

量子力学

Chapter 9. 近似方法简介

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

December 21, 2023

目录

- ① 定态微扰论
 - 非简并定态微扰论
 - 简并态微扰论
- ② 定态问题变分法
- ③ WKB 半经典近似

本章概要

薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \psi$$

除了少数几个特例 (如简谐振子和氢原子) 外, 往往不能严格求解. 因此, 在处理实际问题的时候, 一方面需要建立适当的模型简化问题, 另一方面还需要采用适当的近似方法.

从本章起拟介绍的近似方法如下:

- ① 定态问题微扰论.
- ② 变分原理.
- ③ WKB 非微扰方法.
- ④ 含时问题微扰论.

定态微扰论的哲学

设体系的 Hamilton 算符为 \hat{H} (不显含 t 参数), 能量本征值方程是:

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

求解此本征值方程一般比较困难.

倘若 \hat{H} 可以写作两部分之和:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$$

其中,

- ① λ 是一无量纲实参数, $0 < \lambda \ll 1$, 以至于 $\hat{H}' = \lambda \hat{W}$ 可视为微扰.
- ② \hat{H}_0 的本征值问题已经解决.

则可以在 \hat{H}_0 本征值解这个基础上把 \hat{H}' 的影响按照 λ 的幂次逐级考虑进去, 从而求得 \hat{H} 的本征值问题的尽可能接近于精确解的近似解.

首先考虑非简并能级如何受到微扰的影响. 设 \hat{H}_0 的本征值方程

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n^{(0)} |n\rangle$$

已经解出, 能级 $E_n^{(0)}$ 皆不简并.

现在按微扰论的方法求 \hat{H} 本征值问题的近似解.

❶ 微扰论方法的第一步, 也是最关键的一步是假设:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\ |\psi_n\rangle &= |n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) \end{aligned}$$

其中 λ 为一无量纲的实参数,

$$0 < \lambda < 1$$

从而，

$$\begin{aligned} E_n |\psi_n\rangle &= \left[E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right] \\ &\quad \cdot \left[|n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right] \\ &= E_n^{(0)} |n\rangle + \lambda \left[E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n\rangle \right] \\ &\quad + \lambda^2 \left[E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n\rangle \right] + \dots \end{aligned}$$

同理，

$$\begin{aligned} \hat{H} |\psi_n\rangle &= \left[\hat{H}_0 + \lambda \hat{W} \right] \left[|n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right] \\ &= \hat{H}_0 |n\rangle + \lambda \left[\hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W} |n\rangle \right] \\ &\quad + \lambda^2 \left[\hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W} |\psi_n^{(1)}\rangle \right] + \dots \end{aligned}$$

把以上两式代入到体系的能量本征值方程

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

中, 比较方程两端参数 λ 的同幂次项, 可得到各级微扰近似的方程如下:

$$\lambda^0: \quad \hat{H}_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle \quad (\text{Expected!})$$

$$\lambda^1: \quad \hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}|n\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|n\rangle$$

$$\lambda^2: \quad \hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|n\rangle$$

$$\lambda^3: \quad \dots$$

一级近似:

鉴于 \hat{H}_0 本征矢量的正交归一性,

$$\langle n|k\rangle = \delta_{nk}$$

$E_n^{(1)}$ 所满足的方程可以改写为:

$$E_n^{(1)}\delta_{mn} = \langle m|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle m|\hat{W}|n\rangle - E_n^{(0)}\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle$$

\hat{H}_0 是力学量算符, 其本征矢量系具有完备性¹. 因此可以有:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_k |k\rangle \langle k|\psi_n^{(1)}\rangle$$

¹这个性质是量子力学态叠加原理所要求的.

从而，

$$\begin{aligned}E_n^{(1)}\delta_{mn} &= \sum_k \langle m|\hat{H}_0|k\rangle \langle k|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle m|\hat{W}|n\rangle - E_n^{(0)} \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\&= \sum_k E_k^{(0)}\delta_{mk} \langle k|\psi_n^{(1)}\rangle + W_{mn} - E_n^{(0)} \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\&= [E_m^{(0)} - E_n^{(0)}] \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle + W_{mn}\end{aligned}$$

式中：

$$W_{mn} = \langle m|\hat{W}|n\rangle$$

不难看出：

- 若 $m \neq n$,

$$\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = -\frac{W_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

- 若 $m = n$,

$$E_n^{(1)} = W_{nn} = \langle n|\hat{W}|n\rangle$$

- 稍后我们还将证明可以把波函数 $\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle$ 取为零.

因此, 精确到微扰论的一级近似, 体系的能量本征值与相应的本征矢量分别是:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda W_{nn}$$

与

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle - \lambda \sum'_m \frac{W_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |m\rangle$$

式中的求和号 \sum'_m 表示对 m 求和时不包含 $m = n$ 的项.

计算 $\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle$

按照微扰论, 体系哈密顿算符属于能级 E_n 的、精确的本征态矢量是:

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

若要求 $|\psi_n\rangle$ 满足归一化条件, 则有:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_n | \psi_n \rangle \\ &= \left[\langle n | + \lambda \langle \psi_n^{(1)} | + \lambda^2 \langle \psi_n^{(2)} | + \dots \right] \\ &\quad \cdot \left[|n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right] \\ &= 1 + \lambda \left[\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | n \rangle \right] \\ &\quad + \lambda^2 \left[\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | n \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \right] + \mathcal{O}(\lambda^3) \end{aligned}$$

所以,

$$\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | n \rangle = 0, \quad \langle n | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | n \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0, \quad \dots$$

点评:

- ❶ 第一式表明: $\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle$ 是纯虚数、其实部为零, $\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle = i\delta$.
- ❷ 如果精确到 λ 的一次幂, 哈密顿算符的本征态矢可近似地表达为:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &\approx |n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle \\ &= |n\rangle + \lambda \sum_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= |n\rangle + \lambda \langle n | \psi_n^{(1)} \rangle |n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= (1 + i\lambda\delta) |n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &\approx e^{i\lambda\delta} |n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &\approx e^{i\lambda\delta} \left[|n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \right] \end{aligned}$$

按照态矢量的概率诠释, 态矢量的一个整体相因子是可以任意选择的. 所以, 不妨取 $\delta = 0$, 即:

$$\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$$

二级近似:

在二级近似下, 我们常常只关心能级的修正. 求零级态矢量 $|n\rangle$ 与 λ^2 级上定态薛定谔方程

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W} |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n\rangle$$

的标积, 不难看到:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= -E_n^{(1)} \langle n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle n | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= -E_n^{(1)} \langle n | \psi_n^{(1)} \rangle + \sum_m \langle n | \hat{W} | m \rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= -\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle \left[E_n^{(1)} - \langle n | \hat{W} | n \rangle \right] - \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned}$$

波函数 $\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle = i\delta$ (δ 为一实参数, 在一级近似框架内可取作零²).

²事实上, 选择 $\delta = 0$ 在二级近似框架内也是可行的, 见下.

$$E_n^{(2)} = -i\delta \left[E_n^{(1)} - \langle n | \hat{W} | n \rangle \right] - \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

- 回忆

$$E_n^{(1)} = W_{nn} = \langle n | \hat{W} | n \rangle$$

能级修正项 $E_n^{(2)}$ 的表达式并未破坏厄密算符 \hat{H} 本征值的实数性：

$$E_n^{(2)} = - \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

能级 E_n 的二级修正即为 $\lambda^2 E_n^{(2)}$.

二级近似下能级 E_n 最终表达为：

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - \lambda^2 \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

- ❶ 虽然不做要求, 哈密顿算符本征态的二级修正 $|\psi_n^{(2)}\rangle$ 也是可以计算的. 确定 $|\psi_n^{(2)}\rangle$ 的主方程是:

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W} |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n\rangle$$

根据态叠加原理,

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(2)}\rangle &= \sum_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(2)} \rangle \\ &= \langle n | \psi_n^{(2)} \rangle |n\rangle + \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(2)} \rangle \end{aligned}$$

确定 $|\psi_n^{(2)}\rangle$ 的任务归结于确定波函数 $\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle$ 和 $\langle m | \psi_n^{(2)} \rangle$ ($m \neq n$).

补遗：计算 $|\psi_n^{(2)}\rangle$

先考虑 $m \neq n$ 情形.

求主方程与 $|m\rangle$ 的标积, 知波函数 $\langle m|\psi_n^{(2)}\rangle$ 满足方程:

$$\begin{aligned}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle m|\psi_n^{(2)}\rangle &= -\langle m|\hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \\&= E_n^{(1)} \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle - \sum_k W_{mk} \langle k|\psi_n^{(1)}\rangle \\&= -\frac{W_{nn}W_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \sum'_k \frac{W_{mk}W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} - i\delta W_{mn}\end{aligned}$$

从而,

$$\begin{aligned}\langle m|\psi_n^{(2)}\rangle \Big|_{m \neq n} &= -\frac{W_{nn}W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} + \sum'_k \frac{W_{mk}W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \\&\quad - i\delta \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})}\end{aligned}$$

接着确定波函数 $\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle$. 按照态矢量 $|\psi_n\rangle$ 的归一化条件, 我们有:

$$\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | n \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$$

取波函数 $\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle$ 的虚部为 θ (θ 本身为一待定的实参数), 则此方程的一般解是:

$$\begin{aligned}\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle &= i\theta - \frac{1}{2} \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= i\theta - \frac{1}{2} \sum_m \langle \psi_n^{(1)} | m \rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= i\theta - \frac{1}{2} \delta^2 - \frac{1}{2} \sum'_m \langle \psi_n^{(1)} | m \rangle \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle\end{aligned}$$

亦即:

$$\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle = i\theta - \frac{1}{2} \delta^2 - \frac{1}{2} \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{[E_m^{(0)} - E_n^{(0)}]^2}$$

