0 预备知识：　量子力学近似方法

在量子力学中，只有少数问题可以精确求解，因而，近似方法对量子力学应用到原子分子物理中解决具体问题十分重要。在本课程展开之前，先回顾一下量子力学中几种常用的近似方法。

0.1 定态微扰论(Time-independent perturbation theory)

微扰理论是用来处理体系受到微小的扰动而改变的情形的，设体系的哈密顿量 H 不显含时间 t，并可以分成两部分：

$$H = H_0 + \lambda H' \tag{0.1.1}$$

H_0 是体系不受外界扰动时的哈密顿量，其本征方程可以精确求解

$$H_0\psi_k = E_k\psi_k \tag{0.1.2}$$

$\lambda H'$ 是体系受到的与时间无关的微小扰动，λ是一个标记微扰计算不同级数的参数。与 H_0 的本征值相应的本征函数ψ_k构成正交完备集。如果ψ_i和ψ_j属于该集，则有：

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij} \tag{0.1.3}$$

我们要近似求解的本征方程为:

$$H\psi = E\psi \tag{0.1.4}$$

ψ 和 E 的体系本征函数和能级。

0.1.1 非简并情形(Non-degenerate case)

假设未扰动的能级 E_k 是非简并的，并且扰动项$\lambda H'$引起的能量改变，远小于相邻能级的间隔。我们按λ的幂级数展开ψ 和 E，

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty}\lambda^n\psi^{(n)} \tag{0.1.5}$$

$$E = \sum_{n=0}^{\infty}\lambda^n E^{(n)} \tag{0.1.6}$$

将(0.1.5)和(0.1.6)式带入(0.1.4)，有

$$\begin{aligned}&(H_0+\lambda H')(\psi^{(0)}+\lambda\psi^{(1)}+\lambda^2\psi^{(2)}+\cdots)\\&=(E^{(0)}+\lambda E^{(1)}+\lambda^2E^{(2)}+\cdots)(\psi^{(0)}+\lambda\psi^{(1)}+\lambda^2\psi^{(2)}+\cdots)\end{aligned} \tag{0.1.7}$$

展开并按λ的幂次整理，得

$$\begin{aligned}&H_0\psi^{(0)}-E^{(0)}\psi^{(0)}+\lambda(H_0\psi^{(1)}+H'\psi^{(0)}-E^{(0)}\psi^{(1)}-E^{(1)}\psi^{(0)})\\&+\lambda^2(H_0\psi^{(2)}+H'\psi^{(1)}-E^{(0)}\psi^{(2)}-E^{(1)}\psi^{(1)}-E^{(2)}\psi^{(0)})\equiv 0\end{aligned} \tag{0.1.8}$$

该式对任意λ均成立，则各幂次的系数均等于零，由零次幂系数，得，

$$H_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)} \tag{0.1.9}$$

可见，

$$\psi^{(0)} \equiv \psi_k，\quad E^{(0)} = E_k \tag{0.1.10}$$

就是未受扰动的零级本征函数和本征能量。

由一次幂的系数，得，

$$H_0\psi^{(1)} + H'\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(1)} + E^{(1)}\psi^{(0)} \tag{0.1.11}$$

由二次幂的系数，得，

$$H_0\psi^{(2)} + H'\psi^{(1)} = E^{(0)}\psi^{(2)} + E^{(1)}\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} \tag{0.1.12}$$

等等。

现在的问题是，如何利用精确求解得到的未受扰动的零级本征函数ψ_k 和本征能量 E_k 来求扰动后的能量和波函数，在一阶近似下，就是要求$\psi^{(1)}$和 $E^{(1)}$。

利用ψ_k 作为基函数展开$\psi^{(1)}$，

$$\psi^{(1)} = \sum_m a_m^{(1)}\psi_m \tag{0.1.13}$$

将(0.1.13)代入(0.1.11)，可以得到，

$$(H_0 - E_k)\sum_m a_m^{(1)}\psi_m + (H' - E^{(1)})\psi_k = 0 \tag{0.1.14}$$

左乘ψ_l^*，并全空间积分，利用 $H_0\psi_m = E_m\psi_m$ 以及 H_0 本征函数的正交归一性，有，

$$a_l^{(1)}(E_l - E_k) + \langle\psi_l|H'|\psi_k\rangle - E^{(1)}\delta_{kl} = 0 \tag{0.1.15}$$

