第十一章 微扰论

§11.1　束缚态微扰论 I：非简并情形

11.1.1 微扰论的基本构架

可以精确求解的量子力学问题是很少的，所以近似方法有重要的作用。量子力学的问题多种多样，近似方法也就非常之多。这里先介绍一种被广泛应用的近似方法——微扰论。在很多情况下，微扰论是是首先可以尝试的近似方法。

我们的目标仍然是求解定态 Schrödinger 方程，即能量本征方程

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

并且只关心束缚态，因而能量本征值 $\{E_n\}$ 是离散的。但问题是 $\hat{H}$ 比较复杂，不能精确求解。如果 $\hat{H}$ 有下面的形式：

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

其中 $\hat{H}^{(0)}$ 是可解的，即它的本征方程

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

已经解出（$E_n^{(0)}$ 和 $\psi_n^{(0)}$ 都知道了），而 $\hat{H}'$ (称为微扰 Hamiltonian) 是一个小的修正：

$$\hat{H}' \ll \hat{H}^{(0)},$$

（关于这个式子的准确含义，后面再给予解释），那么我们就可以采用下面的“微扰”方法。

首先形式地把 $\hat{H}'$ 重新写成

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

其中 λ 是一个小的实参数。然后把 Schrödinger 方程的解 E_n 和 ψ_n 按照 λ 的幂次逐阶展开，即令

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

而 $E_n^{(0)}, E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \cdots$ 和 $\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}, \psi_n^{(2)}, \cdots$ 都不再包含 λ。显然，$E_n^{(0)}$ 和 $\psi_n^{(0)}$ 与 $\hat{H}'$ 无关，称为 E_n 和 ψ_n 的“零级近似”，而 $\lambda E_n^{(1)}$ 和 $\lambda\psi_n^{(1)}$ 称为 E_n 和 ψ_n 的“一级微扰论修正”，$\lambda^2 E_n^{(2)}$ 和 $\lambda^2\psi_n^{(2)}$ 称为 E_n 和 ψ_n 的“二级微扰论修正”，等等。一般说来，越高级的修正越小，所以可以只保留最低的几级，便有足够的精度。把上述展开式代入原方程，得到

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)})(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots)$$
$$= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots).$$

让上式中 λ 的幂次相同的项分别相等，我们就得到一系列方程。这些方程就称为各级**微扰论方程**。我们即将看到，微扰论方程是可以**逐级解出**的。

零级方程就是原来的 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征方程，即

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)},$$

一级方程是

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)},$$

二级方程是

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = -(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)},$$

等等。它们的规律是：一个方程中在同一项里相乘的 $\hat{H}, E, \psi$ 的右上角标之和是一样的，而且就是该方程的级次。不过必须指出：引入参数 λ 的目的仅仅是为了让微扰论的各“级”有明确的含义，实际的微扰 Hamiltonian 就是 $\hat{H}'$。所以，此后我们仍然令 $\lambda = 1$, $\hat{H}^{(1)} = \hat{H}'$，于是以上各式就分别成为：能级和波函数被展开为

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + E_n^{(3)} + \cdots,$$
$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \psi_n^{(3)} + \cdots,$$

而 $E_n^{(0)}, E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \cdots$ 和 $\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}, \psi_n^{(2)}, \cdots$ 要满足方程组

$$
\begin{aligned}
&(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(0)} = 0, \\
&(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)}, \\
&(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}, \\
&\cdots\cdots.
\end{aligned}
$$

它们就是微扰论方法的基本方程组。

有一个问题需要说明。波函数的归一化是独立于 Schrödinger 方程之外的事情，所以上面的方程并不涉及波函数是否归一。在这个问题上常见的做法是：先假定波函数的各级微扰修正 $\psi_n^{(1)}, \psi_n^{(2)}, \psi_n^{(3)}, \cdots$ 都和零级波函数 $\psi_n^{(0)}$ 正交，也就是

$$(\psi_n^{(0)},\ \psi_n^{(k)}) = 0, \qquad k = 1, 2, 3, \cdots,$$

这时 $\psi_n^{(1)}, \psi_n^{(2)}, \psi_n^{(3)}, \cdots$ 就可以由上面的微扰论方程完全决定，然而 $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \psi_n^{(3)} + \cdots$ 却是**未归一的**。再令

$$(\psi_n)_{\mathrm{R}} = Z_n^{1/2}\psi_n,$$

并且取

$$Z_n^{-1} = (\psi_n,\ \psi_n),$$

那么就有

$$\big((\psi_n)_{\mathrm{R}}, (\psi_n)_{\mathrm{R}}\big) = Z_n(\psi_n,\ \psi_n) = 1,$$

