

## 第十三章 其它近似方法

### §13.1 Ritz 变分法

#### 13.1.1 变分原理

能量本征值问题本来的提法是：求解本征方程

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

并且  $\psi$  满足

$$(\psi, \psi) = 1.$$

但是我们不难证明，这个问题等价于这样一个**变分极值问题**：允许波函数  $\psi$  任意地变动，在  $(\psi, \psi) = 1$  的条件下求**能量平均值**

$$\bar{H} \equiv (\psi, \hat{H}\psi)$$

的**极值**。事实上，这种“条件极值”问题应该用 Lagrange 待定乘子法来解决，即让

$$\delta_\psi (\bar{H} - \lambda(\psi, \psi)) = \delta_\psi ((\psi, \hat{H}\psi) - \lambda(\psi, \psi)) = 0,$$

其中  $\delta_\psi$  表示对  $\psi$  进行变分，而实数  $\lambda$  是 Lagrange 待定乘子。由于

$$\begin{aligned} \delta_\psi ((\psi, \hat{H}\psi) - \lambda(\psi, \psi)) &= (\delta\psi, \hat{H}\psi) + (\psi, \hat{H}\delta\psi) - \lambda(\delta\psi, \psi) - \lambda(\psi, \delta\psi) \\ &= (\delta\psi, \hat{H}\psi - \lambda\psi) + (\hat{H}\psi - \lambda\psi, \delta\psi) = 0, \end{aligned}$$

其中注意  $\hat{H}$  是 Hermitian 算符，而  $\delta\psi$  是任意的，所以

$$\hat{H}\psi - \lambda\psi = 0,$$

这正是能量本征方程，其中的 Lagrange 待定乘子  $\lambda$  就是能量本征值。这称为本征值问题的**变分原理** (variational principle)。

注意， $\bar{H}$  是  $\psi(\vec{r})$  的泛函(functional)，即

$$\bar{H} = F[\psi(\vec{r})],$$

而泛函相当于有无穷多自变量的函数，所以在原则上，求  $\bar{H}$  的极值点需要让无穷多自变量发生变动。熟知对于多元函数而言，“极值”不能简单地划分为“极大值”或“极小值”，它完全可能对某些自变量的变动是极大值，而对另一些自变量的变动是极小值（这样的极值点称为“鞍点”）。而且，即使它在某点处对所有的自变量的微小变动都是极小值（即局部极小值），它也未必是整体地看来的**最小值**。但是，就能量本征值问题而言，我们可以证明：按变分原理求出的  $\bar{H}$  的极值，在任何情况下都不小于**基态能量的真实值**，换句话说， $\bar{H}$  的极值给出了系统基态能量的一个**上限**，或者说，如果我们真能保证这个  $\bar{H}$  对于波函数  $\psi$  的任意变动都是极小值，那么它就是  $\bar{H}$  的最小值，也就是基态能量的真实值。之所以会有这样的结果，其原因在于  $\bar{H}$  是有下界的（证明过程从略）。

#### 13.1.2 Ritz 变分法 试探波函数

问题的麻烦之处是，在原则上，泛函的极值需要让无穷多个自变量发生变动才能求得，当然这是不可能做到的。所以，在实际应用上，我们的做法是 **Ritz 变分法**：先根据具体问题的物理特点选出某种**试探波函数**  $\psi(\vec{r}; c_1, c_2, \dots)$ ，其中  $c_1, c_2, \dots$  是变分参数，于是  $\bar{H}$  成为  $c_1, c_2, \dots$  的普通函数，然后通过求解方程组

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial c_i} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots)$$

得出  $c_1, c_2, \dots$  的值，从而得出变分基态波函数（一般说是准确基态波函数的近似），再代入  $\bar{H}(c_1, c_2, \dots)$  中得到  $\bar{H}$  的极值，它就是基态能量的近似值。如前所述，这个近似值一定**高于或等于**（这最理想了）真实的基态能量值。

不难发现，试探波函数  $\psi(\vec{r}; c_1, c_2, \dots)$  的形式在这里占有举足轻重的地位。它的选取没有什么普遍的规律性，只能是对具体问题做具体分析，再加上对物理的“感悟”和经验。

#### 13.1.3 类氢离子的试探波函数

下面以类氢离子为例演示一下 Ritz 变分法的应用。

类氢离子就是中心有一个带  $+Ze$  个电荷的原子核，核外有两个电子的系统。当  $Z=2$  的时候，它就是氦原子。在这里，我们应该如何选择试探波函数呢？

首先，电子是费米子，总波函数必须是交换反对称的。如果两个电子的总自旋是 0，那么它们的自旋波函数是交换反对称的，因而空间波函数是交换对称的。如果两个电子的总自旋是 1，那么它们的自旋波函数是交换对称的，因而空间波函数是交换反对称的。我们可以证明：交换反对称的空间波函数所对应的能量值，一定高于交换对称的空间波函数所对应的能量值。所以，如果我们只关心基态，那么就只需考虑两个电子的总自旋为 0 的情形，这时候两个电子都在 1S 态，并且空间波函数对于它们空间坐标的交换是对称的。以下我们只考虑空间波函数的部分。

