

量子力学朝花夕拾 ——教与学篇

王文正 柯善哲 刘全慧◎主编



科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书由国内长期从事量子力学教学和研究的专家撰写,主要介绍了他们的教学心得体会和经验,涉及量子力学的应用和一些研究的新进展等。

本书可作为高等院校物理及相关专业高年级大学生、研究生和教师的参考书,对相关领域的科研工作者也有很大的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

量子力学朝花夕拾——教与学篇/王文正,柯善哲,刘全慧主编. —北京:科学出版社,2004

ISBN 7-03-014416-3

I. 量… II. ①王…②柯…③刘… III. 量子力学—教学研究 IV. O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 099008 号

责任编辑:胡 凯/责任校对:李奕萱

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

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>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 10 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2004 年 10 月第一次印刷 印张:18

印数:1—2 500 字数:344 000

定价:36.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

序 言

量子力学,广泛一些说包括相对论量子场论在内的整个量子理论,自1900年诞生以来,已逾百年。这百年时光中,它从上个世纪前期为近代物理学两大支柱之一,到20世纪中期发展成为整个近代物理学的共同理论基础,继而到20世纪末期再拓展成为整个近代科学的共同理论基础。目前,这种拓展过程正在迅速进行中。可以说迄今为止,量子理论已经成为支撑人类科学技术进步、提高人类物质文明、丰富人类精神文明的最重要的物理理论。

由于量子理论是一门研究微观粒子运动基本规律的科学。从尺度上看,微观世界离开我们生活的宏观世界如此幽远,以致于微观粒子的许多行为,从我们生活在宏观世界的人们来看,显得很怪癖荒诞。于是就有一个如何根据实验事实去建立起一个逻辑自洽的理论,或者说是如何以前后连贯、统一自洽的方式去理解的问题了。何况,量子理论目前正处在一个广泛应用的蓬勃发展阶段,更显得问题很多。

韩愈说过:“师者,所以传道授业解惑也。”这里点明了当老师的三条责任。韩愈把“传道”放在第一位。通常,老师比较注意授业和解惑,常常忽略了(除做人道理之外)应当逐级逐步的传道——传授治学之道。而对于量子理论,这三方面的确都有值得说道的地方。

关于量子力学的授业方面,也许有人认为,教好它并不难,只要讲清楚对易子计算、求解本征值、本征方程等,总之只要讲清楚数学推导就可以了,剩下如何理解的问题以后慢慢来就是。然而,事实完全不是这样。量子理论的数学只是量子理论的外衣,而物理观点、物理概念、物理思想、物理图像、物理逻辑、物理结论,总之物理内涵才是它的灵魂。讲清楚它的数学外衣确实不难,但只讲“当然”而不讲“所以然”的办法,只能培养出只知道“当然”而不知道“所以然”的学生——“照猫画虎”而已。为了避免这种情况,教授量子力学的教师就需要尽力去传授作为量子力学灵魂的物理内涵、传授(甚至超越量子理论书本知识之外的)“治”量子理论之“道”。这只有教师本人不仅知道“当然”,而且要尽量知道“所以然”——尽量增加自己对量子理论的理解才行。这些理解有时还很难,以致需要我们对已形成的宏观思维模式和认识积习作深刻反省之后才行。

量子力学在解惑方面也有问题。解惑中有些教师常常窘于,至少不易于解

答初学量子力学同学们观念上的困惑。往往解答并不准确,甚至干脆避开有些疑问。

《周易·系辞上》说“形而上者谓之道”;《道德经》说:“道之为物,唯恍唯惚。惚兮恍兮,其中有象;恍兮惚兮,其中有物;窈兮冥兮,其中有精,其精甚真,其中有信。”这些都是说,虽然量子理论的“道”游离数学之外,看似窈冥恍惚,难以琢磨,其实它有物有精,甚真有信!