即波函数 $(\psi_n)_{\mathrm{R}}$ 是归一的。这个过程称为波函数的"**重整化**(renormalization)"（参见 J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*）。下面我们就将采用这种方法，然而只停留在把波函数的微扰修正求出来，而不做波函数重整化的计算。但是读者应该记得，如果采用未归一的波函数，力学量的平均值公式就要变成

$$\bar{F}_\psi = \frac{(\psi,\ \hat{F}\psi)}{(\psi,\ \psi)}.$$

11.1.2 一级微扰能和微扰波函数 微扰近似适用的条件

先处理非简并情形，即 $\hat{H}^{(0)}$ 属于 $E_n^{(0)}$ 的本征态只有一个。

为了解一级方程，把 $\psi_n^{(1)}$ 按 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 展开：

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)},$$

再代入方程中得

$$\sum_m a_{nm}^{(1)}(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_m^{(0)} = -(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)},$$

即是

$$\sum_m a_{nm}^{(1)}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_m^{(0)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)}.$$

在这等式的两端乘以 $\psi_k^{(0)*}$ 并且积分，注意 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 是正交归一的，就得

$$a_{nk}^{(1)}(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) = -\int \psi_k^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}\mathrm{d}\tau + E_n^{(1)}\delta_{kn}.$$

k 是任选的，如果选 $k = n$，那么上式左方就等于 0，所以我们得到了**一级微扰能**：

$$
\begin{aligned}
E_n^{(1)} &= \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}\mathrm{d}\tau = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle \\
&= H'_{nn},
\end{aligned}
$$

其中 H'_{nn} 就是 $\hat{H}'$ 在 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 表象中的矩阵元，也就是 $\hat{H}'$ 在状态 $\psi_n^{(0)}$ 下的平均值。如果选 $k \neq n$，那么右方第二项 $= 0$，所以得到：

$$a_{nk}^{(1)} = \frac{\int \psi_k^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}\,\mathrm{d}\tau}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (k \neq n)$$

其中 H'_{kn} 是矩阵元

$$H'_{kn} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau = \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle.$$

当然，这里不能给出 $a_{nn}^{(1)}$，但是由于我们要求 $\psi_n^{(1)}$ 和 $\psi_n^{(0)}$ 正交，所以 $a_{nn}^{(1)} = 0$。因此**一级微扰波函数**是

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)},$$

其中 $\sum\limits_m{}'$ 表示求和中不包括 $m = n$ 的项。

利用这个式子，我们来讨论一下微扰论的适用条件。显然，$|E_n^{(1)}| \ll |E_n^{(0)}|$ 这个判据是不合适的，因为能量的零点可以任意地移动，但是波函数的变动的大小却有绝对的意义。所以，从这个式子我们提出微扰论的**适用条件**是：

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

这就是 $\hat{H}' \ll \hat{H}^{(0)}$ 的准确含义。容易看出，如果 $\left|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right|$ 比较小也就是 $\hat{H}^{(0)}$ 的能级比较密集的话，即使 $\left|H'_{mn}\right|$ 很小，微扰论的适用条件也不大容易满足。尤其是，假如 $\hat{H}^{(0)}$ 的能级有简并因而 $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ 的话，我们必须另行处理，这时要转而采用下一节中将要介绍的方法。

11.1.3 二级微扰能

二级微扰方程是

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)}) \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)},$$

现在 $\psi_n^{(1)}$ 已经求出，代入方程中得

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = -\sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \hat{H}' \psi_m^{(0)} + E_n^{(1)} \sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}.$$

仍然把 $\psi_n^{(2)}$ 展开为 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 的线性组合，然后在方程两端乘以 $\psi_n^{(0)*}$ 并且积分，左方再一次 $=0$，右方第二项也 $=0$，剩下的部分给出了**二级微扰能**：

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_m^{(0)} \mathrm{d}\tau = \sum_m{}' \frac{H'_{mn} H'_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

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

其中注意 $H'_{nm} = (H'_{mn})^*$，因为 $\hat{H}'$ 是 Hermitian 算符。关于二级微扰波函数的确定不再细讲，因为它对于未归一的波函数 ψ_n 和重整化的波函数 $(\psi_n)_{\mathrm{R}}$ 是不同的（一级微扰波函数不存在这个问题）。

例子：在静电场中的一维谐振子。

假设一维谐振子还带有电荷 q，并处在沿 X 轴正向的外加恒定电场 E 中，那么哈密顿量是

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

其中

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2, \quad \hat{H}' = -q \mathrm{E} x.$$

一级微扰能是

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = -q \mathrm{E} \int \psi_n^{(0)*} x \psi_n^{(0)} dx = 0,$$