在 l=k 时，由上式可以得到一阶能量修正，

$$E^{(1)} = \langle\psi_k|H'|\psi_k\rangle = H'_{kk} \tag{0.1.16}$$

显然，它是微扰算符 H'在零级波函数下的期望值。

在 $l\neq k$ 时，由(1.1.15)式可以得到，

$$a_l^{(1)} = \frac{\langle\psi_l|H'|\psi_k\rangle}{E_l - E_k} = \frac{H'_{lk}}{E_l - E_k} \tag{0.1.17}$$

不失一般性，取 $a_k^{(1)} = \langle\psi^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle = 0$，则波函数的一阶近似项为

$$\psi^{(1)} = \sum_{m(\neq k)}\frac{H'_{mk}}{E_k - E_m}\psi_m \tag{0.1.18}$$

因而，在一阶近似下(取λ=1)，

$$\boxed{E = E_k + H'_{kk}} \tag{0.1.19}$$

$$\boxed{\psi = \psi_k + \sum_{m(\neq k)}\frac{H'_{mk}}{E_k - E_m}\psi_m} \tag{0.1.20}$$

(0.1.12) 式两边左乘 ψ_k^* 并全空间积分，由于 H_0 是厄密算符，有 $\langle\psi_k|H_0|\psi^{(2)}\rangle=\langle H_0\psi_k|\psi^{(2)}\rangle=E_k\langle\psi_k|\psi^{(2)}\rangle$，由此，

$$E^{(2)}=\langle\psi_k|H'-E^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle \tag{0.1.21}$$

将(0.1.18)代入上式，可以得到二级能量修正，

$$E^{(2)}=\sum_{m(\neq k)}\frac{|H'_{km}|^2}{E_k-E_m} \tag{0.1.22}$$

因而，二级近似下体系的能量为

$$\boxed{E=E_k+H'_{kk}+\sum_{m(\neq k)}\frac{|H'_{km}|^2}{E_k-E_m}} \tag{0.1.23}$$

0.1.2 简并情形(Degenerate case)

假设未扰动的能级 E_k 有简并存在，设为α重简并，即有α个未扰动的波函数 ψ_{kr}(r=1,2,…α，为标志简并的量子数)对应相同的能级 E_k。

$$H_0\psi_{kr}=E_k\psi_{kr} \tag{0.1.24}$$

并假设已经正交归一化，即

$$\langle\psi_{kr}|\psi_{ls}\rangle=\delta_{kl}\delta_{rs} \tag{0.1.25}$$

假设准确的零级波函数为χ_{kr}，它是ψ_{kr}的线性组合，

$$\chi_{kr}=\sum_{s=1}^{\alpha}c_{rs}\psi_{ks} \qquad (r=1,2,\ldots\alpha) \tag{0.1.26}$$

同样，按λ的幂级数展开ψ 和 E，

$$\psi=\chi_{kr}+\lambda\psi^{(1)}+\lambda^2\psi^{(2)}+\cdots \tag{0.1.27}$$

$$E=E_k+\lambda E^{(1)}+\lambda^2E^{(2)}+\cdots \tag{0.1.28}$$

代入(0.1.4)式，并使λ的各幂次系数为零可得，

$$H_0\chi_{kr}=E_k\chi_{kr} \tag{0.1.29}$$

$$H_0\psi^{(1)}+H'\chi_{kr}=E_k\psi^{(1)}+E^{(1)}\chi_{kr} \tag{0.1.30}$$

以ψ_{kr}为基函数展开$\psi^{(1)}$，

$$\psi^{(1)}=\sum_m\sum_s a_{ms}^{(1)}\psi_{ms} \tag{0.1.31}$$

将(0.1.31)式和(0.1.26)式代入(0.1.30)式，并利用 $H_0\psi_{ms}$=$E_m\psi_{ms}$，得

$$\sum_m \sum_s a_m^{(1)}(E_m - E_k)\psi_{ms} + \sum_s c_{rs}(H' - E^{(1)})\psi_{ks} = 0 \tag{0.1.32}$$

