dfrac{e^2}{r} \\ \hat{H}'=e\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{r}=e\varepsilon r\cos\theta,\quad z=r\cos\theta \end{cases}$$

上式中，已取外电场沿z正向。通常外电场强度比原子内部电场强度小得多，例如，强电场$\approx 10^7$伏/米，而原子内部电场$\approx 10^{11}$伏/米，二者相差4个量级。所以可以把外电场作微扰处理。

（3）$H^{(0)}$的本征值和本征函数

$$\begin{cases} E_n = -\dfrac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2}, \ n = 1, 2, 3, \ldots \\ \psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{cases}$$

下面讨论 $n = 2$ 的情况，这时简并度 $n^2 = 4$。

$$E_2 = -\frac{\mu e^4}{8\hbar^2} = -\frac{e^2}{8a_0}, \ a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

属于该能级的4个简并态是：$\phi_{2\alpha}, \ \alpha = 1, 2, 3, 4.$

$$\phi_{21} \equiv \psi_{200} = R_{20} Y_{00} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (\frac{1}{a_0})^{3/2} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$$

$$\phi_{22} \equiv \psi_{210} = R_{21} Y_{10} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (\frac{1}{a_0})^{3/2} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \cos\theta$$

$$\phi_{23} \equiv \psi_{211} = R_{21} Y_{11} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} (\frac{1}{a_0})^{3/2} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \sin\theta e^{\mathrm{i}\phi}$$

$$\phi_{24} \equiv \psi_{21-1} = R_{21} Y_{1-1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} (\frac{1}{a_0})^{3/2} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \sin\theta e^{-\mathrm{i}\phi}$$

（4）求 *H'* 在各态中的矩阵元

$$H'_{11} = \int \phi_{21}^* \hat{H}' \phi_{21} r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = \int (R_{20}Y_{00})^* \hat{H}' R_{20}Y_{00} r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$H'_{12} = \int \phi_{21}^* \hat{H}' \phi_{22} r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = \int (R_{20}Y_{00})^* \hat{H}' R_{21}Y_{10} r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$H'_{13} = \cdots, \ \ldots, \ H'_{44} = \cdots$$

其16个

注意到：

$$\hat{H}' = e\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{r} = e\varepsilon r \cos\theta$$

$$H'_{11} = \int (R_{20}Y_{00})^* \hat{H}' R_{20}Y_{00} r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$= \int R_{20}^* e\varepsilon r R_{20} r^2 \mathrm{d}r \int Y_{00}^* \cos\theta Y_{00} \sin\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

因为:

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

有:

$$\left\langle Y_{l'm'}\middle|\cos\theta\middle|Y_{lm}\right\rangle$$

$$=\sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}\left\langle Y_{l'm'}\middle|Y_{l-1,m}\right\rangle+\sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}\left\langle Y_{l'm'}\middle|Y_{l+1,m}\right\rangle$$

$$=\sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}\delta_{l'l-1}\delta_{m'm}+\sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}\delta_{l'l+1}\delta_{m'm}$$

欲使上式不为0，要求:

$$\begin{cases} l'=l+1 \\ l'=l-1 \\ m'=m \end{cases}$$

$$\begin{cases} l' = l+1 \\ l' = l-1 \\ m' = m \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta l = l' - l = \pm 1 \\ \Delta m = m' - m = 0 \end{cases}$$

即：仅当$\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta m = 0$ 时，H' 的矩阵元才不为 0。

$$n = 2 \Rightarrow l = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}, \quad m = \begin{cases} 0 \\ -1, 0, 1 \end{cases}$$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$< Y_{l'm'} | \cos\theta | Y_{lm} >$$

$$< Y_{00} | \cos\theta | Y_{10} > \neq 0$$

$$< Y_{10} | \cos\theta | Y_{00} > \neq 0$$

即：矩阵元中只有H'_{12}和H'_{21}不等于0

$$< Y_{00} | \cos\theta | Y_{10} > = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cos\theta \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$H'_{12}=H'_{21}=\langle R_{20}|e\varepsilon r|R_{21}\rangle\langle Y_{00}|\cos\theta|Y_{10}\rangle$$

$$=\tfrac{e\varepsilon}{\sqrt{3}}\int_0^\infty(\tfrac{1}{2a_0})^{3/2}(2-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/2a_0}r\tfrac{1}{\sqrt{3}}(\tfrac{1}{2a_0})^{3/2}(\tfrac{r}{a_0})e^{-r/2a_0}r^2\mathrm{d}r$$