这是因为 $|\psi_n^{(0)}(x)|^2$ 总是偶函数。所以要再求二级微扰能。先要计算

$$H'_{mn} = -q \mathrm{E} \int \psi_m^{(0)*} x \psi_n^{(0)} \mathrm{d}x = -q \mathrm{E} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| x \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle.$$

这个计算可以借助于阶梯算符来完成。由于

$$\hat{a}^{+}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = \sqrt{n+1}\left|\psi_{n+1}^{(0)}\right\rangle, \quad \hat{a}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = \sqrt{n}\left|\psi_{n-1}^{(0)}\right\rangle,$$

而

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}+\hat{a}^{+}),$$

所以

$$\left\langle\psi_m^{(0)}\middle|x\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left\langle\psi_m^{(0)}\middle|(\hat{a}+\hat{a}^{+})\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}+\sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1}),$$

$$H'_{mn} = -q\,\mathrm{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}+\sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1}).$$

由此得到二级微扰能为

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{\left|H'_{mn}\right|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} = \frac{\left|H'_{n-1,n}\right|^2}{E_n^{(0)}-E_{n-1}^{(0)}} + \frac{\left|H'_{n+1,n}\right|^2}{E_n^{(0)}-E_{n+1}^{(0)}} = \frac{q^2\mathrm{E}^2\hbar}{2\mu\omega}\left(\frac{n}{\hbar\omega}+\frac{n+1}{-\hbar\omega}\right)$$

$$= -\frac{q^2\mathrm{E}^2}{2\mu\omega^2}.$$

注意，这个微扰能是一个常数，与 n 无关。所以扰动以后的能级是（准确到二级微扰）

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(2)} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathrm{E}^2}{2\mu\omega^2}.$$

实际上，这个问题是有精确解的。可以把完整的 $V(x)$ 利用“配方”的方法重写为

$$V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 - q\,\mathrm{E}\,x = \frac{1}{2}\mu\omega^2\left(x-\frac{q\mathrm{E}}{\mu\omega^2}\right)^2 - \frac{q^2\mathrm{E}^2}{2\mu\omega^2},$$

那么它的第一项只不过是把原来的谐振子势能平移了一段距离，这个移动不会影响谐振子的能级，而它的第二项正是前面求出的常数。所以，准确到二级微扰论，我们得到的能级正好和精确的能级相同。当然，这只是一种巧合，并且有限级微扰论的波函数也并不就是精确的波函数，我们举这个例子只是为了表明微扰论的方法确实在一定条件下是可行的。

思考题：这个问题的一级微扰波函数是什么？精确的波函数是什么？请对二者进行一下比较。

§11.2　束缚态微扰论 II：简并情形

11.2.1 一级微扰能和零级波函数

我们知道，微扰展开是

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

其中 $\psi_n^{(0)}$ 和 $E_n^{(0)}$ 应满足

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}.$$

所谓 $E_n^{(0)}$ 有简并即是有 $\phi_{n1}^{(0)}, \phi_{n2}^{(0)}, \cdots, \phi_{nk}^{(0)}$ (k 是 $E_n^{(0)}$ 的简并度) 都满足该方程：

$$\hat{H}^{(0)}\phi_{ni}^{(0)} = E_n^{(0)}\phi_{ni}^{(0)}. \quad (i = 1, 2, \cdots, k)$$

所以在引入微扰后应该一般地假设

$$\psi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^{k} c_i^{(0)}\phi_{ni}^{(0)}.$$

代入一级微扰方程得

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)})\sum_{i=1}^{k} c_i^{(0)}\phi_{ni}^{(0)}.$$

两端乘以 $\phi_{nj}^{(0)*}$ $(j = 1, \cdots, k)$ 再积分，左方仍 $= 0$，所以

$$\sum_{i=1}^{k} c_i^{(0)}\left(\int \phi_{nj}^{(0)*}\hat{H}'\phi_{ni}^{(0)}\mathrm{d}\tau - E_n^{(1)}\delta_{ji}\right) = 0.$$

记

$$H'_{ji} = \int \phi_{nj}^{(0)*}\hat{H}'\phi_{ni}^{(0)}\mathrm{d}\tau = \left\langle \phi_{nj}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \phi_{ni}^{(0)} \right\rangle,$$

则方程成为

$$\sum_{i=1}^{k} (H'_{ji} - E_n^{(1)}\delta_{ji})c_i^{(0)} = 0.$$

这和矩阵形式的本征方程完全一样，所以 $E_n^{(1)}$ 由下面的方程决定：

$$\det\left| H'_{ji} - E_n^{(1)}\delta_{ji} \right| = 0,$$

也就是“长期方程”