其次，先不考虑两个电子之间的相互作用。我们知道：核电荷数为  $+Ze$  的类氢离子（有一个核外电子）的 1S 态归一化波函数是（参见第六章）

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

其中  $a = \hbar^2 / \mu_e k_1 e^2$  是 Bohr 半径。取“原子单位制”  $\hbar = \mu_e = k_1 e^2 = 1$ ，那么

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

所以无相互作用的两个 1S 态电子的波函数是

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}.$$

不妨注意，它已经自动地是交换对称的了。

但是，两个电子之间是有 Coulomb 斥力作用的，这就部分地抵消了原子核的 Coulomb 引力，这称为屏蔽效应 screening。等效地说，每个电子所感受到的核电荷数实际上要比  $Z$  来得小。所以，我们不妨取试探波函数为

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \lambda) = \frac{\lambda^3}{\pi} e^{-\lambda(r_1+r_2)},$$

其中的  $\lambda$  就是变分参数，它代替了原来的  $Z$ ，可以称之为“有效核电荷数”。整体常数因子中的  $\lambda^3$  起着把波函数归一化的作用。我们预料， $\lambda$  的实际值（也就是在  $\bar{H}$  的极值点处的值）应该比  $Z$  略小。

#### 13.1.4 类氢离子的基态能量

下面应该计算这个波函数给出的能量平均值  $\bar{H}$ 。现在（也在原子单位制下）

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

其中

$$r_1 = |\vec{r}_1|, r_2 = |\vec{r}_2|, r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|,$$

所以

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \iint \psi^* \left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \\ &= \frac{\lambda^6}{\pi^2} \iint e^{-\lambda(r_1+r_2)} \left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) e^{-\lambda(r_1+r_2)} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2. \end{aligned}$$

在这里最难计算的是含有  $1/r_{12}$  的那一项积分。这里略去计算的过程，只给出最后的结果，它是

$$\bar{H} = \lambda^2 - \left( 2Z - \frac{5}{8} \right) \lambda,$$

所以

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} = 2\lambda - 2Z + \frac{5}{8} = 0,$$

由此得到

$$\lambda = Z - \frac{5}{16}.$$

再代入  $\bar{H}$  中得

$$E_0 = \bar{H}_{\min} = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2.$$

我们发现，对于氦原子  $Z = 2$  的情形， $\lambda$  与  $Z$  的差别是最大的，比值  $(Z - \lambda)/Z$  达到了 15.6%，这表明屏蔽效应起了重要的作用。

把变分法算得的基态能量与微扰论算得的基态能量进行比较，我们发现变分法给出的基态能量更低，这表明对于这个问题，变分法比微扰论好。但是如果和实验结果做比较，上面的变分法给出的基态能量仍然不够低（对于氦原子的情况见下表）。这是因为我们在这里只用了单参数变分，也就是说，在试探波函数中只引入了一种变形。如果我们引入更多的变形因而转为多参数变分，只要那些变形在物理上是合理的，就可以把理论算出的基态能量进一步降低。

	微扰论的计算结果	变分法的计算结果	实验结果
氦原子的基态能量 (eV)	-74.828	-77.485	-79.010

## \*§13.2 Born-Oppenheimer 近似

### \*13.2.1 系统的快变自由度和缓变自由度 Born-Oppenheimer 近似

现在让我们考虑小分子（即分子中原子的数目不是很多）。在质心系中进行观察（因此不再考虑分子的整体平动），它的运动仍有多种形态，第一种是**电子**围绕各个原子核的运动，第二种是各个原子核的相对距离的变动（这称为分子的**振动**），第三种是分子做为一个整体的**转动**。至于原子核内核子的运动，那是能量高得多的运动，暂时不在考虑之列。电子的质量很轻，所以它们的运动速度很快，或者说运动的频率很高，而相对于电子的运动来说，原子核之间的距离变动就要慢得多，最慢的是分子的整体转动。这些区别体现在激发能的大小上，就是

转动的激发能  $\ll$  振动的激发能  $\ll$  电子的激发能。

基于这样的差异，我们可以把系统的各种运动自由度分为**快变**的和**缓变**的。可以先处理快变自由度的运动，这时缓变自由度被假定为不变的，或者是可调的参数（而不是动力学自由度），这当然是一种近似，因为事实上快变自由度的运动也会对缓变自由度的运动产生影响，但是作为初步的近似可以忽略不计。当我们完全了解了快变自由度的运动以后，可以取定它的某种特定状态，再处理缓变自由度的运动，即把它作为动力学自由度。这样的近似处理方法就称为 **Born-Oppenheimer 近似**。具体到分子，可以先假设原子核之间的距离是一些给定的参数，研究电子在这种环境中的运动，然后再观察分子的状态如何随这些参数而变化。实践证明：这样的方法对于处理分子内部的运动是十分简单而有效的。

### \*13.2.2 氢分子离子

氢分子离子  $\text{H}_2^+$  是由两个氢原子核和一个电子构成的，按照 Born-Oppenheimer 近似，我们假设两个氢原子核分别位于  $\vec{r}_a$  和  $\vec{r}_b$ ，它们之间的距离  $R = |\vec{r}_a - \vec{r}_b|$  看作是一个参数，但是可以调整，研究的对象只是那个电子，那么这个系统的 Hamiltonian 就是（在原子单位制中，下同）

$$H = H_e + \frac{1}{R}, \quad H_e = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b},$$