$$=\tfrac{e\varepsilon}{24}(\tfrac{1}{a_0})^4\int_0^\infty(2-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/a_0}r^4\mathrm{d}r$$

$$=\tfrac{e\varepsilon}{24}(\tfrac{1}{a_0})^4[\int_0^\infty 2e^{-r/a_0}r^4\mathrm{d}r-\tfrac{1}{a_0}\int_0^\infty e^{-r/a_0}r^5\mathrm{d}r]$$

$$=-3e\varepsilon a_0$$

利用积分公式：$\int_0^\infty e^{-ax}x^n\mathrm{d}x=\dfrac{n!}{a^{n+1}}$

代入久期方程

$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E_2^{(1)} & H'_{12} & \cdots & \cdots \\ H'_{21} & H'_{22}-E_2^{(1)} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{41} & H'_{42} & \cdots & H'_{44}-E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

（5）能量一级修正

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

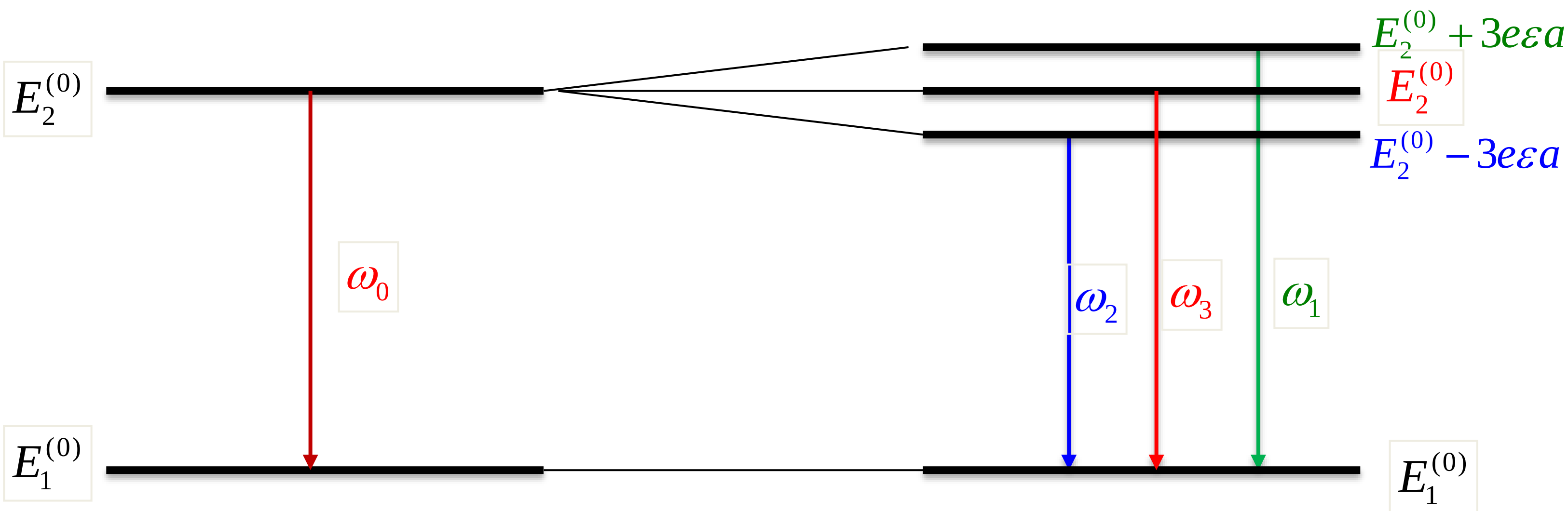
解得 4 个根：

$$\begin{cases} E_{21}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0 \\ E_{22}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0 \\ E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0 \end{cases}$$

由此可见，在外场作用下，原来4重简并的一个能级 $E_2^{(0)}$在一级修正下，被分裂成3个能级，简并部分消除。当跃迁发生时，原来的一条谱线就变成了3条谱线。其中一条频率与原来相同，另外两条中一条稍高于（一条稍低于）原来频率。

氢原子光谱线在外电场中的分裂（斯塔克效应）

氢原子的赖曼线系的第一条谱线，在外电场的作用下分裂成三条



$$E_2^{(0)} \to \begin{cases} E_{21}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0 \\ E_{22}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0 \\ E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0 \end{cases} \Rightarrow \omega_0 = \frac{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}{\hbar} \to \begin{cases} \omega_1 = \omega_0 + \Delta\omega \\ \omega_2 = \omega_0 - \Delta\omega, \quad \left(\Delta\omega = \dfrac{3e\varepsilon a_0}{\hbar}\right) \\ \omega_3 = \omega_0 \end{cases}$$

