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

微扰理论在物理学中的地位

单体问题：一个物体在固定的中心力场中运动···

二体问题：两物体之间的相互作用使它们都绕质心运动，大的慢些，小的快些···

微扰问题：如果在二体体系中增加一个物体，构成的是多体物理体系

如果第三个物体对前面二体体系的影响较小，可采用微扰方法处理

多体问题：如果三个物体的影响都不能当作微扰来对待，就是多体问题，一般采用变分法，平均场近似等方法处理

大数目问题：体系中物体数目众多，这时呈现出的规律性如：凝聚、超导、超流等，体现的是统计规律性，用统计方法处理。

在实际的多体微观体系，哈密顿算符是复杂的，能精确求解的薛定谔方程的情况是极其少的。因此

近似求解薛定谔方程
是量子力学走向实际应用的关键

两类近似求解法

（1）体系 Hamilton量不显含时间——定态问题

1. 定态微扰论；　　2. 变分法。

（2）体系Hamilton量显含时间——状态之间的跃迁问题

1. 与时间t有关的微扰理论；　2. 常微扰。

第一讲：非简并定态微扰理论
非线性谱振子

一. 微扰体系的S-方程

通常，我们把可精确求解的理想体系叫做未微扰体系，把待求解的实际体系叫做微扰体系。

经典物理处理实际问题，也常使用微扰方法。

例如，地球的轨道问题。地球受万有引力作用绕太阳做圆周运动，但是地球同时还受到来自月球的作用。其轨道不可能是一个标准的圆，需要予以修正。方法是：（1）先把太阳和地球作为二体系统，求出地球轨道；（2）然后研究这个轨道受到的来自月球（其他行星？）的影响，实现对轨道的修正。

量子体系也一样。比如氢原子中的电子，主要受到来自原子核的库仑力的作用，是二体问题。但它同时还受到背景场（如电磁环境等）的影响。因此，前面通过二体方法得到的结果也需要修正。

假如：实际体系的Hamiltonian不显含时间（定态），并且可分为两部分：

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

$\hat{H}^{(0)}$ 所描述的是理想体系部分，可以精确求解，其非简并本征值 $E_n^{(0)}$，本征矢 $\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$ 满足本征方程：

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

另一部分 $\hat{H}'$ 表示其他因素的影响，相对于 $\hat{H}^{(0)}$ 来说是很小的，因此，可以被看作是加在 $\hat{H}^{(0)}$ 上的微扰。为了确切显表示出微扰的微小程度，将其写为

$$\hat{H}' = \lambda \hat{H}^{(1)}$$

其中λ是参数，表征微扰的大小程度

实际体系的 E_n、 $|\psi_n>$ 都与微扰有关，形式上可以把它们看成是λ 的函数而将其展开成 λ 的级数：

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

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

代入实际体系的S-方程

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}, \quad \hat{H}\left|\psi_n\right\rangle = E_n\left|\psi_n\right\rangle \Rightarrow$$

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

分别对上式两边展开计算…

按λ的幂进行整理：

$$
\left\{
\begin{array}{ll}
 & \hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \\
\lambda & [\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle] + \\
\lambda^2 & [\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle] + \\
\lambda^3 & [\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots] + \\
\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{array}
\right\}
=
\left\{
\begin{array}{ll}
 & E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \\
\lambda & [E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle] + \\
\lambda^2 & [E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle] + \\
\lambda^3 & [\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots] + \\
\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{array}
\right\}
$$

对于λ来说，等式两边同幂次的系数应相等，得：

$$
\begin{cases}
\lambda^0: \hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \\
\lambda^1: \hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \\
\lambda^2: \hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \\
\cdots\cdots
\end{cases}
$$

得方程组：

0级修正方程

一级修正方程

二级修正方程

$$
\begin{cases}
[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = 0 \\
[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = -[\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)}]\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \\
[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle = -[\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)}]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \\
\cdots\cdots
\end{cases}
$$

第一式就是 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征方程，第二、三式分别是$|\psi_n{}^{(1)}>$和$|\psi_n{}^{(2)}>$所满足的方程，由此可解得能量和波函数的第一、二级修正。

引入λ只是为了便于对微扰分级，是数学工具而已，因此可略去

$$\hat{H}' = \hat{H}^{(1)}$$

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

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

二．一级修正

借助于理想体系的态矢$|\psi_n{}^{(0)}>$和本征能量 $E_n{}^{(0)}$ 可导出实际体系的态矢$|\psi_n>$和能量 E_n 的表达式。

1. 求能级的一级修正 $E_n{}^{(1)}$

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

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

上式左边 $=\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle-\left\langle\psi_n^{(0)}\right|E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle=0$

$$\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \Leftrightarrow \left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}^{(0)}=\left\langle\psi_n^{(0)}\right|E_n^{(0)}$$

上式右边 $=-\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}'\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle+\left\langle\psi_n^{(0)}\right|E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=E_n^{(1)}-\langle n|\hat{H}'|n\rangle$