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

从中可以解出 $E_n^{(1)}$ 以及它们对应的 $c_i^{(0)}$，这就决定了**一级微扰能**和**零级波函数**。注意，一般说来 $E_n^{(1)}$ 不但与对角元素 H'_{ii} 有关，而且与**非对角元素** H'_{ij} $(i \neq j)$ 有关，但总有 k 个解。假如 $E_n^{(1)}$ 的 k 个解各不相同（即方程没有重根），则 $E_n^{(0)}$ 的**简并度**被完全**消除**，否则只是部分地被消除。

在有简并的情况下，更高级的微扰能和微扰波函数的求法也和无简并的情况不同，读者可以仿照上面的方法进行分析，这里就不细讲了。

11.2.2 斯塔克(Stark)效应

原子能级在静电场中的分裂称为 Stark 效应。由于原子内部的电场是非常强的，外加电场的强度和它比起来总是很弱，所以微扰论在这里是可用的。但是我们必须注意，这里通常要用简并微扰论。作为例子，让我们考虑氢原子。

设外静电场 $\vec{\mathrm{E}}$ 沿着正 Z 轴方向，那么电子就受到了如下的附加势场：

$$\hat{H}' = e\mathrm{E}z = e\mathrm{E}r\cos\theta.$$

在未加微扰时，氢原子的能级是

$$E_n^{(0)}=-\frac{\mu k_1^2 e^4}{2\hbar^2 n^2},\quad (n=1,2,3,\cdots)$$

而波函数是

$$\psi_{nlm}^{(0)}(\vec{r})=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi).$$

$E_n^{(0)}$ 只和 n 有关，能级对 l,m 是简并的，在不计电子的自旋自由度时简并度为

$$g_n=n^2.$$

显然，$n=1$ 时 $E_1^{(0)}$ 不简并，并且容易算出 $E_1^{(1)}=H'_{11}=0$ 。$n=2$ 时 $g_2=4$ ，所以要用简并微扰论。区分简并态的量子数组 (l,m)（前面记为 i ）可以取 $(0,0);(1,0);(1,1);(1,-1)$ ，以下依次简记为 $1,2,3,4$ 。所以我们要计算

$$H'_{i'i}=\int\psi_{2l'm'}^{(0)*}\hat{H}'\psi_{2lm}^{(0)}\,\mathrm{d}^3\vec{r}=e\mathrm{E}\int\psi_{2l'm'}^{(0)*}(\vec{r})\,r\cos\theta\,\psi_{2lm}^{(0)}(\vec{r})\,r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi.$$

表面看来我们要算 16 个积分，但实际上由于对称性的关系其中有 14 个积分是 0，原因如下。首先，注意球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 的宇称是 $(-1)^l$ ，$\hat{H}'\sim\cos\theta\sim Y_{10}(\theta,\varphi)$ 的宇称是 -1 ，所以被积函数 $\psi_{2l'm'}^{(0)*}\hat{H}'\psi_{2lm}^{(0)}$ 的总宇称是 $(-1)^{l+l'+1}$ 。如果 $l+l'+1=1\,(\mathrm{mod}\,2)$ ，那么被积函数的总宇称就是 -1 ，它对于全立体角的积分就是零。现在 $l,l'=0$ 或 1 ，所以在 $l=l'$ 的时候积分是零，这包括了 $H'_{11},H'_{22},H'_{23},H'_{24},H'_{32}$ ，$H'_{33},H'_{34},H'_{42},H'_{43},H'_{44}$ 一共 10 个矩阵元。其次，$Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 对 φ 的依赖关系是 $Y_{lm}(\theta,\varphi)\sim\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}$ ，所以 $\psi_{2l'm'}^{(0)*}\psi_{2lm}^{(0)}$ 对 φ 的依赖是 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}(m-m')\varphi}$ 。如果 $m\neq m'$ ，那么 $\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(m-m')\varphi}\mathrm{d}\varphi=0$ ，所以 $H'_{13},H'_{31},H'_{14},H'_{41}$ 这 4 个矩阵元也是零。剩下的非零的矩阵元只有 H'_{12} 和 H'_{21} ，而它们还是相等的（被积函数是实函数）：

$$H'_{12}=H'_{21}=e\mathrm{E}\int\psi_{200}^{(0)}(\vec{r})\psi_{210}^{(0)}(\vec{r})\,r^3\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi.$$

这个积分的计算如下。

$$\begin{aligned}
&e\mathrm{E}\int\psi_{200}^{(0)}(\vec{r})\psi_{210}^{(0)}(\vec{r})\,r^3\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\\
&=e\mathrm{E}\int\frac{1}{8\pi a^3}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\left(\frac{r}{2a}\right)\mathrm{e}^{-r/a}r^3\mathrm{d}r\,\cos^2\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\\
&=\frac{e\mathrm{E}}{8\pi a^3}\int_0^\infty\left(1-\frac{r}{2a}\right)\left(\frac{r}{2a}\right)\mathrm{e}^{-r/a}r^3\mathrm{d}r\int_0^\pi\cos^2\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi=\frac{e\mathrm{E}}{8\pi a^3}(-18a^4)\cdot\frac{2}{3}\cdot2\pi\\
&=-3e\mathrm{E}a,
\end{aligned}$$