所以：

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(2)}\rangle &= \langle n | \psi_n^{(2)} \rangle |n\rangle + \sum'_m |m\rangle \langle m | \psi_n^{(2)} \rangle \\ &= \left(i\theta - \frac{1}{2}\delta^2\right) |n\rangle - \frac{1}{2} \left[\sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right] |n\rangle \\ &\quad + \sum'_m \left[-i\delta \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} - \frac{W_{nn}W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum'_k \frac{W_{mk}W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \right] |m\rangle \end{aligned}$$

换言之, 精确到微扰论的二级近似, \hat{H} 属于本征值 E_n 的本征态矢量可表为:

$$\begin{aligned}
 |\psi_n\rangle &\approx |n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle \\
 &= \left[1 + i\lambda\delta + i\lambda^2\theta - \frac{1}{2}\lambda^2\delta^2 \right] |n\rangle \\
 &\quad - \lambda \left[\sum'_m \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \right] |m\rangle \\
 &\quad - \frac{\lambda^2}{2} \left[\sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right] |n\rangle \\
 &\quad + \lambda^2 \sum'_m \left[-i\delta \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} - \frac{W_{nn}W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\
 &\quad \left. + \sum'_k \frac{W_{mk}W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \right] |m\rangle
 \end{aligned}$$

精确到 $\mathcal{O}(\lambda^2)$,

$$1 + i\lambda\delta + i\lambda^2\theta - \frac{1}{2}\lambda^2\delta^2 \approx \left(1 + i\lambda\delta - \frac{1}{2}\lambda^2\delta^2\right) (1 + i\lambda^2\theta) \approx e^{i(\lambda\delta + \lambda^2\theta)}$$

我们可以把 $|\psi_n\rangle$ 近似地表为:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle \approx e^{i(\lambda\delta + \lambda^2\theta)} & \left[|n\rangle - \lambda \sum'_m \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} |m\rangle \right. \\ & - \frac{\lambda^2}{2} \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} |n\rangle \\ & + \lambda^2 \sum'_m \left(-\frac{W_{nn}W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ & \left. \left. + \sum'_k \frac{W_{mk}W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \right) |m\rangle \right] \end{aligned}$$

此式表明:实参数 δ 与 θ 的存在仅仅改变态矢量 $|\psi_n\rangle$ 的整体相位,故可把它们均取为零.

所以, 在二级近似下 \hat{H} 属于本征值 E_n

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - \lambda^2 \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

的本征态矢量可表为:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &\approx |n\rangle - \lambda \sum'_m \frac{W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} |m\rangle \\ &\quad - \frac{\lambda^2}{2} \sum'_m \frac{|W_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} |n\rangle \\ &\quad + \lambda^2 \sum'_m \left[-\frac{W_{nn} W_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum'_k \frac{W_{mk} W_{kn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \right] |m\rangle \end{aligned}$$

例：电介质的极化率

考虑各向同性电介质在外电场作用下的极化现象. 当没加外电场时, 介质中的离子在其平衡位置附近作小振动, 可视为简谐振动. 若沿 x 方向加上了均匀外电场 \mathcal{E} , 它只对 x 方向的振动有干扰. y, z 两个方向离子的运动不受此外电场的影响, 仍是简谐振动, 这里不予考虑. 设离子的电荷量为 q , 其在 x 方向的运动由如下 Hamilton 算符描写:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

式中,

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2, \quad \hat{H}' = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}} = -q\mathcal{E}x$$

- ① 怎样计算简谐振子的非简并能级 $E_n^{(0)} = (n + 1/2)\hbar\omega$ 在施加了外电场后的改变?

引入辅助的非 Hermite 算符 \hat{a} 和 \hat{a}^\dagger :

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} x, \quad \hat{a}^\dagger = -\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} x,$$

$\rightsquigarrow [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1.$

我们可以将 Hamilton 算符重新表达为:

$$\hat{H}_0 = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \quad \hat{H}' = -q\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$$

❶ 厄米算符 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ 常常称为占有数算符:

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

❷ 非厄米算符 \hat{a}^\dagger 和 \hat{a} 分别是占有数 n 的升、降算符:

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

从而,

$$\begin{aligned}\langle m|\hat{H}'|n\rangle &= -q\mathcal{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\langle m|\hat{a}|n\rangle + \langle m|\hat{a}^\dagger|n\rangle\right) \\ &= -q\mathcal{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\sqrt{n}\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}\right)\end{aligned}$$

因此, 准确到二级微扰下的能量近似值为:

$$\begin{aligned}E_n &= E_n^{(0)} + \langle n|\hat{H}'|n\rangle - \sum'_m \frac{|\langle m|\hat{H}'|n\rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{1}{\hbar\omega}\left(|\langle n-1|\hat{H}'|n\rangle|^2 - |\langle n+1|\hat{H}'|n\rangle|^2\right) \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2\mu\omega^2}\end{aligned}$$

外电场的介入使得所有能级都下移了一个常量 $q^2\mathcal{E}^2/2\mu\omega^2$, 这对于能谱形状无影响 (能级仍是等间隔均匀分布), 但体系的态矢量却要发生显著变化.

一级近似下, 体系的态矢量为:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |n\rangle - \sum'_m \frac{\langle m|\hat{H}'|n\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |m\rangle \\ &= |n\rangle + \frac{q\mathcal{E}}{\omega\sqrt{2\mu\hbar\omega}} \left(\sqrt{n+1} |n+1\rangle - \sqrt{n} |n-1\rangle \right) \end{aligned}$$

即在原来的零级态矢量 $|n\rangle$ 之外, 混进了与它紧邻的两条能级的态矢量 $|n\pm 1\rangle$, 它们的宇称恰与 $|n\rangle$ 相反. 所以, 加上了外电场之后, 态矢量从 $|n\rangle$ 变为 $|\psi_n\rangle$, 它不再具有确定的宇称: **外电场的存在破坏了波函数的空间反演对称性.**

当未加外电场时, 离子的平均位置是:

$$\langle x \rangle \Big|_{\mathcal{E}=0} = \langle n|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left[\langle n|\hat{a}|n\rangle + \langle n|\hat{a}^\dagger|n\rangle \right] = 0$$

这正好符合物理直观的预期, 因为坐标系的原点默认就取在了离子的平衡位置.

当加上了外电场之后, 离子的平衡位置将发生移动. 显然,

$$\begin{aligned}\langle x \rangle \Big|_{\mathcal{E}} &= \langle \psi_n | x | \psi_n \rangle \\ &= -\frac{1}{q\mathcal{E}} \langle \psi_n | \hat{H}' | \psi_n \rangle \\ &= -\frac{2}{\omega \sqrt{2\mu\hbar\omega}} \left[\sqrt{n+1} \langle n | \hat{H}' | n+1 \rangle - \sqrt{n} \langle n | \hat{H}' | n-1 \rangle \right] \\ &= \frac{q\mathcal{E}}{\mu\omega^2}\end{aligned}$$

即正离子沿电场方向挪动距离 $q\mathcal{E}/\mu\omega^2$, 而负离子逆着电场方向挪动距离 $|q|\mathcal{E}/\mu\omega^2$. 所以, 因外电场诱导在电介质中产生的电偶极矩是:

$$\mathcal{P} = 2q \langle x \rangle \Big|_{\mathcal{E}} = \frac{2q^2\mathcal{E}}{\mu\omega^2}$$

介质的极化率为:

$$\chi = \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{E}} = \frac{2q^2}{\mu\omega^2}$$

例：氦原子与类氦离子的基态能量

氦原子及类氦离子 (Li^+ , Be^{++} 等) 是最简单的多电子原子, 原子核荷电量为 $+Ze$, 核外有两个电子. 取原子单位制³, 则在位置表象中, 此二电子体系的哈密顿算符可写为:

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

亦即, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$, 式中:

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}\right) \\ \hat{H}' &= \frac{1}{r_{12}}\end{aligned}$$

这里 $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ 是两个电子的相对距离, $1/r_{12}$ 表示两个电子之间的库仑排斥能, 可视为微扰. \hat{H}_0 描写的是两个无相互作用的电子在原子核的库仑场中的运动, 它的本征函数可以表达成两个类氢原子波函数之积.

³ $\hbar = m_e = e = 1$

对于氦原子基态, 两个电子都处在 $1s$ 轨道, 故体系的波函数可以近似地表示为:

$$\Psi(r_1, r_2, s_{13}, s_{23}) = \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

此近似波函数关于两个电子的交换具有反对称性, 从而符合全同性原理对于费米子体系波函数的限制 (泡利不相容原理). 在此 Ψ 描写的态下, \hat{H}_0 的本征值是:

$$E_1^{(0)} = 2 \cdot \left(-\frac{Z^2}{2n^2} \right) \Big|_{n=1} = -Z^2$$

能级 $E_1^{(0)}$ 不简并, 故其一级修正应按下列式计算:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle = \iint d^3x_1 d^3x_2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{100}(r_1)|^2 |\psi_{100}(r_2)|^2$$

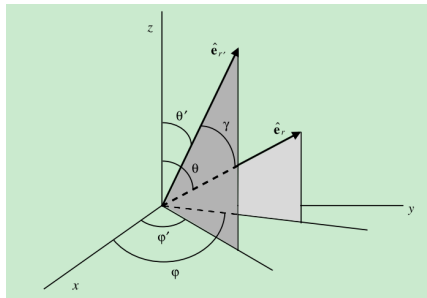
此处,

$$\psi_{100}(r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr}$$

计算上式中的积分需要用到 $1/r_{12}$ 的 Taylor 展开：

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>^{l+1}}} P_l(\cos \gamma)$$

式中 $P_l(\cos \gamma)$ 是 l 阶 Legendre 多项式， γ 是 \vec{r}_1 和 \vec{r}_2 之间的夹角， $r_{<}(r_{>})$ 代表 r_1 和 r_2 中的较小者 (较大者)。



以及球谐函数服从的加法定理⁴：

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{lm}(\theta', \varphi')$$

与正交归一条件：

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta, \phi) \mathcal{Y}_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad \mathcal{Y}_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

⁴G.Arffken, et al, Mathematical Methods for Physicists, 7e, 2013, Elsevier Inc., Page 737.

