

§ 2 简并情况下的微扰理论

假设 $E_n^{(0)}$ 是简并的, 那么属于 $H^{(0)}$ 的本征值 $E_n^{(0)}$ 有 k 个归一化本征函数: $|n_1\rangle, |n_2\rangle, \dots, |n_k\rangle$
 $\langle n_\alpha | n_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$

满足本征方程:

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}] |n_\alpha\rangle = 0 \quad \alpha = 1, 2, 3, \dots, k$$

共轭方程

$$\langle n_\alpha | [\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}] = 0 \quad \alpha = 1, 2, 3, \dots, k$$

在 k 个本征函数中究竟应取哪一个作为微扰波函数的 0 级近似? 所以在简并情况下, 首先要解决的问题是如何选取 0 级近似波函数的问题, 然后才是求能量和波函数的各级修正。

0 级近似波函数肯定应从这 k 个 $|n_\alpha\rangle$ 中挑选，而它应满足上节按 λ 幂次分类得到的 0 级方程和一次方程：

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

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}] |\psi_n^{(1)}\rangle = -[\hat{H}' - E_n^{(1)}] |\psi_n^{(0)}\rangle$$

根据这个条件，我们选取 0 级近似波函数 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 的最好方法是将其表示成 k 个 $|n_\alpha\rangle$ 的线性组合，因为反正 0 级近似波函数要在 $|n_\alpha\rangle$ ($\alpha=1, 2, \dots, k$) 中挑选。

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^k c_\alpha |n_\alpha\rangle \quad \sum_{\alpha=1}^k |c_\alpha|^2 = 1$$

$|\psi_n^{(0)}\rangle$ 已是正交归一化

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^k \hat{H}^{(0)} c_\alpha |n_\alpha\rangle = \sum_{\alpha=1}^k E_n^{(0)} c_\alpha |n_\alpha\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]|\psi_n^{(1)}\rangle = -[\hat{H}' - E_n^{(1)}]\sum_{\alpha=1}^k c_{\alpha}|n_{\alpha}\rangle$$

$$= E_n^{(1)}\sum_{\alpha=1}^k c_{\alpha}|n_{\alpha}\rangle - \sum_{\alpha=1}^k c_{\alpha}\hat{H}'|n_{\alpha}\rangle$$

左乘 $\langle n_{\beta}|$ 得:

$$\langle n_{\beta}|[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)}\sum_{\alpha=1}^k c_{\alpha}\langle n_{\beta}|n_{\alpha}\rangle - \sum_{\alpha=1}^k c_{\alpha}\langle n_{\beta}|\hat{H}'|n_{\alpha}\rangle$$

$$\langle n_{\beta}|[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}] = 0$$

$$= E_n^{(1)}\sum_{\alpha=1}^k c_{\alpha}\delta_{\beta\alpha} - \sum_{\alpha=1}^k c_{\alpha}H'_{\beta\alpha} = \sum_{\alpha=1}^k [E_n^{(1)}\delta_{\beta\alpha} - H'_{\beta\alpha}]c_{\alpha}$$

得:

$$\sum_{\alpha=1}^k [H'_{\beta\alpha} - E_n^{(1)}\delta_{\beta\alpha}]c_{\alpha} = 0$$

齐次线性方程组，它有不全为零解的条件是系数行列式为零，即

其中 $H'_{\beta\alpha} = \langle n_{\beta}|\hat{H}'|n_{\alpha}\rangle$



$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & \cdots \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \cdots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

解此久期方程,可得能量的一级修正 $E_n^{(1)}$ 的 k 个根:
 $E_{nj}^{(1)}, j = 1, 2, \dots, k$. 因为 $E_{nj} = E_n^{(0)} + E_{nj}^{(1)}$,所以,若这 k 个根都不相等,则一级微扰就可以将 k 度简并完全消除;若 $E_{nj}^{(1)}$ 有几个重根,则表明简并只是部分消除,必须进一步考虑二级修正才有可能使能级完全分裂开来。

