中级物理化学第六次作业答案

Min-Ye Zhang

CCME, PKU

2018 年 6 月 2 日

1　一维谐振子体系

$$V = \frac{1}{2}\mu\omega_0^2 x^2$$

受到如下微扰

$$H' = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ a_0 x e^{-t/\tau}, & t > 0 \end{cases}$$

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:　当 $t < 0$ 时, 体系处于 $\hat{H}_0$ 的基态, 且 $|0\rangle = |0, t = 0\rangle_I$. 当 $t > 0$ 时, 体系受到 $\hat{H}'$ 激发. 相互作用绘景下, 近似到 $\mathcal{O}(a_0)$ 的时间演化算符为

$$\begin{aligned}
\hat{U}_I(t,0) =& 1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t'\, \hat{H}_I'(t') \\
=& 1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t'\, e^{i\hat{H}_0 t'/\hbar}\hat{H}'(t') e^{-i\hat{H}_0 t'/\hbar} \\
=& 1 - \frac{ia_0}{\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t'\, e^{i\omega_0 t'(\hat{n}+\frac{1}{2})}\hat{x} e^{-t'/\tau} e^{-i\omega_0 t'(\hat{n}+\frac{1}{2})} \\
=& 1 - ia_0\sqrt{\frac{1}{2\mu\omega_0\hbar}}\int_0^t \mathrm{d}t'\, e^{i\omega_0 t'\hat{n}}\left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right) e^{-i\omega_0 t'\hat{n}} e^{-t'/\tau}
\end{aligned}$$

而

$$
\begin{aligned}
e^{i\omega_0 t'\hat{n}}\hat{a}e^{-i\omega_0 t'\hat{n}} =&\hat{a}+i\omega_0 t'[\hat{n},\hat{a}]+\frac{1}{2}(i\omega_0 t')^2[\hat{n},[\hat{n},\hat{a}]]+\cdots\\
=&\hat{a}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}(-i\omega_0 t')^n\\
=&e^{-i\omega_0 t'}\hat{a}\\
e^{i\omega_0 t'\hat{n}}\hat{a}^\dagger e^{-i\omega_0 t'\hat{n}} =&\hat{a}^\dagger+i\omega_0 t'[\hat{n},\hat{a}]^\dagger+\frac{1}{2}(i\omega_0 t')^2\big[\hat{n},\big[\hat{n},\hat{a}^\dagger\big]\big]+\cdots\\
=&\hat{a}^\dagger\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}(i\omega_0 t')^n\\
=&e^{i\omega_0 t'}\hat{a}^\dagger
\end{aligned}
$$

因此

$$
\begin{aligned}
\hat{U}_I(t,0)=&1-ia_0\sqrt{\frac{1}{2\mu\omega_0\hbar}}\int_0^t \mathrm{d}t'\left(e^{i\omega_0 t'}\hat{a}^\dagger+e^{-i\omega_0 t'}\hat{a}\right)e^{-t'/\tau}\\
=&1-ia_0\sqrt{\frac{1}{2\mu\omega_0\hbar}}\left\{\frac{-\tau}{i\omega_0\tau-1}\left[1-e^{(i\omega_0-\frac{1}{\tau})t}\right]\hat{a}^\dagger+\text{c.c.}\right\}
\end{aligned}
$$

其中 c.c. 表示厄密共轭. 向激发态 $|n\rangle$ $(n>0)$ 的跃迁矩阵元表示为

$$
\langle n|\hat{U}_I(t,0)|0\rangle=ia_0\sqrt{\frac{1}{2\mu\omega_0\hbar}}\frac{\tau}{i\omega_0\tau-1}\left[1-e^{(i\omega_0-\frac{1}{\tau})t}\right]\delta_{n1}
$$

当 $t\to\infty$ 时, e 指数项衰减为 0, 跃迁概率

$$
P_{0\to n}=\Big|\langle n|\hat{U}_I(t,0)|0\rangle\Big|^2=\frac{|a_0|^2}{2\mu\omega_0\hbar}\frac{\tau^2}{\omega_0^2\tau^2+1}\delta_{n1} \tag{1}
$$

注意到, 当仅考虑一阶微扰时, 不存在基态到 $n\geq 2$ 激发态的跃迁. 对高激发态跃迁概率的计算需要考虑更高阶微扰 (多个产生算符的耦合).

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 $-\alpha\varepsilon^2/2$.

证: 考虑哈密顿量

$$
\begin{aligned}
\hat{H}=&\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2-q\varepsilon\hat{x}\\
=&\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\left(\hat{x}-\frac{q\varepsilon}{m\omega^2}\right)^2-\frac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}
\end{aligned}
$$

令 $\hat{x}' = \hat{x} - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2}$, $\hat{p}' = -i\hbar\partial_{x'} = -i\hbar\partial_x = \hat{p}$, 因此

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}'^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}'^2 - \frac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}$$

对应本征能级

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

故能量改变 $\Delta E = -\frac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}$. 因为

$$\begin{aligned}\langle x' \rangle = \langle x \rangle - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2} = 0 \\ \Rightarrow \langle x \rangle = \frac{q\varepsilon}{m\omega^2}\end{aligned}$$

且诱导偶极 $\mu \equiv \alpha\varepsilon = q\langle x \rangle$. 所以

$$\alpha = \frac{q^2}{m\omega^2}$$

继而

$$\Delta E = -\frac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2} = -\frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2$$

□

3 原子中的电子在磁场 B 作用下发生能级裂分, 称为塞曼效应. 现在, 将自由的氢原子作为 $\hat{H}_0$, 有磁场时电子轨道运动的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{|e|B}{2m_e c}\hat{L}_z$$

请用微扰法得到电子的轨道角动量 l 不为零时在磁场作用下能级裂分的公式.