其中  $r_a = |\vec{r} - \vec{r}_a|$ ,  $r_b = |\vec{r} - \vec{r}_b|$ ,  $1/R$  那一项其实和电子的运动无关，但它是整个系统的能量的不可缺少的一部分。以下只关心基态，由于精确地解这个 Hamiltonian 的本征方程很困难，我们将采用变分法。

那么，如何取试探波函数？如果两个原子核距离非常远的话，电子围绕其中一个原子核运动的波函数就是氢原子的基态波函数  $\psi(r) = (\sqrt{\pi})^{-1} e^{-r}$ ，而当两个原子核彼此靠近但不是非常靠近的时候，可以假设它被修正为

$$\psi(r; \lambda) = \frac{\lambda^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\lambda r},$$

其中  $\lambda$  代表有效核电荷，是一个变分参数，这很类似于氢原子的情形（见前节）。其次，那个电子可能围绕位于  $\vec{r}_a$  点的原子核运动，也可能围绕位于  $\vec{r}_b$  点的原子核运动，如果把这个系统对于两个核的连线中点做一个反射变换（也就是交换  $\vec{r}_a$  和  $\vec{r}_b$ ），电子感受到的势场是不变的，所以电子波函数对于这样的反射变换应该是对称（偶宇称）或反对称（奇宇称）的，因此可以假设试探波函数为

$$\psi_{\pm}(\vec{r}; \lambda) = c_{\pm} (\psi(r_a; \lambda) \pm \psi(r_b; \lambda)),$$

其中的  $\pm$  号代表了宇称。然后要考虑归一化也就是系数  $c_{\pm}$  的问题。要求

$$\int \psi_{\pm}^*(\vec{r}; \lambda) \psi_{\pm}(\vec{r}; \lambda) d^3\vec{r} = 1,$$

导致

$$c_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm I)}},$$

其中（注意  $\psi(r; \lambda)$  是实函数）

$$I = \int \psi(r_a; \lambda) \psi(r_b; \lambda) d^3\vec{r},$$

称为  $\psi(r_a; \lambda)$  和  $\psi(r_b; \lambda)$  的**重叠积分**（它与  $R$  和  $\lambda$  有关）。然后求  $H$  对  $\psi_{\pm}(\vec{r}; \lambda)$  的平均值  $E_{\pm}$ ：

$$E_{\pm} = \int \psi_{\pm}(\vec{r}; \lambda) H \psi_{\pm}(\vec{r}; \lambda) d^3\vec{r} = \frac{E_{(e)aa} \pm E_{(e)ab}}{1 \pm I} + \frac{1}{R},$$

其中

$$E_{(e)aa} = \int \psi(r_a; \lambda) H_e \psi(r_a; \lambda) d^3 \vec{r},$$

$$E_{(e)ab} = \int \psi(r_a; \lambda) H_e \psi(r_b; \lambda) d^3 \vec{r},$$

$E_{(e)ab}$  称为  $H_e$  的重叠积分 (注意  $E_{(e)bb} = E_{(e)aa}$ ,  $E_{(e)ba} = E_{(e)ab}$ )。这些积分都是可以解析地算出的, 这里略去计算的过程, 其结果为

$$E_{\pm} = -\frac{1}{2} \lambda^2 + \frac{\lambda(\lambda-1) - K \pm (\lambda-2)J}{1 \pm I} + \frac{1}{R},$$

其中

$$I = \int \psi(r_a; \lambda) \psi(r_b; \lambda) d^3 \vec{r} = \frac{\lambda^3}{\pi} \int e^{-\lambda(r_a+r_b)} d^3 \vec{r} = \left(1 + \lambda R + \frac{1}{3} \lambda^2 R^2\right) e^{-\lambda R},$$

$$K = \int \frac{\psi^2(r_a; \lambda)}{r_b} d^3 \vec{r} = \frac{\lambda^3}{\pi} \int \frac{e^{-2\lambda r_a}}{r_b} d^3 \vec{r} = \frac{1}{R} (1 - (1 + \lambda R) e^{-2\lambda R}),$$

$$J = \int \frac{\psi(r_a; \lambda) \psi(r_b; \lambda)}{r_b} d^3 \vec{r} = \frac{\lambda^3}{\pi} \int \frac{e^{-\lambda(r_a+r_b)}}{r_b} d^3 \vec{r} = \lambda(1 + \lambda R) e^{-\lambda R}.$$

然后求  $E_{\pm}$  对  $\lambda$  的极小值, 即求解

$$\frac{\partial E_{\pm}}{\partial \lambda} = 0$$

得到  $\lambda_{(\min)\pm}$ , 再把  $\lambda_{(\min)\pm}$  代入  $E_{\pm}$  中, 就得到氢分子离子的基态能量了 (以下仍然用  $E_{\pm}$  表示), 要注意它现在是  $R$  的函数, 即  $E_{\pm}(R) = E_{(e)\pm}(R) + (1/R)$ 。

