课堂练习

练习1：为什么采用玻恩-冯·卡门边界条件后，波矢必须表示成如下形式？

$$k=l\frac{2\pi}{L}=\frac{l}{N}\frac{2\pi}{a}\quad(l=0,\pm1,\pm2,\pm3,\ldots)$$

解：玻恩-冯·卡门边界条件表明，$\phi_k(x+Na)=\phi_k(x)$，又平面波可表示为$\phi_k(x)=L^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$，其中$L=Na$，代入得

$$L^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x+Na)}=L^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\Rightarrow\mathrm{e}^{\mathrm{i}kNa}=1\Rightarrow kNa=2\pi l\quad(l=0,\pm1,\pm2,\pm3,\ldots)$$

由此可得$k=\frac{l}{N}\frac{2\pi}{a}(l=0,\pm1,\pm2,\pm3,\ldots)$

练习2：对于矩阵元$V_{kk'}\equiv\langle\phi_k|\hat{V}|\phi_{k'}\rangle=L^{-1}\int_0^L V(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')x}dx$，求证只有当$k-k'=\frac{2\pi}{a}l$，其中$l$为任意整数时，矩阵元才不为零，并等于周期势函数$V(x)$对应于$q=\frac{2\pi}{a}l$的傅里叶积分

证明：注意到$V(x+na)=V(x)$，其中$n\in\mathbb{Z}$，利用傅里叶级数，我们有（设$V_l\equiv a^{-1}\int_0^a V(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi l}{a}x}dx$）

$$V_{kk'}=L^{-1}\int_0^L V(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')x}dx=L^{-1}\int_0^L\Big[\sum_{l=-\infty}^{+\infty}V_l\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi x}{a}l}\Big]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')x}dx=L^{-1}\int_0^L\Big[\sum_{l=-\infty}^{+\infty}V_l\mathrm{e}^{\mathrm{i}x(\frac{2\pi}{a}l-k+k')}\Big]dx$$

这样展开似乎找不出思路，我们改用如下方法：

$$\begin{aligned}V_{kk'}&=L^{-1}\int_0^L V(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')x}dx=L^{-1}\sum_{n=0}^{N-1}\int_{na}^{(n+1)a}V(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')x}dx\\&=L^{-1}\sum_{n=0}^{N-1}\int_0^a V(x'+na)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')(x'+na)}d(x'+na)\\&=L^{-1}\sum_{n=0}^{N-1}\int_0^a V(x')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')x'}\cdot\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')na}dx'\\&=L^{-1}\int_0^a V(x')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')x'}dx'\cdot\sum_{n=0}^{N-1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')na}\end{aligned}$$

若$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')a}=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi(l-l')}{L}a}\neq1$，则$\sum_{n=0}^{N-1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')na}=\frac{1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')(N-1)a}}{1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')a}}=\frac{1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi(l-l')}{L}(N-1)a}}{1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi(l-l')}{L}a}}=0$，故为使级数不为零，必须使$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k')a}=1$，从而有$(k-k')a=2\pi l\ (l\in\mathbb{Z})$，即$k-k'=\frac{2\pi}{a}l$，从而

$$V_{kk'}=L^{-1}\int_0^a V(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi l}{a}x}\cdot Ndx=a^{-1}\int_0^a V(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi l}{a}x}dx\equiv V_l$$

练习3：写出波函数的一阶修正$\delta\psi_k^{(1)}(x)$，证明考虑了一阶修正后的波函数$\psi_k(x)=\phi_k(x)+\delta\psi_k^{(1)}(x)$满足 Bloch定理

解：对于$k\neq k'$，波函数的一阶修正$\delta\psi_k^{(1)}(x)=\sum_{k'\neq k}\frac{V_{k'k}}{\varepsilon_k-\varepsilon_{k'}}\phi_k'(x)$，由于矩阵元$V_{kk'}$只有在$k-k'=\frac{2\pi}{a}l\ (l\in\mathbb{Z})$时才不为0，因此