为了确定能量 E_{nj} 所对应的0级近似波函数,可以把 $E_{nj}^{(1)}$ 的值代入线性方程组从而解得一组 c_α ($\alpha=1,2,\dots,k$)系数,将该组系数代回展开式就能够得到相应的0级近似波函数。

为了能表示出 c_α 是对应与第 j 个能量一级修正 $E_{nj}^{(1)}$ 的一组系数,我们在其上加上角标 j 而改写成 $c_{\alpha j}$,线性方程组就改写成:

$$\sum_{\alpha=1}^k [H'_{\beta\alpha} - E_{nj}^{(1)} \delta_{\beta\alpha}] c_{\alpha j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, k$$

则对应 $E_{nj}^{(1)}$ 修正的0级近似波函数改写为: $|\psi_{nj}^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^k c_{\alpha j} |n_\alpha\rangle$

§ 3 氢原子一级斯塔克效应

(1) 氢原子斯塔克效应

氢原子在外电场作用下产生谱线分裂现象称为斯塔克效应。

电子在氢原子中受到球对称库仑场作用，造成第 n 个能级有 n^2 度简并。但是当加入外电场后，由于势场对称性受到破坏，能级发生分裂，简并部分被消除。斯塔克效应可以用简并情况下的微扰理论予以解释。

(2) 外电场下氢原子Hamilton量

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ \hat{H}' = e\vec{\epsilon} \cdot \vec{r} = e\epsilon z = e\epsilon r \cos\theta \end{array} \right.$$

取外电场沿 z 正向。通常外电场强度比原子内部电场强度小得多，例如，强电场 $\approx 10^7$ 伏/米，而原子内部电场 $\approx 10^{11}$ 伏/米，二者相差4个量级。所以可以把外电场的影响作为微扰处理。

(3) H_0 的本征值和本征函数

$$\begin{cases} E_n = -\frac{m}{2\hbar^2 n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 & n = 1, 2, 3, \dots \\ \psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \end{cases}$$

讨论 $n = 2$ 的情况, 这时简并度 $n^2 = 4$

$$E_2 = -\frac{m}{2\hbar^2 2^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = -\frac{e^2}{8a_0} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{\hbar^2}{m}$$

属于该能级的4个简并态是:

$$\phi_1 \equiv \psi_{200} = R_{20} Y_{00} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$\phi_2 \equiv \psi_{210} = R_{21} Y_{10} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

$$\phi_3 \equiv \psi_{211} = R_{21} Y_{11} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$\phi_4 \equiv \psi_{21-1} = R_{21} Y_{1-1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\phi}$$

其中 $\phi_\alpha \Rightarrow |\phi_\alpha\rangle \quad \alpha = 1, 2, 3, 4.$

(4) 求 H' 在各态中的矩阵元

由简并微扰理论知,求解久期方程,须先计算出微Hamilton量 H' 在以上各态的矩阵元。

$$H'_{12} = \langle \phi_1 | \hat{H}' | \phi_2 \rangle = e\varepsilon \langle R_{20} | r | R_{21} \rangle \langle Y_{00} | \cos \theta | Y_{10} \rangle$$

$$H'_{21} = \langle \phi_2 | \hat{H}' | \phi_1 \rangle = e\varepsilon \langle R_{21} | r | R_{20} \rangle \langle Y_{10} | \cos \theta | Y_{00} \rangle$$

.....

角积分 $\langle Y_{l'm'} | \cos \theta | Y_{lm} \rangle$ 需要利用如下公式:

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

于是:

$$\langle Y_{l'm'} | \cos \theta | Y_{lm} \rangle = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} \langle Y_{l'm'} | Y_{l+1,m} \rangle + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} \langle Y_{l'm'} | Y_{l-1,m} \rangle$$

$$= \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} \delta_{l'l+1} \delta_{m'm} + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} \delta_{l'l-1} \delta_{m'm}$$

欲使上式不为 0，由球谐函数正交归一性，要求量子数必须满足如下条件：

$$\begin{cases} l' = l + 1 \\ l' = l - 1 \\ m' = m \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} \Delta l = l' - l = \pm 1 \\ \Delta m = m' - m = 0 \end{cases}$$