（已记：$\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=|n\rangle,\ \hat{H}'=\hat{H}^{(1)}$)

$$E_n^{(1)}=\langle n|\hat{H}'|n\rangle=\langle n|\hat{H}^{(1)}|n\rangle=\left\langle\hat{H}^{(1)}\right\rangle$$

2. 求波函数的一级修正

本征矢 $|\psi_n^{(0)}>$ 是完备的，任一态矢量都可按其展开，$|\psi_n^{(1)}>$ 也不例外。

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_l a_l^{(1)} \left|\psi_l^{(0)}\right\rangle$$

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

由一次方程 $[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = -[\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)}]\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$

可知，若 $\boxed{\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle}$ 是方程的解，则 $\boxed{\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + a\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle}$ 也是方程的解.

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + a\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = a_1^{(1)}\left|\psi_1^{(0)}\right\rangle + a_2^{(1)}\left|\psi_2^{(0)}\right\rangle + \ldots + [a + a_n^{(1)}]\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \ldots$$

令 $a = -a_n^{(1)}$，一次方程的解仍然记为 $|\psi_n^{(1)}>$，则其展开式中不含有 $|\psi_n^{(0)}>$

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \left|\psi_l^{(0)}\right\rangle = \sum_l{}' a_l^{(1)} \left|\psi_l^{(0)}\right\rangle$$

也就是说零级近似波函数和一级近似波函数是正交的，

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = 0$$

将 $|\psi_n^{(1)}>$ 的新展开式代入一级修正方程，得 $(\hat{H}'=\hat{H}^{(1)})$

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

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

两边左乘 $<\psi_m^{(0)}|$, (m不等于n)

$$\sum_l{}' a_l^{(1)}[E_l^{(0)}-E_n^{(0)}]\left\langle\psi_m^{(0)}\middle|\psi_l^{(0)}\right\rangle=-\left\langle\psi_m^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)}\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle+E_n^{(1)}\left\langle\psi_m^{(0)}\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$\sum_l{}' a_l^{(1)}[E_l^{(0)}-E_n^{(0)}]\delta_{ml}=-H_{mn}^{(1)}+0\Rightarrow a_m^{(1)}[E_m^{(0)}-E_n^{(0)}]=-H_{mn}^{(1)}=-H'_{mn}$$

$$\boxed{a_m^{(1)}=\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{\left\langle\psi_m^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}},\quad m\neq n}$$

代回原展开式，得第一级近似波函数

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_m{}' a_m^{(1)} \left|\psi_m^{(0)}\right\rangle = \sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n - E_m} \left|\psi_m^{(0)}\right\rangle$$

因此准确到一级修正时,体系的能级和波函数为

$$\begin{cases} E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + H'_{nn} \\ \left|\psi_n\right\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \sum_m{}' \dfrac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left|\psi_m^{(0)}\right\rangle \end{cases}$$

三. 二级修正

$$[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}]\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle=-[\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)}]\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

将所得的 $|\psi_n{}^{(1)}>$ 代入如上二级修正方程的右边

$$[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}]\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle=-[\hat{H}'-E_n^{(1)}]\sum_m{}' a_m^{(1)}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle+E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\right|[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}]\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle=-\left\langle\psi_n^{(0)}\right|[\hat{H}'-E_n^{(1)}]\sum_m{}' a_m^{(1)}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle+\left\langle\psi_n^{(0)}\right|E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$\text{左边}=\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle-\left\langle\psi_n^{(0)}\right|E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle=0$$

$$\text{右边}=-\left\langle\psi_n^{(0)}\right|[\hat{H}'-E_n^{(1)}]\sum_m{}' a_m^{(1)}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle+\left\langle\psi_n^{(0)}\right|E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$=E_n^{(2)}-\sum_m{}' a_m^{(1)}\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}'\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle+\sum_m{}' E_n^{(1)}a_m^{(1)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_m^{(0)}\right\rangle$$

$$=E_n^{(2)}-\sum_m{}' a_m^{(1)}H'_{nm}+0=\text{左边}=0\Rightarrow$$

$$E_n^{(2)} = -\sum_m{}' a_m^{(1)} H'_{nm}$$

$$\boxed{a_m^{(1)} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}$$

得能量的二级修正：

$$\boxed{E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}$$

note: $H'_{nm} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_m^{(0)} \right\rangle = [\left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle]^* = (H'_{mn})^*$

得二级修正后体系的能量

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_m{}' \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}$$