$$\begin{aligned}\psi_k(x) &= \phi_k(x)+\delta\psi_k^{(1)}(x)=\phi_k(x)+\sum_{k^{'}\neq k}\frac{V_{k^{'}k}}{\varepsilon_k-\varepsilon_{k'}}\phi_k^{'}(x)\\ &= L^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}+\sum_{l\neq 0}\frac{V_l^*}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k-\frac{2\pi}{a}l)^2]}L^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(k-\frac{2\pi}{a}l)x}\\ &= L^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\{1+\frac{2m}{\hbar^2}\sum_{l\neq 0}\frac{V_l^*}{[k^2-(k-\frac{2\pi}{a}l)^2]}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi lx}{a}}\}\end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned}\psi_k(x+na) &= L^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x+na)}\{1+\frac{2m}{\hbar^2}\sum_{l\neq 0}\frac{V_l^*}{[k^2-(k-\frac{2\pi}{a}l)^2]}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi l(x+na)}{a}}\}\\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}kna}\cdot L^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\{1+\frac{2m}{\hbar^2}\sum_{l\neq 0}\frac{V_l^*}{[k^2-(k-\frac{2\pi}{a}l)^2]}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi lx}{a}}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}nl}\}\\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}kna}\cdot L^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\{1+\frac{2m}{\hbar^2}\sum_{l\neq 0}\frac{V_l^*}{[k^2-(k-\frac{2\pi}{a}l)^2]}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi lx}{a}}\}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kna}\psi_k(x)\end{aligned}$$

从而$\psi_k(x)$满足Bloch原理，证毕

练习4：试应用简并态微扰理论，证明

$$E_{\pm}=\frac{\varepsilon_k+\varepsilon_{k^{'}}}{2}+\sqrt{(\frac{\varepsilon_k-\varepsilon_{k^{'}}}{2})^2+|V_l|^2}$$

并推导当$\Delta\to 0$时，上式可简化为

$$E_{\pm}\approx\varepsilon_l(1+\Delta^2)+(|V_l|+\frac{2\varepsilon_l^2\Delta^2}{|V_l|})$$

其中$\varepsilon_l=\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{l\pi}{a})^2$

证明：定义$k\equiv l\frac{\pi}{a}(1+\Delta)$，$k^{'}\equiv k-l\frac{2\pi}{a}=l\frac{\pi}{a}(-1+\Delta)$，则当$\Delta\ll 1$时为近简并态，必须采用简并态微扰理论。记哈密尔顿算符为$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}^{'}$，其中$\hat{H}_0=\frac{\hat{p}^2}{2m}$，$\hat{H}^{'}=\hat{V}$，则薛定谔方程可写作$(\hat{H}_0+\hat{H}^{'})\psi_k=E\psi_k$，写成矩阵形式即为

$$\begin{pmatrix}\varepsilon_k & 0\\ 0 & \varepsilon_{k'}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0 & V_{kk'}\\ V_{k^{'}k} & 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E & 0\\ 0 & E\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{pmatrix}\varepsilon_k-E & V_{kk'}\\ V_{k^{'}k} & \varepsilon_{k'}-E\end{pmatrix}=0$$

对应的久期方程为

$$\begin{aligned}\begin{vmatrix}\varepsilon_k-E & V_{kk'}\\ V_{k^{'}k} & \varepsilon_{k'}-E\end{vmatrix}=0 &\Rightarrow(\varepsilon_k-E)(\varepsilon_{k'}-E)-V_{kk'}V_{k^{'}k}=0\\ &\Rightarrow E^2-(\varepsilon_k+\varepsilon_{k'})E+\varepsilon_k\varepsilon_{k'}-|V_l|^2=0\\ &\Rightarrow E_{\pm}=\frac{(\varepsilon_k+\varepsilon_{k'})+\sqrt{(\varepsilon_k+\varepsilon_{k'})^2-4(\varepsilon_k\varepsilon_{k'}-|V_l|^2)}}{2}\\ &\Rightarrow E_{\pm}=\frac{\varepsilon_k+\varepsilon_{k'}}{2}+\sqrt{(\frac{\varepsilon_k-\varepsilon_{k'}}{2})^2+|V_l|^2}\end{aligned}$$

当$\Delta\to 0$时，由于$\varepsilon_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{l\pi}{a})^2(1+\Delta)^2$，$\varepsilon_{k^{'}}=\frac{\hbar^2k'^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{l\pi}{a})^2(1-\Delta)^2$，因此代入得

$$
\begin{aligned}
E_{\pm} &= \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{l\pi}{a})^2\frac{(1+\Delta)^2+(1-\Delta)^2}{2}+\sqrt{[\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{l\pi}{a})^2\frac{(1+\Delta)^2-(1-\Delta)^2}{2}]^2+|V_l|^2} \\
&= \varepsilon_l(1+\Delta^2)+|V_l|\sqrt{(\frac{2\varepsilon_l\Delta}{|V_l|})^2+1}\approx\varepsilon_l(1+\Delta^2)+|V_l|[1+\frac{1}{2}(\frac{2\varepsilon_l\Delta}{|V_l|})^2] \\
&= \varepsilon_l(1+\Delta^2)+(|V_l|+\frac{2\varepsilon_l^2\Delta^2}{|V_l|})
\end{aligned}
$$