仅当 $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0$ 时， H' 的矩阵元才不为 0。因此，矩阵元中只有 H'_{12}, H'_{21} 不等于 0。

因为 $\langle Y_{10} | \cos \theta | Y_{00} \rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}$ 所以

$$\begin{aligned} H'_{12} &= H'_{21} = \frac{e\varepsilon}{\sqrt{3}} \langle R_{20} | r | R_{21} \rangle \\ &= \frac{e\varepsilon}{\sqrt{3}} \int_0^\infty \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} r \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} r^2 dr \\ &= \frac{e\varepsilon}{24} \left(\frac{1}{a_0}\right)^4 \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0} r^4 dr \\ &= \frac{e\varepsilon}{24} \left(\frac{1}{a_0}\right)^4 \left[\int_0^\infty 2e^{-r/a_0} r^4 dr - \int_0^\infty \frac{r}{a_0} e^{-r/a_0} r^4 dr \right] \\ &= \frac{e\varepsilon}{24} \left(\frac{1}{a_0}\right)^4 [a_0^5 4!(2-5)] = -3e\varepsilon a_0 \end{aligned}$$

(5) 能量一级修正

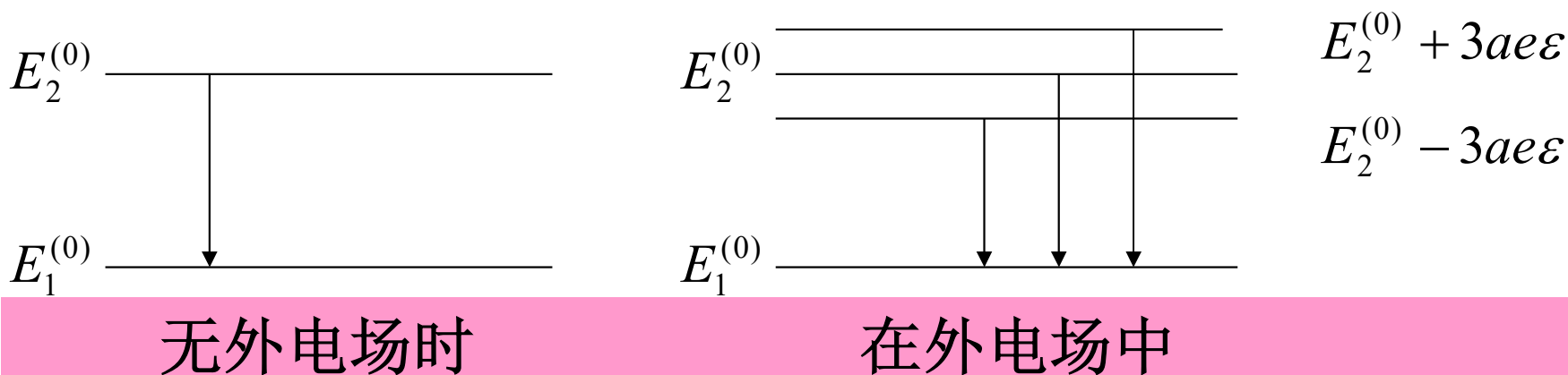
将 \mathbf{H}' 的矩阵元代入久期方程：

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\epsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\epsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

解得 4 个根：

$$\begin{cases} E_{21}^{(1)} = 3e\epsilon a_0 \\ E_{22}^{(1)} = -3e\epsilon a_0 \\ E_{23}^{(1)} = 0 \\ E_{24}^{(1)} = 0 \end{cases}$$

由此可见，在外场作用下，原来4度简并的能级 $E_2^{(0)}$ 在一级修正下，被分裂成3条能级，简并部分消除。当跃迁发生时，原来的一条谱线就变成了3条谱线。其频率一条与原来相同，另外两条中一条稍高于一条稍低于原来频率。