氢原子能级一级修正中涉及的积分计算如下：

$$\begin{aligned}
 \iint d^3x_1 d^3x_2 \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} &= \iint r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \\
 &\cdot \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \sum_{m=-l}^l \int d\Omega_1 \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) \int d\Omega_2 \mathcal{Y}_{lm}(\theta_2, \varphi_2) \\
 &= \iint r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{(4\pi)^2}{r_{>}} \\
 &= (4\pi)^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2Zr_2} dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} r_2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right] \\
 &= (4\pi)^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1 e^{-4Zr_1} \frac{(e^{2Zr_1} - Zr_1 - 1)}{4Z^3} \\
 &= \frac{5\pi^2}{8Z^5}
 \end{aligned}$$

计算过程中使用了球谐函数满足的正交归一条件：

$$\int d\Omega \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

以及 $\mathcal{Y}_{00}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$.

所以，

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{Z^6}{\pi^2} \iint d^3x_1 d^3x_2 \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} = \frac{5}{8}Z$$

在非简并微扰论的框架内，氦原子(类氦离子)基态能量的一级近似值为：

$$E_1 \approx -Z^2 + \frac{5}{8}Z$$

对于氦原子, $E_1 \approx -2.75$ 原子单位, 即 $-74.828eV$. 而实验上得到的测量值是 $E_1 \approx -79.010eV$, 二者非常接近. 对于其它类氦离子, 微扰论求出的基态能量近似值与实验测量值也非常接近.

简并态微扰论

体系激发态对应的能级常常是简并、或者近似简并的。此情形下，非简并态微扰论是不适合的。困难在于：

- 能级的零级近似值给定后，对应的零级态矢量不唯一。

解决这一困难是发展简并态微扰论的一个主要动机。能级的简并与体系的对称性密切相关。当加入微扰后，若体系的对称性受到某种程度的破坏，则能级可能分裂，简并将解除或部分解除。因此，在建立简并态微扰论时，充分考虑体系的对称性至关重要。

设零级哈密顿算符的本征值方程为：

$$\hat{H}_0 |n\nu\rangle = E_n^{(0)} |n\nu\rangle$$

$\{|n\nu\rangle\}$ 是包含 \hat{H}_0 在内的一组力学量完全集合的正交归一的共同本征矢量完全系，

$$\sum_{n,\nu} |n\nu\rangle \langle n\nu| = \hat{I}, \quad \langle n'\nu'|n\nu\rangle = \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu'}$$

量子数 $\nu = 1, 2, \dots, f_n$ 用以标记 $E_n^{(0)}$ 能级上的各简并态, 简并度为 f_n . 加入扰动后,

$$\hat{H}_0 \rightsquigarrow \hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$$

我们的任务是求解 \hat{H} 的本征值方程:

$$\hat{H}|\psi\rangle = [\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}]|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

- 为方便计, 让我们首先在 \hat{H} 的本征值方程中用 H_0 表象中的波函数 $C_{m\mu} := \langle m\mu|\psi\rangle$ 替代态矢量 $|\psi\rangle$:

$$\langle m\mu|(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})|\psi\rangle = E\langle m\mu|\psi\rangle = E C_{m\mu}$$

- 利用零级态矢量的完备性条件, \hat{H} 的本征值方程可以重新等价地改写为:

$$(E - E_m^{(0)})C_{m\mu} = \lambda \sum_{n\nu} W_{m\mu, n\nu} C_{n\nu}$$

此处, $W_{m\mu, n\nu} = \langle m\mu|\hat{W}|n\nu\rangle$.

现在用微扰论逐级近似求解上述能量本征值方程. 令:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$
$$C_{m\mu} = C_{m\mu}^{(0)} + \lambda C_{m\mu}^{(1)} + \lambda^2 C_{m\mu}^{(2)} + \dots$$

代入到能量本征值方程, 比较两边 λ 的同次幂, 依次得:

$$\lambda^0: \quad (E^{(0)} - E_m^{(0)}) C_{m\mu}^{(0)} = 0$$
$$\lambda^1: \quad (E^{(0)} - E_m^{(0)}) C_{m\mu}^{(1)} + E^{(1)} C_{m\mu}^{(0)} = \sum_{n\nu} W_{m\mu, n\nu} C_{n\nu}^{(0)}$$

以下我们在简并微扰论的框架内求能级的一级修正以及与之对应的零级波函数.

- 假设我们要处理的简并能级为 $E_k^{(0)}$ (k 任意, 但须事先取定), 即 $E^{(0)} = E_k^{(0)}$.
- 由于 $E_k^{(0)}$ 能级的简并性, 属于它的零级波函数⁵并不确定.

⁵即 $C_{k\nu}^{(0)}$, 其中量子数 ν 不确定.

考察 λ^0 近似下的能量本征值方程,

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(0)} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad C_{m\mu}^{(0)} = a_\mu \delta_{mk}$$

式中 a_μ 待定.

所以,

- 零级波函数 $C_{k\mu}^{(0)}$ 只能限制在属于能级 $E_k^{(0)}$ 的诸简并态张开的子空间中.
- 能级 E_k 与相应能量本征函数的一级修正满足的方程

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(1)} + E_k^{(1)}C_{m\mu}^{(0)} = \sum_{n\nu} W_{m\mu, n\nu} C_{n\nu}^{(0)}$$

可改写为:

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(1)} + E_k^{(1)}a_\mu \delta_{mk} - \sum_{\nu=1}^{f_k} W_{m\mu, k\nu} a_\nu = 0$$

在此式中取 $m = k$, 可把其进一步写为:

$$E_k^{(1)}a_\mu - \sum_{\nu=1}^{f_k} W_{k\mu, k\nu} a_\nu = 0$$

即：

$$\sum_{\nu=1}^{f_k} \left[W_{k\mu, k\nu} - E_k^{(1)} \delta_{\mu\nu} \right] a_\nu = 0$$

此式恰为零级波函数 $C_{k\mu}^{(0)} = a_\mu$ 须满足的线性齐次代数方程组，它有非零解得充要条件是久期方程：

$$\det \left| W_{k\mu, k\nu} - E_k^{(1)} \delta_{\mu\nu} \right| = 0$$

显然，

- ① 上述久期方程可以等价地理解为 $f_k \times f_k$ 矩阵 $(W_{k\mu, k\nu})$ 的本征值方程， $E_k^{(1)}$ 是相应的本征值。
- ② 因为 \hat{W} 是厄米算符， $(W_{k\mu, k\nu})$ 必为厄米矩阵。
- ③ 此久期方程的根必定全部都是实的，记作：

$$E_{k\alpha}^{(1)}, \quad \alpha = 1, 2, \cdots, f_k.$$

- ④ 分别把每一个根 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 代回到本页第一式，即可求出零级波函数 $\{a_\nu\}$ 的一组解，记之为： $\{a_\nu^{(\alpha)} | \nu = 1, 2 \cdots, f_k\}$ 。

小结:

- 体系对应于 \hat{H}_0 的某个简并态能级 $E_k^{(0)}$ 的能量本征态可以近似地表示为零级波函数

$$C_{m\mu}^{(0)} = a_{\mu}^{(\alpha)} \delta_{mk}, \quad (\mu = 1, 2, \dots, f_k)$$

或者态矢量

$$|\phi_{k\alpha}\rangle = \sum_{m, \mu} C_{m\mu}^{(0)} |m\mu\rangle = \sum_{\mu=1}^{f_k} a_{\mu}^{(\alpha)} |k\mu\rangle$$

- 能级 (精确到一级修正) 的近似值是:

$$E_k^{(0)} + \lambda E_{k\alpha}^{(1)}$$

若 f_k 个能级修正 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 无重根, 则加入微扰前简并度为 f_k 的简并能级 $E_k^{(0)}$ 在微扰加入后将完全解除简并, 分裂为 f_k 条新能级. 但若 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 有部分重根, 则能级简并未完全解除.

例：氢原子的 *Stark* 效应

把原子置于外电场中，则它发出的光谱线会发生分裂，这就是 *Stark* 效应。

现在考虑氢原子光谱的 Lyman 线系的第一条谱线的 *Stark* 分裂。在不计电子自旋时，氢原子的基态 $|100\rangle (n=1)$ 不简并，但第一激发态 $(n=2)$ 是四重简并的。对应于 \hat{H}_0 的能级⁶

$$E_2 = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{2^2}, \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

存在着四个零级态矢量 $|2lm\rangle$,

$$|1\rangle := |200\rangle, \quad |2\rangle := |210\rangle, \quad |3\rangle := |211\rangle, \quad |4\rangle := |21, -1\rangle$$

⁶此式中的 a 表示电子的玻尔半径：

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$$

现在沿 z 轴方向加上均匀外电场 \mathcal{E} , 它与电子 (荷电量为 $-e$) 的静电作用势能为:

$$\hat{H}' = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}} = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r\cos\theta$$

最后一步取了球坐标系.

显然,

$$[\hat{H}', \hat{L}_3] = 0, \quad \longleftrightarrow \quad \hat{L}_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

即只有在磁量子数 m 相同的态 ($\Delta m = 0$) 之间的 \hat{H}' 矩阵元才可能不为零. 进一步利用球谐函数满足的数学恒等式:

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

以及球谐函数的正交归一条件, 不难看出只有在角量子数 l 相差 1 的态 ($\Delta l = \pm 1$) 之间的 \hat{H}' 矩阵元才可能不为零. 所以, 对于由外静电场引起的扰动 \hat{H}' 而言, 其矩阵元非零的选择定则为:

$$\Delta m = 0, \quad \Delta l = \pm 1.$$

\hat{H}' 的非零矩阵元的具体结果求得为：

$$\langle 1|\hat{H}'|2\rangle = \langle 2|\hat{H}'|1\rangle = -3e\mathcal{E}a$$

计算过程如下.