同样，由二级修正方程可得波函数的二级修正（略）。并且，依次可以求得更高次的修正。

四．对修正公式的理解

综上所述，在非简并情况下，受扰动体系的能量和态矢量分别由下式给出：

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

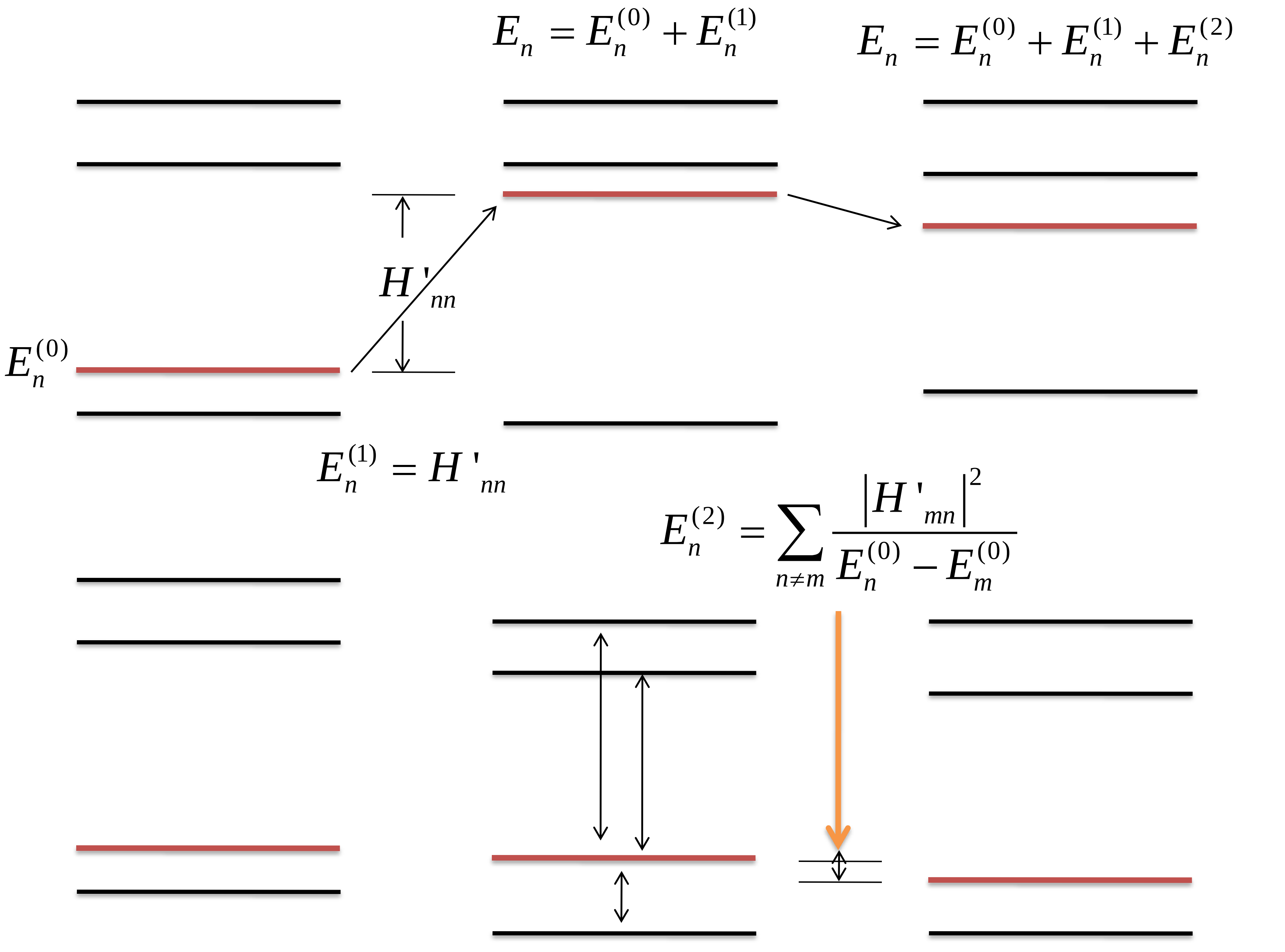
$$\left|\psi_n\right\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left|\psi_m^{(0)}\right\rangle + \cdots$$

能级的一级修正是微扰在对应本征态上的平均值

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \left\langle n \middle| \hat{H}' \middle| n \right\rangle, \quad \left|n\right\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

能级的二级修正是微扰在影响其他本征能级的同时，对当前能级所带来的二级影响

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



$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$
$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$
H'_{nn}
$E_n^{(0)}$
$E_n^{(1)} = H'_{nn}$
$E_n^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$

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

各能级对本能级的二级影响与能级间距成反比，即只有附近的能级对本能级有较大地影响。

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

微扰体系的本征态矢，是理想体系的线性组合，但同级态矢成分最多，其他各级所占成分与微扰大小成正比，与能级间距成反比。

五．适用条件

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

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

修正公式具有级数形式，欲使其有意义，要求级数收敛。但由于不知道级数的一般项，只能要求级数的已知项中，后面一项要远小于前面一项才行。得微扰理论适用条件：

$$\left| \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| << 1, \quad E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$$

$$\left|\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\right| << 1,\ E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$$

