中国科学技术大学国家基础科学人才培养基地物理学丛书

主　编　杨国桢　副主编　程福臻

原子物理与量子力学

[下册]

朱栋培　陈宏芳　石名俊　编著

科学出版社
www.sciencep.com

中国科学技术大学国家基础科学人才培养基地物理学丛书
主　编　杨国桢
副主编　程福臻

原子物理与量子力学

（下册）

朱栋培　陈宏芳　石名俊　编著

科学出版社
北　京

内 容 简 介

本书根据普通物理与理论物理的内在联系和各自特点，将原子物理和量子力学两部分内容放在一个统一的框架下统筹安排，从理论与实际的结合上讲清科学规律的发现、归纳与应用的整个过程，加强整体性和系统性，避免不必要的重复.

本书分上、下两册. 下册内容包括外场中的原子、多体问题、分子结构和能谱、散射、量子态的非定域性与纠缠特性.

本书可作为普通高等院校物理或应用物理专业本科生学习量子力学的教材，也可供相关专业的师生参考使用.

图书在版编目(CIP)数据

原子物理与量子力学. 下册/朱栋培，陈宏芳，石名俊编著. —北京：科学出版社，2008

(中国科学技术大学国家基础科学人才培养基地物理学丛书/杨国桢主编)

ISBN 978-7-03-021891-9

Ⅰ.原… Ⅱ.①朱…②陈…③石… Ⅲ.①原子物理学-高等学校-教材②量子力学-高等学校-教材 Ⅳ.O562 O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 064288 号

责任编辑：贾 杨 杨 然 / 责任校对：朱光光
责任印制：张克忠 / 封面设计：耕者设计工作室

科学出版社出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com
新蕾印刷厂印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2008 年 7 月第 一 版 开本：B5(720×1000)
2008 年 7 月第一次印刷 印张：16 1/4
印数：1—3 500 字数：304 000

定价：25.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈新蕾〉)

丛　书　序

2008年是中国科学技术大学建校五十周年.值此筹备校庆之际,由几位长年从事基础物理教学的老师建议,编著一套理科基础物理教程,向校庆五十周年献礼.这一建议在理学院很快达成了共识,并受到学校的高度重视和大力支持.随后,理学院立即组织了在理科基础物理教学方面有丰富教学经验的老师,组成了老、中、青相结合的班子,着手编著这套丛书,并以此进一步推动理科基础物理的教学改革与创新.

中国科学技术大学在老一辈物理学家、教育家吴有训先生、严济慈先生、钱临照先生、赵忠尧先生、施汝为先生的亲自带领和指导下,一贯重视基础物理教学,历经五十年如一日的坚持,现已形成良好的教学传统.特别是严济慈和钱临照两位先生在世时身体力行,多年讲授本科生的力学、理论力学、电磁学、电动力学等基础课.他们以渊博的学识、精湛的讲课艺术、高尚的师德,带领出一批又一批杰出的年轻教员,培养了一届又一届优秀学生.这套丛书的作者,应该说都直接或间接受到过两位先生的教诲.出版这套丛书也是表达作者对先生的深深感激和最好纪念.

这套丛书共九本:《力学与理论力学(上、下)》、《电磁学与电动力学(上、下)》、《光学》、《原子物理与量子力学(上、下)》、《热学　热力学与统计物理(上、下)》.每本约40万字,主要是为物理学相关专业本科生编写的,也可供工科专业物理教师参考.每本书的教学学时约为72学时.可以认为,这套丛书系列不仅是普通物理与理论物理横向关联、纵向自洽的基础物理教程,同时更加适合我校理科人才培养的教学安排,并充分考虑了与数学教学的相互配合.因此,在教材的设置上,《力学与理论力学(上、下)》、《电磁学与电动力学(上、下)》中,上册部分分别是普通物理内容,而下册部分为理论物理内容.还要指出的是,在《原子物理与量子力学(上、下)》、《热学　热力学与统计物理(上、下)》中,考虑到普通物理与理论物理内容的界限已不再那样泾渭分明,而比较直接地用现代的、实用的概念、物理图像和理论来阐述,这确实不失为是一种有意义的尝试.