（6）求0级近似波函数

分别将 $E_2^{(1)}$ 的 4 个值代入方程组：

$$\sum_{\alpha=1}^{4}[H'_{\beta\alpha}-E_n^{(1)}\delta_{\beta\alpha}]c_\alpha=0,\ \beta=1,\ 2,\ 3,\ 4$$

得四元一次线性方程组

$$\begin{cases}
-E_2^{(1)}c_1 & -3e\varepsilon a_0c_2 & + & 0 & + & 0=0 \\
-3e\varepsilon a_0c_1 & -E_2^{(1)}c_2 & + & 0 & + & 0=0 \\
0 & + & 0 & -E_2^{(1)}c_3 & + & 0=0 \\
0 & + & 0 & + & 0 & -E_2^{(1)}c_4=0
\end{cases}$$

$E_2^{(1)} = E_{21}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0$
代入上面方程，得：

$$\begin{cases} c_1 = -c_2 \\ c_3 = c_4 = 0 \end{cases}$$

相应于能级 $E_2^{(0)} + 3e\varepsilon a_0$ 的 0 级近似波函数是(归一化)：

$$\psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{21} - \phi_{22}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210})$$

$E_2^{(1)} = E_{22}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0$
代入上面方程，得：

$$\begin{cases} c_1 = c_2 \\ c_3 = c_4 = 0 \end{cases}$$

相应于能级$E_2^{(0)} - 3e\varepsilon a_0$的 0 级近似波函数是(归一化)：

$$\psi_{22}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{21} + \phi_{22}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$$

$E_2^{(1)} = E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0$，
代入上面方程，得：

$$\begin{cases} c_1 = c_2 = 0 \\ c_3 \text{和} c_4 \text{为不同时为0的常数} \end{cases}$$

相应于能级 $E_2^{(0)}$ 的 0 级近似波函数可以按如下方式构成：

$$\psi_{23}^{(0)}, \psi_{24}^{(0)} = c_3\phi_{23} + c_4\phi_{24} = c_3\psi_{211} + c_4\psi_{21-1}$$

不妨仍取原来的0级波函数，即令：

$$\begin{cases} c_3 = 1 \\ c_4 = 0 \end{cases} \quad \text{or} \quad \begin{cases} c_3 = 0 \\ c_4 = 1 \end{cases}$$

则 $\begin{cases} \psi_{23}^{(0)} = \psi_{211} \\ \psi_{24}^{(0)} = \psi_{21-1} \end{cases}$

所求得的0级近似波函数

$$\begin{cases} \psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}) \\ \psi_{22}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}) \\ \psi_{23}^{(0)} = \psi_{211} \\ \psi_{24}^{(0)} = \psi_{21-1} \end{cases}$$

$$\psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}) \longrightarrow$$ 电矩反平行于外电场

$$\psi_{22}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}) \longrightarrow$$ 电矩平行于外电场

$$\begin{cases} \psi_{23}^{(0)} = \psi_{211} \\ \psi_{24}^{(0)} = \psi_{21-1} \end{cases} \longrightarrow$$ 电矩垂直于外电场

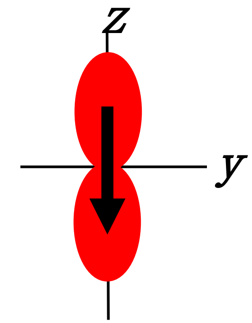
（7）讨论

这相当于一电偶极矩 $\boldsymbol{d} = 3ea_0\boldsymbol{e}_r$ 位于 Z 方向电场中

$$\hat{H}' = -\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} = -d\varepsilon\cos\theta = -3ea_0\varepsilon\cos\theta,\ \boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon\boldsymbol{e}_z$$

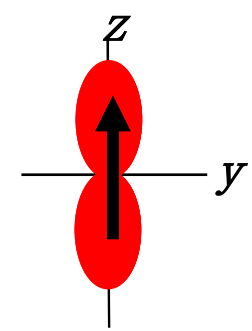
1. 当$\boldsymbol{d}$与$\boldsymbol{\varepsilon}$方向相反， $\theta = \pi,\ \cos\theta = -1$

$$\hat{H}' = 3ea_0\varepsilon,\ \psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210})$$