所以

$$H'_{12}=H'_{21}=-3e\mathrm{E}a,$$

其中 a 是 Bohr 半径。所以我们应该求出下面这个矩阵的本征值从而得到 $E_2^{(1)}$ ：

$$H'=\begin{pmatrix}\cdot & -3e\mathrm{E}a & \cdot & \cdot\\ -3e\mathrm{E}a & \cdot & \cdot & \cdot\\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\end{pmatrix}.\quad(\cdot\equiv0)$$

显然它有两个本征值是 $\pm3e\mathrm{E}a$ ，另外两个是零，所以

$$E_2^{(1)}=3e\mathrm{E}a,-3e\mathrm{E}a,0,0.$$

这就是说，原来简并在 $n=2$ 上的 4 个能级，现在有一个向上移动了 $3e\mathrm{E}a$ ，一个向下移动了 $3e\mathrm{E}a$ ，两个新的本征态是 $\dfrac{\psi_{200}^{(0)}\pm\psi_{210}^{(0)}}{\sqrt{2}}$ 。另外两个能级没有移动，本征态也还是原来的，这是部分消除简并的情形。考虑更高级的微扰修正可能进一步消除简并。上面的计算结果得到了实验的证实。

思考题：请分别指出向上移动和向下移动的能级的本征态。问：它们是零级波函数还是一级微扰波函数？

§11.3　量子跃迁的微扰论

11.3.1 Hamiltonian 与时间无关时含时 Schrödinger 方程的一般解

在本课程前面的绝大部分章节中，我们处理的是 Hamiltonian $\hat{H}$ 与时间无关的情形，因而把注意力放在了如何求解定态 Schrödinger 方程上面。为了后面的需要，我们先来回顾一下当 Hamiltonian 与时间无关时，如何求解**与时间有关**的 Schrödinger 方程。

对于这样的问题，基本的方法是：先求出定态 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n$$

的全部解（也就是所有的能量本征值 $\{E_n\}$ 和它们对应的能量本征函数 $\{\phi_n\}$，这里的角标 n 代表了能够完全确定能量本征态的一个**量子数组**），那么

$$\Psi_n(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\,\phi_n$$

是和时间有关的 Schrödinger 方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\,\Psi(t)$$

的**特解**（除时间外的其它变量不再写出，下同），而这个方程的**一般解**是这些特解的线性组合：

$$\Psi(t) = \sum_n a_n\Psi_n(t) = \sum_n a_n\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\,\phi_n,$$

由于在 $t = 0$ 时

$$\Psi(t)\big|_{t=0} \equiv \Psi_0 = \sum_n a_n\phi_n,$$

所以常数 $\{a_n\}$ 由初始条件来决定：

$$a_n = (\phi_n, \Psi_0).$$

这种一般的 $\Psi(t)$ 虽然不是能量本征态，但它处在各个能量本征态上的几率不随时间而改变（见第二章第 2 节）。

11.3.2 处理跃迁问题的微扰论方法

下面转而讨论 $\hat{H}$ 和时间有关时含时 Schrödinger 方程的解法，也就是回答与量子跃迁有关的问题。

量子跃迁是量子力学中的重要现象，它的意思是：由于外界的扰动或内部的相互作用，量子体系将从一个能量本征态跳到（跃迁到）另一个能量本征态，同时放出或吸收一定的能量。例如原子、分子、原子核发射或吸收光子，原子核的放射性衰变，等等。

我们只在**与时间有关的微扰论**的构架下来处理量子跃迁。它的基本方法如下。

假设在 $\hat{H}$ 和时间有关时，体系的 Hamiltonian 仍然可以分成两项之和：

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t),$$

其中 $\hat{H}_0$ **与时间无关**，是未微扰的 Hamiltonian，而 $\hat{H}'(t)$ 是与时间有关的微扰。需要注意：对于跃迁问题，我们总假设在 $t < 0$ 的时候微扰 Hamiltonian $\hat{H}'(t) \equiv 0$，所以此后我们只考察 $t \geq 0$ 时体系状态随时间的演化。含时间的 Schrödinger 方程现在变为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)\right)\Psi(t). \quad (t \geq 0)$$