这套丛书在编著过程中,不仅广泛吸取了校内老师的经验,采纳了学生的意见,而且还征求了中国科学院许多相关专家的意见和建议,体现了“所系结合”的特点.同时,还聘请了兄弟院校及校内有丰富教学经验的教授进行双重审稿,期望将其错误概率降至最低.

历经几年,在科学出版社大力支持下,这套丛书终于面世,愿她能在理科教学改革与创新中起到一点作用,成为引玉之砖,共同来促进物理学教学水平的提高及其优秀人才的培养,并望广大师生及有关专家们继续提出宝贵意见和建议,以便改进.最后,对方方面面为这套丛书编著与出版的完成所付出艰辛努力及其给予关心、帮助的同志表示深切感谢!

中国科学技术大学理学院院长

院士

2007 年 10 月

前　　言

本书的基础是作者在中国科学技术大学讲授原子物理和量子力学两门课程的讲义.

原子物理和量子力学是普通高校物理专业学生必修的两门基础课，分属普通物理和理论物理，过去都是分开教学. 这两门课实际是实验与理论、基础与提高的关系. 本书根据普通物理与理论物理的内在联系和各自特点，将这两门课有机地贯通在一起讲授，加强整体性和系统性，避免不必要的重复，提高教学质量.

本书包括原子物理(近代物理)与量子力学的内容，现在是放在一个统一的框架下，授课教师可统筹安排，从理论与实际的结合上讲清科学规律的发现、归纳与应用的整个过程. 这样的安排可能更加符合科学的历史和实际.

本书一般需要讲两个学期. 对于只需了解原子物理、近代物理基础和量子力学基本框架的学生，只需学习上册就可以了. 而对于需要学习上、下两册的学生，在教学安排上，可以把上册的第 5 章(原子核、粒子和宇宙演化)安排在最后讲.

现在这种写法，只是我们的一种尝试，不当之处在所难免，恳请读者提出批评和建议.

编　者

目　　录

丛书序

前言

第6章　外场中的原子 …… 1

6.1　定态微扰论 …… 1

6.1.1　非简并情形 …… 1

6.1.2　布里渊-维格纳(Brillouin-Wigner)方法 …… 4

6.1.3　简并情形 …… 9

6.2　斯塔克效应 …… 15

6.2.1　外电场中的氢原子 …… 15

6.2.2　基态的微扰 …… 16

6.2.3　激发态能级的修正 …… 16

6.3　磁共振 …… 19

6.3.1　自旋进动 …… 19

6.3.2　海森伯图像 …… 20

6.3.3　电子自旋共振(ESR) …… 21

6.4　跃迁 …… 25

6.4.1　含时微扰论 …… 26

6.4.2　自旋共振 …… 28

6.4.3　常微扰 …… 29

6.4.4　简谐微扰 …… 31

6.5　原子辐射 …… 33

6.5.1　哈密顿量 …… 33

6.5.2　规范变换问题 …… 34

6.5.3　电偶极近似 …… 35

6.5.4　选择定则 …… 39

6.5.5　自发辐射 …… 40

6.5.6　激发态寿命 …… 42

6.6 激光…………………………………………………………………… 43
6.6.1 激光基本原理 ………………………………………………… 43
6.6.2 形成激光的基本条件 ………………………………………… 45
6.6.3 激光特点………………………………………………………… 47
6.6.4 自由电子激光(free-electron laser)………………………… 48
第7章 多体问题 ……………………………………………………… 49
7.1 全同粒子和泡利原理…………………………………………… 49
7.1.1 全同粒子………………………………………………………… 49
7.1.2 交换对称………………………………………………………… 50
7.1.3 泡利原理………………………………………………………… 50
7.2 全同粒子体系的波函数………………………………………… 51
7.2.1 无作用多粒子体系的波函数 ………………………………… 51
7.2.2 玻色子系统的波函数 ………………………………………… 52
7.2.3 费米子系统的波函数 ………………………………………… 53
7.2.4 空间和自旋可分开的情形……………………………………… 54
7.3 变分法…………………………………………………………… 54
7.3.1 薛定谔方程的变分描述 ……………………………………… 54
7.3.2 里茨变分法 …………………………………………………… 56
7.4 氦原子…………………………………………………………… 60
7.4.1 氦原子的光谱和能级 ………………………………………… 60
7.4.2 氦原子基态能量粗估 ………………………………………… 61
7.4.3 氦原子基态能量(微扰论)…………………………………… 63
7.4.4 氦原子基态能量(变分法计算) ……………………………… 64
7.4.5 自旋耦合与交换简并 ………………………………………… 65
7.4.6 基态、单重项与三重项 ……………………………………… 68
7.4.7 选择定则………………………………………………………… 69
7.4.8 交换能 ………………………………………………………… 70
7.4.9 氦原子的激发态能级 ………………………………………… 71
7.5 托马斯-费米统计方法 ………………………………………… 72
7.5.1 多粒子体系的复杂性 ………………………………………… 72
7.5.2 托马斯-费米模型……………………………………………… 73
7.5.3 托马斯-费米方程……………………………………………… 75