显然, 在  $R \rightarrow \infty$  时  $\lambda \rightarrow 1$ ,  $I \rightarrow 0$ ,  $J \rightarrow 0$ ,  $K \rightarrow (1/R)$ , 所以  $E_{\pm} \rightarrow -(1/2)$ , 这也就是一个孤立氢原子的能量。因此, 判断氢分子离子是否稳定, 就看它的能量是低于还是高于  $-(1/2)$ 。曲线  $E_+(R)$  和  $E_-(R)$  见图 13.2.1(a)。我们发现  $E_-(R)$  永远  $> -(1/2)$ , 这就是说奇宇称态的氢分子离子不可能是稳定的。但是  $E_+(R)$  在  $R$  大于一定的值以后就  $< -(1/2)$  了, 而且在某个  $R_0$  处有一个极小值, 所以偶宇称态的氢分子离子可以是稳定的, 而  $R_0$  就是两个氢原子核间的平衡距离。从计算的角度来看, 关键是那个能量的重叠积分  $E_{(e)ab}$  是  $< 0$  的, 在  $E_+$  中是  $+E_{(e)ab}$  而在  $E_-$  中是  $-E_{(e)ab}$ , 所以  $E_+ < E_-$ 。

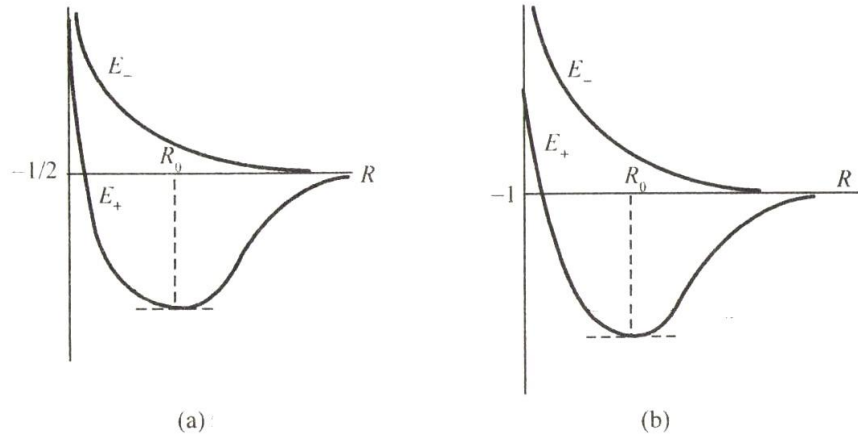


图 13.2.1 (a) 氢分子离子 (b) 氢分子

这里的物理图像如下。在氢分子离子这个系统里, 两个原子核之间要互相排斥, 但是它们对电子都是吸引的。当电子处在偶宇称态的时候, 它有相当大的几率出现在两个原子核中间, 这时原子核与电子之间的吸引作用“压过”了原子核之间的排斥作用, 因此把两个原子核“拉”在一起了, 在上面的计算中, 它主要体现在那个  $< 0$  的能量重叠积分。用量子力学的语言来说, 两个原子核之间藉“交换”处在某种状态的电子而产生了等效的吸引作用。但是当电子处在奇宇称态的时候, 它出现在两个原子核中间的几率就大大减小, 比如在两个核的连线中点处  $\psi_-(\vec{r}) = 0$ , 所以原子核与电子之间的吸引作用不足以抵消原子核之间的排斥作用, 不能形成稳定的氢分子离子。

### \*13.2.3 氢分子 共价键

氢分子  $H_2$  是由两个氢原子核和两个电子构成的。类似于对氢分子离子的 Born-Oppenheimer 近似，可以假设两个氢原子核的位置都取定，因此研究的对象只是两个电子，它们的 Hamiltonian 是

$$H = \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} \right) + \left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} \right) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \equiv H_{2e} + \frac{1}{R},$$

$\vec{r}_1$  和  $\vec{r}_2$  分别是两个电子的坐标， $r_{1a} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_a|$ ,  $r_{1b} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_b|$ ,  $r_{2a} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_a|$ ,  $r_{2b} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_b|$ ,  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ 。

仍然采用变分法求基态能量，单个电子围绕一个原子核运动的变分波函数取为

$$\psi(r; \lambda) = \frac{\lambda^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\lambda r},$$

而两个电子的波函数是这样的波函数的乘积，比如  $\psi(r_{1a}; \lambda)\psi(r_{2b}; \lambda)$  或  $\psi(r_{1b}; \lambda)\psi(r_{2a}; \lambda)$ 。但这里马上出现了一个问题：这两个电子是不可分辨的全同粒子，而且是费米子，所以两个电子的总波函数对于它们的交换必须是反对称的。正像氢原子的情形那样，当两个电子的总自旋 = 0 的时候（直观的说法叫做两个自旋彼此反平行），自旋波函数是交换反对称的，因而空间波函数是交换对称的；当两个电子的总自旋 = 1 的时候（直观的说法叫做两个自旋彼此平行），自旋波函数是交换对称的，因而空间波函数是交换反对称的。所以我们必须考虑两种不同交换对称性的空间波函数：

$$\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \lambda) = c_{\pm} (\psi(r_{1a}; \lambda)\psi(r_{2b}; \lambda) \pm \psi(r_{1b}; \lambda)\psi(r_{2a}; \lambda)),$$