有鉴于此,我们全国高校量子力学研究会特地延请海内长期从事量子理论教学和科研的专家,谈谈对量子理论的个人理解、心得和体会。不拘一格,各抒己见,百花齐放。以供有关教师教学中借鉴和学生们学习时参考。

应当说明,由于我们研究会交游见识所限,这里只延请到了部分教授。未及延请的名家还很多,一本小书难以周容,还望海涵。这本书得到湖南大学热忱资助,聊城大学王继锁教授参与了本书的组织和审校工作,在此表示谢意。

张永德谨识

目 录

(按第一作者姓氏拼音排序)

变分法、微扰论和变分微扰论	丁亦兵 (1)
费曼、盖尔曼和外因伯论量子力学	关洪 (21)
一种没有发散的量子微扰方法	海文华 (31)
谈谈量子力学中的算符	喀兴林 (46)
好量子数在简并微扰论中的应用	柯善哲 (55)
二维碱金属原子中价电子的能级与波函数	柯善哲 (62)
风格与传统——杨振宁等名家论量子力学名家风格	李华钟 (67)
质量可变的带电粒子在含时电场中的精确解	李秀平 刘文森 (74)
等权波包的物理与数学	刘全慧 (81)
EIT 的基本理论与应用	刘雄军 葛墨林 (91)
量子力学中的参照系:量子力学的绘景	龙桂鲁 (126)
学习量子力学五十年——“i”与“I”之谜	倪光炯 (143)
Dirac 梳, 束缚态与散射态的关系——能带与势阱之上的束缚能级	王靖 曾谨言 (168)
耗散系统的线性空间结构和本征矢量展开	杨纲凯 马尚德 (182)
讲授高等量子力学的一些心得	杨泽森 (191)
从“在液氮中的宇宙学实验”说起	张礼 (201)
量子“天龙八部”——谈量子理论的诸般性质	张永德 (212)
强耦合 Schrödinger 方程的解析解及其在高能核物理中的应用	庄鹏飞 (253)

变分法、微扰论和变分微扰论

丁亦兵

中国科学院研究生院, 北京 100039

1 引言

变分法和微扰论是量子力学中近似求解能量本征方程最常用的两种方法。众所周知,这两种方法各有自己的优点,也有各自的局限性。标准微扰论的一级近似计算很简单,当微扰很弱时可以给出比较好的近似结果。但是二级以上的能量修正和一级以上的近似微扰波函数的求解往往很麻烦,它们都要涉及无穷级数求和,只有在很特殊的情况下才能得到完整的解,而且一旦微扰变强,微扰级数的收敛性很难得到保证。与之相比,变分法不受势的大小限制,因此可以有更广泛的适用范围。当变分参量很少时其近似解是简单的解析表达式,使用很方便。但是变分法只能给出能量本征值的上限,其解的精确程度的估计以及改进都是不清楚的问题。此外对于激发态,变分法的应用有更多的麻烦。

近年来,一种变分微扰论(variational-perturbation theory, VPT),或称变分改进微扰论(variationally improved perturbation theory, VIPT)的量子力学新的近似方法,得到了人们的关注^[1]。它把这两种近似方法结合了起来,包容了两种方法的优点,而使各自的缺陷得到部分的克服。当然,把这两种近似方法结合起来并不是完全新的做法。比如,为了更好地描写晶体中的声子,晶格动力学中就曾用过类似的概念,利用变分给出的简谐振子基作微扰计算^[2]。在相对论量子场论中,这种方法被称为变分基微扰论(perturbation with variational basis),曾用来计算等效势^[3]。然而就我们所知,以普通量子力学语言,向那些既没有学过晶格动力学也没有相对论场论知识的大学生和研究生介绍这一概念的参考书尚不多见^[4]。我们相信,量子力学这种组合近似方案的发展不仅对于量子力学的教学有重要的意义,对于需要实际求解量子力学相关问题的科研工作也是很有用处的。

2 少参量变分方法

在原子、分子、原子核和基本粒子束缚态的研究中,变分方法的应用非常普遍。在一些简单的情况下,只需很少几个变分参量就可以得到符合需要的近似解。特别是单参量的试探波函数,有很简单的解析表达式,计算一些相关的物理量非常方便。如果经验丰富,选择的试探波函数与精确结果很接近,往往会得到精度相当满