在位置表象中, 氢原子第一激发态的正交归一波函数 ψ_{200} 和 ψ_{21m} 分别为：

$$\psi_{200}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a} \mathcal{Y}_{00}(\theta, \varphi)$$

$$\psi_{210}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \mathcal{Y}_{10}(\theta, \varphi)$$

$$\psi_{211}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \mathcal{Y}_{11}(\theta, \varphi)$$

$$\psi_{21,-1}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \mathcal{Y}_{1,-1}(\theta, \varphi)$$

于是,

$$\begin{aligned}\langle 1|\hat{H}'|2\rangle &= \langle 2|\hat{H}'|1\rangle \\&= \int r^2 dr d\Omega \psi_{200}^*(r, \theta, \varphi) e\mathcal{E} r \cos \theta \psi_{210}(r, \theta, \varphi) \\&= \frac{e\mathcal{E}}{4\sqrt{3}a^4} \int_0^\infty dr r^4 \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/a} \\&\quad \cdot \int d\Omega \mathcal{Y}_{00}^*(\theta, \varphi) \cos \theta \mathcal{Y}_{10}(\theta, \varphi) \\&= \frac{e\mathcal{E} a}{12} \int_0^\infty d\zeta \zeta^4 \left(1 - \frac{\zeta}{2}\right) e^{-\zeta} \\&= \frac{e\mathcal{E} a}{12} \cdot (-36) \\&= -3e\mathcal{E} a\end{aligned}$$

确定第一激发态能级修正的方程组为：

$$\begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\mathcal{E}a & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = 0$$

令其系数行列式为零, 就得到能级一级修正的全部本征值:

$$E_2^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a, 0, 0$$

- 相应于 $E_2^{(1)} = 3e\mathcal{E}a$, 零级波函数的诸分量为 $a_1 = 1/\sqrt{2}$, $a_2 = -1/\sqrt{2}$, $a_3 = 0$, $a_4 = 0$. 归一化的新零级态矢量:

$$|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle - |210\rangle)$$

相应的能级为 (准确到微扰论一级近似):

$$E_2 \approx -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{2^2} + 3e\mathcal{E}a$$

- 相应于 $E_2^{(1)} = -3e\mathcal{E}a$, 零级波函数的诸分量为 $a_1 = 1/\sqrt{2}$, $a_2 = 1/\sqrt{2}$, $a_3 = 0$, $a_4 = 0$. 归一化的新零级态矢量是:

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle + |210\rangle)$$

相应的能级为 (准确到微扰论一级近似):

$$E_2 \approx -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{2^2} - 3e\mathcal{E}a$$

- 相应于二重根修正 $E_2^{(1)} = 0$, 零级波函数的诸分量为 $a_1 = 0$, $a_2 = 0$, 但 a_3 和 a_4 不能唯一确定. 归一化的零级态矢量不妨仍取作加入外电场之前的态矢量, 即:

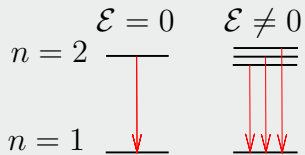
$$|\phi_3\rangle = |211\rangle, \quad |\phi_4\rangle = |21, -1\rangle$$

二者对应的能量都是

$$E_2 \approx -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{2^2}$$

所以, 加入外电场后, 氢原子第一激发态的能级分裂为三条新能级、简并部分解除.

氢原子的斯塔克效应:



定态问题的变分法:

首先给出并证明力学量平均值的一个简单而重要的推论:

哈密顿算符在任一量子态下的系综平均值都不会小于体系基态能量的精确值.

设体系的包含 \hat{H} 在内的一组力学量完全集合的共同本征矢量完备集是 $\{|n\rangle\}$, 相应的能量本征值集合为 $\{E_n\}$. 按照态叠加原理, 体系的任一状态可以表示为:

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle$$

$|\psi\rangle$ 态的归一化条件可等价地写作

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle \langle n|\psi\rangle = \sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2$$

当 $|\psi\rangle$ 态的归一化完成后, 此态下体系的能量平均值计算如下:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \\ &= \sum_{m,n} \langle\psi|m\rangle \langle m|\hat{H}|n\rangle \langle n|\psi\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{m,n} \langle \psi | m \rangle E_n \delta_{mn} \langle n | \psi \rangle \\
&= \sum_n E_n |\langle n | \psi \rangle|^2 \geq E_0 \sum_n |\langle n | \psi \rangle|^2 = E_0
\end{aligned}$$

所以,任一量子态 $|\psi\rangle$ 下体系的能量平均值均可看作体系基态能量的一个上限, $\langle E \rangle \geq E_0$.

变分原理:

量子力学体系的能量本征值与本征态矢量

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$$

可以在任意选择的态矢量 $|\psi\rangle$ 的归一化条件 $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ 下通过让能量平均值

$$\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

取极值得到.

证明如下.

设 $|\psi\rangle$ 是体系某一候选的量子态矢量. 让 $\langle E \rangle_\psi$ 在态矢量 $|\psi\rangle$ 满足归一化条件 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ 的前提下取极值,

$$\delta \left[\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle - \lambda(\langle\psi|\psi\rangle - 1) \right] = 0$$

式中 λ 是 Lagrangian 乘子, 待定. 利用 \hat{H} 的 Hermite 性, 我们有:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle - \lambda\langle\delta\psi|\psi\rangle - \lambda\langle\psi|\delta\psi\rangle \\ &= \langle\delta\psi|(\hat{H} - \lambda)|\psi\rangle + \langle\psi|(\hat{H} - \lambda)|\delta\psi\rangle \end{aligned}$$

因为 $\langle\delta\psi|$ 和 $|\delta\psi\rangle$ 的任意性及相互独立性, 上式的成立意味着:

$$(\hat{H} - \lambda)|\psi\rangle = 0, \quad \langle\psi|(\hat{H} - \lambda) = 0.$$

这正是定态薛定谔方程及其厄米共轭方程, 拉氏乘子 λ 正是体系的能量本征值. 证毕.

Ritz 变分法:

设通过某种途径得出了试探波函数 ψ 的具体形式,

$$\psi = \psi(c_1, c_2, \dots, \vec{r})$$

式中 c_1, c_2, \dots 等是待定参数. 此情形下,

$$\langle E \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

依赖于这组参数, $\langle E \rangle_\psi = \mathcal{E}(c_1, c_2, \dots)$. 按照变分原理, 欲求体系基态能量的近似值, 须调整参数 $\{c_i\}$ 使 $\langle E \rangle_\psi$ 取极值:

$$0 = \delta \langle E \rangle_\psi = \sum_i \delta c_i \frac{\partial \langle E \rangle_\psi}{\partial c_i} = \sum_i \delta c_i \frac{\partial}{\partial c_i} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

鉴于 δc_i 的任意性,

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

解之, 得 c_i . 把这组优化的参数 c_i 代回到试探波函数与能量平均值中, 即得体系基态的近似波函数和基态能量的近似值.

例：氦原子与类氦离子的基态能量

在原子单位制下，类氦离子的哈密顿算符可以写为：

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

设类氦离子基态波函数的空间因子可以粗略地取做两个类氢离子基态波函数之积：

$$\frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

此处取了原子单位制⁷，且波函数已经归一化。考虑到两个电子同处于 $1s$ 态，除了感受原子核的库仑引力之外，每个电子还要受到另一个电子的库仑斥力，它可以抵消部分来自于核的引力。计入这一屏蔽效应，我们尝试把类氦离子基态波函数的空间因子修正为：

$$\psi_g(r_1, r_2, \sigma) = \frac{\sigma^3}{\pi} e^{-\sigma(r_1+r_2)}$$

这里 σ 是一描写屏蔽效应大小的参数，待定。

⁷即取： $\hbar = \mu_e = e = 1$ 。

显然,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{\sigma}{r_i}\right) \psi_g(r_1, r_2, \sigma) = -\frac{\sigma^2}{2} \psi_g(r_1, r_2, \sigma) \quad (i = 1, 2.)$$

哈密顿算符 \hat{H} 在此态下的平均值计算如下:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_\psi &= \iint d\tau_1 d\tau_2 \psi_g^* \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_g \\ &= -\sigma^2 - 2(Z - \sigma) \frac{\sigma^6}{\pi^2} \iint d\tau_1 d\tau_2 \frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_1} \\ &\quad + \frac{\sigma^6}{\pi^2} \iint d\tau_1 d\tau_2 \frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_{12}} \\ &= -\sigma^2 - 2(Z - \sigma)\sigma + \frac{5}{8}\sigma \end{aligned}$$

上式中的积分计算如下：

$$\begin{aligned}\iint d\tau_1 d\tau_2 \frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_1} &= (4\pi)^2 \left(\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2\sigma r_1} \right) \left(\int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2\sigma r_2} \right) \\ &= (4\pi)^2 \cdot \frac{1}{4\sigma^2} \cdot \frac{1}{4\sigma^3} \\ &= \frac{\pi^2}{\sigma^5}\end{aligned}$$

$$\iint d\tau_1 d\tau_2 \frac{e^{-2\sigma(r_1+r_2)}}{r_{12}} = \frac{5\pi^2}{8\sigma^5}$$

能量平均值的极值条件是，

$$0 = \partial_\sigma \langle E \rangle_\psi = 2\sigma - 2Z + \frac{5}{8}$$

由此得到屏蔽参数的最佳值：

$$\sigma = Z - \frac{5}{16}$$

按照变分原理, 氦原子和类氦离子基态能量的近似值估算为:

$$E_0 \approx \langle E \rangle_\psi = -Z^2 + \frac{5Z}{8} - \frac{25}{256}$$

点评:

- 与微扰论的结果比较, 变分法的结果多了最后一项:

$$\frac{25}{256} \approx 0.098 \text{ 原子单位}$$

- 变分法比微扰论更接近实验结果. 例如对于氦原子 ($Z=2$), 其基态能量的实验测量值为 -79.010eV , 而用微扰论和变分法求得的计算值分别为 -74.828eV 和 -77.485eV .