设已经解得了 $\hat{H}_0$ 的能谱为 $\{E_n\}$，对应的本征函数系为 $\{\phi_n\}$，即有

$$\hat{H}_0\phi_n = E_n\phi_n,$$

那么前面已经指出：如果 $\hat{H}' = 0$ 即 $\hat{H} = \hat{H}_0$，则含时 Schrödinger 方程的一般解是

$$\Psi(t) = \sum_n a_n\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\,\phi_n,$$

其中 $\{a_n\}$ 是常数，如果 $\hat{H}' \neq 0$，我们仍然可以把 $\Psi(t)$ 展开为 $\{\phi_n\}$ 的线性组合，但是组合系数变得与时

间有关了（这称为**变系数方法**）：

$$\Psi(t)=\sum_n a_n(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\,\phi_n,$$

把这个展开式代入方程中得

$$\sum_n\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_n}{\mathrm{d}t}+a_nE_n\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\phi_n=\sum_n a_n\left(E_n+\hat{H}'(t)\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\phi_n,$$

等式两端和 E_n 有关的项彼此消去了，所以方程变为

$$\sum_n \mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_n}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\,\phi_n=\sum_n a_n\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\,\hat{H}'(t)\,\phi_n,$$

在它的两端乘以 ϕ_m^* 再积分，利用函数系 $\{\phi_n\}$ 的正交归一性，就得到了 $a_n(t)$ 满足的常微分方程组：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m}{\mathrm{d}t}=\sum_n H'_{mn}(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t}a_n(t),$$

其中

$$H'_{mn}(t)=\int\phi_m^*\hat{H}'(t)\,\phi_n\,\mathrm{d}\tau=\langle\phi_m|H'(t)|\phi_n\rangle,$$

$$\omega_{mn}=\frac{1}{\hbar}(E_m-E_n).$$

为简单起见，我们假定初始条件是系统在 $t=0$ 时处于 $\hat{H}_0$ 的某个能量本征态 ϕ_k（由于在 $t<0$ 的时候并不存在微扰，所以这是一个合理的假设），这意味着

$$a_n(t)\big|_{t=0}=\delta_{nk}\,.$$

注意：到这里为止我们并未做任何近似。

但是一般地说，上面那个常微分方程组也很难解，所以要利用一下微扰论。仿照定态微扰论的做法，首先在 $\hat{H}'(t)$ 中引入一个小参数 λ 而把它写为

$$\hat{H}'(t)=\lambda\hat{H}^{(1)}(t),$$

再把 $a_n(t)$ 写成按 λ 的幂次展开的形式：

$$a_n(t)=a_n^{(0)}(t)+\lambda a_n^{(1)}(t)+\lambda^2a_n^{(2)}(t)+\cdots,$$

那么方程就变为

$$\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\mathrm{d}a_m^{(0)}}{\mathrm{d}t}+\lambda\frac{\mathrm{d}a_m^{(1)}}{\mathrm{d}t}+\lambda^2\frac{\mathrm{d}a_m^{(2)}}{\mathrm{d}t}+\cdots\right)=\sum_n\lambda H_{mn}^{(1)}(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t}\left(a_n^{(0)}+\lambda a_n^{(1)}+\lambda^2a_n^{(2)}+\cdots\right),$$

比较方程两边 λ 的相同幂次的系数，得到方程组

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(0)}}{\mathrm{d}t}=0,$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(j+1)}}{\mathrm{d}t}=\sum_n H_{mn}^{(1)}(t)\,\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}a_n^{(j)}(t),\quad(j=0,1,2,\cdots)$$

然后仍然令 $\lambda=1$，那么以上各式就成为

$$a_n(t)=a_n^{(0)}(t)+a_n^{(1)}(t)+a_n^{(2)}(t)+\cdots,$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(0)}}{\mathrm{d}t}=0,$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(j+1)}}{\mathrm{d}t}=\sum_n H'_{mn}(t)\,\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}a_n^{(j)}(t).\quad(j=0,1,2,\cdots)$$

显然 $a_n^{(0)}(t)$ 实际上是个常数，这个常数可以借助初始条件定为

$$a_n^{(0)}(t) = a_n(t)\big|_{t=0} = \delta_{nk},$$

这立刻给出了一级微扰修正满足的方程：

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}a_m^{(1)}}{\mathrm{d}t} = \sum_n H'_{mn}(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} a_n^{(0)}(t) = H'_{mk}(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}.$$

以下我们只关心 $m \neq k$（也就是从初始状态向其它的状态跃迁）的情形，那么准确到一级微扰，它们是（把 $a_m^{(1)}$ 右上角的 (1) 略去，并且把 m 记为 k'）：

$$a_{k\to k'}(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t H'_{k'k}(t')\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t'}\mathrm{d}t'. \quad (k' \neq k).$$

