《高等量子力学》第 15 讲

4. 变分法（非微扰方法）

求解 $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ 的基态。对于任意态

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle,$$

能量平均值

$$\langle E\rangle = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n \langle m|\hat{H}|n\rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n E_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 。$$

变分方法思想：取不同的态 $|\psi\rangle$，计算 $\langle E\rangle = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$，其中最小的 $\langle E\rangle$ 最接近 E_0，可近似看成基态能 E_0。

方法：由体系的物理性质猜测含参量 λ 的尝试波函数 $|\psi(\lambda)\rangle$，计算

$$\langle E\rangle(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|\hat{H}|\psi(\lambda)\rangle,$$

由能量最小值条件

$$\frac{d\langle E\rangle(\lambda)}{d\lambda} = 0, \quad \frac{d^2\langle E\rangle(\lambda)}{d\lambda^2} > 0 \quad \rightarrow \quad \lambda_0，能量最小值 \langle E\rangle(\lambda_0) = E_0 。$$

例：氦原子。

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{2e^2}{r_1}\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{2e^2}{r_2}\right) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \hat{H}^{(0)} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

对于 $\hat{H}^{(0)}$，基态能量 $E_0^{(0)} = -4\dfrac{e^2}{a_0}$

$$基态 \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2), \quad \psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{2}{a_0}r} 。$$

对于 $\hat{H}$，考虑两电子间相互作用后，两电子之间的屏蔽使得电子感受到的原子核有效核电荷 $z < 2$，故取 Z 为参数，尝试波函数为

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, z) = \psi_{100}(\vec{r}_1, z)\psi_{100}(\vec{r}_2, z), \quad \psi_{100}(\vec{r}, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{z}{a_0}r}$$

$$\langle E\rangle(z)=\int\psi_0^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2,z)\hat{H}\psi_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2,z)d^3\vec{r}_1d^3\vec{r}_2=\left(-2z^2+\frac{27}{4}z\right)\frac{-e^2}{2a},$$

由 $\frac{d\langle E\rangle(z)}{dz}=0$， $\frac{d^2\langle E\rangle(z)}{dz^2}>0$

得 $z_0=\frac{27}{16}<2$，

基态能 $E_0\approx\langle E\rangle(z_0)=-2.85\frac{e^2}{a_0}$，

与 E_0 对应的基态波函数为 $\psi_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2,z_0)$。

也可用微扰论的方法来求解基态能量修正：

$$\hat{H}^{(1)}=\frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|},$$

基态不简并，用非简并微扰论，得

$$E_0^{(1)}=\int d^3\vec{r}_1d^3\vec{r}_2\psi_0^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\psi_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{5}{4}\frac{e^2}{a_0},$$

$$E_0=E_0^{(0)}+E_0^{(1)}=-4\frac{e^2}{a_0}+\frac{5}{4}\frac{e^2}{a_0}=-2.75\frac{e^2}{a_0}。$$

基态能实验值为 $-2.904\frac{e^2}{a_0}$。可见，变分的结果更接近实验值。

5．强耦合 *Schroedinger* 方程（1/N 展开微扰方法）

1999 年，李政道等提出了一种求解强耦合 *Schroedinger* 方程的方法，以下用 *Yukawa* 势为例来简单介绍。

Yukawa 势 $V(r)=-g^2\frac{e^{-\alpha r}}{r}$，

耦合常数 $g>1$，说明是强耦合。当参数 $\alpha\to0$ 时变为 Coulomb 势。

能量本征方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\bar{\nabla}^2+V(r)\right)\psi(\bar{r})=E\psi(\bar{r})$$

无严格解析解。令$\hbar=1$(自然单位制)，以简化计算过程。

考虑基态波函数，与角度无关（$l=0$），令

$$\psi(r)=e^{-S(r)},$$

将本征值E和本征态即$S(r)$用$1/g^2$来展开:

$$E=g^4E_0+g^2E_1+E_2+\cdots,$$

$$S=g^2S_0+S_1+g^{-2}S_2+\cdots$$

E和$S(r)$展开初始项不同的目的是使得V不出现在E_0与S_0的方程中。代入定态 *Schroedinger* 方程，并比较g的相同幂次，得到

零级方程（g^4）: $\left(\bar{\nabla}S_0\right)^2=-2mE_0$

一级方程（g^2）: $\bar{\nabla}S_0\bullet\bar{\nabla}S_1=\frac{1}{2}\bar{\nabla}^2S_0-m\left(\frac{e^{-\alpha r}}{r}+E_1\right)$