注意这里的  $\pm$  不再代表空间反射对称性而代表空间波函数的交换对称性（它和自旋波函数的交换对称性正好相反）。然后的做法和前面的类似：求出  $H$  对  $\psi_{\pm}$  的平均值  $E_{\pm}$ ，再求  $E_{\pm}$  在  $\lambda$  变动时的极小值，得到做为  $R$  的函数的氢分子基态能量  $E_{\pm}(R)$ ，当然这时的计算要比氢分子离子更加复杂。图 13.2.1(b) 分别画出了  $E_{+}(R)$  和  $E_{-}(R)$  的曲线，它们在  $R \rightarrow \infty$  时的极限是  $E_{\pm} = -1$ ，因为那时系统就相当于两个互相独立的氢原子。

我们发现这里的情况和氢分子离子非常类似： $E_{-}(R)$  永远  $> -1$ ，但是  $E_{+}(R)$  在  $R$  大于一定的值以后就  $< -1$ ，而且在某个  $R_0$  处有一个极小值。所以，当两个电子的自旋彼此平行（即总自旋 = 1，空间波函数交换反对称）的时候，氢分子不可能是稳定的，而当两个的电子彼此反平行（即总自旋 = 0，空间波函数交换对称）的时候，氢分子可以是稳定的， $R_0$  就是两个氢原子核的平衡距离。在这里起关键作用的（与氢分子离子中能量的重叠积分类似）是  $H_{2e}$  的交换积分即所谓的**交换能**

$$E_{2e, \text{exch}} = \int \psi(r_{1a})\psi(r_{2b})H_{2e}\psi(r_{1b})\psi(r_{2a})d^3\vec{r}_1d^3\vec{r}_2,$$

它是  $< 0$  的，所以在  $E_{+}$  中贡献负的值而在  $E_{-}$  中贡献正的值，这就使得  $E_{+} < E_{-}$ 。

这里的物理图像与氢分子离子也是类似的。当两个电子的空间波函数交换对称的时候，它们有相当大的几率出现在两个原子核中间，因此原子核与电子之间的吸引作用压过了原子核之间的排斥作用，但是当空间波函数交换反对称的时候，它们出现在两个原子核中间的几率大大减小，这个吸引作用就不足以克服原子核之间的 Coulomb 排斥了。尤为重要的是，这两种情形分别对应于两个电子的总自旋 = 0 和 1，所以，只有在电子的**总自旋 = 0** 的状态下，**共享一对电子**的两个原子核才能受到一种**束缚**的作用。在化学上，这种化合键称为**共价键** (covalence bond)。共价键属于强化合键，拆散它需要付出比较大的能量代价，也就是有比较大的键能。氢分子中的共价键是典型的非极性共价键，即整个系统的正、负电荷中心是彼此重合的。

### \*§13.3 突变近似和绝热近似

本节考虑 Hamiltonian 和时间有关的情形。

#### \*13.3.1 突变近似

从一个具体的例子说起。考虑一个有  $\beta^-$  放射性的原子，即它的原子核可以发生  $\beta^-$  衰变

$$A(Z) \rightarrow A(Z+1) + e^- + \bar{\nu}_e,$$

其中  $Z$  是原子序数，也就是核电荷数。一般说来， $\beta^-$  衰变中放出的  $\beta^-$  电子的能量很高，所以自它从原子核中射出到它离开原子所经过的时间非常短，远小于核外电子运动的特征时间。对核外电子来说，在核发生衰变之前它们感受到的是电荷数为  $Z$  的核 Coulomb 场，而衰变之后的核电荷数变成了  $Z+1$ ，如果略去  $\beta^-$  电子穿过原子所花费的那段时间，可以认为原子核的 Coulomb 场是突然发生改变的：

$$V(r, t) = \begin{cases} \frac{k_1 Z e}{r}, & (t < 0) \\ \frac{k_1 (Z+1) e}{r}, & (t > 0) \end{cases}$$

当然，系统的 Hamiltonian 也就有相应的变化。这种近似就称为**突变近似**(sudden approximation)。

一般来说，突变近似指的是系统的 Hamiltonian 随时间的变化为

$$H(t) = \begin{cases} H_1, & (t < 0) \\ H_2, & (t > 0) \end{cases}$$

其中  $H_1$  和  $H_2$  本身和时间无关。处理这种问题的原则是：假设系统在  $t=0$  时处于  $H_1$  的某个本征态 ( $H_1$  从  $t=-\infty$  到  $t=0$  延续了无穷长的时间，所以这个假设是合理的)，虽然系统的 Hamiltonian 在  $t=0$  时发生了突变，这个状态却**不会**发生突变 (因为波函数是连续的)，因此它就是  $t>0$  时以  $H_2$  为 Hamiltonian 的 Schrödinger 方程的**初始条件**，由此很容易解出  $t>0$  时系统的状态。具体地说，假设  $t=0$  时系统处于  $H_1$  的本征态  $|\phi_{1,k}\rangle$ ，已知  $H_2$  的本征值集是  $\{E_{2,n}\}$ ，对应的本征函数集是  $\{|\phi_{2,n}\rangle\}$ ，那么

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \langle \phi_{2,n} | \phi_{1,k} \rangle e^{-iE_{2,n}t/\hbar} |\phi_{2,n}\rangle,$$