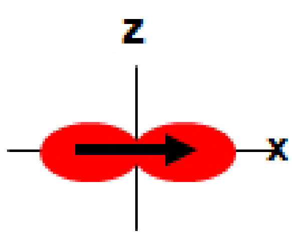
2. 当$\boldsymbol{d}$与$\boldsymbol{\varepsilon}$方向相同， $\theta = 0$ ， $\cos\theta = 1$

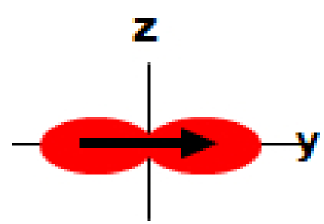
$$\hat{H}' = -3ea_0\varepsilon,\ \psi_{22}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$$



3. 当$\boldsymbol{d}$与$\boldsymbol{\varepsilon}$相互垂直， $\theta = \pi/2,\ \cos\theta = 0$

$\hat{H}' = 0$ 对应 $\psi_{23}^{(0)}$ 和 $\psi_{24}^{(0)}$

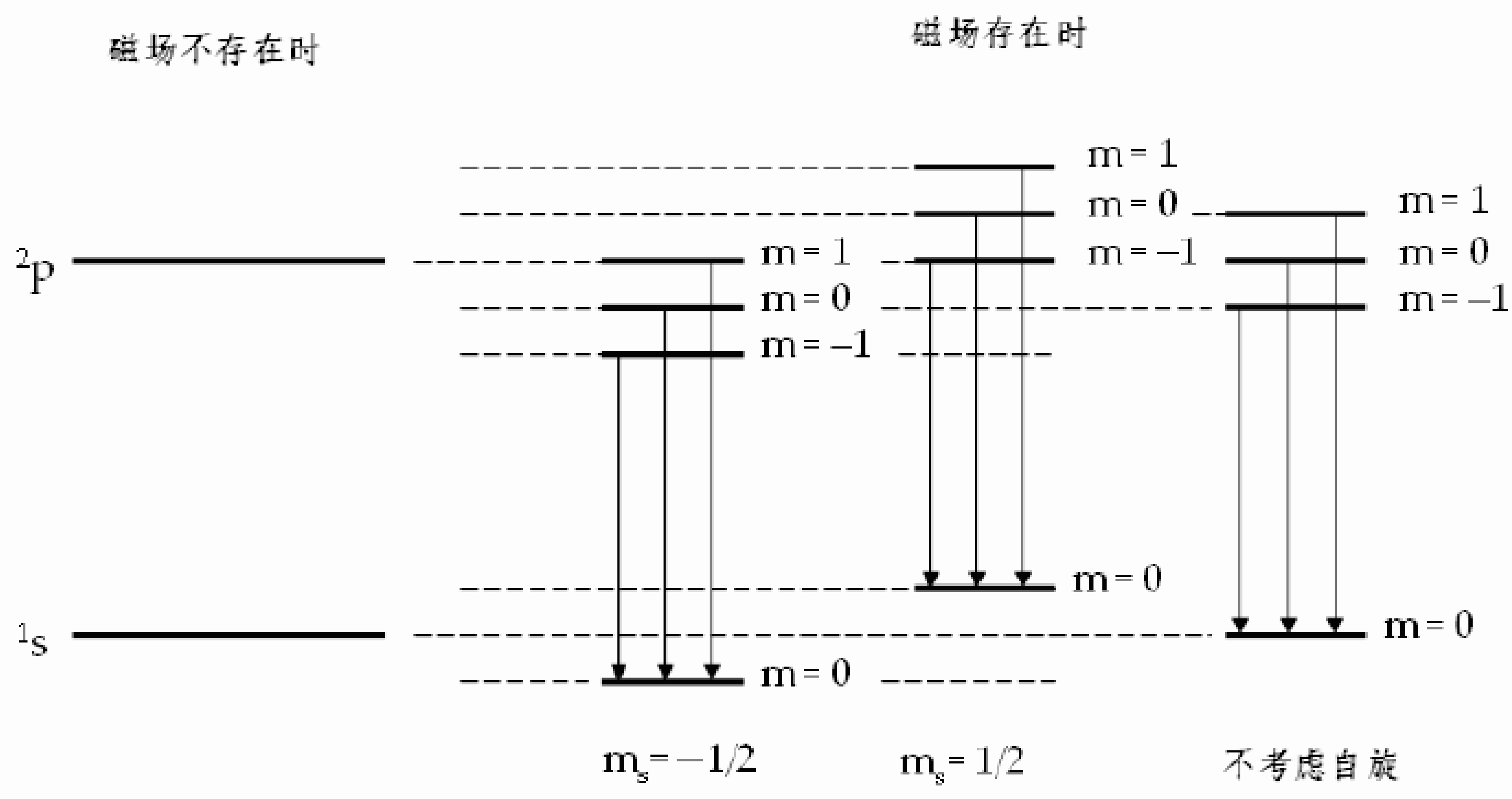




（8）光谱线在强磁场中的分裂（塞曼效应）

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e\mathcal{B}}{2\mu}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)$$