二级方程（g^0）: $\bar{\nabla}S_0\bullet\bar{\nabla}S_2=-\frac{1}{2}\left(\bar{\nabla}S_1\right)^2+\frac{1}{2}\bar{\nabla}^2S_1-mE_2$

……

零级方程的解 $S_0(r)=\sqrt{-2mE_0}\,r$,

开方只取正号是考虑了$\psi(r\to\infty)$有限的约束条件。将$S_0(r)$代入一级方程

$$\sqrt{-2mE_0}\frac{dS_1}{dr}=\frac{1}{r}\left(\sqrt{-2mE_0}-me^{-\alpha r}\right)-mE_1,$$

要求ψ及其一级导数连续，即S_i及其一级导数连续，$\frac{dS_1}{dr}$在$r=0$处非奇异，有

$$\lim_{r\to 0}\frac{\sqrt{-2mE_0}-me^{-\alpha r}}{r}\text{ 有限},$$

故 $E_0=-m/2,\quad S_0(r)=mr,\quad S_1(r)=\int_0^r dr'\left[\frac{1}{r'}\left(1-e^{-\alpha r'}\right)-E_1\right]$。

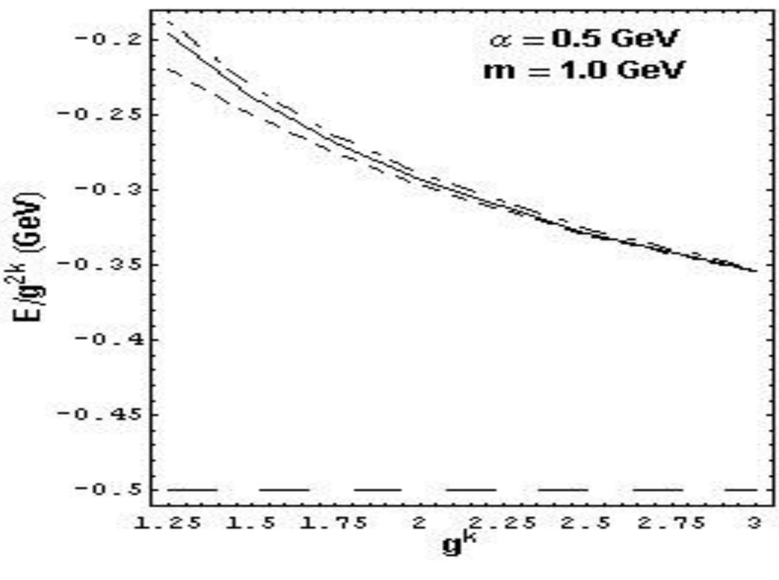
代入二级方程，要求$\dfrac{dS_2}{dr}$在$r=0$处非奇异，有

$$E_1=\alpha\ 。$$

如此逐级求解，基态能

$$E=-\frac{m}{2}g^4+\alpha g^2-\frac{3\alpha^2}{4m}+\frac{\alpha^2}{2m^2}g^{-2}+\cdots\ 。$$

与数值方法精确求解 Yukawa 势得到的基态能量作比较，如图。可以看到精确到g^4（长虚线），g^0（短虚线）和g^{-2}（点划线）的解析解是如何逐渐逼近数值解（实线）的。当g较大，即相互作用很强时，近似解析结果与精确求解的结果趋于一致，这表明上述近似方法适用于求解强耦合 *Schroedinger* 方程。注意，图中的横坐标是g^k而纵坐标是E/g^{2k}，故计算结果并不依赖于k的取值。



若取$\alpha=0$，汤川势退化为库仑势，此时基态

$$\begin{cases}E=-\dfrac{m}{2}g^4\\ \psi(r)=e^{-g^2S_0(r)}=e^{-mg^2r}\end{cases},$$