由微扰适用条件公式，可知：

（1）$|H'_{mn}|$ 要小，即微扰矩阵元要小；

（2）$|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ 要大，即能级间距要宽。

比如：在库仑场中，体系能量（能级）与量子数n^2成反比，

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e_s^4}{2n^2\hbar^2} = -\frac{Z^2 e_s^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}$$

所以，当n大时，能级间距变得很小，微扰理论不适合用于计算高能级（n大）的修正，但计算低能级（n小）的修正是可以的。

六 实例

例1. 一电荷为 q 的线性谐振子，受恒定弱电场 ε 作用。电场沿 x 正向，用微扰法求此电谐振子体系的定态能量和波函数。

解：

（1）电谐振子Hamilton量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - q\varepsilon x$$

将 Hamilton 量分成H_0 + H’ 两部分，在弱电场下，上式最后一项很小，可看成微扰。

$$\begin{cases} \hat{H}_0 = -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \dfrac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \\ \hat{H}' = -q\varepsilon x \end{cases}$$

（2）写出 H_0 的本征值和本征函数 $E^{(0)}, \psi_n^{(0)}$

$$\psi_n^{(0)} = N_n e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \qquad N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\, 2^n n!}}$$

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega(n + \tfrac{1}{2}) \qquad n = 0,1,2,\cdots$$

（3）计算能量一级修正

积分等于 0 是因为被积函数为奇函数所致。

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} dx$$

$$= -q\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^{(0)*} x \psi_n^{(0)} dx = 0$$

（4）必须计算能量二级修正

欲计算能量二级修正，首先应计算微扰矩阵元：H'_{mn}

$$H'_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} dx = -q\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{(0)*} x \psi_n^{(0)} dx$$

利用线性谐振子本征函数的递推公式：

$$x\psi_n = \frac{1}{\alpha}\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}\right]$$

$$H'_{mn}=-q\varepsilon\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^{(0)*}\tfrac{1}{\alpha}[\sqrt{\tfrac{n}{2}}\psi_{n-1}^{(0)}+\sqrt{\tfrac{n+1}{2}}\psi_{n+1}^{(0)}]dx$$

$$=-q\varepsilon\tfrac{1}{\alpha}[\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^{(0)*}\sqrt{\tfrac{n}{2}}\psi_{n-1}^{(0)}dx+\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^{(0)*}\sqrt{\tfrac{n+1}{2}}\psi_{n+1}^{(0)}dx]$$

$$=-\frac{q\varepsilon}{\alpha}[\sqrt{\tfrac{n}{2}}\delta_{m,n-1}+\sqrt{\tfrac{n+1}{2}}\delta_{m,n+1}]$$

代入

$$E_n^{(2)}=\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}=\sum_{m\neq n}\frac{|-\frac{q\varepsilon}{\alpha}[\sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m,n-1}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m.n+1}]|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}$$

$$=(\tfrac{q\varepsilon}{\alpha})^2\sum_{m\neq n}\frac{1}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}[\tfrac{n}{2}\delta_{m,n-1}+\tfrac{n+1}{2}\delta_{m.n+1}]$$

$$=(\tfrac{q\varepsilon}{\alpha})^2\left[\frac{n}{2}\frac{1}{E_n^{(0)}-E_{n-1}^{(0)}}+\frac{n+1}{2}\frac{1}{E_n^{(0)}-E_{n+1}^{(0)}}\right]$$

对谐振子有;

$E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)} = \hbar\omega$,

$E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)} = -\hbar\omega$,

$$E_n^{(2)} = (\frac{q\varepsilon}{\alpha})^2[\frac{n}{2}\frac{1}{\hbar\omega} + \frac{n+1}{2}\frac{1}{-\hbar\omega}] = -(\frac{q\varepsilon}{\alpha})^2\frac{1}{2\hbar\omega} = -\frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2} \qquad \because \alpha^2 = \frac{\mu\omega}{\hbar}$$

$$E_n = E_n^{(0)} - \frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2} + \ldots = (\mathrm{n}+\frac{1}{2})\hbar\omega - \frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2} + \ldots$$

由上式可知，能级发生下移，移动的大小与n无关，所以是平移

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m\neq n}\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)} = \sum_{m\neq n}\frac{-\frac{q\varepsilon}{\alpha}[\sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m,n-1}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m,n+1}]}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}$$

$$= -\frac{q\varepsilon}{\alpha}\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\frac{1}{E_n^{(0)}-E_{n-1}^{(0)}}\psi_{n-1}^{(0)} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\frac{1}{E_n^{(0)}-E_{n+1}^{(0)}}\psi_{n+1}^{(0)}\right]$$

$$= -\frac{q\varepsilon}{\alpha}\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\frac{1}{\hbar\omega}\psi_{n-1}^{(0)} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\frac{1}{-\hbar\omega}\psi_{n+1}^{(0)}\right]$$

$$= q\varepsilon\sqrt{\frac{1}{2\hbar\mu\omega^3}}\left[\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)} - \sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)}\right]$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + q\varepsilon\sqrt{\frac{1}{2\hbar\mu\omega^3}}\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)} - q\varepsilon\sqrt{\frac{1}{2\hbar\mu\omega^3}}\sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)} + \ldots$$