左乘$\psi_{ku}{}^*$并全空间积分，得

$$\sum_m \sum_s a_m^{(1)}(E_m - E_k)\langle\psi_{ku}|\psi_{ms}\rangle + \sum_s c_{rs}[\langle\psi_{ku}|H'|\psi_{ks}\rangle - E^{(1)}\delta_{us}] = 0$$

$$(u = 1,2,\ldots\alpha) \tag{0.1.33}$$

当 $k=m$ 时 $E_m=E_k$，而当 $k\neq m$ 时$\langle\psi_{ku}|\psi_{ms}\rangle = 0$，因而上式的第一项等于零，我们得到，

$$\sum_{s=1}^{\alpha} c_{rs}[\langle\psi_{ku}|H'|\psi_{ks}\rangle - E^{(1)}\delta_{us}] = 0$$

$$(u = 1,2,\ldots\alpha) \tag{0.1.34}$$

由此得到 c_{rs} 满足的线性齐次方程组，有非零解的条件是系数行列式等于零，

$$\det\left|\langle\psi_{ku}|H'|\psi_{ks}\rangle - E^{(1)}\delta_{us}\right| = 0$$

$$(u,s = 1,2,\ldots\alpha) \tag{0.1.35}$$

这是 $E^{(1)}$的α次方程(久期方程)，设有α个实根 $E_1{}^{(1)}$、$E_2{}^{(1)}$、…$E_\alpha{}^{(1)}$，如果没有重根，则在一级近似下能级的简并将完全撤除，零级的能级 E_k 将分裂为α个能级。代回到(0.1.34)式可以解出相应的系数，从而定出准确的零级波函数χ_{kr}。然而如果 $E^{(1)}$有部分重根，则能级简并没有完全撤除，相应的波函数也就不能完全确定。

0.2 含时微扰(Time-dependent perturbation theory)

如果体系的总哈密顿量 H 可以分成如下两部分

$$H = H_0 + \lambda H'(t) \tag{0.2.1}$$

其中 H_0 是未受扰动的与时间无关的哈密顿量，其本征方程可以精确求解

$$H_0\psi_k = E_k\psi_k \tag{0.2.2}$$

同样我们假设其定态的本征函数构成正交归一的完备集。与定态微扰所不同的是，微扰项是含时的，即体系受到的扰动随时间改变。

含时的薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_0}{\partial t} = H_0\Psi_0 \tag{0.2.3}$$

的通解为

$$\Psi_0 = \sum_k c_k^{(0)}\psi_k e^{-iE_k t/\hbar} \tag{0.2.4}$$

$c_k{}^{(0)}$是常系数。

由于ψ_k构成完备集，所以含时的薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \tag{0.2.5}$$

的通解Ψ可以展开成

$$\Psi = \sum_k c_k(t)\psi_k e^{-iE_k t/\hbar} \tag{0.2.6}$$

很显然，未知的展开系数 $c_k(t)$与时间有关。假设上式的Ψ已经归一化，则$\left|c_k(t)\right|^2$的意义就是在 t 时刻，发现体系处在ψ_k态的几率，而 $c_k(t)$则称为相应的几率幅。同样，从(0.2.4)式出发，$\left|c_k^{(0)}\right|^2$表示系统在受到扰动之前发现处于定态ψ_k的几率。

为了找出系数 $c_k(t)$，将(0.2.6)式代入(0.2.5)式，并应用(0.2.1)式和(0.2.2)式，我们可以得到，

$$i\hbar\sum_k \dot{c}_k(t)\psi_k e^{-iE_k t/\hbar} = \sum_k c_k(t)\lambda H'(t)\psi_k e^{-iE_k t/\hbar} \tag{0.2.7}$$

两边左乘ψ_b^*并全空间积分，并利用$\langle\psi_b|\psi_k\rangle = \delta_{bk}$，可得

$$i\hbar\dot{c}_b(t)e^{-iE_b t/\hbar} = \sum_k c_k(t)\langle\psi_b|\lambda H'(t)|\psi_k\rangle e^{-iE_k t/\hbar} \tag{0.2.8}$$

$$\begin{aligned}\dot{c}_b(t) &= (i\hbar)^{-1}\sum_k \lambda\langle\psi_b|H'(t)|\psi_k\rangle c_k(t)e^{i(E_b-E_k)t/\hbar} \\ &= (i\hbar)^{-1}\sum_k \lambda H'_{bk}(t)c_k(t)e^{i\omega_{bk}t}\end{aligned} \tag{0.2.9}$$