意的结果。当然,变分法精度的估计绝不是一个简单的问题。通常人们所认为的精确程度,多是指与精确结果比较而言。而我们通常要求解的问题,其精确结果事先并不知道。这时判断变分解的精度实际上是很困难的。人们通常取越来越多的参量作变分,研究所得结果的稳定性,但这里仍存在一个收敛性问题。因此寻找一个合适的判据,不需要知道精确解也能判断变分解的精度是一个很有意思的研究课题。我们曾讨论过超位力定理在这个问题中的应用。有兴趣的读者可以参考文献[5]。

关于变分法另外一个通常很少被人们关注的问题是对变分试探波函数本身的讨论。很多工作只把注意力集中于求得能量本征值的精度如何。其实在很多应用中,有一个更接近真实解的波函数非常重要。比如,超精细能级分裂的计算,粒子物理与核物理中涉及组分湮灭的衰变概率的计算,都需要用到原点波函数(WFO),这是考验波函数局部行为的一个物理量。有着一个单参量的高斯型或指数型的试探波函数是一般变分方法最常用的。它们给出的能量本征值往往比较满意,波函数的长程行为相差不多,但原点波函数可能会给出较大的偏差。我们对这个问题曾经进行过细致的讨论^[6]。

关于变分法的一般介绍可以在量子力学教科书中找到,不再赘述。这里简单介绍一个粒子物理研究中的实例,我们在下面讨论变分微扰论时也要用到它。

2.1 单参量试探波函数的变分法

在非相对论势模型的框架下,重夸克偶素的S态径向波函数 $\psi(r)$ 满足约化径向 Schrödinger 方程(取自然单位 $\hbar = c = 1$)

$$H\psi(r) = -\frac{1}{2\mu}\Delta\psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (1)$$

其中, H 是重夸克偶素的哈密顿量, $V(r)$ 是夸克和反夸克之间的中心势, E 是本征能量,而 μ 是约化质量。

在重夸克偶素研究中,最流行的几种位势是

(1) Cornell 势

$$V(r) = -\frac{4}{3}\frac{\alpha_s}{r} + kr \quad (2)$$

其中 $\alpha_s = 0.39$, $k = 1/2.34^2 (\text{GeV})^2$, 而夸克质量对于粲偶素取 $m_c = 1.84 \text{ GeV}$ 。

(2) Martin 势

$$V(r) = kr^{0.1} \quad (3)$$

其中, $k = 6.898$, $m_c = 1.8 \text{ GeV}$ 。

(3) 对数势

$$V(r) = k\log(r) \quad (4)$$

其中, $k = 0.733 \text{ GeV}$, $m_c = 1.5 \text{ GeV}$ 。

我们选用单参量试探波函数, 它的一般形式为

$$\phi_{\text{trial}}(r) = N e^{-ar^b} \quad (5)$$

其中, N 是归一常数, 可以证明

$$N = \left[\frac{b(2a)^{\frac{3}{b}}}{4\pi\Gamma(\frac{3}{b})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

我们把 a 取作变分参量, 它的优化值可以通过使哈密顿量的平均值

$$E(a) = \langle H \rangle = \frac{\langle \psi(a) | H | \psi(a) \rangle}{\langle \psi(a) | \psi(a) \rangle} \quad (7)$$

取极小来确定。 b 是一个确定试探波函数类型的模型参量, 我们取了如下 4 个值, 它们对应的试探波函数分别为:

- (1) $b=1$, 即 Ne^{-ar} ;
- (2) $b=2$, 即 Ne^{-ar^2} ;
- (3) $b=\frac{3}{2}$, 即 $Ne^{-ar^{3/2}}$;
- (4) $b=\frac{4}{3}$, 即 $Ne^{-ar^{4/3}}$ 。

用这些试探波函数, 我们分别计算:

- (1) 近似的能量本征值 E ;
- (2) 平均半径 $\langle r \rangle$;
- (3) $\frac{1}{r}$ 的平均值 $\langle \frac{1}{r} \rangle$;
- (4) 原点波函数的平方 $|\psi(0)|^2$ 。

对于原点波函数的计算我们采用了两种方法。第一种直接由解得的变分波函数取其原点值, 记为 $|\psi(0)|^2 I$ 。第二种方法是利用了把原点波函数与位势的微商联系起来的一个常用的计算公式

$$|\psi(0)|^2 = \frac{\mu}{2\pi} \left\langle \frac{dV}{dr} \right\rangle \quad (8)$$