(6) 求0级近似波函数

将 H' 的矩阵元代入方程组：

$$\sum_{\alpha=1}^k (H'_{\beta\alpha} - E_{nj}^{(1)} \delta_{\beta\alpha}) c_{\alpha j} = 0$$

$$\beta = 1, 2, \dots, k$$

得四元一次线性方程组

$$\begin{cases} -E_2^{(1)} c_1 - 3e\varepsilon a_0 c_2 + 0 + 0 = 0 \\ -3e\varepsilon a_0 c_1 - E_2^{(1)} c_2 + 0 + 0 = 0 \\ 0 + 0 - E_2^{(1)} c_3 + 0 = 0 \\ 0 + 0 + 0 - E_2^{(1)} c_4 = 0 \end{cases}$$

36
36

将 $E_2^{(1)}$ 的数值分别代入方程组：

$$(1) \quad E_2^{(1)} = E_{21}^{(1)} = 3e\epsilon a_0 \quad \begin{cases} c_1 = -c_2 \\ c_3 = c_4 = 0 \end{cases}$$

所以相应于能级 $E_2^{(0)} + 3e\epsilon a_0$ 的 0 级近似波函数是：

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1 - \phi_2] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{200} - \psi_{210}]$$

$$(2) \quad E_2^{(1)} = E_{22}^{(1)} = -3e\epsilon a_0 \quad \begin{cases} c_1 = c_2 \\ c_3 = c_4 = 0 \end{cases}$$

所以相应于能级 $E_2^{(0)} - 3e\epsilon a_0$ 的 0 级近似波函数是：

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1 + \phi_2] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{200} + \psi_{210}]$$

$$(3) \quad E_2^{(1)} = E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0 \quad \begin{cases} c_1 = c_2 = 0 \\ c_3 \text{ 和 } c_4 \text{ 为不同时等于 } 0 \text{ 的常数} \end{cases}$$

因此相应于能级 $E_2^{(0)}$ 的 0 级近似波函数可以按如下方式构成：

$$\psi_3^{(0)}(\psi_4^{(0)}) = c_3\phi_3 + c_4\phi_4 = c_3\psi_{211} + c_4\psi_{21-1}$$

$$\begin{cases} c_3 = 1 \\ c_4 = 0 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} c_3 = 0 \\ c_4 = 1 \end{cases}$$

$$\text{则} \quad \begin{cases} \psi_3^{(0)} = \psi_{211} & \mathbf{E}_2^{(1)} = \mathbf{E}_{23}^{(1)} \\ \psi_4^{(0)} = \psi_{21-1} & \mathbf{E}_2^{(1)} = \mathbf{E}_{24}^{(1)} \end{cases}$$

(7) 讨论

上述结果表明，若氢原子处于 0 级近似态 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \psi_3^{(0)}, \psi_4^{(0)}$ ，那么，氢原子就好象具有了大小为 $3ea_0$ 的永久电偶极矩一般。对于处在 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}$ 态的氢原子，其电矩取向分别与电场方向平行和反平行；而对于处在 $\psi_3^{(0)}, \psi_4^{(0)}$ 态的氢原子，其电矩取向分别与电场方向垂直。

§ 4 变分法

微扰法求解问题的条件是体系的 Hamilton量 H 可分为两部分

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

其中 H_0 的本征值本征函数已知有精确解析解，而 H' 很小。
如果上面条件不满足，微扰法就不适用。这时可以采用另一种近似方法——变分法。

- (一) 能量的平均值
- (二) $\langle H \rangle$ 与 E_0 的偏差和试探波函数的关系
- (三) 如何选取试探波函数
- (四) 变分方法
- (五) 实例

(一) 能量的平均值

设体系的 Hamilton 量 H 的本征值由小到大顺序排列为：

$$E_0 < E_1 < E_2 < \dots < E_n < \dots$$

$$|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle, \dots$$

上式第二行是与本征值相应的本征函数，其中 E_0 、 $|\psi_0\rangle$ 分别为基态能量和基态波函数。

为简单起见，假定 H 本征值是分立的，本征函数组成正交归一完备系，即

$$\begin{cases} \hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle & n = 0, 1, 2, \dots \\ \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = 1 \\ \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn} \end{cases}$$