Ritz 变分法要点:

Ritz 变分法最关键的一步是构造含有变分参数的试探波函数

$$\psi_c(r) = \psi(c_1, c_2, \cdots, r)$$

作为候选的能量本征函数. 这是使用变分法的重中之重. 虽然 $\psi_c(r)$ 的构建原则上并不受任何条条框框的制约, 但仍应遵从如下两条潜规则:

- ❶ $\psi_c(r)$ 必须是束缚态波函数, 它能够正常归一化且必须归一化:

$$\int d^3x \|\psi_c(r)\|^2 = 1$$

- ❷ $\psi_c(r)$ 的数学表达式应足够简单. 以致于求此态下能量平均值时所涉及定积分

$$\langle E \rangle_{\psi_c} = \int d^3x \psi_c^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_c(r)$$

比较容易计算.

例：一维无限深势阱 $V(x) = \frac{\mu^2 \omega^3}{2\hbar} x^4$ 中粒子的基态能量

体系的哈密顿算符为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad V(x) = \frac{\mu^2 \omega^3}{2\hbar} x^4$$

其中的势能项描写的是一个无限深势阱. 所以, 体系的量子态必然是束缚态. 考虑到粒子位置坐标的定义域为整个 x 轴, 形式上足够简单的束缚态波函数可以取为 $\Psi(x) \sim \exp(-\alpha^2 x^2)$ 或者

$$\Psi(x) \sim \theta(x) \exp(-\beta x) + \theta(-x) \exp(\beta x), \quad \beta > 0$$

计及 $V(x) = V(-x)$, 束缚态能量本征函数具有确定的宇称. 根据我们的经验, 基态波函数具有偶宇称. 所以以下我们试取体系的基态波函数为:

$$\psi_g(x, \alpha) = \mathcal{N}(\alpha) \exp(-\alpha^2 x^2)$$

或者:

$$\phi_g(x, \beta) = \tilde{\mathcal{N}}(\beta) [\theta(x) \exp(-\beta x) + \theta(-x) \exp(\beta x)]$$

完成归一化后，

$$\psi_g(x, \alpha) = \left(\frac{2\alpha^2}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \exp(-\alpha^2 x^2)$$

$$\phi_g(x, \beta) = \sqrt{\beta} \left[\theta(x) \exp(-\beta x) + \theta(-x) \exp(\beta x) \right]$$

- 倘若以 $\psi_g(x, \alpha)$ 作为体系基态的试探波函数，

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{\psi_g} &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} 2\alpha \int_0^\infty dx e^{-\alpha^2 x^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\mu^2 \omega^3}{2\hbar} x^4 \right] e^{-\alpha^2 x^2} \\ &= \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} + \frac{3\mu^2 \omega^3}{32\hbar \alpha^4} \end{aligned}$$

使此能量平均值取极值，

$$\frac{\partial \langle E \rangle_{\psi_g}}{\partial \alpha} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \alpha = 3^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{\mu \omega}{2\hbar}}$$

变分法给出的体系基态能量本征值的近似值是：

$$E_0^{(\psi_g)} \approx \frac{3}{8} \sqrt[3]{3} \hbar \omega \approx 0.54 \hbar \omega$$

- 倘若以 $\phi_g(x, \beta)$ 作为体系基态的试探波函数,

$$\begin{aligned}\langle E \rangle_{\phi_g} &= 2\beta \int_0^\infty dx e^{-\beta x} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\mu^2 \omega^3}{2\hbar} x^4 \right] e^{-\beta x} \\ &= \frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu} + \frac{3\mu^2 \omega^3}{4\hbar \beta^4}\end{aligned}$$

使此能量平均值取极值,

$$\frac{\partial \langle E \rangle_{\phi_g}}{\partial \beta} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \beta = 3^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}}$$

变分法给出的体系基态能量本征值的近似值是:

$$E_0^{(\phi_g)} \approx \frac{3}{4} \sqrt[3]{3} \hbar \omega \approx 1.08 \hbar \omega$$

由于 $E_0^{(\psi_g)} < E_0^{(\phi_g)}$, $E_0^{(\psi_g)}$ 作为体系基态能量本征值的精度更高.

WKB 近似的基本特点

WKB(Wentzel-Kramers-Brillouin) 近似是求解定态薛定谔方程的另一种非微扰近似方法, 常称为准经典近似或半经典近似.

- 与定态微扰论不同, WKB 近似不要求体系的哈密顿算符划分成主要项 \hat{H}_0 与微扰项 $\hat{H}' = \lambda \hat{W}$ 两部分. 因此, WKB 方法原则上可以用于研究存在强耦合的量子力学体系.
- WKB 方法特别适合于计算缓慢变化势场情形下量子力学体系的能级、能量本征函数及体系的跃迁概率等物理量. 所谓缓慢变化势场, 指的是势场 $V(\vec{r})$ 在几个德布罗意波长的尺度内几乎保持不变:

$$V(\vec{r} + \vec{\delta}) \approx V(\vec{r}), \quad |\vec{\delta}| \sim \frac{\hbar}{\sqrt{2m[E - V(\vec{r})]}}$$

这正是把 WKB 方法称为半经典近似的理由⁸.

⁸对于经典力学体系而言, $\hbar \sim 0$, 德布罗意波长趋于零, WKB 方法对于势场缓慢变化的要求先天性满足.

WKB 方法的一般程式

假设量子力学粒子在不含时的势场 $V(\vec{r})$ 中运动, 体系的定态波函数 $\psi_E(\vec{r})$ 满足薛定谔方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_E(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi_E(\vec{r}) = E\psi_E(\vec{r})$$

或者,

$$\nabla^2\psi_E(\vec{r}) + \frac{p^2(\vec{r})}{\hbar^2}\psi_E(\vec{r}) = 0$$

从经典力学的角度看, 上式中出现的参量 $p(\vec{r})$ 可以定性地诠释为粒子的动量:

$$p(\vec{r}) = \sqrt{2m[E - V(\vec{r})]}$$

显然, $E > V(\vec{r})$ 的区间是经典力学允许的区域, 而 $E < V(\vec{r})$ 的区间是经典禁区.

- 倘若势场是严格的常数势场, $V(\vec{r}) = V_0$, 则在经典力学允许的区域, 定态薛定谔方程的通解是行波解:

$$\psi_E(\vec{r}) = A \exp(\pm i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar), \quad p = \sqrt{2m(E - V_0)} > 0.$$

现在遇到的麻烦在于我们感兴趣的体系中势场不是常数. 此时, 如何确定薛定谔方程的通解形式?

受常数势场情形下薛定谔方程通解形式的启发, WKB 建议非常数势场情形下定态薛定谔方程的通解具有如下试探解形式:

$$\psi_E(\vec{r}) = A(\vec{r}) \exp[iS(\vec{r})/\hbar]$$

式中的待定函数 $A(\vec{r})$ 与 $S(\vec{r})$ 分别是波函数的波幅与位相, 我们约定它们在经典允许区均为位置坐标的实函数. 把上式代回到薛定谔方程中, 有:

$$A \left[\frac{\hbar^2}{A} \nabla^2 A - (\nabla S)^2 + p^2(\vec{r}) \right] + i\hbar [2(\nabla A) \cdot (\nabla S) + A \nabla^2 S] = 0.$$

此方程的实部与虚部应分别为零：

$$\begin{aligned}\frac{\hbar^2}{A} \nabla^2 A - (\nabla S)^2 + p^2(\vec{r}) &= 0, \\ 2(\nabla A) \cdot (\nabla S) + A \nabla^2 S &= 0.\end{aligned}$$

推演至此实际上是严格的. WKB 方法的要点是忽略上述方程组中第一个方程左端的第一项⁹,

$$\frac{\hbar^2}{A} \nabla^2 A$$

使其近似为：

$$(\nabla S)^2 = 2m[E - V(\vec{r})], \quad 2(\nabla A) \cdot (\nabla S) + A \nabla^2 S = 0.$$

- 对于一维量子力学体系, 上式简化为：

$$\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 = 2m[E - V(x)], \quad 2\frac{dA}{dx}\frac{dS}{dx} + A\frac{d^2S}{dx^2} = 0.$$

⁹WKB 的理由是此项正比于 \hbar^2 . 对于经典力学体系而言, $\hbar \sim 0$.

定义：

$$p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$$

上式又可以表为：

$$\frac{dS}{dx} = \pm p(x), \quad 2 \left(\frac{d}{dx} \ln A \right) p(x) + \frac{d}{dx} p(x) = 0.$$

即：

$$\frac{dS}{dx} = \pm p(x), \quad \frac{d}{dx} [2 \ln A(x) + \ln p(x)] = 0.$$

容易求出此方程组的一次积分，结果是：

$$S_{\pm}(x) = \pm \int p(x) dx, \quad A_{\pm}(x) = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{|p(x)|}}.$$

所以，WKB 近似下一维定态波函数的试探解表为：

$$\psi_{\pm}(x) = A_{\pm}(x) e^{iS_{\pm}(x)/\hbar} = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right]$$

拙评：

- ① WKB 波函数的波幅正比于 $1/\sqrt{|p(x)|}$. 因此, 发现粒子处于区间 x 到 $x + dx$ 的概率反比于粒子的动量 $|p(x)|$. 这个结论在定性上与经典力学相符¹⁰.
- ② 如果势场是常数势场 $V(x) = V_0$, 则位相与波幅的试探解退化为:

$$S_{\pm}(x) = \pm px, \quad A_{\pm}(x) = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{|p|}}, \quad p = \sqrt{2m(E - V_0)}$$

WKB 波函数也退化为常数势场情形下定态薛定谔方程的严格解:

$$\psi_{\pm}(x) = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{|p|}} e^{\pm ipx/\hbar}$$

恰如预期.