7.6 X射线 …… 79
7.6.1 X射线的发现 …… 79
7.6.2 韧致辐射谱 …… 80
7.6.3 线状特征谱 …… 82
7.6.4 原子的内层能级 …… 83
7.6.5 俄歇效应 …… 84
7.6.6 X射线的吸收 …… 85
7.6.7 产生X射线的各种机制 …… 85
第8章 分子结构和能谱 …… 87
8.1 分子的化学键 …… 87
8.1.1 离子键 …… 87
8.1.2 共价键 …… 89
8.1.3 氢分子离子 H_2^+ …… 89
8.1.4 氢分子 …… 92
8.1.5 碳键，C_{60}分子和纳米技术 …… 94
8.2 分子结构和能谱 …… 95
8.3 双原子分子的光谱 …… 97
8.3.1 刚性双原子分子纯转动能级和光谱 …… 97
8.3.2 非刚性双原子分子纯转动能级和光谱 …… 99
8.3.3 分子在不同转动能级上的布居 …… 100
8.3.4 双原子分子振动能级和光谱 …… 100
8.3.5 振动转动光谱带 …… 102
8.3.6 分子的电子态 …… 104
8.3.7 分子光谱 …… 105
8.4 荧光和磷光 …… 108
8.4.1 分子的激发 …… 109
8.4.2 分子去活 …… 110
8.5 拉曼光谱 …… 111
8.5.1 拉曼光谱 …… 112
8.5.2 拉曼散射的量子解释 …… 113
8.5.3 双原子分子气体的拉曼谱 …… 114
8.5.4 原子核自旋对分子能态的影响——同核双原子分子的拉曼谱 …… 115

第9章 散射 ······ 120
9.1 散射和截面 ······ 120
9.1.1 微分散射截面 ······ 121
9.1.2 总截面 ······ 122
9.1.3 散射振幅 ······ 123
9.2 分波法 ······ 125
9.2.1 分波法 ······ 125
9.2.2 自由粒子的定态 ······ 127
9.2.3 用自由球面波展开平面波 ······ 129
9.2.4 中心势场中的分波 ······ 130
9.2.5 用相移表示散射截面 ······ 132
9.2.6 相移的计算 ······ 134
9.2.7 光学定理 ······ 138
9.3 玻恩近似 ······ 139
9.3.1 积分方程 ······ 139
9.3.2 玻恩近似 ······ 141
9.3.3 电子原子的弹性散射 ······ 144
9.4 带自旋的玻恩近似 ······ 148
9.4.1 渐近条件 ······ 148
9.4.2 散射振幅 ······ 148
9.5 全同粒子散射 ······ 151
第10章 量子态的非定域性与纠缠特性 ······ 157
10.1 EPR佯谬 ······ 158
10.1.1 背景 ······ 158
10.1.2 EPR佯谬——基本定义 ······ 159
10.1.3 EPR论点 ······ 162
10.1.4 玻姆(Bohm)模型:两个自旋1/2粒子组成的系统 ······ 163
10.2 隐变量理论 ······ 165
10.2.1 隐变量的引入 ······ 165
10.2.2 隐变量理论的基本问题 ······ 167
10.2.3 冯·诺依曼关于无弥散态不存在的证明 ······ 168
10.2.4 贝尔对冯·诺依曼观点的质疑 ······ 172