解: 设氢原子哈密顿量本征态为 $|nlmm_s\rangle$, 能量为 E_{nlmm_s}. 在一阶近似下, 能级修正为

$$\Delta E_{nlmm_s} = \langle nlmm_s|\hat{H}'|nlmm_s\rangle = \frac{|e|B\hbar}{2m_e c}m$$

此时主量子数 n 上 n^2 个简并轨道发生裂分, 裂分为 $2n-1$ 个能级.

4 原子中的电子在电场 E 作用下发生能级裂分, 称为斯塔克效应. 现在, 将自由的氢原子作为 $\hat{H}_0$, 有电场时电子轨道运动的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - |e|\varepsilon\hat{z}$$

请用微扰法, (1) 证明: 非简并态之间在电场作用下能量的变化在一级微扰下为 0; (2) 推导 $n=2$ 的简并态在电场作用下能级裂分的公式.

(1) 证: 对于氢原子本征态, 非简并能级只有 $1s$ 态, 态矢记为 $|nlm\rangle = |000\rangle$. 一阶微扰下能级修正为

$$\Delta E = -|e|\varepsilon \langle 000|\hat{z}|000\rangle$$

由对称性, $\Delta E = 0$. □

(2) 解: $n=2$ 上有 4 个简并态, 求简并态的一阶能量修正相当于求 $\hat{H}' = -|e|\varepsilon\hat{z}$ 在这个有限空间内的本征值. 由波函数的对称性可知矩阵元只有 $\langle 200|\hat{H}'|210\rangle$ 不为 0, 因此只有这两态有非零的能量修正. 由于

$$\begin{aligned}
\psi_{200}(r,\theta,\phi) =& \frac{1}{2\sqrt{2}a_0^{3/2}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\cdot\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \\
\psi_{210}(r,\theta,\phi) =& \frac{1}{2\sqrt{6}a_0^{3/2}}\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta
\end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned}
\langle 200|\hat{H}'|210\rangle =& -|e|\varepsilon\cdot 2\pi\int_0^\infty \mathrm{d}r\,\frac{1}{8\sqrt{3}a_0^3}r^3\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{a_0}}\times \\
& \int_0^\pi \mathrm{d}\theta\,\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\sin\theta\cos^2\theta \\
=& \frac{|e|\varepsilon a_0}{8}\int_0^\infty e^{-x}(2-x)x^4\times\frac{1}{6}\cos^3\theta\Big|_0^\pi \\
=& \frac{|e|\varepsilon a_0}{24}(5!-2\cdot 4!) \\
=& 3|e|\varepsilon a_0
\end{aligned}$$

故在 $|200\rangle, |210\rangle$ 空间中 $\hat{H}'$ 的矩阵表示为

$$\begin{bmatrix} 0 & 3|e|\varepsilon a_0 \\ 3|e|\varepsilon a_0 & 0 \end{bmatrix}$$

对角化得到 $\Delta E = \pm 3|e|\varepsilon a_0$, 对应本征态为 $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|200\rangle \pm |210\rangle\right)$.

5 一维谐振子体系, 势能为

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

请用 $\psi(x) = Ae^{-\frac{\lambda^2}{2}x^2}$ 作为试探波函数, 用变分法获得最低能级的能量, 其中 λ 为调节参数. 与精确解比较.

解:

$$\begin{aligned}
E =& \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \\
=& \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\lambda^4 x^2 - \lambda^2)e^{-\lambda^2 x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 e^{-\lambda^2 x^2}\right]}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, e^{-\lambda^2 x^2}} \\
=& \frac{\lambda^2\hbar^2}{2m} + \frac{1}{2m}\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, (m^2\omega^2 - \hbar^2\lambda^4)\, e^{-\lambda^2 x^2} x^2}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, e^{-\lambda^2 x^2}} \\
=& \frac{\lambda^2\hbar^2}{2m} + \frac{1}{4m\lambda^2}\left(m^2\omega^2 - \hbar^2\lambda^4\right) \\
=& \frac{1}{4m}\left(\lambda^2\hbar^2 + \frac{m^2\omega^2}{\lambda^2}\right)
\end{aligned}$$

其中倒数第二个等号应用了高斯积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, x^{2n} e^{-x^2/a^2} = \frac{a^{2n+1}(2n-1)!!}{2^{n+1}}\sqrt{\pi} \tag{2}$$

因此能量对参数的偏导

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{1}{2m\lambda^3}\left(\lambda^4\hbar^2 - m^2\omega^2\right)$$

变分条件下 $\partial E/\partial\lambda = 0$, 得到 $\lambda_0^2 = m\omega/\hbar$. 不妨取 λ_0 为正值, 即 $\lambda_0 = \sqrt{m\omega/\hbar}$. 当 $0 < \lambda < \lambda_0$ 时, $\partial E/\partial\lambda < 0$; 当 $\lambda > \lambda_0$ 时, $\partial E/\partial\lambda > 0$. 因此当 $\lambda = \lambda_0$ 时, E 有极小值亦为最小值 E_0, 且

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

这与精确解的基态能量结果一致. 采用变分法得到精确解的条件是使用的试探波函数与精确解一致. 本例中采用高斯波函数作为试探波函数, 而一维谐振子波函数基态恰为一高斯函数.