与氢原子问题的基态严格解完全相同。

6. 含时微扰论

Schroedinger 方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle,$$

假设 $\hat{H}(t)$ 可写成：

$$\hat{H}(t)=\hat{H}^{(0)}+\hat{H}^{(1)}(t),\qquad t>t_0,$$

$$\hat{H}^{(0)}|m\rangle=E_m|m\rangle\quad。$$

问题： 系统在 $t\le t_0$ 时 $\hat{H}=\hat{H}^{(0)}$ 不含时，处于定态 $|n\rangle$。当 $t>t_0$ 时，$\hat{H}(t)$ 含时，系统处于态 $|\psi(t)\rangle$，不再处于定态 $|n\rangle$，由 $\hat{H}^{(0)}$ 的完备性条件，

$$|\psi(t)\rangle=\sum_m a_m(t)|m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t},$$

处于定态 $|m\rangle$ 的几率为 $|a_m(t)|^2$。**对于含时微扰问题，就是要求在宏观时间后（$t\to\infty$）系统从一个初始定态 $|n\rangle$ 跃迁到另一个定态 $|m\rangle$ 的跃迁几率：**

$$\lim_{t\to\infty}W_{n\to m}(t)=\lim_{t\to\infty}|a_m(t)|^2。$$

1）跃迁方程

将 $|\psi(t)\rangle$ 的展开式代入 *Schroedinger* 方程：

$$i\hbar\sum_m\dot{a}_m|m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}+\sum_m a_m E_m|m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}=\sum_m a_m\hat{H}^{(0)}|m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}+\sum_m a_m\hat{H}^{(1)}(t)|m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}$$

左边第二项与右边第一项消去得：

$$i\hbar\sum_m\dot{a}_m|m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}=\sum_m a_m\hat{H}^{(1)}(t)|m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}$$

左乘 $\langle k|$，得

$$i\hbar\dot{a}_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}=\sum_m a_m H_{km}^{(1)}(t)e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}\ ,\quad H_{km}^{(1)}(t)=\langle k|\hat{H}^{(1)}(t)|m\rangle\ 。$$

$$\begin{cases} i\hbar\dot{a}_k=\sum_m a_m H_{km}^{(1)}(t)e^{i\omega_{km}t}, & \omega_{km}=\dfrac{E_k-E_m}{\hbar} \\ a_k(0)=\delta_{kn} \end{cases}\ 。$$

2）微扰求解

令 $$a_k(t)=a_k^{(0)}(t)+a_k^{(1)}(t)+\cdots,$$

代入跃迁方程，得：

$$i\hbar\left(\dot{a}_k^{(0)}(t)+\dot{a}_k^{(1)}(t)+\cdots\right)=\sum_m\left(a_m^{(0)}(t)+a_m^{(1)}(t)+\cdots\right)H_{km}^{(1)}(t)e^{i\omega_{km}t}$$

零级方程为

$$i\hbar\dot{a}_k^{(0)}(t)=0,\qquad a_k^{(0)}(0)=\delta_{kn}\,,\qquad a_k^{(0)}(t)=\delta_{kn}\ 。$$

一级方程为

$$i\hbar\dot{a}_k^{(1)}(t)=\sum_m a_m^{(0)}(t)H_{km}^{(1)}(t)e^{i\omega_{km}t}=H_{kn}^{(1)}(t)e^{i\omega_{kn}t}\,,$$

解得 $$a_k^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H_{kn}^{(1)}(t')e^{i\omega_{kn}t'}dt'\,,$$

那么由 $|n\rangle$ 跃迁到 $|k\rangle(k\neq n)$ 的几率幅为 $a_k(t)=a_k^{(1)}(t)\,,$

则跃迁几率为 $W_{n\to k}(t)=\left|a_k^{(1)}(t)\right|^2$ 。

3）周期性微扰

$$\hat{H}^{(1)}(t)=\hat{A}\cos\omega t=\hat{F}\left(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}\right),$$

其中 $\hat{A}$，$\hat{F}$ 与 t 无关。一级跃迁振幅为

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H_{mn}^{(1)}(t')e^{i\omega_{mn}t'}dt'=\frac{F_{mn}}{i\hbar}\int_0^t\left(e^{i(\omega_{mn}+\omega)t'}+e^{i(\omega_{mn}-\omega)t'}\right)dt'$$

其中ω_{mn}为跃迁频率，ω为外场频率。积分得：

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{F_{mn}}{\hbar}\left(\frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}-1}{\omega_{mn}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}-1}{\omega_{mn}-\omega}\right)。$$

当$\omega\neq\pm\omega_{mn}$时，$a_m^{(1)}(t)$是t的震荡函数，不随时间t单调增长，跃迁几率不大。

但当$\omega\to\pm\omega_{mn}$时，

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{F_{mn}}{\hbar}\frac{e^{i(\omega_{mn}\mp\omega)t}-1}{\omega_{mn}\mp\omega},$$