其结果记为 $|\psi(0)|^2 II$ 。

对上述每一个计算的量 q , 我们还给出了它们与精确的数值解的相对偏差 δq 。它的定义为

$$\delta q = \frac{(q_{\text{var}} - q_{\text{true}})}{q_{\text{true}}}$$

其中, q_{var} 是变分解, 而 q_{true} 是精确的数值解。

所有的计算结果都列在了表 1~3 中。每个表都给出了相应的精确结果。相对偏差列在了括号内。

表 1 Cornell 势的结果

精确结果是: $E(1S)=0.257526\text{GeV}$, $\langle r \rangle=1.7073\text{GeV}^{-1}$, $\langle \frac{1}{r} \rangle=0.80848\text{ GeV}$, $|\psi(0)|^2=0.116054\text{ GeV}^3$ 。

b	E	$\langle r \rangle$	$\langle \frac{1}{r} \rangle$	$ \psi(0) ^2 I$	$ \psi(0) ^2 II$
1	0.272795(0.059)	1.7908(0.049)	0.8376(0.036)	0.187052(0.61)	0.13358(0.15)
2	0.280039(0.087)	1.7234(0.009)	0.7388(-0.098)	0.050403(-0.57)	0.092018(-0.20)
$\frac{3}{2}$	0.259785(0.0088)	1.6989(0.0049)	0.7908(-0.022)	0.082911(-0.29)	0.10706(-0.073)
$\frac{4}{3}$	0.257809(0.0011)	1.7083(0.0006)	0.8083(-0.0002)	0.103334(-0.11)	0.114675(-0.012)

表 2 Martin 势的结果

精确结果是: $E(1S)=7.5605\text{ GeV}$, $\langle r \rangle=1.72332\text{ GeV}^{-1}$, $\langle \frac{1}{r} \rangle=0.782946\text{ GeV}$, $|\psi(0)|^2=0.0778779\text{ GeV}^3$ 。

b	E	$\langle r \rangle$	$\langle \frac{1}{r} \rangle$	$ \psi(0) ^2 I$	$ \psi(0) ^2 II$
1	7.5871(0.0035)	1.8606(0.079)	0.8064(0.030)	0.166933(1.14)	0.079492(0.021)
2	7.57509(0.0019)	1.7151(-0.0048)	0.7423(-0.052)	0.051445(-0.34)	0.074462(-0.04)
$\frac{3}{2}$	7.5607(3×10^{-5})	1.7194(-0.0023)	0.7814(-0.0020)	0.079984(-0.027)	0.07746(-0.0017)
$\frac{4}{3}$	7.5622(0.0002)	1.7415(0.011)	0.7928(0.013)	0.097596(-0.25)	0.0786478(0.0099)

表 3 对数势的结果

精确结果是: $E(1S)=0.730733\text{ GeV}$, $\langle r \rangle=1.87535\text{ GeV}^{-1}$, $\langle \frac{1}{r} \rangle=0.723538\text{ GeV}$, $|\psi(0)|^2=0.0633063\text{ GeV}^3$ 。

b	E	$\langle r \rangle$	$\langle \frac{1}{r} \rangle$	$ \psi(0) ^2 I$	$ \psi(0) ^2 II$
1	0.754098(0.032)	2.0231(0.079)	0.7414(0.025)	0.129748(1.05)	0.0648735(0.021)
2	0.747750(0.024)	1.8639(-0.0061)	0.6831(-0.056)	0.039846(-0.37)	0.059769(-0.056)
$\frac{3}{2}$	0.731223(0.0007)	1.8668(0.0046)	0.7197(-0.0053)	0.062492(-0.013)	0.062971(-0.005)
$\frac{4}{3}$	0.731726(0.0014)	1.8910(0.0084)	0.7301(0.0091)	0.076171(-0.20)	0.0638848(0.0091)

从上面几个表可以看出:① 对于 Cornell 势, $b=\frac{4}{3}$ 时变分解精度最高, 而另外

两种势, $b = \frac{3}{2}$ 结果更好; ② 计算的 4 个量的精度对于 b 的取值是相互自洽的;