所以此后系统处在  $H_2$  的本征态  $|\phi_{2,n}\rangle$  的几率就是

$$P_{1,k \rightarrow 2,n} = \left| \langle \phi_{2,n} | \phi_{1,k} \rangle \right|^2.$$

把它应用于原子核发生了  $\beta^-$  衰变的原子，并且考虑靠核最近的  $K$  电子的状态变化。在衰变以前它处在核电荷数  $= Z$  的  $1s$  态，波函数是 (原子单位制)

$$|\phi_{1,k}\rangle = \phi_{100}(Z, r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr},$$

所以在衰变以后它处在核电荷数  $= Z+1$  的  $1s$  态的几率是

$$\begin{aligned} P_{1s \rightarrow 1s} &= \left| \int \phi_{100}(Z+1, r) \phi_{100}(Z, r) d^3\vec{r} \right|^2 = \frac{Z^3(Z+1)^3}{\pi^2} \left| \int e^{-(2Z+1)r} d^3\vec{r} \right|^2 \\ &= \frac{Z^3(Z+1)^3}{\pi^2} \frac{(4\pi)^2 4}{(2Z+1)^6} = \left(1 + \frac{1}{Z}\right)^3 \left(1 + \frac{1}{2Z}\right)^{-6}. \end{aligned}$$

若  $Z \gg 1$  的话可取  $P_{1s \rightarrow 1s} \approx 1 - \frac{3}{4Z^2}$ ，当  $Z=10$  时  $P_{1s \rightarrow 1s} = 0.9932$ 。

另一个简单但是经常被提到的例子是突变的无限深势阱，就是让原先在区间  $0 \leq x \leq a$  上的无限深势阱的右边界瞬时地移到  $x=2a$  (类似于热力学中的气体向真空的扩散)。假设系统原先处在  $0 \leq x \leq a$  的无限深势阱的基态，那么不仅可以算出系统此后处在  $0 \leq x \leq 2a$  的无限深势阱的各个本征态的几率，从而证明突变前后能量的平均值不变，而且可以写出突变以后波函数随时间的变化，它的模平方就显示了粒子的坐标几率分布逐渐向区间  $a \leq x \leq 2a$  中扩散的过程。

#### \*13.3.2 按瞬时本征态展开

下面研究和突变近似完全相反的情况，即系统的 Hamiltonian  $H(t)$  随时间的变化非常缓慢。  
方程

$$H(t)|n(t)\rangle = E_n(t)|n(t)\rangle$$

称为  $H(t)$  的**瞬时本征方程**（其中时间  $t$  当作**参量**看待）， $|n(t)\rangle \equiv |\phi_n(t)\rangle$  和  $E_n(t)$  分别称为瞬时能量本征态和瞬时能量本征值。注意， $|n(t)\rangle$  中包含着和时间有关但是由方程无法决定的相因子。像通常那样，假定瞬时本征态集  $\{|n(t)\rangle\}$  构成态矢量的正交归一完备基底，那么任何随时间演化的量子态都可以写为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m a_m(t) \exp\left(-(\mathrm{i}/\hbar) \int_0^t E_m(t') dt'\right) |m(t)\rangle,$$

把它代入含时 Schrödinger 方程

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle,$$

得

$$\sum_m \exp\left(-(\mathrm{i}/\hbar) \int_0^t E_m(t') dt'\right) \left(\dot{a}_m(t) |m(t)\rangle + a_m(t) |\dot{m}(t)\rangle\right) = 0, \quad \left(|\dot{m}(t)\rangle \equiv \frac{\partial}{\partial t} |m(t)\rangle\right)$$

其中注意  $|m(t)\rangle$  满足瞬时本征方程，用  $\langle n(t)|$  左乘上式就得到了  $a_n(t)$  满足的方程

$$\dot{a}_n = -a_n \langle n|\dot{n}\rangle - \sum_{m(\neq n)} a_m \exp\left(-(\mathrm{i}/\hbar) \int_0^t [E_m(t') - E_n(t')] dt'\right) \langle n|\dot{m}\rangle,$$

当然还要伴之以  $a_n(t)$  的初始条件  $a_n(0)$ 。它又可以化为积分方程的形式

$$a_n(t) - a_n(0) = - \int_0^t a_n(t') \langle n(t')|\dot{n}(t')\rangle dt' \\ - \sum_{m(\neq n)} \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ \frac{\mathrm{i}\hbar \exp\left(-(\mathrm{i}/\hbar) \int_0^t [E_m(t') - E_n(t')] dt'\right)}{E_m(t) - E_n(t)} (\mathrm{i}\hbar)^l \right. \\ \left. \left( \frac{\dot{E}_m(t) - \dot{E}_n(t)}{[E_m(t) - E_n(t)]^2} - \frac{1}{E_m(t) - E_n(t)} \frac{d}{dt} \right) [a_m(t) \langle n(t)|\dot{m}(t)\rangle] \right\} \Big|_0^t.$$