因而，从 $t=0$ 开始到时刻 t，体系从状态 ϕ_k 跃迁到 $\phi_{k'}$ 的跃迁几率是：

$$P_{k\to k'}(t) = \left|a_{k\to k'}(t)\right|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t H'_{k'k}(t')\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t'}\mathrm{d}t'\right|^2.$$

这个公式的适用条件是 $P_{k\to k'}(t) \ll 1$。我们发现，跃迁几率与微扰 Hamiltonian $\hat{H}'(t)$，初态波函数 ϕ_k，末态波函数 $\phi_{k'}$，以及初态和末态的能量差 $E_{k'} - E_k$ 有关。

如果 $\hat{H}'(t)$ 随时间的变化是足够快地衰减的，那么跃迁几率 $P_{k\to k'}(t)$ 在 $t\to\infty$ 将趋近于一个有限的值 $P_{k\to k'}$，即

$$P_{k\to k'} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^\infty H'_{k'k}(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t}\mathrm{d}t\right|^2,$$

$\hat{H}'(t)$ 随时间的衰减保证了这里的在无穷区间上的积分是收敛的。

11.3.3 简谐微扰和共振跃迁

比较特殊但是又特别有意义的是 $\hat{H}'(t)$ 为**简谐扰动**的情形，即

$$\hat{H}'(t) = \hat{F}\sin\omega t,$$

其中 $\hat{F}$ 与时间无关，$\omega > 0$ 给定，所以矩阵元 $H'_{mn}(t)$ 也有类似的时间依赖关系：

$$H'_{mn}(t) = F_{mn}\sin\omega t, \quad \left(F_{mn} = \int \phi_m^* \hat{F}\,\phi_n\,\mathrm{d}\tau = \langle\phi_m|F|\phi_n\rangle\right),$$

其中 F_{mn} 与时间无关。从前面的公式就可以得到 $a_{k\to k'}(t)$ 的明显结果：

$$a_{k\to k'}(t) = F_{k'k}\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t \sin\omega t'\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t'}\mathrm{d}t' = -F_{k'k}\frac{1}{2\hbar}\int_0^t (\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t'} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t'})\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}t'}\mathrm{d}t'$$

$$= -F_{k'k}\frac{1}{2\hbar}\int_0^t (\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_{k'k})t'} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega-\omega_{k'k})t'})\,\mathrm{d}t' = -F_{k'k}\frac{1}{2\mathrm{i}\hbar}\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_{k'k})t}-1}{\omega+\omega_{k'k}} + \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega-\omega_{k'k})t}-1}{\omega-\omega_{k'k}}\right),$$

因而跃迁几率是

$$P_{k\to k'}(t) = \left|a_{k\to k'}(t)\right|^2 = \frac{|F_{k'k}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_{k'k})t}-1}{\omega+\omega_{k'k}} + \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega-\omega_{k'k})t}-1}{\omega-\omega_{k'k}}\right|^2$$

$$= \frac{|F_{k'k}|^2}{4\hbar^2}\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_{k'k})t}-1}{\omega+\omega_{k'k}} + \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega-\omega_{k'k})t}-1}{\omega-\omega_{k'k}}\right)\left(\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega+\omega_{k'k})t}-1}{\omega+\omega_{k'k}} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega-\omega_{k'k})t}-1}{\omega-\omega_{k'k}}\right)$$

$$= \frac{|F_{k'k}|^2}{2\hbar^2}\left(\frac{1-\cos(\omega+\omega_{k'k})t}{(\omega+\omega_{k'k})^2} + \frac{1-\cos(\omega-\omega_{k'k})t}{(\omega-\omega_{k'k})^2} + \frac{2\cos\omega t\,(\cos\omega t - \cos\omega_{k'k}t)}{(\omega-\omega_{k'k})(\omega+\omega_{k'k})}\right).$$

我们只考虑时间间隔 t 足够长的情形，利用公式

$$\lim_{t\to+\infty}\frac{1-\cos xt}{x^2 t} = \pi\delta(x),$$

我们发现：在t充分大的时候，

$$P_{k\to k'}(t)\to\frac{|F_{k'k}|^2}{2\hbar^2}\pi t\left(\delta(\omega+\omega_{k'k})+\delta(\omega-\omega_{k'k})\right).$$

和这两个δ函数相比，上式中的第三项可以忽略不计。

这导致了简谐扰动引起的跃迁的若干重要特征。

(1) 跃迁几率包含两个δ函数项，这表明：只在

$$\omega_{k'k}=\pm\omega$$

时跃迁几率才显著地$\neq 0$，其它的（不满足这个条件的）跃迁都可以忽略不计。这种情况称为**共振跃迁**。上式也就是

$$E_{k'}-E_k=\pm\hbar\omega.$$

在$E_{k'}=E_k+\hbar\omega$时称为**共振吸收**，

在$E_{k'}=E_k-\hbar\omega$时称为**共振发射**。

原子或分子对光的共振吸收形成它的**特征暗线**光谱，而共振发射形成**特征明线**光谱。核磁共振也是共振跃迁的重要例子。但是δ函数的出现给跃迁几率的计算带来了新的问题，那就是ω或者$\omega_{k'k}$必须是准连续变化的。这个问题以后再处理。