设 $|\psi\rangle$ 是任一归一化的波函数，在此态中体系能量平均值：

$$E = \bar{H} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv \langle H \rangle \quad \text{则必有} \quad E \geq E_0$$

证：

 插入单位算符 $\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = 1$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad E = \bar{H} &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{H} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle = \sum_n E_n \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle \\ &\geq E_0 \sum_n \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle = E_0 \langle \psi | \psi \rangle = E_0 \quad \text{即} \quad \bar{H} \geq E_0 \end{aligned}$$

这个不等式表明，用任意波函数 $|\psi\rangle$ 计算出的平均值 $\langle H \rangle$ 总是大于（或等于）体系基态的能量，而仅当该波函数等于体系基态波函数时，平均值 $\langle H \rangle$ 才等于基态能量。

若 $|\psi\rangle$ 未归一化，则

$$\bar{H} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

基于上述基本原理，我们可以选取很多波函数：
 $|\psi\rangle \rightarrow |\psi(1)\rangle, |\psi(2)\rangle, \dots, |\psi(k)\rangle, \dots$ 称为试探波函数，来计算

$$\overline{H} \rightarrow \overline{H}_1, \overline{H}_2, \dots \dots \overline{H}_k$$

其中最小的一个就最接近基态能量 E_0 ，即

$$\text{Min } [\overline{H}_1, \overline{H}_2, \dots \dots \overline{H}_k] \approx E_0$$

如果选取的试探波函数越接近基态波函数，则 H 的平均值就越接近基态能量 E_0 。这就为我们提供了一个计算基态能量本征值近似值的方法。

使用此方法求基态能量近似值还需要解决以下两个问题：

(1) 试探波函数 $|\psi\rangle$ 与 $|\psi_0\rangle$ 之间的偏差和平均值 $\langle H \rangle$ 与 E_0 之间偏差的关系；

(2) 如何寻找试探波函数。

(二) $\langle H \rangle$ 与 E_0 的偏差和试探波函数的关系

由上面分析可以看出，试探波函数越接近基态本征函数， $\langle H \rangle$ 就越接近基态能量 E_0 .那么，由于试探波函数选取上的偏差 $|\psi\rangle - |\psi_0\rangle$ 会引起 $[\langle H \rangle - E_0]$ 的多大偏差呢？

为了讨论这个问题，我们假定已归一化的试探波函数为：

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \alpha|\varphi\rangle \quad \langle\psi|\psi\rangle = 1$$

其中 α 是一常数， $|\psi\rangle$ 是任一波函数，满足 $|\psi_0\rangle$ 所满足的同样的边界条件。

显然 $|\varphi\rangle$ 有各种各样的选取方式，通过引入 $\alpha|\varphi\rangle$ 就可构造出在 $|\psi_0\rangle$ 附近的有任意变化的试探波函数。

能量偏差：

$$\begin{aligned}\langle H \rangle - E_0 &= \langle \psi | \hat{H} - E_0 | \psi \rangle = \left\{ \langle \psi_0 | + \alpha^* \langle \varphi | \right\} \hat{H} - E_0 \left\{ | \psi_0 \rangle + \alpha | \varphi \rangle \right\} \\ &= \langle \psi_0 | \hat{H} - E_0 | \psi_0 \rangle + \alpha \langle \psi_0 | \hat{H} - E_0 | \varphi \rangle + \alpha^* \langle \varphi | \hat{H} - E_0 | \psi_0 \rangle + |\alpha|^2 \langle \varphi | \hat{H} - E_0 | \varphi \rangle \\ &= |\alpha|^2 \langle \varphi | \hat{H} - E_0 | \varphi \rangle\end{aligned}$$

可见，若 α 是一小量，即波函数偏差 $[|\psi\rangle - |\psi_0\rangle] = \alpha|\varphi\rangle$ 是一阶小量，那么

$$\langle H \rangle - E_0 = |\alpha|^2 \langle \varphi | \hat{H} - E_0 | \varphi \rangle$$