例2：设Hamilton量的矩阵形式为：

$$H=\begin{pmatrix}1 & c & 0\\ c & 3 & 0\\ 0 & 0 & c-2\end{pmatrix}$$

（1）设$c<<1$，应用微扰论求H本征值到二级近似；

（2）求H的精确本征值；

（3）在什么样的条件下，上面二结果一致。

解：（1）$c<<1$，可取0级和微扰Hamilton量分别为：

$$H=H_0+H'\Rightarrow H_0=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 3 & 0\\ 0 & 0 & -2\end{pmatrix},\ H'=\begin{pmatrix}0 & c & 0\\ c & 0 & 0\\ 0 & 0 & c\end{pmatrix}$$

$$H_0=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&3&0\\0&0&-2\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{cases}E_1^{(0)}=1,\ E_2^{(0)}=3,\ E_3^{(0)}=-2\\ \psi_1^{(0)}=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\ \psi_2^{(0)}=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\ \psi_3^{(0)}=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\end{cases}$$

注：零级函数是实函数，其厄米共轭等于其转置

由非简并微扰公式

$$\begin{cases}E_n^{(1)}=H'_{nn}\\ E_n^{(2)}=\sum_{m\neq n}\dfrac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}},\end{cases}$$

$$H'=\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix},\ E_n^{(1)}=H'_{nn}=[\psi_n^{(0)}]^T H'\psi_n^{(0)}\Rightarrow$$

能量一级修正：

$$E_1^{(1)}=H'_{11}=\begin{pmatrix}1&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=0$$

$$E_2^{(1)}=H'_{22}=\begin{pmatrix}0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}=0$$

$$E_3^{(1)}=H'_{33}=\begin{pmatrix}0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=c$$

$$H_0=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&3&0\\0&0&-2\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{cases}E_1^{(0)}=1,\ E_2^{(0)}=3,\ E_3^{(0)}=-2\\ \psi_1^{(0)}=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\ \psi_2^{(0)}=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\ \psi_3^{(0)}=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\end{cases}$$

由非简并微扰公式

注：零级函数是实函数，其厄米共轭等于其转置

$$\begin{cases}E_n^{(1)}=H'_{nn}\\ E_n^{(2)}=\sum_{m\neq n}\dfrac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}},\end{cases}$$

$$H'=\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix},\ H'_{mn}=[\psi_m^{(0)}]^T H'\psi_n^{(0)}\Rightarrow$$

能量二级修正为：

$$E_1^{(2)}=\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{m1}|^2}{E_1^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|H'_{21}|^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}+\frac{|H'_{31}|^2}{E_1^{(0)}-E_3^{(0)}}=-\tfrac{1}{2}c^2$$

$$E_2^{(2)}=\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{m2}|^2}{E_2^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|H'_{12}|^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}+\frac{|H'_{32}|^2}{E_2^{(0)}-E_3^{(0)}}=\tfrac{1}{2}c^2$$

$$E_3^{(2)}=\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{m3}|^2}{E_3^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|H'_{13}|^2}{E_3^{(0)}-E_1^{(0)}}+\frac{|H'_{23}|^2}{E_3^{(0)}-E_2^{(0)}}=0$$

准确到二级近似的能量本征值为：

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Rightarrow \begin{cases} E_1 = 1 - c^2/2 \\ E_2 = 3 + c^2/2 \\ E_3 = -2 + c \end{cases}$$

(2) 精确解：

$$H=\begin{pmatrix}1 & c & 0\\ c & 3 & 0\\ 0 & 0 & c-2\end{pmatrix}$$

设 H 的本征值是 E，由久期方程可解得：

$$\begin{vmatrix}1-E & c & 0\\ c & 3-E & 0\\ 0 & 0 & c-2-E\end{vmatrix}=0 \Longrightarrow (c-2-E)(E^2-4E+3-c^2)=0$$