其中

$$H'_{bk}(t) = \langle\psi_b|H'(t)|\psi_k\rangle \tag{0.2.10}$$

而ω_{bk}是 Bohr 角频率

$$\omega_{bk} = \frac{E_b - E_k}{\hbar} \tag{0.2.11}$$

如果扰动项$\lambda H'$很弱，我们可以将系数 c_k 按λ的幂级数展开，

$$c_k = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \cdots \tag{0.2.12}$$

将其代入(0.2.9)式并使方程两边λ同次幂系数相等，可得

$$\dot{c}_b^{(0)} = 0 \tag{0.2.13a}$$

$$\dot{c}_b^{(1)} = (i\hbar)^{-1}\sum_k H'_{bk}(t)e^{i\omega_{bk}t}c_k^{(0)} \tag{0.2.13b}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\dot{c}_b^{(s+1)} = (i\hbar)^{-1}\sum_k H'_{bk}(t)e^{i\omega_{bk}t}c_k^{(s)}$$

$$s = 0, 1, 2, \ldots \tag{0.2.13c}$$

上式可以积分得到各阶的系数。第一个方程(0.2.13a)表示零阶系数 $c_k^{(0)}$与时间无关，如前所述，常系数 $c_k^{(0)}$表征了系统的初始状态。

为了简单起见，我们讨论这样一个系统，初始(即$t \le t_0$)处在能量 E_a 本征态ψ_a，则

$$c_k^{(0)} = \delta_{ka} \tag{0.2.14}$$

将其代入(0.2.13b)式，我们有

$$\dot{c}_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} H'_{ba}(t) e^{i\omega_{ba}t} \tag{0.2.15}$$

其中 $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$ 。这个方程的解为

$$c_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \int_{t_0}^{t} H'_{ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt' \tag{0.2.16}$$

选择该积分的常数项，使得在 $t=t_0$ 时刻 $c_b^{(1)} = 0$。

因此，在一阶近似下(取λ=1)，

$$c_k(t) = c_k^{(0)} + c_k^{(1)}(t) \tag{0.2.17}$$

初始处在**本征态ψ_a** 的系统在 t_0 时刻受到含时的微扰，则体系的状态将发生改变，而处于各本征态的叠加态，在一阶近似下

$$\Psi = \sum_k c_k(t) \psi_k e^{-iE_k t/\hbar} = \sum_k [\delta_{ka} + c_k^{(1)}(t)] \psi_k e^{-iE_k t/\hbar} \tag{0.2.18}$$

在 t 时刻测量该系统，则发现系统处在ψ_b ($b\neq a$)态的几率（又称为 $a\to b$ 的跃迁几率）为

$$P_{ba}(t) = \left| c_b^{(1)}(t) \right|^2 \tag{0.2.19}$$

假设微扰项 H'在 t=0 时刻施加给系统，而在 t 时刻撤除，在此期间 H'不随时间改变(常微扰)，则

$$c_b^{(1)}(t) = -\frac{H'_{ba}}{\hbar\omega_{ba}} (e^{i\omega_{ba}t} - 1) \tag{0.2.20}$$

$$P_{ba}(t) = \left| c_b^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{2}{\hbar^2} \left| H'_{ba} \right|^2 F(t, \omega_{ba}) \tag{0.2.21}$$

其中

$$F(t, \omega_{ba}) = \frac{1 - \cos\omega_{ba} t}{\omega_{ba}{}^2} \tag{0.2.22}$$

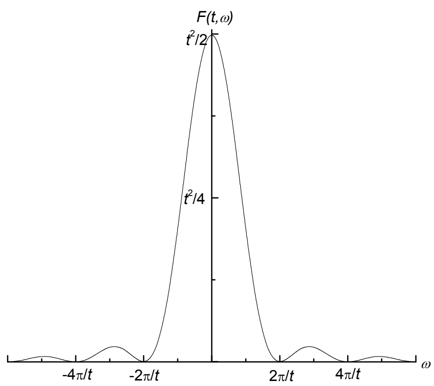

图 0.2.1

函数 $F(t,\omega_{ba})$随ω_{ba}变化的曲线如图 0.2.1 所示。

对于固定的时间 t，由于 $F(t,\omega_{ba})$在$\omega_{ba}=0$ 处有一个宽度为 $2\pi/t$ 的尖峰，所以，只有到那些ω_{ba}偏离 0 小于 $2\pi/t$ 的末态 b 的跃迁才有明显的跃迁几率。换句话说，$a\to b$ 的跃迁主要向那些能量 E_b 处在初始能量 E_a 附近$\delta E\sim 2\pi\hbar/t$ 宽度范围内的态跃迁。