10.2.5 格里森(Gleason)定理 …… 174
10.2.6 关于格里森定理的推论的讨论 …… 177
10.3 多粒子体系的隐变量模型 …… 179
10.3.1 经典位形 …… 179
10.3.2 用隐变量表示关联测量的结果 …… 181
10.3.3 互文性(contextuality) …… 183
10.4 贝尔定理 …… 188
10.4.1 贝尔不等式 …… 188
10.4.2 墨明(Mermin)装置,(2,3,2)情形 …… 192
10.4.3 较为一般的(2,2,d)情形 …… 195
10.4.4 量子力学违反相对论的定域性原理吗? …… 197
10.5 混合态 …… 199
10.5.1 密度算符 …… 200
10.5.2 二维希尔伯特空间中的密度算符 …… 205
10.5.3 两体系统的密度算符 …… 207
10.5.4 2×2 系统的量子态 …… 209
10.6 纠缠态(entangled states) …… 212
10.6.1 2×2 系统的纯态 …… 213
10.6.2 2×2 系统的混合态以及纠缠程度的度量 …… 217
10.7 违反贝尔不等式的充要条件 …… 219
习题与答案 …… 224
附录 A 物理常数 …… 239
附录 B 元素周期表 …… 241
名词索引 …… 242

第 6 章　外场中的原子

6.1　定态微扰论

研究量子体系的行为，在很大程度上和很多情形下就是求解薛定谔方程. 而薛定谔方程是一个二阶偏微分方程，势能的形式也多种多样，所以可以精确求解的具体问题是很少的. 虽然日益发展的计算机技术可以帮助人们得到很好的数值解，但是仍然有必要了解在具体的物理物理问题中寻求近似解的方法.

对于量子体系的哈密顿量不含时的情形，若精确解难以求得，近似方法之一即是我们首先将要讨论的定态微扰论.

6.1.1　非简并情形

考虑一个与时间无关的哈密顿量 $\hat{H}$，如果我们可以把它写成如下形式：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{6.1.1}$$

虽然在很多情形下 $\hat{H}_0$ 确实可以理解为另外某个哈密顿量，但是这种看法并不是必须的. 我们所希望的或所要求的，只是力学量 $\hat{H}_0$ 的本征方程，即

$$\hat{H}_0 \mid n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \mid n^{(0)} \rangle \tag{6.1.2}$$

易于求解. 这里的 n 泛指描述量子体系的量子数，它可以是一个数，如能级的标记；也可以是若干个数，如包括角动量量子数以及角动量的 z 分量的量子数. 在目前讨论的非简并情形中，本征态和本征值是一一对应的. 另外，为了易于计算和讨论，假设 $\hat{H}_0$ 的能级是离散的.

我们面临的问题就是，利用易于求解的(6.1.2)式以及它已知的解，获得由(6.1.1)式表示的哈密顿量的本征值及本征态的近似解，即寻求如下本征方程的近似解：

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}') \mid n\rangle = E_n \mid n\rangle \tag{6.1.3}$$

$\hat{H}'$被视作对于 $\hat{H}_0$ 的扰动，称为微扰项. 有如此说法则意味着相比于 $\hat{H}_0$ 而言，$\hat{H}'$是“很小”的，然而这二者都是算子，言其大小是很不严谨的，在下面的讨论中将给出 $\hat{H}'$被当成“微”扰项的条件.

(6.1.2)式的解已然知晓，方程(6.1.3)则是希望求解的. 暂且考察如下形式的本征方程：

$$(\hat{H}_0+\lambda\hat{H}')\mid n\rangle = E_n\mid n\rangle \tag{6.1.4}$$

其中的实参数 λ 连续地从 0 变化到 1. $\lambda=0$ 对应于(6.1.2)式, $\lambda=1$ 对应于(6.1.3)式. 引入参数 λ 意味着可以"控制"微扰项 $\hat{H}'$ 对于量子系统的影响程度.

在详细阐述之前,我们通过下面的例子说明参数 λ 的作用和意义.