解得：

$$\begin{cases}E_1=2-\sqrt{1+c^2}\\ E_2=2+\sqrt{1+c^2}\\ E_3=-2+c\end{cases}$$

(3) 比较

将准确解按 $c\,(\ll 1)$ 展开：

$$\begin{cases}E_1=2-\sqrt{1+c^2}=1-\frac{1}{2}c^2+\frac{1}{8}c^4+\cdots\\ E_2=2+\sqrt{1+c^2}=3+\frac{1}{2}c^2-\frac{1}{8}c^4+\cdots\\ E_3=-2+c\end{cases}$$

比较（1）和（2）之解，可知，微扰论二级近似结果与精确解展开式不计 c^4 及以后高阶项的结果相同。

(3) 比较：将准确解按 c (<< 1)展开：

$$\begin{cases} E_1 = 2 - \sqrt{1+c^2} \\ E_2 = 2 + \sqrt{1+c^2} \\ E_3 = -2 + c \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_1 = 2 - \sqrt{1+c^2} = 1 - \frac{1}{2}c^2 + \frac{1}{8}c^4 + \cdots \\ E_2 = 2 + \sqrt{1+c^2} = 3 + \frac{1}{2}c^2 - \frac{1}{8}c^4 + \cdots \\ E_3 = -2 + c \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_1 = 1 - \frac{1}{2}c^2 \\ E_2 = 3 + \frac{1}{2}c^2 \\ E_3 = -2 + c \end{cases}$$

微扰二级近似结果与精确解展开式不计 c^4 及以后高阶项的结果相同。

例3：设Hamilton量的矩阵形式为：

$$H=\begin{pmatrix}2&0&\alpha\\0&2&0\\\alpha&0&2\end{pmatrix},\ \alpha\ll 1\Rightarrow H=H_0+H',\ H_0=\begin{pmatrix}2&0&0\\0&2&0\\0&0&2\end{pmatrix},\ H'=\begin{pmatrix}0&0&\alpha\\0&0&0\\\alpha&0&0\end{pmatrix}$$

求能级的一级近似，波函数的0级近似。

解：

H_0 的本征值是三重简并的，因此是简并微扰问题。

(1) 求本征能量 由久期方程 $|H' - E^{(1)} I| = 0$ 得：

$$\begin{vmatrix}-E^{(1)}&0&\alpha\\0&-E^{(1)}&0\\\alpha&0&-E^{(1)}\end{vmatrix}=0 \Longrightarrow E^{(1)}\{[E^{(1)}]^2-\alpha^2]\}=0\Rightarrow\begin{cases}E_1^{(1)}=-\alpha\\E_2^{(1)}=0\\E_3^{(1)}=\alpha\end{cases}$$

能级一级近似：

$$\begin{cases}E_1=E_0+E_1^{(1)}=2-\alpha\\E_2=E_0+E_2^{(1)}=2\\E_3=E_0+E_3^{(1)}=2+\alpha\end{cases}$$

简并完全消除

(2) 求解 0 级近似波函数

将 $E_1^{(1)} = -\alpha$ 代入方程，

$$\begin{pmatrix} -E^{(1)} & 0 & \alpha \\ 0 & -E^{(1)} & 0 \\ \alpha & 0 & -E^{(1)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{pmatrix} \alpha(c_1+c_3) \\ \alpha c_2 \\ \alpha(c_1+c_3) \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{cases} c_1 = -c_3 \\ c_2 = 0 \end{cases}$$

由归一化条件：

$$\begin{pmatrix} c_1^* & 0 & -c_1^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \\ -c_1 \end{pmatrix} = 2|c_1|^2 = 1 \text{ 取 } c_1 = 1/\sqrt{2}$$

则

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

将 $E_2^{(1)} = 0$ 代入方程，得：

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{pmatrix} \alpha c_3 \\ 0 \\ \alpha c_1 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow c_1 = c_3 = 0$$

由归一化条件：

$$\begin{pmatrix} 0 & c_2^* & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ c_2 \\ 0 \end{pmatrix} = |c_2|^2 = 1 \Rightarrow c_2 = 1$$

则

$$\psi_2^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

如法炮制得：

$$\psi_3^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

总之有：

$$\begin{cases} E_1 = E_0 + E_1^{(1)} = 2-\alpha \\ E_2 = E_0 + E_2^{(1)} = 2 \\ E_3 = E_0 + E_3^{(1)} = 2+\alpha \end{cases}, \quad \begin{cases} E_1^{(1)} = \alpha \\ E_2^{(1)} = 0 \\ E_3^{(1)} = -\alpha \end{cases} \qquad H' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \ \psi_2^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \ \psi_3^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