¹⁰按照牛顿力学观点, 质点的速度越大, 它在运动过程中逗留在区间 x 至 $x + dx$ 的时间就越短.

一维 WKB 波函数

按照以上分析,

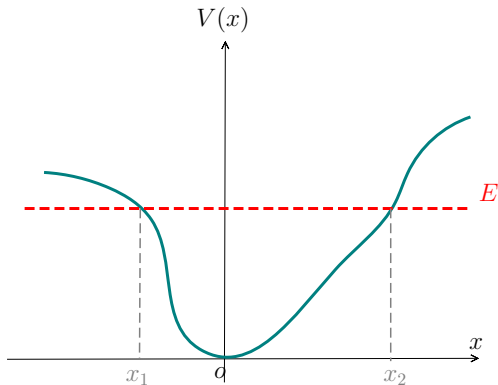
- ① 在经典允许区间, $E > V(x)$, $\rightsquigarrow p(x) > 0$. WKB 波函数的一般形式为:

$$\psi(x) = \frac{C_+}{\sqrt{p(x)}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right] + \frac{C_-}{\sqrt{p(x)}} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right]$$

- ② 在经典禁区, $E < V(x)$, $\rightsquigarrow p(x) = i|p(x)|$. WKB 波函数的一般形式为:

$$\psi(x) = \frac{D_+}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx \right] + \frac{D_-}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx \right]$$

②: 在过渡区间 $E \simeq V(x)$ 的 WKB 波函数采取什么形式?



在过渡区间, $E \simeq V(x)$, 我们有:

$$p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]} \simeq 0$$

显然, 无论是经典允许区的 WKB 波函数还是经典禁区的 WKB 波函数都无法直接延拓到过渡区. 过渡区满足条件 $E = V(x_i)$ 的场点 x_i 称为经典拐点 (classical turning points).

WKB 近似成立的条件

把试探波函数 $\psi_E(\vec{r}) = A(\vec{r}) \exp[iS(\vec{r})/\hbar]$ 代入定态薛定谔方程中得到的结果是：

$$A \left[\frac{\hbar^2}{A} \nabla^2 A - (\nabla S)^2 + p^2(\vec{r}) \right] + i\hbar [2(\nabla A) \cdot (\nabla S) + A \nabla^2 S] = 0.$$

注意到 $S(\vec{r})$ 在过渡区未必是位置坐标的实函数，一般情形下不能把此方程合理地分解为两个方程。不过，WKB 方法的要点在于取准经典极限，即假设涉及 \hbar 正幂次的项远远小于与 \hbar 无关的项。特别地，

$$-A(\nabla S)^2 \gg i\hbar A \nabla^2 S, \quad \rightsquigarrow \quad |\hbar \nabla^2 S| \ll (\nabla S)^2$$

在一维情形下，此条件可以表为：

$$\hbar \left| \frac{S''}{(S')^2} \right| \ll 1 \quad \rightsquigarrow \quad \left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{S'} \right) \right| \ll 1$$

按照 WKB 近似, $S'(x) = \pm p(x)$. 所以,

$$\frac{\hbar}{S'} = \pm \frac{\hbar}{p(x)} = \pm \frac{\hbar}{\sqrt{2m[E - V(x)]}} = \bar{\lambda}(x)$$

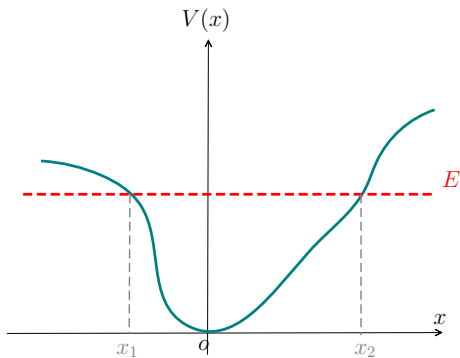
此处 $\bar{\lambda}(x)$ 是约化的德布罗意波长. WKB 近似成立的条件可重新表达为:

$$\left| \frac{d}{dx} \bar{\lambda}(x) \right| = \left| \frac{d}{dx} [\hbar/p(x)] \right| \ll 1$$

即德布罗意波长随空间坐标的变化率非常非常小.

- ① 在经典允许区与经典禁区, $|p(x)| \gg 1$, WKB 近似成立的条件可以满足.
- ② 在过渡区、特别地在经典拐点附近, $p(x) \simeq 0$, WKB 近似成立的条件完全破坏. 确定这个区域的定态波函数需要另觅它法: 在拐点附近严格求解薛定谔方程.

一维无刚性墙势阱情形下束缚态的 WKB 近似



- $-\infty < x < x_1$ 是经典禁区, WKB 近似成立. 此区间的定态波函数可以近似表达为:

$$\psi_1(x) = \frac{c_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(\xi)| d\xi \right]$$

- $x_1 < x < x_2$ 区间是经典允许区, WKB 近似也成立. 此区间中定态波函数可近似表达为:

$$\psi_2(x) = \frac{c_2}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \alpha \right]$$

- $x_2 < x < +\infty$ 区间也是经典禁区, WKB 近似成立. 此区间中定态波函数可近似表达为:

$$\psi_3(x) = \frac{c_3}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p(\xi)| d\xi \right]$$

在经典拐点 $x = x_1$ 与 $x = x_2$ 邻域, WKB 近似失效. 此情形下确定定态波函数的方案是把势场在拐点附近做泰勒展开, 然后严格求解薛定谔方程. 在 $x \simeq x_2$ 附近,

$$\begin{aligned} V(x) &= V(x_2) + (x - x_2) \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_2} + \mathcal{O}((x - x_2)^2) \\ &\simeq E + (x - x_2) F_0, \quad F_0 = \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_2} \end{aligned}$$

连接 $\psi_2(x)$ 与 $\psi_3(x)$

若 $x \simeq x_2$, 一维定态薛定谔方程可近似表为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + [E + (x - x_2)F_0]\psi(x) = E\psi(x)$$

即,

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} - \frac{2mF_0}{\hbar^2}(x - x_2)\psi(x) = 0$$

引入新的自变量:

$$y = \sqrt[3]{\frac{2mF_0}{\hbar^2}}(x - x_2)$$

上述薛定谔方程可重新写为:

$$\frac{d^2 \psi(y)}{dy^2} - y\psi(y) = 0$$

这是数学物理中非常著名的 Airy 方程, 其解为 Airy 函数:

$$\psi(y) = a\text{Ai}(y) = \frac{a}{\pi} \int_0^\infty \cos(y\xi + \xi^3/3) d\xi$$

不难验证¹¹, Airy 函数对于非常大的自变量有如下渐近行为:

$$\text{Ai}(y) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}|y|^{1/4}} \sin \left[\frac{2}{3}(-y)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right], & y \ll 0; \\ \frac{1}{2\sqrt{\pi}y^{1/4}} \exp \left(-\frac{2}{3}y^{3/2} \right), & y \gg 0. \end{cases}$$

所以, 拐点附近的波函数若向远处延拓, 则有:

$$\psi(y) = \begin{cases} \frac{a}{\sqrt{\pi}|y|^{1/4}} \sin \left[\frac{2}{3}(-y)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right], & y \ll 0; \\ \frac{a}{2\sqrt{\pi}y^{1/4}} \exp \left(-\frac{2}{3}y^{3/2} \right), & y \gg 0. \end{cases}$$

计及拐点处势阱的变化趋势,

$$F_0 = \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_2} > 0, \quad y = \sqrt[3]{\frac{2mF_0}{\hbar^2}}(x - x_2).$$

$y \ll 0$ 相应于 $x \ll x_2$ (经典允许区), 而 $y \gg 0$ 相应于 $x \gg x_2$ (经典禁区). 换言之, $y \ll 0$ 情形下的 $\psi(y)$ 应等价于 WKB 波函数 $\psi_2(x)$, 而 $y \gg 0$ 情形下的 $\psi(y)$ 应等价于 WKB 波函数 $\psi_3(x)$.

¹¹详见本章附录.

为了定量地看清拐点处波函数的渐近行为, 注意在 $x = x_2$ 邻域:

$$V(x) = E + (x - x_2)F_0, \quad x - x_2 = \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mF_0}}y$$

我们有:

$$p^2(x) = 2m[E - V(x)] = -2m(x - x_2)F_0 = -(2m\hbar F_0)^{2/3}y$$

因此,

- 在 $y < 0$ 情形下:

$$|y|^{1/4} = (-y)^{1/4} = (2m\hbar F_0)^{-1/6} \sqrt{p(x)}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx &= \frac{(2m\hbar F_0)^{1/3}}{\hbar} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mF_0}} \int_y^0 \sqrt{-y} dy \\ &= \int_y^0 \sqrt{-y} dy \\ &= \frac{2}{3}(-y)^{3/2} \end{aligned}$$

- 在 $y > 0$ 情形下:

$$\begin{aligned} y^{1/4} &= (2m\hbar F_0)^{-1/6} \sqrt{|p(x)|} \\ \frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p(x)| dx &= \frac{(2m\hbar F_0)^{1/3}}{\hbar} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mF_0}} \int_0^y \sqrt{y} dy \\ &= \int_y^0 \sqrt{y} dy \\ &= \frac{2}{3} y^{3/2} \end{aligned}$$

所以, 拐点 $x = x_2$ 附近定态波函数在 $x \gg x_2$ 与 $x \ll x_2$ 区域中的渐近行为可表为:

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right], & x \ll x_2; \\ \frac{A}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p(x)| dx \right], & x \gg x_2. \end{cases}$$

式中 $A = (2m\hbar F_0)^{1/6} a / \sqrt{\pi}$.