当 t 足够长时，按微观的时间刻度可以认为 $t\to\infty$，利用

$$\lim_{t\to\infty}\frac{1-\cos\omega_{ba}t}{\pi\omega_{ba}{}^2 t}=\delta(\omega_{ba}) \tag{0.2.23}$$

我们可以得到跃迁几率

$$P_{ba}(t)=\frac{2\pi t}{\hbar^2}\left|H'_{ba}\right|^2\delta(\omega_{ba})=\frac{2\pi t}{\hbar}\left|H'_{ba}\right|^2\delta(E_b-E_a) \tag{0.2.24}$$

相应的跃迁速率(表征跃迁的快慢)

$$W_{ba}=\frac{d}{dt}P_{ba}(t)=\frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{ba}\right|^2\delta(E_b-E_a) \tag{0.2.25}$$

上式表明，对于常微扰，当作用时间相当长的情况下，跃迁速率与时间无关，而且末态能量 $E_b=E_a$，否则跃迁几率将为零。

实际情形中，不仅需要处理到特定态ψ_b的跃迁，还常常要处理到能量为 $E_{b'}$ 的一组状态 b'的跃迁，$E_{b'}$处于$(E_b-\eta,\ E_b+\eta)$之间。设 $E_{b'}$ 的能态密度为$\rho_{b'}(E_{b'})$，即单位能量状态 b'的数目，则初态 a 到一组末态 b' 的一级近似跃迁几率

$$P_{ba}(t)=\frac{2}{\hbar^2}\int_{E_b-\eta}^{E_b+\eta}\left|H'_{b'a}\right|^2F(t,\omega_{b'a})\rho_{b'}(E_{b'})dE_{b'} \tag{0.2.26}$$

如果η足够小，则 $H'_{b'a}$和$\rho_{b'}$在积分范围内可以看作常数，则

$$P_{ba}(t)=\frac{2}{\hbar^2}\left|H'_{ba}\right|^2\rho_b(E_b)\int_{E_b-\eta}^{E_b+\eta}F(t,\omega_{b'a})dE_{b'} \tag{0.2.27}$$

进一步假设 t 很大，满足

$$\eta\gg 2\pi\hbar/t \tag{0.2.28}$$

我们有

$$\int_{-\infty}^{+\infty}F(t,\omega)d\omega\underset{x=\omega t/2}{=}t\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2 x}{x^2}dx=\pi t \tag{0.2.29}$$

因而

$$\int_{E_b-\eta}^{E_a+\eta}F(t,\omega_{b'a})dE_{b'}\simeq\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}F(t,\omega_{b'a})d\omega_{b'a}=\pi\hbar t \tag{0.2.30}$$

(0.2.27)式化为

$$P_{ba}(t)=\frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{ba}\right|^2\rho_b(E)t \tag{0.2.31}$$

其中用到了 $E=E_b=E_a$。可见跃迁几率与时间 t 成正比。相应的跃迁速率为

$$\boxed{W_{ba}=\frac{d}{dt}P_{ba}(t)=\frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{ba}\right|^2\rho_b(E)} \tag{0.2.32}$$

该式首先由 Dirac 推导出来，常称为 *Fermi's Golden Rule*。

习题：

1．设一维非简谐振子的哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega_0{}^2x^2 + \beta x^3 \text{，(β为常数)}$$

设非简谐项很弱，试用微扰论计算其能量及能量本征值。

2．一维无限深势阱($0<x<a$)中的粒子，受到微扰

$$H'(x) = \begin{cases} 2\lambda\dfrac{x}{a} & 0<x<a/2 \\ 2\lambda(1-\dfrac{x}{a}) & a/2<x<a \end{cases}$$

的作用，求基态能量的一级修正。