可以证明

$$H'_{ii} = [\psi_i^{(0)}]^T H' \psi_i^{(0)} = E_i^{(1)}, \ H\psi_i^{(0)} = E_i \psi_i^{(0)}, \ i = 1,2,3$$

例 4：已知 H 的矩阵形式

$$H=\begin{pmatrix}2\varepsilon & 0 & \varepsilon\\ 0 & 2\varepsilon & 0\\ \varepsilon & 0 & 2\varepsilon+\lambda\end{pmatrix},\quad \lambda<<\varepsilon \quad H_0=\begin{pmatrix}2\varepsilon & 0 & \varepsilon\\ 0 & 2\varepsilon & 0\\ \varepsilon & 0 & 2\varepsilon\end{pmatrix},\ H'=\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & \lambda\end{pmatrix}$$

解： $H=H_0+H'$

不在 H_0 表象，设其表象为 h，要求变换矩阵 S，先解本征方程

$$\begin{pmatrix}2\varepsilon & 0 & \varepsilon\\ 0 & 2\varepsilon & 0\\ \varepsilon & 0 & 2\varepsilon\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\\ a_3\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\\ a_3\end{pmatrix}$$

得： $E_1=\varepsilon$ $\quad E_2=2\varepsilon$ $\quad E_3=3\varepsilon$

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 0\\ -1\end{pmatrix}\qquad \psi_2=\begin{pmatrix}0\\ 1\\ 0\end{pmatrix}$$

$$\psi_3=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 0\\ 1\end{pmatrix}\qquad S=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & 0 & 1\\ 0 & \sqrt{2} & 0\\ -1 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$h=S^{+}HS=\begin{pmatrix}\varepsilon+\frac{\lambda}{2} & 0 & -\frac{\lambda}{2}\\ 0 & 2\varepsilon & 0\\ -\frac{\lambda}{2} & 0 & 3\varepsilon+\frac{\lambda}{2}\end{pmatrix}$$

作业1：实际计算例3！

作业2：一体系在无微扰时的哈密顿量为：

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_3^{(0)} \end{pmatrix}$$

有微扰时，体系的哈密顿量为

$$H = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & a \\ 0 & E_1^{(0)} & b \\ a^* & b^* & E_3^{(0)} \end{pmatrix}$$

1. 用微扰法求H本征值，准到二级近似
2. 把H严格对角化，求H的精确本征值，并进行比较

$$H^{'} = H - H_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a^* & b^* & 0 \end{pmatrix}$$

看出一级能量修正为零

$$E_1 = E_1^{(0)} + \frac{|a|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}, E_1^{'} = E_1^{(0)} + \frac{|b|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}},$$

$$E_2 = E_2^{(0)} + \frac{|a|^2 + |b|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

例题5 设在H_0表象中，H_0与微扰H 的矩阵是

$$\hat{H}_0 = E_0\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}, \quad \hat{H}' = \varepsilon\begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \\ 3 & 3 & 1 \end{pmatrix}$$

求： (1) 基态的一级近似能量和零级近似态矢

(2) 激发态的二级近似能量和一级近似态矢

解： (1)基态能量E_0是二重简并的，相应的态矢量是

$$|\varphi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\varphi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

令零级近似态矢量是 $|\psi^{(0)}\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle$

则其系数满足的方程是

$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

由H 的矩阵元可将上式化为$\begin{pmatrix} 2\varepsilon - E^{(1)} & \varepsilon \\ \varepsilon & 2\varepsilon - E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$

其解为 $E_1^{(1)} = \varepsilon, \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

$$E_2^{(1)} = 3\varepsilon, \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

基态的一级近似能量与零级近似态矢是

$$E_1 = E_0 + \varepsilon, \quad \left|\psi_1^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\varphi_1\right\rangle + \left|\varphi_2\right\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$E_2 = E_0 + 3\varepsilon, \quad \left|\psi_2^{(0)}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\varphi_1\right\rangle + \left|\varphi_2\right\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

(2) 激发态能量$2E_0$是非简并的，二级近似能量与一级近似态矢是

$$E_3 = 2E_0 + H'_{33} + \frac{\left|H'_{13}\right|^2}{E_3^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{\left|H'_{23}\right|^2}{E_3^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

$$= 2E_0 + \varepsilon + \frac{18\varepsilon^2}{E_0}$$

$$\left|\psi_3\right\rangle = \left|\varphi_3\right\rangle + \frac{H'_{13}}{E_3^{(0)} - E_1^{(0)}}\left|\varphi_1\right\rangle + \frac{H'_{23}}{E_3^{(0)} - E_2^{(0)}}\left|\varphi_2\right\rangle$$

$$= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{3\varepsilon}{E_0}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{3\varepsilon}{E_0}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3\varepsilon / E_0 \\ 3\varepsilon / E_0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