二阶小量

即， α 是小量， $|\psi\rangle$ 与 $|\psi_0\rangle$ 很接近，则 $\langle H \rangle$ 与 E_0 更接近。
当且仅当 $|\psi\rangle = |\psi_0\rangle$ 时，才有 $\langle H \rangle = E_0$

[结论] 上述讨论表明，对本征函数附近的一个任意小的变化，本征能量是稳定的。因此，我们选取试探波函数的误差不会使能量近似值有更大的误差。

(三) 如何选取试探波函数

试探波函数的好坏直接关系到计算结果，但是如何选取试探波函数却没有一个固定可循的法则，通常是根据物理上的直觉去猜测。

- (1) 根据体系 **Hamilton** 量的形式和对称性推测合理的试探波函数；
- (2) 试探波函数要满足问题的边界条件；
- (3) 为了有选择的灵活性，试探波函数应包含一个或多个待调整的参数，这些参数称为变分参数；
- (4) 若体系 **Hamilton** 量可以分成两部分 $H = H_0 + H_1$ ，而 H_0 的本征函数已知有解析解，则该解析解可作为体系的试探波函数。

(四) 变分方法

1 选取归一化的试探波函数 $\psi(\lambda)$

2 计算 $\langle H \rangle$

$$\langle H \rangle = \int \psi(\lambda)^* \hat{H} \psi(\lambda) d\tau = \overline{H}(\lambda)$$

3 求 $\langle H(\lambda) \rangle$ 取最小值的条件,定出试探波函数中的变分参量 λ

$$\frac{d \overline{H}(\lambda)}{d \lambda} \equiv \frac{d \langle H(\lambda) \rangle}{d \lambda} = 0$$

4 计算 $\langle H(\lambda) \rangle$ 的最小值,作为基态能量的下限

§ 5.5 氦原子基态(变分法)

氦原子是由带正电 $2e$ 的原子核与核外2个电子组成的体系。由于核的质量比电子质量大得多，所以可以认为核是固定不动的。于是氦原子 **Hamilton** 算符可用下式表示：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

用变分法求氦原子基态能量

将 H 分成两部分

(1) 氦原子Hamilton量 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{12}$ 其中

$$\hat{H}_0 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] = \hat{H}_1(\vec{r}_1) + \hat{H}_2(\vec{r}_2)$$

$$\hat{H}_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

其中 H_0 是两个电子独立在核电场中运动的**Hamilton**量。所以 H_0 基态本征函数可以用分离变量法解出。

(2) 试探波函数

$$\text{令: } \begin{cases} \hat{H}_1 \psi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \psi(\vec{r}_1) \\ \hat{H}_2 \psi(\vec{r}_2) = \varepsilon_2 \psi(\vec{r}_2) \end{cases}$$

则 H_0 的本征函数

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$$

由于 H_1, H_2 是类氢原子的 Hamilton 量, 其本征函数已知为:

$$\psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad \text{对于 } {}^4\text{He}, \quad Z = 2$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Z(r_1+r_2)/a_0} \quad \text{作为氦原子基态试探波函数}$$

(3) 变分参数的选取

当二核外电子有相互作用时, 它们相互起屏蔽作用, 使得核有效电荷不是 $2e$, 因此可选 Z 为变分参数。

(4) 变分法求基态能量

$$\bar{H} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}_{12} | \Psi \rangle$$

$$\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle = \langle \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) | \hat{H}_1 | \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) \rangle$$

$$= \langle \psi_{100}(\vec{r}_1) | \hat{H}_1 | \psi_{100}(\vec{r}_1) \rangle \langle \psi_{100}(\vec{r}_2) | \psi_{100}(\vec{r}_2) \rangle$$

$$= \langle \psi_{100}(\vec{r}_1) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} | \psi_{100}(\vec{r}_1) \rangle$$

$$= \langle \psi_{100}(\vec{r}_1) | \frac{\hat{p}_1^2}{2m} | \psi_{100}(\vec{r}_1) \rangle - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_{100}(\vec{r}_1) | \frac{1}{r_1} | \psi_{100}(\vec{r}_1) \rangle$$