把上式分别与拐点 $x = x_2$ 左右经典允许区的 WKB 波函数 $\psi_2(x)$ 、经典禁区的 WKB 波函数 $\psi_3(x)$ 比较知：

$$c_2 = A, \quad c_3 = \frac{A}{2}, \quad \alpha = \frac{\pi}{4}.$$

换言之，这两个区间中的 WKB 波函数可表为：

- ❶ 在经典允许区间 $x_1 < x < x_2$,

$$\psi_2(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right]$$

- ❷ 在经典禁区 $x_2 < x < +\infty$,

$$\psi_3(x) = \frac{A}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p(x)| dx \right]$$

连接 $\psi_1(x)$ 与 $\psi_2(x)$

在经典拐点 $x \simeq x_1$ 附近, 势阱的势场与一维定态薛定谔方程可分别近似表为:

$$\begin{aligned} V(x) &= V(x_1) + (x - x_1) \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_1} + \mathcal{O}((x - x_1)^2) \\ &\simeq E - (x - x_1)G_0, \quad G_0 = - \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_1} > 0 \end{aligned}$$

与,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + [E - (x - x_1)G_0]\psi(x) = E\psi(x)$$

此方程可做适度简化, 结果为:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mG_0}{\hbar^2}(x - x_1)\psi(x) = 0$$

引入新的自变量:

$$y = \sqrt[3]{\frac{2mG_0}{\hbar^2}}(x - x_1)$$

定态薛定谔方程可重新写为：

$$\frac{d^2 \psi(y)}{dy^2} + y \psi(y) = 0$$

此方程仍称为 Airy 方程，其解为负宗量的 Airy 函数：

$$\psi(y) = b \text{Ai}(-y) = \frac{b}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(-y\xi + \xi^3/3) d\xi$$

拐点附近的波函数若向远处延拓，则有：

$$\psi(y) = \begin{cases} \frac{b}{2\sqrt{\pi}|y|^{1/4}} \exp\left[-\frac{2}{3}(-y)^{3/2}\right], & y \ll 0; \\ \frac{b}{\sqrt{\pi}y^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}y^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right), & y \gg 0. \end{cases}$$

$y \ll 0$ 与 $y \gg 0$ 分别对应于经典禁区 $x \ll x_1$ 和经典允许区 $x \gg x_1$ 。所以， $y \ll 0$ 情形下的 $\psi(y)$ 应等价于 WKB 波函数 $\psi_1(x)$ ，而 $y \gg 0$ 情形下的 $\psi(y)$ 应等价于 WKB 波函数 $\psi_2(x)$ 。

在 $x = x_1$ 邻域,

$$V(x) \simeq E - (x - x_2)G_0, \quad x - x_1 = \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mG_0}}y$$

我们有:

$$p^2(x) = 2m[E - V(x)] = 2m(x - x_2)G_0 = (2m\hbar G_0)^{2/3}y$$

因此,

- 在 $y < 0$ 情形下:

$$\begin{aligned} |y|^{1/4} &= (2m\hbar G_0)^{-1/6} \sqrt{|p(x)|} \\ \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(x)| dx &= \frac{(2m\hbar G_0)^{1/3}}{\hbar} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mG_0}} \int_y^0 \sqrt{-y} dy \\ &= \int_y^0 \sqrt{-y} dy \\ &= \frac{2}{3}(-y)^{3/2} \end{aligned}$$

- 在 $y > 0$ 情形下:

$$\begin{aligned} y^{1/4} &= (2m\hbar G_0)^{-1/6} \sqrt{p(x)} \\ \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx &= \frac{(2m\hbar G_0)^{1/3}}{\hbar} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{2mG_0}} \int_0^y \sqrt{y} dy \\ &= \int_0^y \sqrt{y} dy \\ &= \frac{2}{3} y^{3/2} \end{aligned}$$

所以, 拐点 $x = x_1$ 附近定态波函数在 $x \gg x_2$ 与 $x \ll x_2$ 区域中的渐近行为可表为:

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{B}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(x)| dx \right], & x \ll x_1; \\ \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right], & x \gg x_1. \end{cases}$$

式中 $B = (2m\hbar G_0)^{1/6} b / \sqrt{\pi}$.

把上式分别与拐点 $x = x_1$ 左侧经典禁区的 WKB 波函数 $\psi_1(x)$ 比较知：

$$c_1 = \frac{B}{2}.$$

因此，在经典禁区 $-\infty < x < x_1$ 中的 WKB 波函数可表为：

$$\psi_1(x) = \frac{B}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(x)| dx \right]$$

有趣的是，在经典允许区间 $x_1 < x < x_2$ ，WKB 波函数 $\psi_2(x)$ 可以有两种表观上不同的表达式：

①

$$\psi_2(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right]$$

②

$$\psi_2(x) = \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right]$$

束缚定态的 WKB 量子化条件

经典允许区间中束缚定态的 WKB 波函数应该是等价的：

$$\frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right] = \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right]$$

这个等价性可重新表为：

$$A \sin \theta_1 = B \sin \theta_2$$

式中，

$$\begin{aligned}\theta_1 &= \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx + \frac{\pi}{4} > 0, \\ \theta_2 &= \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} > 0.\end{aligned}$$

此方程的通解是：

$$\theta_1 + \theta_2 = (n+1)\pi, \quad B = (-1)^n A, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

即：

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \hbar, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

回忆，

$$\hbar = h/2\pi, \quad p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$$

以及在经典力学意义下有 $\oint p(x) dx = 2 \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx$ ，我们看到经典允许区间中 WKB 波函数两种表达式的等价性意味着体系能量的量子化：

$$\oint \sqrt{2m[E_n - V(x)]} dx = \left(n + \frac{1}{2} \right) h, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- ❶ 此量子化条件是针对无刚性墙势阱情形下处于束缚态的一维量子力学体系而言的。
- ❷ 若 $n \gg 1$ ，此条件将退化为旧量子论中著名的索末菲能量量子化公式： $\oint p(x, E_n) dx = nh$ 。

中心力场中三维束缚态能级的 WKB 计算

设粒子被束缚在中心力场 $V(r)$ 中运动. 其能量可表达为¹²:

$$E = \frac{p_r^2}{2m} + V_{\text{eff}}(r) = \frac{p_r^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

从经典力学的角度看, 粒子在径向的运动被约束在下述条件成立的区间中:

$$E = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

若此经典允许区是 $r_1 \leq r \leq r_2$, 即存在两个径向坐标 $r = r_1$ 与 $r = r_2$ 使得上式成立, 则粒子处在束缚态的能级由如下量子化条件确定:

$$\int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m \left[E_n - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right]} dr = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \hbar, \quad n = 0, 1, \dots$$

¹²参见本章附录二.

例：请使用 WKB 方法估算一维简谐振子的能量。
解：

一维简谐振子能量的经典表达式是：

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

经典拐点决定于方程 $E = V(\xi)$, 其解显然为 $\xi = \pm a$,
 $a = \sqrt{2E/m\omega^2}$. 在经典允许区,

$$\begin{aligned}\oint p dx &= 2 \int_{-a}^a \sqrt{2m[E - V(x)]} dx \\ &= 2 \int_{-a}^a \sqrt{2mE - m^2\omega^2 x^2} dx \\ &= 4m\omega \int_0^a \sqrt{a^2 - x^2} dx \\ &= m\omega \pi a^2 \\ &= 2\pi E/\omega\end{aligned}$$

束缚态的 WKB 能级量子化条件

$$\oint p_n dx = (n + 1/2) h$$

意味着：

$$\frac{2\pi E_n}{\omega} = (n + 1/2) h, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

即：

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

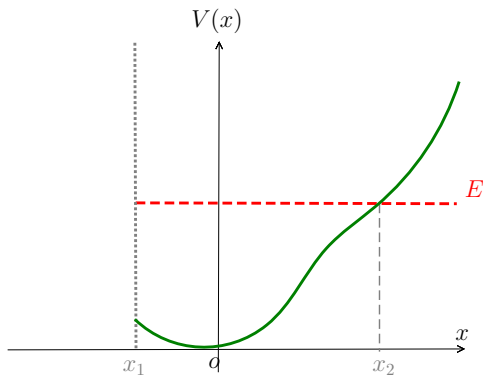
这与严格解的结果完全一致.

一侧有刚性墙势阱中束缚态的 WKB 近似

此情形中, 势阱的特点是:

$$V(x) = \begin{cases} +\infty, & x < x_1; \\ U(x), & x > x_1 \end{cases}$$

式中 $U(x)$ 是位置坐标的连续函数.



设粒子的能量满足 $E = U(x_2)$, 则经典允许区是:

$$x_1 < x < x_2.$$

经典禁区是 $x < x_1$ 与 $x > x_2$, 拐点分别是 $x = x_1$ 和 $x = x_2$.

在经典允许区, 定态薛定谔方程的 WKB 近似解是:

$$\psi(x) \sim \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int p(x) dx + \alpha \right], \quad x_1 < x < x_2$$

式中 $p(x) = \sqrt{2m[E - U(x)]}$.