主要由零级波函数的 n、 $(n\text{-}1)$、$(n+1)$构成

2. 电谐振子的精确解

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \tfrac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - q\varepsilon x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \tfrac{1}{2}\mu\omega^2[x - \frac{q\varepsilon}{\mu\omega^2}]^2 - \frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$$

$$\mathrm{H}' = (H + \frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx'^2} + \tfrac{1}{2}\mu\omega^2 x'^2$$

$$x' = x - \frac{q\varepsilon}{\mu\omega^2}$$

本 征 能 量

$$E'_n = (n + \tfrac{1}{2})\hbar\omega = E_n + \frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$$

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

$$n = 0, 1, 2, \cdots$$

本 征 函 数

$$\psi_n(x') = N_n e^{-\alpha^2 x'^2/2} H_n(\alpha x')$$

$$= N_n e^{-\alpha^2 (x - x_0)^2/2} H_n(\alpha(x - x_0))$$

$$E_n = E_n^{(0)} - \frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2} + \ldots = (\mathrm{n} + \tfrac{1}{2})\hbar\omega - \frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2} + \ldots$$

例2. 转动惯量为 I,电矩为 $\boldsymbol{D}$ 的平面转子处在均匀弱电场 $\mathscr{E}$ 中,电场在转子运动的平面上,用微扰论求转子基态能量的二级修正.

解 电矩为 $\boldsymbol{D}$ 的平面转子是约束在平面内一定半径 R_0 的圆周上运动的体系,由于平面转子绕定轴(选为 z 轴)转动,其经典哈密顿量为 $H=\dfrac{L_z^2}{2I}-\boldsymbol{D}\cdot\mathscr{E}$.

(1)无微扰哈密顿算符为 $\hat{H}_0=\dfrac{\hat{L}_z^2}{2I}=-\dfrac{\hbar^2}{2I}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2}$, $\hat{H}_0$ 的本征值方程为

$$\frac{1}{2I}\hat{L}_z^2\psi_m=E_m^{(0)}\psi_m$$

其本征值与本征函数为

$$E_m^{(0)}=\frac{m^2\hbar^2}{2I},\qquad \psi_m^{(0)}(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},$$

$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

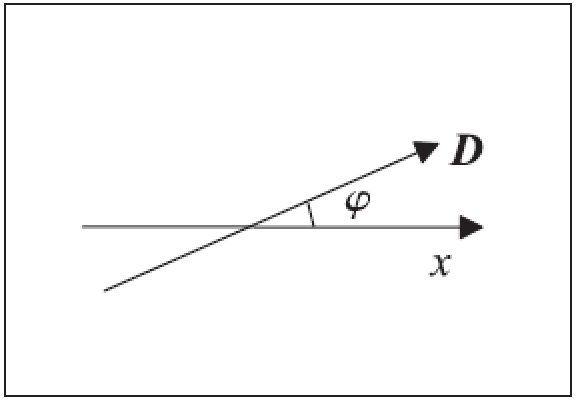


图 1 具有电偶极矩的转子

由于基态无简并,故计算转子基态能量的二级修正时可用非简并态微扰论处理.

$$\hat{H}'=-DE\cos\varphi$$

(2)对于基态($m=0$),加进外场 $\mathscr{E}$ 后,微扰算符为 $\hat{H}'=-D\mathscr{E}\cos\varphi$,微扰矩阵元为

$$H'_{0m'}=\int_0^{2\pi}\psi_0^{(0)*}\hat{H}'\psi_{m'}^{(0)}\mathrm{d}\varphi=-\frac{D\mathscr{E}}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(m'-0)\varphi}\cos\varphi\mathrm{d}\varphi$$

$$=-\frac{D\mathscr{E}}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m'\varphi}\frac{1}{2}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi})\mathrm{d}\varphi$$

$$=\begin{cases}0, & \text{当 } m'\neq\pm1\\ -D\mathscr{E}/2, & \text{当 } m'=\pm1\end{cases}$$

源于上下各一级

$$E_0^{(2)}=\frac{|H'_{0,-1}|^2}{E_0^{(0)}-E_{-1}^{(0)}}+\frac{|H'_{0,+1}|^2}{E_0^{(0)}-E_1^{(0)}}$$

$$=\frac{D^2\mathscr{E}^2/4}{\frac{\hbar^2}{2I}[0^2-(-1)^2]}+\frac{D^2\mathscr{E}^2/4}{\frac{\hbar^2}{2I}[0^2-(+1)^2]}=-\frac{ID^2\mathscr{E}^2}{\hbar^2}$$

例3. 质量为 μ 的粒子在一维谐振子势场 $U(x)=\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$ 中运动.