两能级体系　设某个量子系统有哈密顿量

$$\hat{H}=\begin{pmatrix} E_1^{(0)} & \lambda H'_{12} \\ \lambda H'_{21} & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

设 H'_{12} 和 H'_{21} 都是实数,而 $\hat{H}$ 是厄米的,故 $H'_{12}=H'_{21}$. 该哈密顿量的本征方程易解,其本征值为

$$\begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{Bmatrix}=\frac{E_1^{(0)}+E_2^{(0)}}{2}\pm\left[\frac{(E_1^{(0)}-E_2^{(0)})^2}{4}+\lambda^2 H'^2_{12}\right]^{1/2}$$

设想 $\hat{H}=\hat{H}_0+\lambda\hat{H}'$,而

$$\hat{H}_0=\begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix},\quad \lambda\hat{H}'=\lambda\begin{pmatrix} 0 & H'_{12} \\ H'_{21} & 0 \end{pmatrix}$$

将 $\lambda\hat{H}'$ 当作微扰项,依据近似的观点,本征值 E_1 和 E_2 可以按照 λ 的幂次展开. 当 $\lambda|H'_{12}|\ll|E_1^{(0)}-E_2^{(0)}|$ 时,有

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^{(0)}+\frac{\lambda^2 H'^2_{12}}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}+\cdots \\ E_2 &= E_2^{(0)}+\frac{\lambda^2 H'^2_{12}}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}+\cdots \end{aligned} \tag{6.1.5}$$

可见参数 λ 可作为能量本征值的级数展开的一个标记,其幂次标志了展开项的阶数,也可说是表示了近似解的精确程度. 令 $\lambda=1$,便可得到关于哈密顿量 $\hat{H}_0+\hat{H}'$ 的本征值的级数展开. 而级数的收敛需有条件

$$|H'_{12}|\ll|E_1^{(0)}-E_2^{(0)}| \tag{6.1.6}$$

继续考察(6.1.4)式. 设其能量本征值可如上述示例中的(6.1.5)式那样作级数展开

$$E_n = E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}+\lambda^2 E_n^{(2)}+\cdots \tag{6.1.7}$$

相应地,本征态也作类似的展开

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle+\lambda|n^{(1)}\rangle+\lambda^2|n^{(2)}\rangle+\cdots \tag{6.1.8}$$

将(6.1.7)、(6.1.8)式代入(6.1.4)式,令方程两边 λ^k 的系数相等,有

λ^0 项:
$$(\hat{H}_0-E_n^{(0)})|n^{(0)}\rangle = 0 \tag{6.1.9}$$

λ^1 项:
$$(\hat{H}_0-E_n^{(0)})|n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)}-\hat{H}')|n^{(0)}\rangle \tag{6.1.10}$$

λ^2 项：
$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \mid n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \mid n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} \mid n^{(0)}\rangle \tag{6.1.11}$$

……

λ^r 项：
$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \mid n^{(r)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \mid n^{(r-1)}\rangle + E_n^{(2)} \mid n^{(r-2)}\rangle + \cdots + E_n^{(r)} \mid n^{(0)}\rangle \tag{6.1.12}$$

(6.1.9)式描述的是系统未受扰动时的情形，也称为 0 级近似，所有的非简并的 $|n^{(0)}\rangle$构成了正交归一且完备的基. 因此，$|n\rangle$可以表示为

$$|n\rangle = \sum_{n'} |n'^{(0)}\rangle\langle n'^{(0)} \mid n\rangle \tag{6.1.13}$$

在继续求解更高级的近似之前，考虑态的归一化，即最终得到的$|n\rangle$需是归一的. 有多种使之归一的办法，这里选择如下设定：

$$\langle n^{(0)} \mid n\rangle = 1 \tag{6.1.14}$$

这一设定尚不足以保证$\langle n|n\rangle=1$，但是，$|n\rangle$的归一化可以在得到了它的某一阶近似展开的具体形式后进行. 引入(6.1.14)式主要是为了以后的推导更为简明.

注意到$|n\rangle$的展开(6.1.8)式，有

$$\langle n^{(0)} \mid n\rangle = \langle n^{(0)} \mid n^{(0)}\rangle + \lambda\langle n^{(0)} \mid n^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle n^{(0)} \mid n^{(2)}\rangle + \cdots = 1$$

上式对任意的 λ 均应成立，故有

$$\langle n^{(0)} \mid n^{(r)}\rangle = 0, \quad r > 0 \tag{6.1.15}$$

这表明态的高级修正项——即若干个$|n^{(r)}\rangle(r>0)$——与 0 级项是正交的.