注意，到此为止并未做任何近似。

### \*13.3.3 绝热近似和它的适用条件

**绝热近似**就是在上面的方程中把  $m \neq n$  的那个和式完全略去，因而微分形式的方程成为

$$\dot{a}_n = -a_n \langle n|\dot{n}\rangle,$$

当然，对应地在积分形式的方程中也就是把那个和式略去。为了估计这样做带来多大的误差，我们在和式中取  $l=0$  的项，是

$$-a_m(t) \exp\left((\mathrm{i}/\hbar) \int_0^t [E_n(t') - E_m(t')] dt'\right) \frac{\mathrm{i}\hbar \langle n(t)|\dot{m}(t)\rangle}{E_n(t) - E_m(t)},$$

所以，我们发现绝热近似成立的条件——通常称为**绝热条件**是

$$\left| \frac{\langle n|\dot{m}\rangle}{(E_n - E_m)/\hbar} \right| \equiv \beta_{nm} \ll 1 \text{ for all } m \neq n,$$

$\beta \equiv \max \beta_{nm}$  称为**绝热参数**，所以实际上就是要求  $\beta \ll 1$ 。用直观的语言来说，绝热条件就是瞬时能量本征态的变化率  $|\langle n|\dot{m}\rangle| = |\langle \dot{n}|m\rangle|$  比能量本征态之间跃迁的频率  $\omega_{nm} = |(E_n - E_m)/\hbar|$  小得多。所以，在系统的能级有简并或者近简并的时候，绝热条件是不可能被满足的。对瞬时能量本征方程做微分，得

$$\dot{H}|m\rangle + H|\dot{m}\rangle = \dot{E}_m|m\rangle + E_m|\dot{m}\rangle,$$

左乘以  $\langle n|$  得



$$\langle n | \dot{m} \rangle = -\frac{\langle n | \dot{H} | m \rangle}{E_n - E_m}, \quad (m \neq n)$$

所以绝热条件还可以改写为

$$\left| \frac{\langle n | \dot{H} | m \rangle}{(E_n - E_m)^2 / \hbar} \right| \ll 1 \quad (m \neq n),$$

或者

$$\left| \frac{\dot{H}_{nm}}{E_n - E_m} \right| \ll \left| \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right| \quad (m \neq n),$$

直观来说就是  $H(t)$  的**相对变化率**（理解为  $\dot{H}$  的非对角矩阵元除以能级之差）比两个能级之间跃迁的频率**小得多**。这就是“ $H(t)$  随时间**缓慢变化**”的准确的物理含义，有点类似于微扰论成立的条件。

对微分形式的绝热演化方程进行积分，结果为

$$a_n(t) = a_n(0) \exp\left(-\int_0^t \langle n(t') | \dot{n}(t') \rangle dt'\right),$$

所以我们得到了如下的**绝热定理**：在绝热条件得到满足的时候，如果系统在初始时刻  $t=0$  处于瞬时本征态  $|n(0)\rangle$ ，那么它在此后随时间的演化为

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\int_0^t \langle n(t') | \dot{n}(t') \rangle dt'\right) \exp\left(-i/\hbar \int_0^t E_n(t') dt'\right) |n(t)\rangle,$$

因此它总是处于瞬时本征态  $|n(t)\rangle$ ，也就是说它跃迁到其它瞬时本征态的几率可以忽略不计，只是其**相位**要随时间而**变化**。

#### \*13.3.4 Berry 相位 几何相位

在  $|\psi(t)\rangle$  的表达式中出现了两个相因子，其中  $\exp\left(-i/\hbar \int_0^t E_n(t') dt'\right)$  称为**动力学相因子**，因为即使  $H$  不随时间而改变，这个相因子也总是存在的。另外一个相因子通常记为

$$\exp\left(-\int_0^t \langle n(t') | \dot{n}(t') \rangle dt'\right) \equiv e^{i\gamma_n(t)},$$

其中

$$\gamma_n(t) = i \int_0^t \langle n(t') | \dot{n}(t') \rangle dt'.$$

对于这个相因子，人们最初的认识是：由于  $|n(t)\rangle$  中包含着和时间有关但是由瞬时本征方程无法决定的相位，所以总可以通过适当地选择那个相位使得  $\gamma_n(t) = 0$ 。但是 Berry 的研究发现，并不是在任何情况下都可以做到使  $\gamma_n(t) = 0$ ，这个相位后来就被称为 **Berry 相位** (Berry phase)，或**不可积相位**。

为了说明在什么情况下会出现非平凡的 Berry 相位，让我们考察一个具体的例子。假设有一个自旋  $1/2$  的粒子（不考虑它的空间位置变化）处在磁场  $\vec{B}$  中， $\vec{B}$  沿着  $(\theta_0, \varphi)$  方向，因此其分量为

$$B_x = B \sin \theta_0 \cos \varphi, \quad B_y = B \sin \theta_0 \sin \varphi, \quad B_z = B \cos \theta_0. \quad (B = |\vec{B}|)$$

设粒子的磁矩是  $\vec{\mu} = g\vec{S} = (g\hbar/2)\vec{\sigma}$  ( $g > 0$ )，其中  $\vec{\sigma}$  是 Pauli 矩阵，那么它的 Hamiltonian 是

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{g\hbar}{2}(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = -\frac{gB\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta_0 & \sin \theta_0 e^{-i\varphi} \\ \sin \theta_0 e^{i\varphi} & -\cos \theta_0 \end{pmatrix}.$$