考虑 T 与 p 关系的相对论修正；计算基态能级的移动 ΔE

解 粒子的动能为

$$T=\mu c^2-\mu_0c^2=\mu_0c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)=\mu_0c^2\left(1+\frac{\beta^2}{2}+\frac{3!!}{4!!}\beta^4+\cdots-1\right)$$

$$=\mu_0c^2\left(\frac{v^2}{2c^2}+\frac{3v^4}{8c^4}+\cdots\right)\simeq\frac{p^2}{2\mu_0}+\frac{3p^4}{8\mu_0^3c^2}$$

哈密顿算符为

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{U}=\left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu_0}+\hat{U}\right)+\frac{3\hat{p}^4}{8\mu_0{}^3c^2}=\hat{H}_0+\hat{H}'$$

$$\psi_n(x)=N_ne^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x)\qquad \psi_0(x)=\left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}x^2}$$

$$E_0^{(1)}=H'_{00}=\frac{9\hbar^2\omega^2}{32\mu_0c^2}.$$

例4. 设一谐振子受到 $\hat{H}'=\beta x^2$ 的微扰，求能量的一级修正.

解 体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2+\beta x^2=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu(\omega^2+\frac{2\beta}{\mu})x^2=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega'^2x^2,$$

$$\omega'=\sqrt{\omega^2+\frac{2\beta}{\mu}}.$$

作业：用微扰法求解

$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega'=(n+\frac{1}{2})\hbar\sqrt{\omega^2+\frac{2\beta}{\mu}}$$

$$=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega\sqrt{1+\frac{2\beta}{\mu\omega^2}}$$

$$\simeq(n+\frac{1}{2})\hbar\omega(1+\frac{\beta}{\mu\omega^2})$$

利用近似 $\sqrt{1+\varepsilon}\simeq1+\frac{\varepsilon}{2}$

$$E_n^{(0)}=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega,\qquad E_n^{(1)}=(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\beta}{\mu\omega}.$$

附录1. 设体系未受微扰时只有两个能级 $E_1^{(0)}$ 和 $E_2^{(0)}$，微扰加入后 $\hat{H}'$ 在 H_0 表象的矩阵元为 $H'_{12}=H'_{21}=a$，$H'_{11}=H'_{22}=b$，a 和 b 都是实数. 求能量的二级近似值，并与精确解比较.

解 1. 微扰方法.

利用 $E_n^{(1)}=H'_{nn}$， $E_n^{(2)}=\sum\limits_{l\neq n}\dfrac{|H'_{nl}|^2}{E_n^{(0)}-E_l^{(0)}}$ 可得基态能量的二级近似为

$$E_1=E_1^{(0)}+E_1^{(1)}+E_1^{(2)}=E_1^{(0)}+H'_{11}+\frac{|H'_{12}|^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}=E_1^{(0)}+b-\frac{a^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}$$

激发态能量的二级近似为

$$E_2=E_2^{(0)}+E_2^{(1)}+E_2^{(2)}=E_2^{(0)}+H'_{22}+\frac{|H'_{21}|^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}=E_2^{(0)}+b+\frac{a^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}$$

2. 精确解法.

设在 H_0 表象中，$\hat{H}$ 的本征矢的矩阵表示为 $\begin{pmatrix}u\\v\end{pmatrix}$，则 $\hat{H}$ 的本征值方程为

$$\begin{pmatrix}E_1^{(0)}+b & a\\ a & E_2^{(0)}+b\end{pmatrix}\begin{pmatrix}u\\v\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}u\\v\end{pmatrix}$$

移项,即有

$$\begin{pmatrix} E_1^{(0)} + b - E & a \\ a & E_2^{(0)} + b - E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0$$

u 与 v 不全为零的条件为系数行列式为零 $\begin{vmatrix} E_1^{(0)} + b - E & a \\ a & E_2^{(0)} + b - E \end{vmatrix} = 0$,即

$$E_{2,1} = \frac{1}{2}(E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + 2b) \pm \frac{1}{2}(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})\sqrt{1 + \left(\frac{2a}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}\right)^2}$$

对于小量 x,利用 $\sqrt{1+x^2} \simeq 1 + \frac{1}{2}x^2$ 即可得近似值

$$E_1 = \frac{1}{2}(E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + 2b) - \frac{1}{2}(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{2a}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}\right)^2\right]$$

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

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

与微扰方法的计算结果一致.

附录2. 粒子处于宽度为 a 的一维无限深势阱中运动,若

$$\hat{H}' = \begin{cases} -b, & 当 0 < x < a/2 \\ b, & 当 a/2 < x < a \end{cases}$$

求粒子能级与波函数的一级修正.