把 WKB 解向经典拐点 $x = x_1$ 邻域延拓, 计及边界条件 $\psi(x)|_{x=x_1} = 0$, 我们有:

$$\psi(x) \simeq \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(\xi) d\xi \right], \quad x_1 < x < x_2$$

但若把它向拐点 $x = x_2$ 的邻域延拓, 则又有:

$$\psi(x) \simeq \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(\xi) d\xi + \frac{\pi}{4} \right], \quad x_1 < x < x_2$$

以上两个 WKB 波函数描写的是同一个区间 $x_1 < x < x_2$ (经典允许区) 中粒子的量子态, 理应相等. 所以, $A = (-1)^n B$, 且:

$$\left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(\xi) d\xi \right] + \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(\xi) d\xi + \frac{\pi}{4} \right] = (n+1)\pi,$$
$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

小结:

① 一侧有刚性墙势阱情形下束缚态能级的量子化条件为:

$$\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[E_n - U(x)]} dx = \left(n + \frac{3}{4} \right) \pi \hbar, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

附录一: Airy 积分及其渐近形式

Airy 方程

$$\psi''(x) - x \psi(x) = 0$$

是少数几个可以通过傅里叶变换求解的变系数二阶常微分方程之一. 对 $\psi(x)$ 进行傅里叶变换,

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k) e^{ikx} dk$$

可把 Airy 方程改写为:

$$\begin{aligned} 0 &= -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[k^2 \varphi(k) e^{ikx} - \varphi(k) i \frac{d}{dk} e^{ikx} \right] dk \\ &= -i \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[-ik^2 \varphi(k) + \frac{d\varphi(k)}{dk} \right] e^{ikx} dk \end{aligned}$$

即：

$$\frac{d\varphi(k)}{dk} - ik^2\varphi(k) = 0, \quad \rightsquigarrow \varphi(k) = \mathcal{Q} \exp(ik^3/3).$$

所以, Airy 方程的解可表为：

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{\mathcal{Q}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ikx + ik^3/3) dk \\ &= \frac{2\mathcal{Q}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \cos(kx + k^3/3) dk \\ &= \sqrt{2\pi} \mathcal{Q} \text{Ai}(x)\end{aligned}$$

$\text{Ai}(x)$ 称为 Airy 积分,

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \cos(kx + k^3/3) dk$$

$x \ll 0$ 情形下 $\text{Ai}(x)$ 的渐近展开式:

$\text{Ai}(x)$ 可等价地写为:

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ikx + ik^3/3) dk$$

设 $S(k) = kx + k^3/3$, 则 $\text{Ai}(x)$ 积分表达式中的被积函数是 e^{iS} . 直观上讲, 高频振荡的被积函数 e^{iS} 不会对 Airy 积分 $\text{Ai}(x)$ 有多大贡献. $\text{Ai}(x)$ 积分的主要贡献来自于稳相点 k_0 的邻域:

$$0 = \left. \frac{dS}{dk} \right|_{k=k_0} = x + k_0^2$$

显然, 稳相点条件在 $x > 0$ 情形下无解. 若 $x < 0$, 则存在着两个稳相点:
 $k_0 = \pm \sqrt{-x}$.

在稳相点 $k = k_0$ 附近,

$$S(k) \simeq S(k_0) + \frac{1}{2}(k - k_0)^2 \frac{d^2 S}{dk^2} \Big|_{k=k_0}$$

不难看出:

$$S(\pm\sqrt{-x}) = \mp \frac{2}{3}(-x)^{3/2}, \quad S''(\pm\sqrt{-x}) = \pm 2\sqrt{-x}.$$

所以, $S(k)$ 在两个稳相点处的泰勒展开式分别是:

$$S(k) \Big|_{k \approx \sqrt{-x}} \simeq -\frac{2}{3}(-x)^{3/2} + \sqrt{-x}(k - \sqrt{-x})^2$$

与

$$S(k) \Big|_{k \approx -\sqrt{-x}} \simeq \frac{2}{3}(-x)^{3/2} - \sqrt{-x}(k + \sqrt{-x})^2$$

所以，

$$\begin{aligned}2\pi\text{Ai}(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[iS(k)]dk \\&\approx \exp\left[-i\frac{2}{3}(-x)^{3/2}\right] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[i\sqrt{-x}(k - \sqrt{-x})^2\right] dk \\&\quad + \exp\left[i\frac{2}{3}(-x)^{3/2}\right] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-i\sqrt{-x}(k + \sqrt{-x})^2\right] dk \\&= \exp\left[-i\frac{2}{3}(-x)^{3/2}\right] \sqrt{\frac{\pi}{i\sqrt{-x}}} + \exp\left[i\frac{2}{3}(-x)^{3/2}\right] \sqrt{\frac{\pi}{-i\sqrt{-x}}} \\&= \frac{2\sqrt{\pi}}{(-x)^{1/4}} \cos\left[\frac{2}{3}(-x)^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right]\end{aligned}$$

即当 $x \ll 0$ 时,

$$\text{Ai}(x) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}(-x)^{1/4}} \sin \left[\frac{2}{3}(-x)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right]$$

$x \gg 0$ 情形下 $\text{Ai}(x)$ 的渐近展开式:

$x > 0$ 情形下 $S'(k) = 0$ 不可能成立. 我们把 Airy 方程暂写为:

$$\psi''(x) - \frac{1}{\omega^2} x \psi(x) = 0$$

这里约定 ω 是一个无量纲参数且 $0 < \omega \ll 1$ ¹³. 设此方程的解在 $x \gg 0$ 情形 (对应于 $\omega \sim 0$) 下具有渐近形式:

$$\psi(x) = A(x) \exp[-B(x)/\omega]$$

¹³当然, 在计算结束后我们仍须取 $\omega = 1$ 以得到 Airy 方程. 笔者感谢陈炳宇同学在此处对原课件所做的勘误.

不难看出：

$$\psi'' = e^{-B/\omega} \left[A'' - \frac{1}{\omega} (2A'B' + AB'') + \frac{1}{\omega^2} A(B')^2 \right]$$

代入上述方程，知：

$$0 = [(B')^2 - x]A - \omega(AB'' + 2A'B') + \omega^2 A''$$

- ① 精确到 ω^0 次幂，上述方程的成立意味着 $B' = \pm\sqrt{x}$. 计及 $x \rightsquigarrow +\infty$ 处解的收敛性，我们有：

$$B(x) = \frac{2}{3}x^{3/2}$$

- ② 精确到 ω^1 次幂，我们有：

$$AB'' + 2A'B' = 0, \quad \rightsquigarrow \quad \frac{A'}{A} = -\frac{1}{2} \frac{B''}{B'} = -\frac{1}{4x}$$

所以,

$$\ln A(x) = -\frac{1}{4} \ln x,$$

即:

$$A(x) = x^{-1/4}$$

综合起来, Airy 方程在 $x \gg 0$ 极限下的渐近解形式为:

$$\psi(x) \simeq \frac{1}{x^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}x^{3/2}\right)$$

此式应正比于 Airy 积分 $\text{Ai}(x)$ 在 $x \gg 0$ 极限下的渐近形式. 通过严格的数学分析 (超出了本附录的范围) 可知:

$$\text{Ai}(x) \approx \frac{1}{2\sqrt{\pi}x^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}x^{3/2}\right), \quad (x \gg 0)$$

附录二：中心力场中经典质点的哈密顿量

考虑在中心力场 $V(r)$ 中运动的质点, 其拉氏量可写为:

$$L = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - V(r)$$

采取球坐标系, 质点的位置矢径表为 $\vec{r} = r\vec{e}_r$. 因此,

$$\vec{v} = \dot{\vec{r}} = \dot{r}\vec{e}_r + r\dot{\theta}\vec{e}_\theta + r\sin\theta\dot{\phi}\vec{e}_\phi$$

式中 \vec{e}_r 与

$$\vec{e}_\theta = \frac{\partial \vec{e}_r}{\partial \theta}, \quad \vec{e}_\phi = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial \vec{e}_r}{\partial \phi}$$

是球坐标系正交归一的基矢. 拉氏量在球坐标系中表达为:

$$L = \frac{1}{2}m \left[\dot{r}^2 + (r\dot{\theta})^2 + (r\sin\theta\dot{\phi})^2 \right] - V(r)$$

由此可分别求出体系的正则动量与哈密顿量. 结果为:

$$p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta}, \quad p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = mr^2\sin^2\theta\dot{\phi}.$$

与,

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\phi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) + V(r)$$

联想到质点的轨道角动量在球坐标系中有如下表达式:

$$\begin{aligned} L &= \vec{r} \times \vec{p} \\ &= mr\vec{e}_r \times \left(r\dot{\vec{e}}_r + r\dot{\theta}\vec{e}_\theta + r\sin\theta\dot{\phi}\vec{e}_\phi \right) \\ &= mr^2\dot{\theta}\vec{e}_\phi - mr^2\sin\theta\dot{\phi}\vec{e}_\theta \\ &= p_\theta\vec{e}_\phi - \frac{p_\phi}{\sin\theta}\vec{e}_\theta \end{aligned}$$

从而,

$$L^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta}$$

我们最终可以把中心力场中质点的哈密顿量在球坐标系中表为:

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)$$

过渡到量子力学, H 应被作用于波函数 $\psi(r) = R_l(r)\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$ 上的线性厄米算符

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)$$

替代, 此处 \hat{p}_r 称为径向动量¹⁴:

$$\hat{p}_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

径向波函数 $R_l(r)$ 满足的归一化条件是:

$$\int_0^\infty [R_l(r)]^2 r^2 dr = 1$$

鉴于此, 我们认为当把三维中心力场中的能量本征值问题等效为一维能量本征值问题时, $R_l(r)$ 并不是等效的一维能量本征函数. 倘若设:

$$R_l(r) = \frac{u_l(r)}{r}$$

¹⁴请自行检验其厄米性, $\hat{p}_r^\dagger = \hat{p}_r$.

归一化条件可改写为：

$$\int_0^\infty [u_l(r)]^2 dr = 1$$

所以, $u_l(r)$ 才是等效的一维能量本征函数. 注意到：

$$\begin{aligned}\hat{p}_r R_l(r) &= -i\hbar \left[\partial_r + \frac{1}{r} \right] \frac{u_l}{r} = -i\hbar \left[\frac{u'_l}{r} - \frac{u_l}{r^2} + \frac{u_l}{r^2} \right] = -i\hbar \frac{u'_l}{r} \\ \hat{p}_r^2 R_l(r) &= -\hbar^2 \left[\partial_r + \frac{1}{r} \right] \frac{u'_l}{r} = -\hbar^2 \left[\frac{u''_l}{r} - \frac{u'_l}{r^2} + \frac{u'_l}{r^2} \right] = -\hbar^2 \frac{u''_l}{r}\end{aligned}$$

我们可以把三维中心力场中 \hat{H} 的本征值方程 $\hat{H}R_l = ER_l$ 利用等效的一维能量本征函数 u_l 改写为：

$$\hat{H}_{\text{eff}} u_l(r) = E u_l(r)$$

式中，

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r), \quad V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$