跃迁几率为 $$W_{n\to m}(t)=\left|a_m^{(1)}(t)\right|^2=\frac{4\left|F_{mn}\right|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\left((\omega_{mn}\mp\omega)\frac{t}{2}\right)}{(\omega_{mn}\mp\omega)^2},$$

因为 $$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2}=\delta(x),$$

所以 $$\lim_{t\to\infty}W_{n\to m}(t)=\frac{2\pi t\left|F_{mn}\right|^2}{\hbar^2}\delta(\omega_{mn}\mp\omega)=\frac{2\pi t\left|F_{mn}\right|^2}{\hbar}\delta(E_m-E_n\mp\hbar\omega)$$

随着t线性增长。其中，δ函数意味着能量守恒，如下图所示：

跃迁速率为 $$\frac{dW_{n\to m}(t)}{dt}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\left|F_{mn}\right|^2\delta(\omega_{mn}\mp\omega)。$$

实际微扰不是严格的单色场，而是有一个频率范围$\Delta\omega$，故总的跃迁速率为：

$$\frac{dW_{n\to m}(t)}{dt}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\left|F_{mn}\right|^2\int_{\Delta\omega}\delta(\omega_{mn}\mp\omega)d\omega=\begin{cases}\frac{2\pi}{\hbar^2}\left|F_{mn}\right|^2 & 若\Delta\omega包含\left|\omega_{mn}\right| \\ 0 & 若\Delta\omega不包含\left|\omega_{mn}\right|\end{cases}$$

例：$t=0$时氢原子处于基态$|100\rangle$，微扰$\hat{H}^{(1)}(t)=-e\hat{z}\varepsilon_0\delta(t)$，求跃迁到所有激发态的几率。

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H_{mn}^{(1)}(t')e^{i\omega_{mn}t'}dt'=-\frac{e\varepsilon_0 z_{mn}}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{mn}t'}\delta(t')dt'=-\frac{e\varepsilon_0 z_{mn}}{i\hbar}$$

$|n\rangle=|100\rangle$ 为基态，$|m\rangle=|nlm\rangle(n\neq 1)$ 为激发态。跃迁到所有激发态的几率为：

$$W=\sum_{nlm}{}'\left(\frac{e\varepsilon_0}{\hbar}\right)^2\left|\langle nlm|\hat{z}|100\rangle\right|^2,$$

其中$\sum'$表示求和不含基态。

考虑坐标表象的矩阵元

$$\begin{aligned}\langle nlm|\hat{z}|n'l'm'\rangle&=\int d\vec{x}d\vec{x}'\langle nlm|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|\hat{z}|\vec{x}'\rangle\langle\vec{x}'|n'l'm'\rangle\\&=\int r^2drR_n^*(r)rR_{n'}(r)\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta,\varphi)\cos\theta Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\text{。}\end{aligned}$$

因为 $\cos\theta Y_{lm}(\theta,\varphi)=AY_{l+1,m}(\theta,\varphi)+BY_{l-1,m}(\theta,\varphi)$，

矩阵元不为零的条件（即发生跃迁的选择定则）为

$$\Delta l=l-l'=\pm 1,$$

导致$\langle 100|z|100\rangle=0$。跃迁几率计算中的求和$\sum'$可以写为$\sum$，即

$$\begin{aligned}W&=\sum_{nlm}\left(\frac{e\varepsilon_0}{\hbar}\right)^2\left|\langle nlm|\hat{z}|100\rangle\right|^2\\&=\left(\frac{e\varepsilon_0}{\hbar}\right)^2\sum_{nlm}\langle 100|\hat{z}|nlm\rangle\langle nlm|\hat{z}|100\rangle\\&=\left(\frac{e\varepsilon_0}{\hbar}\right)^2\langle 100|\hat{z}^2|100\rangle\end{aligned}$$

因为 $\langle 100|z^2|100\rangle=a_0^2$，

其中a_0为 Bohr 半径，所以

$$W=\left(\frac{e\varepsilon_0 a_0}{\hbar}\right)^2,$$

氢原子仍处在基态的几率为 $1-W=1-\left(\frac{e\varepsilon_0 a_0}{\hbar}\right)^2$。