解 无微扰时粒子的能级与波函数分别为

$$E_n^{(0)} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}, \quad \psi_n^{(0)}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}, \qquad 0 < x < a$$

粒子能量的一级修正为

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x$$

$$= -\frac{2b}{a}\int_0^{a/2}\sin^2\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x + \frac{2b}{a}\int_{a/2}^{a}\sin^2\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x$$

$$= -\frac{b}{a}\frac{a}{2} + \frac{b}{a}\left(a - \frac{a}{2}\right) = 0$$

粒子波函数的一级修正为

$$\psi_n^{(1)}(x) = \sum_{k\neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}\psi_k^{(0)}(x) = \frac{2\mu a^2}{\pi^2 \hbar^2}\sqrt{\frac{2}{a}}\sum_{k\neq n} \frac{H'_{kn}}{n^2 - k^2}\sin\frac{k\pi x}{a}$$

式中

$$\begin{aligned} H'_{kn} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} \mathrm{d}x \\ &= -\frac{2b}{a}\int_0^{a/2} \sin\frac{k\pi x}{a}\sin\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x + \frac{2b}{a}\int_{a/2}^{a}\sin\frac{k\pi x}{a}\sin\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x \\ &= \frac{2b}{\pi}\left[\frac{1}{(k+n)}\sin\frac{(k+n)\pi}{2} - \frac{1}{(k-n)}\sin\frac{(k-n)\pi}{2}\right] \end{aligned}$$

附录3. 质量为 μ 的粒子在势场 $U_1(x)$ 中运动时，束缚态能级为 $E_n(1)$；在势场 $U_2(x)$ 中运动时，束缚态能级为 $E_n(2)$. 设对任何 x 值，均有 $U_1(x) \leqslant U_2(x)$

证明

$$E_n(1) \leqslant E_n(2)$$

解 考虑一个介于 $U_1(x)$ 和 $U_2(x)$ 之间的势场

$$U(\lambda, x) = (2-\lambda)U_1(x) + (\lambda-1)U_2(x)\text{，式中} 1 \leqslant \lambda \leqslant 2.$$

易见

$$U(2,x) = U_2(x), \qquad U(1,x) = U_1(x).$$

哈密顿算符 $\hat{H} = -\dfrac{\hat{p}^2}{2\mu} + U(\lambda, x)$，能级为 $E_n(\lambda)$，$n = 1, 2, \cdots$.

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} = \frac{\partial U(\lambda, x)}{\partial \lambda} = U_2(x) - U_1(x)$$

$$\frac{\partial E_n(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \psi_n(\lambda) | U_2(x) | \psi_n(\lambda) \rangle - \langle \psi_n(\lambda) | U_1(x) | \psi_n(\lambda) \rangle = \overline{U_2(x)} - \overline{U_1(x)}$$

由于 x 值取任何值时均有 $U_2(x) \geqslant U_1(x)$，故

$$\frac{\partial E_n(\lambda)}{\partial \lambda} \geqslant 0$$

这表明，$E_n(\lambda)$ 是 λ 的单调上升函数，易见 $E_n(2) \geqslant E_n(1)$，即处于势场 $U_2(x)$ 的能级高于或等于处于势场 $U_1(x)$ 的能级.

附录 4．假设氢原子核不是点电荷，而是半径为 r_0 的带电壳，

$$U(r)=\begin{cases}-e_s^2/r & (r>r_0)\\ -e_s^2/r_0 & (r<r_0)\end{cases}$$

计算这种效应对氢原子基态能量的一级修正

解：$\hat{H}^{(0)}=\hat{p}^2/2\mu-e_s^2/r$ $\quad\quad$ $\hat{H}'=\begin{cases}0 & (r>r_0)\\ e_s^2(\frac{1}{r}-\frac{1}{r_0}) & (r<r_0)\end{cases}$

$$E_1^{(1)}=H'_{11}=\int\psi_1^{(0)*}\hat{H}'\psi_1^{(0)}d\tau=e_s^2\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{r_0}\psi_{100}^*\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{r_0}\right)\psi_{100}d\tau$$

$$=\frac{4\pi e_s^2}{\pi a_0^3}\left[\int_0^{r_0}\left(\frac{e^{-2r/a_0}}{r}\right)r^2dr-\frac{1}{r_0}\int_0^{r_0}e^{-2r/a_0}\cdot r^2dr\right]$$

$$=\frac{4e_s^2}{a_0^3}\left[\int_0^{r_0}e^{-2r/a_0}rdr-\frac{1}{r_0}\int_0^{r_0}e^{-2r/a_0}\cdot r^2dr\right]$$

$$r \sim r_0 \sim 10^{-14} m, a_0 \sim 10^{-10} m \qquad e^{-2r/a_0} \sim 1$$

$$E_1^{(1)} \approx \frac{4e_s^2}{a_0^3}\left[\int_0^{r_0} r dr - \frac{1}{r_0}\int_0^{r_0} r^2 dr\right] = \frac{4e_s^2}{a_0^3}\left(\frac{1}{2}r_0^2 - \frac{1}{3}r_0^2\right) = \frac{2}{3}\frac{e_s^2}{a_0}\left(\frac{r_0}{a_0}\right)^2$$

附录5. 设位于 xy 平面内的转子，其转动惯量为 $\boldsymbol{I}$，电偶极矩为 $\boldsymbol{D}$，磁矩为 $\boldsymbol{M}$，除受到沿 x 轴方向的均匀电场 $\mathscr{E}$ 的作用外，还受到沿 z 轴方向的均匀磁场 $\boldsymbol{B}$ 的作用，试用微扰方法计算转子能量的二级近似值.