由此很容易解出它的能量本征值和对应的能量本征态分别为

$$E_1 = \frac{gB\hbar}{2}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} \sin(\theta_0/2)e^{-i\varphi} \\ -\cos(\theta_0/2) \end{pmatrix}, \quad E_2 = -\frac{gB\hbar}{2}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\theta_0/2)e^{-i\varphi} \\ \sin(\theta_0/2) \end{pmatrix}.$$

所以能量差是  $\Delta E = E_1 - E_2 = gB\hbar$ ，对应的频率是

$$\omega_0 = \Delta E / \hbar = gB.$$

我们知道，这个频率就是磁矩在磁场中产生进动（也就是磁矩绕着磁场旋转）的 Lamor 频率。

然后让磁场  $\vec{B}$  围绕  $Z$  轴以很低的频率  $\omega$  旋转起来，也就是说  $\theta_0$  保持不变而  $\varphi = \omega t$ ，因此

$$H(t) = -\frac{gB\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta_0 & \sin \theta_0 e^{-i\omega t} \\ \sin \theta_0 e^{i\omega t} & -\cos \theta_0 \end{pmatrix},$$

显然，绝热条件是磁场本身的旋转比磁矩绕着磁场的旋转（进动）慢得多，即

$$\omega \ll \omega_0.$$

在这样的条件下，绝热近似是可用的，所以会出现 Berry 相位。磁场本身的旋转周期是  $T = 2\pi / \omega$ ，假设在  $t = 0$  时粒子处在  $|1\rangle$  态，我们来算一下过了一个周期以后的 Berry 相位。现在

$$|1(t)\rangle = \begin{pmatrix} \sin(\theta_0/2) e^{-i\omega t} \\ -\cos(\theta_0/2) \end{pmatrix}, \quad |\dot{1}(t)\rangle = -i\omega \begin{pmatrix} \sin(\theta_0/2) e^{-i\omega t} \\ 0 \end{pmatrix},$$

所以

$$\begin{aligned} \gamma_1(T) &= i \int_0^T \langle 1(t) | \dot{1}(t) \rangle dt = \omega \int_0^T \left( \sin(\theta_0/2) e^{i\omega t}, -\cos(\theta_0/2) \right) \begin{pmatrix} \sin(\theta_0/2) e^{-i\omega t} \\ 0 \end{pmatrix} dt \\ &= \omega T \sin^2(\theta_0/2) = \pi(1 - \cos \theta_0). \end{aligned}$$

在这里首先要注意：过了一个周期以后，磁场本身又回到了初始时的状态，也就是说  $H(T) = H(0)$ ，但是粒子的量子状态的相位（除去动力学相位以外）并没有回到初始值，而是增加了  $\gamma(T)$ ，它既不是 0 也不是  $2\pi$  的整数倍。其次，这个  $\gamma_1(T)$  与瞬时本征态  $|1(t)\rangle$  的依赖于时间的任意相位选择无关。设我们重新选  $|\tilde{1}(t)\rangle = e^{i\alpha(t)} |1(t)\rangle$ ，那么

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_1(T) &= i \int_0^T \langle \tilde{1}(t) | \dot{\tilde{1}}(t) \rangle dt = i \int_0^T \langle 1(t) | e^{-i\alpha(t)} \dot{e}^{i\alpha(t)} (|1(t)\rangle + i\dot{\alpha}|1(t)\rangle) dt \\ &= i \int_0^T \langle 1(t) | \dot{1}(t) \rangle dt - \int_0^T \dot{\alpha} dt = \gamma_1(T) - \alpha(t) \Big|_{t=0}^{t=T} = \gamma_1(T), \end{aligned}$$

其中注意  $H(T) = H(0)$ ，所以  $\alpha(T) = \alpha(0)$ 。在这个意义上，我们称 Berry 相是一个**拓扑不变量**。那么， $\gamma_1(T) = \pi(1 - \cos \theta_0)$  代表了什么？当磁场  $\vec{B}$  与  $Z$  轴保持夹角  $\theta_0$  而旋转一周的时候，它就围出了一个立体角，这个立体角的大小是

$$\Omega_c = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta_0} \sin \theta d\theta = 2\pi(1 - \cos \theta_0),$$

我们发现  $\gamma_1(T)$  正好是

$$\gamma_1(T) = \frac{1}{2} \Omega_c,$$

其中的因子  $1/2$  来自粒子的自旋投影是  $m = -1/2$ ，实际上一般的结果是  $\gamma(T) = -m\Omega_c$ 。所以，Berry 相位的起源是几何的，或者说，Berry 相在本质上是一个**几何相**。对非平凡 Berry 相的其它例子的分析证明了同样的结论。

Berry 相位的出现给波函数的单值性增添了新的内容，那就是：如果系统的 Hamiltonian 依赖于一些外部参数，那么在出现非平凡 Berry 相的情况下，波函数的相位在**参数空间**中允许是**非单值的**。

Berry 相在许多现代物理的现象中占有重要的地位。

### 关于《量子力学》的简短的结束语

量子力学为现代物理学提供了可靠的理论基础，但是它仍然处在不断发展的过程中。我们在应用量子力学理论描写和解释物理现象的同时，也要不断地学习量子世界的新知识。这对于我们跟上现代物理学的发展，是非常有益的。