第六章习题

6.1 一维谐振子体系$V=\frac{1}{2}\mu\omega_0^2x^2$受到如下微扰

$$
H^{'}=\begin{cases}0 & (t<0)\\ a_0x\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}} & (t>0)\end{cases}
$$

用一级微扰理论计算当t足够大后从基态向各激发态的跃迁概率

解：

6.2 精确求解一个带电为q的离子在谐振子势能面上同时受到均匀外电场ε的作用的问题，与§6.3节的结果比较。将极化率α定义为诱导偶极矩μ与外场强度ε之比，证明能量改变为$-\frac{\alpha\varepsilon^2}{2}$

解：

6.3 势能函数为如下形式的体系

$$
V(x)=\begin{cases}\infty & (x\le 0,x\ge a)\\ 0 & (0<x<\frac{a}{3},\frac{2a}{3}<x<a)\\ \frac{\hbar^2\pi^2}{20ma^2} & (\frac{a}{3}\le x\le\frac{2a}{3})\end{cases}
$$

(1)取$\hat{H}_0$的势能函数为$\hat{H}_0=\begin{cases}\infty & (x\le 0,x\ge a)\\ 0 & (0<x<a)\end{cases}$，求$\hat{H}$体系基态的一级微扰能量和展开到第5个能级的一级微扰波函数

(2)以$\psi(x)=\sin(\frac{\pi}{a}x)+\lambda\sin(\frac{3\pi}{a}x)$作为试探波函数，$\lambda$作为变分参数，求体系基态的能量

(3)以$\psi(x)=\sin(\frac{\pi}{a}x)+\lambda_1\sin(\frac{3\pi}{a}x)+\lambda_2\sin(\frac{5\pi}{a}x)$作为试探波函数，$\lambda_1,\lambda_2$作为变分参数，求体系基态的能量。对以上过程和结果进行讨论

解：(1)
(2)
(3)

6.4 一维谐振子体系，势能为$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$，请用$\psi(x)=A\mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2}$作为试探波函数，用变分法获得最低能级的能量，其中$\lambda$为调节参数，并与精确解比较

解：一维谐振子体系的总哈密尔顿算符为$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$，因此变分法得到最低能级的能量为

$$
\begin{aligned}
\langle \widetilde{E}_0 \rangle = \frac{\langle \psi|\hat{H}_0|\psi\rangle}{\langle \psi|\psi\rangle} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} A^* \mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2} \cdot (-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2)(A\mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2})dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} |A|^2 \mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}dx} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} |A|^2 \cdot [-\frac{\hbar^2}{2m}\mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2}\frac{d^2(\mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2})}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}]dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} |A|^2 \mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}dx} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} [-\frac{\hbar^2}{2m}\mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2}\frac{d(-\lambda^2x\mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2})}{dx} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}]dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}dx} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} [-\frac{\hbar^2}{2m}\mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2}(-\lambda^2\mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2} + \lambda^4x^2\mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2}) + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}]dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}dx} \\
&= \frac{\frac{\hbar^2\lambda^2}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}dx + (-\frac{\hbar^2\lambda^4}{2m} + \frac{m\omega^2}{2})\int_{-\infty}^{+\infty} x^2\mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}dx} \\
&= \frac{\frac{\hbar^2\lambda^2}{2m}\frac{\sqrt{\pi}}{\lambda} + (-\frac{\hbar^2\lambda^4}{2m} + \frac{m\omega^2}{2})\frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda^3}}{\frac{\sqrt{\pi}}{\lambda}} = \frac{\hbar^2\lambda^2}{2m} + (-\frac{\hbar^2\lambda^4}{2m} + \frac{m\omega^2}{2})\frac{1}{2\lambda^2} \\
&= \frac{\hbar^2\lambda^2}{4m} + \frac{m\omega^2}{4\lambda^2} \geq 2\sqrt{\frac{\hbar^2\lambda^2}{4m}\cdot\frac{m\omega^2}{4\lambda^2}} = \frac{\hbar\omega}{2}
\end{aligned}
$$

等号在$\frac{\hbar^2\lambda^2}{4m} = \frac{m\omega^2}{4\lambda^2}$，即$\lambda = \pm\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$成立，取$\lambda = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$，则$\psi(x) = A\mathrm{e}^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$，根据归一化条件，有

$$
\langle \psi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |A|^2 \mathrm{e}^{-\lambda^2x^2}dx = |A|^2 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\lambda} = |A|^2\sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} = 1
$$

解得$|A| = (\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{\frac{1}{4}}$，若$A$取正实数，则$\psi(x) = (\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{\frac{1}{4}}\mathrm{e}^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$，与精确解完全一致