解 （1）经典哈密顿量及量子力学的的哈密顿算符. 转子的能量（哈密顿量）为 $H=\frac{L_z^{\ 2}}{2I}-\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{\mathscr{E}}-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}$，利用角动量与磁矩 z 分量的关系 $M_z=-\frac{\mathrm{e}}{2\mu}L_z$，得

$$H=\frac{L_z^{\ 2}}{2I}-D\mathscr{E}\cos\varphi+\frac{\mathrm{e}B}{2\mu}L_z$$

由此得哈密顿算符

$$\hat{H}=\left(\frac{\hat{L}_z^{\ 2}}{2I}+\frac{\mathrm{e}B}{2\mu}\hat{L}_z\right)+\left(-D\mathscr{E}\cos\varphi\right)=\hat{H}_0+\hat{H}'$$

(2) $\hat{H}_0$ 的本征值方程及解.

$\hat{H}_0$ 的本征值方程为 $\hat{H}_0\psi^{(0)}(\varphi)=E^{(0)}\psi^{(0)}(\varphi)$. 将 $\hat{L}_z=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}$代入,即有

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2}\psi^{(0)}(\varphi)-\frac{eB}{2\mu}\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}\psi^{(0)}(\varphi)=E^{(0)}\psi^{(0)}(\varphi)$$

易见归一化的波函数为

$$\psi_m^{(0)}(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},\qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

将 $\psi_m^{(0)}(\varphi)$代入方程,可得

$$E_m^{(0)}=\frac{m^2\hbar^2}{2I}+\frac{eB}{2\mu}m\hbar.$$

(3) 转子能量的一级修正.

$$E_m^{(1)}=H'_{mm}=\int_0^{2\pi}\psi_m^{(0)*}(\varphi)\hat{H}'\psi_m^{(0)}(\varphi)\mathrm{d}\varphi=-\frac{D\mathscr{E}}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}\cos\varphi\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\mathrm{d}\varphi=0$$

(4)转子能量的二级修正. 为此,先计算微扰矩阵元 H'_{lm},得

$$H'_{lm}=-\frac{D\mathscr{E}}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\varphi}\frac{1}{2}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi})\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\mathrm{d}\varphi=-\frac{D\mathscr{E}}{2}(\delta_{l,m+1}+\delta_{l,m-1})$$

这表明,只有当 $l=m\pm1$ 时 H'_{lm}才不为零. 代入 $E_m^{(2)}$,得

$$E_m^{(2)}=\sum_{l\neq m}\frac{|H'_{lm}|^2}{E_m^{(0)}-E_l^{(0)}}=\frac{D^2\mathscr{E}^2}{4}\left(\frac{1}{E_m^{(0)}-E_{m+1}^{(0)}}+\frac{1}{E_m^{(0)}-E_{m-1}^{(0)}}\right)$$

$$=\frac{D^2\mathscr{E}^2}{4}\left[\frac{1}{[m^2-(m+1)^2]\frac{\hbar^2}{2I}-\frac{\mathrm{e}B\hbar}{2\mu}}+\frac{1}{[m^2-(m-1)^2]\frac{\hbar^2}{2I}+\frac{\mathrm{e}B\hbar}{2\mu}}\right]$$

$$=\frac{D^2\mathscr{E}^2}{4}\left[-\frac{1}{(2m+1)\frac{\hbar^2}{2I}+\frac{\mathrm{e}B\hbar}{2\mu}}+\frac{1}{(2m-1)\frac{\hbar^2}{2I}+\frac{\mathrm{e}B\hbar}{2\mu}}\right]$$

$$=\frac{D^2\mathscr{E}^2I}{2}\left[-\frac{1}{\left(\frac{\mathrm{e}BI}{\mu}+2m\hbar\right)\hbar+\hbar^2}+\frac{1}{\left(\frac{\mathrm{e}BI}{\mu}+2m\hbar\right)\hbar-\hbar^2}\right]=\frac{D^2\mathscr{E}^2I}{\left(\frac{\mathrm{e}BI}{\mu}+2m\hbar\right)^2-\hbar^2}$$

(5)转子能量的二级近似

$$E_m=E_m^{(0)}+E_m{}^{(1)}+E_m{}^{(2)}=\frac{m^2\hbar^2}{2I}+\frac{\mathrm{e}B}{2\mu}m\hbar+\frac{D^2\mathscr{E}^2I}{\left(\frac{\mathrm{e}BI}{\mu}+2m\hbar\right)^2-\hbar^2}$$