(2) 跃迁过程的微观时间尺度（量子的尺度）是非常短暂的，和这个尺度相比，宏观的时间间隔总是非常之长，所以在实际的观察中，“t充分大”这个条件总是能够满足的。从上式来看，这时候跃迁几率是与时间成正比的，也就是**跃迁速率**是常数：

$$\frac{\mathrm{d}P_{k\to k'}}{\mathrm{d}t}=\lambda_{k\to k'}.\ (\text{与时间无关})$$

这就造成了，比如，原子核放射性衰变的指数定律。具体地说，假设在$t=0$时我们有N_0个母核，它可以通过某种方式衰变到子核，因而母核的数目$N(t)$随时间而减少。根据跃迁速率的定义，我们有

$$\frac{1}{N(t)}\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}=-\lambda,$$

λ在这里称为**衰变常数**。把这方程积分就得

$$N(t)=N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t}.$$

这个规律已经被实验观察所证实。对于原子或分子发光的过程，跃迁速率等于常数保证了发光强度的稳定，因而光谱的测量成为可能。

(3) 由于$P_{k\to k'}\propto|F_{k'k}|^2$而$|F_{k'k}|^2=|F_{kk'}|^2$，所以在初态$\phi_k$与末态$\phi_{k'}$交换位置的时候，跃迁几率并不改变，即$P_{k\to k'}=P_{k'\to k}$。这称为**细致平衡原理**，在统计力学里有重要的应用。

在上面，为了说明共振跃迁的主要物理特征，我们在应用数学公式方面是不够严格的，所以无法理解所得的跃迁速率公式$\lambda_{k\to k'}=(\pi/2\hbar^2)\,|F_{k'k}|^2\,[\delta(\omega+\omega_{k'k})+\delta(\omega-\omega_{k'k})]$的准确含义。更确切地说，我们要用的公式应该是

$$\lim_{t\to+\infty}\left(\frac{1}{\pi t}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1-\cos xt}{x^2}f(x)\mathrm{d}x\right)=f(0).$$

考虑这样的情形：跃迁$\phi_k\to\phi_{k'}$的初态ϕ_k在离散谱中而末态$\phi_{k'}$在准连续谱中，末态能量高即$\omega_{k'k}>0$，末态附近的能量间隔$E_{k'}\to E_{k'}+\mathrm{d}E_{k'}$里的**状态数**为$g(E_{k'})\mathrm{d}E_{k'}$，其中$g(E_{k'})$称为**态密度函数**，那么实际的跃迁速率是

$$\lambda_{k\to k'}=\lim_{t\to+\infty}\int\frac{P_{k\to k'}(t)}{t}g(E_{k'})\mathrm{d}E_{k'}=\frac{|F_{k'k}|^2}{2\hbar}\lim_{t\to+\infty}\left(\frac{1}{t}\int\frac{1-\cos(\omega-\omega_{k'k})t}{(\omega-\omega_{k'k})^2}g(E_{k'})\,\mathrm{d}(\omega-\omega_{k'k})\right)$$

$$=\frac{\pi}{2\hbar}|F_{k'k}|^2g(E_{k'}).$$

这个公式被称为“黄金规则”(Fermi)。这个跃迁速率公式中的 $F_{k'k}$ 和 $g(E_{k'})$ 是完全确定的和有限的，不再包含任何无穷大。同时它表明，$\lambda_{k\to k'}$ 还依赖于末态 $E_{k'}$ 处的态密度。

11.3.4 选择定则

在跃迁几率的表达式中包含有矩阵元

$$H'_{k'k}(t)=\int\phi_{k'}^{*}\,\hat{H}'(t)\,\phi_k\,\mathrm{d}\tau,$$

对于某些 $\hat{H}'(t),\phi_k,\phi_{k'}$，这个积分可能 $=0$，这时跃迁就不能发生。所以，

在 $\hat{H}'_{k'k}\neq 0$ 时跃迁是**允许**的，

在 $\hat{H}'_{k'k}=0$ 时跃迁是**禁戒**的。

允许跃迁发生的条件称为**选择定则**。选择定则的存在通常是由于某些守恒定律，如动量守恒、能量守恒、角动量守恒、电荷守恒、宇称守恒等等。

我们将在下一节给出应用黄金规则和选择定则的具体例子。