考虑(6.1.10)式，它对应于一级修正(或者说一级近似). $|n^{(1)}\rangle$可展开为

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{n'\neq n} a_{n'}^{(1)} \mid n'^{(0)}\rangle \tag{6.1.16}$$

(6.1.16)式右端的求和中不含有 $n'=n$ 这一项，这是由(6.1.15)式决定的. 将(6.1.16)式代入(6.1.10)式，有

$$\sum_{n'\neq n} a_{n'}^{(1)}\langle m^{(0)} \mid (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \mid n'^{(0)}\rangle = \langle m^{(0)} \mid (E_n^{(1)} - \hat{H}') \mid n^{(0)}\rangle$$

注意到$\langle m^{(0)}|\hat{H}_0 = E_m^{(0)}\langle m^{(0)}|$，并且将矩阵元$\langle m^{(0)}|\hat{H}'|n^{(0)}\rangle$简记为 H'_{mn}，有

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})a_m^{(1)} = E_n^{(1)}\delta_{mn} - H'_{mn} \tag{6.1.17}$$

当 $m=n$ 时，得到能量本征值的一级修正

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} \mid \hat{H}' \mid n^{(0)}\rangle = H'_{nn} \tag{6.1.18}$$

当 $m\neq n$ 时，得到系数 $a_m^{(1)}$

$$a_m^{(1)} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{6.1.19}$$

代入(6.1.16)式,得到态的一级修正

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle \tag{6.1.20}$$

方程(6.1.18)和(6.1.19)即是一级近似的修正,在一级近似下,体系的本征值为

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \tag{6.1.21}$$

本征态为

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + |n^{(1)}\rangle \tag{6.1.22}$$

然后对(6.1.22)式归一化.

继续考虑由方程(6.1.11)给出的二级修正,其过程与一级近似的计算类似.实际上,能量本征值的修正结果可以立即给出,在方程(6.1.11)的两端左乘$\langle n^{(0)}|$,有

$$\langle n^{(0)} | (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) | n^{(2)}\rangle = \langle n^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{H}') | n^{(1)}\rangle + \langle n^{(0)} | E_n^{(2)} | n^{(0)}\rangle$$

并且利用$\langle n^{(0)}|n^{(1)}\rangle = \langle n^{(0)}|n^{(2)}\rangle = 0$,有

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | \hat{H}' | n^{(1)}\rangle \tag{6.1.23}$$

再将$|n^{(1)}\rangle$的表达式(6.1.20)代入,得

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{\langle m^{(0)} | \hat{H}' | n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)} | \hat{H}' | m^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m\neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{6.1.24}$$

本征态的二级修正在此不做详细计算,直接给出结果如下:

$$\begin{aligned} |n^{(2)}\rangle = &\sum_{l\neq n}\sum_{m\neq n} \frac{H'_{ml}H'_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} |m^{(0)}\rangle \\ &- \sum_{m\neq n} \frac{H'_{nn}H'_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} |m^{(0)}\rangle \end{aligned} \tag{6.1.25}$$

做近似考虑时,一般情况下能量本征值精确到二级修正,本征态精确到一级修正.

下面给出关于非简并微扰的更为紧凑的处理方法——Brillouin-Wigner 方法.

6.1.2 布里渊-维格纳(Brillouin-Wigner)方法

定义算子

$$\hat{Q}_n = \sum_{m\neq n} |m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}| = I - |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| \tag{6.1.26}$$

沿用前述(6.1.14)式,即$\langle n^{(0)}|n\rangle = 1$,可以将$|n\rangle$的表达式(6.1.13)写作

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \hat{Q}_n |n\rangle \tag{6.1.27}$$

注意到算子 $\hat{Q}_n$ 与 $\hat{H}_0$ 对易,有

$$\hat{Q}_n(E_n-\hat{H}_0)\mid n\rangle=(E_n-\hat{H}_0)Q_n\mid n\rangle=\hat{Q}_n\hat{H}'\mid n\rangle$$

以算子$(E_n-\hat{H}_0)^{-1}$左乘方程两端，给出

$$\hat{Q}_n\mid n\rangle=(E_n-\hat{H}_0)^{-1}\hat{Q}_n\hat{H}'\mid n\rangle \tag{6.1.28}$$