附录：近简并二能级体系

设H_0的本征能级中，有一些能级彼此靠得很近（即使本身并不简并），此时简并态微扰论和非简并态微扰论都不适合。此时的做法是：在紧邻能级的所有的状态所张开的子空间中把H对角化，即把这些紧邻的所有能级一视同仁，首先加以考虑。

设体系的哈密顿为 $H = H_0 + H'$

H_0有两条非简并能级E_1和E_2靠得很近，其它能级离开很远

$$H_0|\varphi_1\rangle = E_1|\varphi_1\rangle, \quad H_0|\varphi_2\rangle = E_2|\varphi_2\rangle$$

在φ_1，φ_2张开的二维空间中有

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & H'_{12} \\ H'_{21} & E_2 \end{pmatrix}, \quad H'_{12} = \langle\varphi_1|H'|\varphi_2\rangle = H'^{*}_{21}$$

设H的本征态为 $|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle$

则H的本征方程可写成

$$\begin{pmatrix} E-E_1 & -H'_{12} \\ -H'^{*}_{21} & E-E_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}=0 \qquad (64)$$

上述方程有非平庸解的冲要条件是

$$\begin{vmatrix} E-E_1 & -H'_{12} \\ -H'^{*}_{21} & E-E_2 \end{vmatrix}=0$$

解得 $$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left[(E_1+E_2)\pm\sqrt{(E_1-E_2)^2+4\left|H'_{12}\right|^2}\right]$$

令 $$E_c=\frac{1}{2}(E_1+E_2)$$

$$E_d=\frac{1}{2}(E_2-E_1),\quad E_2>E_1$$

则 $$E_{\pm}=E_c\pm\sqrt{d^2+\left|H'_{12}\right|^2}=E_c\pm\left|H'_{12}\right|\sqrt{1+R^2},\quad R=d/\left|H'_{12}\right|$$

$1/R=\left|H'_{12}\right|/d$ 是表征微扰的重要性的一个参数。

$1/R>>1$ 表示强耦合；$1/R<<1$ 表示弱耦合。

为表述方便，令 $\tan\theta=1/R,\quad H'_{12}=\left|H'_{12}\right|e^{-i\gamma}$

将E_-代入式(64)得：

$$\frac{c_1}{c_2}=\frac{H'_{12}}{E_- - E_1}=\frac{\left|H'_{12}\right|e^{-i\gamma}}{d-\sqrt{d^2+\left|H'_{12}\right|}}=-\frac{e^{-i\gamma}}{\sqrt{R^2+1}-R}$$

$$=-(\sqrt{R^2+1}+R)\ e^{-i\gamma}=-\frac{\cos(\theta/2)}{\sin(\theta/2)}e^{-i\gamma}$$

则相应的本征态为

$$\left|\psi_-\right\rangle=\cos(\theta/2)\left|\varphi_1\right\rangle-\sin(\theta/2)e^{i\gamma}\left|\varphi_2\right\rangle,\quad \begin{pmatrix}\cos(\theta/2)\\ -\sin(\theta/2)e^{i\gamma}\end{pmatrix}$$

类似可得到E_+对应的本征态

$$\left|\psi_+\right\rangle = \sin(\theta/2)\left|\varphi_1\right\rangle + \cos(\theta/2)e^{i\gamma}\left|\varphi_2\right\rangle, \quad \begin{pmatrix} \sin(\theta/2) \\ \cos(\theta/2)e^{i\gamma} \end{pmatrix}$$

讨论：

(a) 设$E_1 = E_2$(二重简并)，$\gamma=\pi$(引力)，则$d=0, R=0$(强耦合)，$\theta = \pi/2$，而

$$\left|\psi_\mp\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\varphi_1\right\rangle \pm \left|\varphi_2\right\rangle\right)$$

(b) 设$H_{12} << d$, $1/R \sim \theta << 1$（弱耦合），则

$$\left|\psi_-\right\rangle \approx \left|\varphi_1\right\rangle + \frac{1}{2R}\left|\varphi_2\right\rangle, \quad E_- \approx E_c - R\left|H'_{12}\right|$$

$$\left|\psi_+\right\rangle \approx \frac{1}{2R}\left|\varphi_1\right\rangle - \left|\varphi_2\right\rangle, \quad E_+ \approx E_c + R\left|H'_{12}\right|$$