1. 使用 H-F 定理求解平均值 $\langle H_1 \rangle$ 和 $\langle H_2 \rangle$

Hellmann–Feynman定理

若体系的Hamilton量 H 中含有某参数 λ , E_n 为 H 的本征值, 相应的归一化本征函数 (束缚态) 为 φ_n (n 为一组完备量子数), 则

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left(\varphi_n, \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) \varphi_n \right) \equiv \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_n$$

在中心力场问题中 $\hat{H} = T + V$

类氢原子, 势能项 $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 动能项 $T = \frac{\hat{p}^2}{2m}$

根据位力定理 $2\langle T \rangle = \langle \vec{r} \cdot \nabla V \rangle$ $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$

又 $\langle T \rangle + \langle V \rangle = E_n$  $\langle V \rangle_n = 2E_n$

利用 $E_n = -\frac{m}{2\hbar^2 n^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = -\frac{1}{2n^2 a_0} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0}$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a_0 n^2} = \frac{Z}{a_0}$$

对基态 $n = 1$

由H-F定理可得:

$$\left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle = -E_n = \frac{m}{2\hbar^2 n^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = \frac{1}{2n^2 a_0} \left(\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \Big|_{n=1} = \frac{1}{2a_0} \left(\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)$$

证: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ $E_n = -\frac{m}{2\hbar^2 n^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = -\frac{1}{2n^2 a_0} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0}$

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial m} = -\frac{\hat{p}^2}{2m^2} = -\frac{1}{m} \frac{\hat{p}^2}{2m} \longrightarrow \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial m} \right\rangle = -\frac{1}{m} \left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle$$

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial m} \right\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial m}$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial m} = -\frac{1}{2\hbar^2 n^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = \frac{1}{m} E_n \longrightarrow \frac{1}{m} E_n = -\frac{1}{m} \left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle \longrightarrow \left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle = -E_n \Big|_{n=1} = \frac{1}{2a_0} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

所以 $\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right\rangle = \frac{1}{2a_0} \left(\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) - \frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0 a_0}$

[证毕]

同理 $\langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right\rangle = \frac{1}{2a_0} \left(\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) - \frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0 a_0}$

于是 $\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 a_0}$

2. 求平均值 $\langle H_{12} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_{12} | \Psi \rangle &= \langle \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) \rangle \\ &= \iint e |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} e |\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

$$\text{令: } \rho(r_i) = e |\psi_{100}(\vec{r}_i)|^2 = e \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-2Zr/a_0} \quad i = 1, 2.$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_{12} | \Psi \rangle &= \iint \frac{\rho(r_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \rho(r_1) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \iint \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \left(\frac{5\pi^2 e^2}{8(Z/a_0)^5} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \\ &= \frac{5Ze^2}{8a_0} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \end{aligned}$$

积分公式

$$\iint \frac{1}{r_{12}} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5\pi^2}{8(Z/a_0)^5}$$

3.平均值 <H>

$$\bar{H} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{Z e^2}{\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{5 Z e^2}{8 a_0} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(Z^2 - 4Z + \frac{5}{8} Z \right)$$

4.求极值

$$\frac{d\bar{H}}{dZ} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(2Z - 4 + \frac{5}{8} \right) = 0 \rightarrow Z_{\min} = \frac{27}{16} = 1.69$$

5.基态近似能量

$$Z_{\min} \text{ 代入 } \langle H \rangle \text{ 得 } E_1 \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left[Z_{\min}^2 - \frac{27}{8} Z_{\min} \right] = -2.85 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \text{ 变分法}$$

$$\text{微扰论方法一级近似} \quad E_0 = -2.75 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

$$E_1(\text{实验值}) = -2.904 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

由于尝试波函数选取得合理所以结果很好,而微扰论中的微扰项不够小,所以结果不够好

(5) 基态近似波函数

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Z(r_1 + r_2)/a_0}$$

$$Z_{\min} = \frac{27}{16}$$



$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{27}{16 a_0} \right)^3 e^{-27(r_1 + r_2)/16 a_0}$$