令

$$\hat{R}_n=(E_n-\hat{H}_0)^{-1}\hat{Q}_n=\hat{Q}_n(E_n-\hat{H}_0)^{-1} \tag{6.1.29}$$

可将(6.1.27)式改写为

$$\mid n\rangle=\mid n^{(0)}\rangle+\hat{R}_n\hat{H}'\mid n\rangle \tag{6.1.30}$$

将(6.1.30)式代入其自身右端的$|n\rangle$，并反复迭代，有

$$\mid n\rangle=\mid n^{(0)}\rangle+\hat{R}_n\hat{H}'\mid n^{(0)}\rangle+(\hat{R}_n\hat{H}')^2\mid n^{(0)}\rangle+(\hat{R}_n\hat{H}')^3\mid n^{(0)}\rangle+\cdots \tag{6.1.31}$$

该级数表示也就是

$$\mid n\rangle=(I-\hat{R}_n\hat{H}')^{-1}\mid n^{(0)}\rangle \tag{6.1.32}$$

至此得到了$\hat{H}_0+\hat{H}'$的本征态$|n\rangle$的任意阶的近似表示. 为了求本征值的近似解，考虑到

$$\langle n^{(0)}\mid(E_n-\hat{H}_0)\mid n\rangle=\langle n^{(0)}\mid\hat{H}'\mid n\rangle$$

立即有

$$E_n=E_n^{(0)}+\langle n^{(0)}\mid\hat{H}'\mid n\rangle \tag{6.1.33}$$

其中，出现的$|n\rangle$由(6.1.31)式确定.

【例 6.1.1】 弱电场中的带电谐振子.

一个质量为μ、自然频率为ω的一维谐振子，带有电量q，处在均匀的常电场ε中，用微扰论计算其能级的修正.

解　这个系统的哈密顿量为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2-q\varepsilon x$$

很自然地，我们对它做如下的划分：

$$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$$

$$\hat{H}'=-q\varepsilon x$$

对弱电场言，微扰是小项.

$\hat{H}_0$的能级和本征态是

$$E_n^{(0)}=(n+1/2)\hbar\omega$$

$$\psi_n(x) = N_n H_n(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2/2}, \quad n = 0,1,2,\cdots$$

这是个非简并系统.在计算微扰修正中最重要的是计算微扰项的矩阵元.

$$H'_{mn} = \langle m \mid \hat{H}' \mid n \rangle = \int dx \psi_m^* \hat{H}' \psi_n$$

$$= - q\epsilon \int dx \psi_m^* x \psi_n = - q\epsilon x_{mn}$$

在上册的我们已得公式(用波函数积分算或在粒子数表象做),矩阵元

$$x_{mn} = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha} \sqrt{m+1}\, \delta_{n,m+1} + \frac{1}{\sqrt{2}\alpha} \sqrt{m}\, \delta_{n,m-1} \tag{6.1.34}$$

其中,$\alpha = \sqrt{\mu\omega/\hbar}$,于是有

$$H'_{mn} = \lambda(\sqrt{m+1}\, \delta_{n,m+1} + \sqrt{m}\, \delta_{n,m-1})$$

$$\lambda = - \frac{q\epsilon}{2} \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega}}$$

一级微扰修正

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = 0$$

一般总要求计算出非零的微扰修正,于是看二级修正

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n - E_m}$$

$$= \sum_m{}' \frac{1}{[(n+1/2)-(m+1/2)]\hbar\omega} \lambda^2 (\sqrt{m+1}\delta_{n,m+1} + \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1})^2$$

$$= - \frac{\lambda^2}{2\mu\omega} = - \frac{q^2\epsilon^2}{2\mu\omega^2}$$

我们看到,到二级修正后,系统的能量为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\epsilon^2}{2\mu\omega^2}, \quad n = 0,1,2,\cdots$$

所有能级都下降了.如再计算高级修正,皆得零.事实上,这是系统精确解.我们可用另一种办法算.

事实上,前面弱场中的谐振子哈密顿量可改写一下

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - q\epsilon x$$

$$= - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 \left(x - \frac{q\epsilon}{\mu\omega^2}\right)^2 - \frac{q^2\epsilon^2}{2\mu\omega^2}$$

$$= - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x'^2 - \frac{q^2\epsilon^2}{2\mu\omega^2}$$