③ 原点波函数的计算结果表明, 利用公式(8)给出的结果 $|\psi(0)|^2 II$ 比 $|\psi(0)|^2 I$ 的精确度高, 这是因为前者依赖于试探波函数的积分, 因而对于波函数的局域行为不敏感。而后者完全由波函数的局域行为所决定。

2.2 带有多个变分参量的变分解

带有多个变分参量的试探波函数的选取可以有多种做法, 最直接的是把单参量变分波函数乘以一个多项式。即取

$$\psi(r) = (c_0 + c_1 r + c_2 r^2 + \cdots + c_n r^n) e^{-ar^b} \quad (9)$$

其中, a 和 $c_1, c_2, \cdots, c_n$ 都是变分参量, 而 c_0 可以由归一条件求得。作为例子, 我们对于两个变分参量的情况, 当位势取为 Cornell 势时, 计算了与表 1 相同的 4 个量和相应的相对偏差, 结果列在表 4 中。

表 4 Cornell 势在取两个变分参量的试探波函数时的计算结果

精确结果是: $E(1S) = 0.257526 \text{ GeV}$, $\langle r \rangle = 1.7073 \text{ GeV}^{-1}$, $\langle \frac{1}{r} \rangle = 0.80848 \text{ GeV}$ 和 $|\psi(0)|^2 = 0.116054 \text{ GeV}^3$ 。

b	E	$\langle r \rangle$	$\langle \frac{1}{r} \rangle$	$ \psi(0) ^2 I$	$ \psi(0) ^2 II$
1	0.265416(0.031)	1.7562(0.029)	0.8296(0.026)	0.158048(0.36)	0.115478(-0.005)
2	0.271382(0.054)	1.7098(0.0015)	0.7585(-0.062)	0.065156(-0.44)	0.0979566(-0.16)
$\frac{3}{2}$	0.258738(0.0047)	1.6991(0.0043)	0.7959(-0.016)	0.091133(-0.22)	0.109902(-0.053)
$\frac{4}{3}$	0.257624(0.0004)	1.7080(0.0004)	0.8088(0.0003)	0.108602(-0.064)	0.115470(-0.005)

结果表明, 各个量的精度都有不同程度的提高。而且对于 Cornell 势, 与单参量的情况一致, $b = \frac{4}{3}$ 的变分结果精度最高。原则上随变分参量的增多, 变分解的精度应该不断提高。但是寻找最小值, 从而确定变分解的计算的难度也会相应的增加。

2.3 激发态的变分解

基于 1S 态的变分解求解 2S 态并不困难。选择一个与 1S 态正交的试探波函数, 它可以有一个单变分参量, 也可以有多个变分参量。例如我们可以取

$$R_{2S}(r) = (c_0 + c_1 r + c_2 r^2) e^{-ar^{\frac{4}{3}}} \quad (10)$$

其中, a 采用第 2.2 节由 1S 态求得的相同的值。考虑了与 1S 态的正交条件以及该波函数自身的归一条件之后, 只剩下一个自由参量, 它可以用变分方法确定下

来。结果表明能量的相对偏差可以达到 0.004。原点波函数的两种计算值的相对偏差分别为 0.24(I) 和 0.003(II)。为了进一步提高精度, 必须增加变分参量的个数, 计算量也要随之增加。

3 Dalgarno-Lewis 求和技术

3.1 非简并 Rayleigh-Schrödinger 微扰论

微扰论是量子力学近似方法中最常使用的方法。其中的非简并 Rayleigh-Schrödinger 微扰论应用更为普遍。其基本做法简述如下。

如果系统的哈密顿量为

$$H = H_0 + \lambda V \quad (11)$$

假定无微扰哈密顿量 H_0 的本征值为 $E_n^{(0)}$ 非简并, 相应的本征矢为 $|n^{(0)}\rangle$ 。加入微扰势 λV 后的哈密顿量 H 的本征能量为 E_n , 本征矢为 $|n\rangle$ 。即

$$H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \quad (12)$$

和

$$H |n\rangle \equiv (H_0 + \lambda V) |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (13)$$

在条件 $\langle n^{(0)} | n \rangle = 1$ 成立的情况下, 微扰引起的能级移动 $\Delta_n = E_n - E_n^{(0)}$ 由下列展开式给出

$$\begin{aligned} \Delta_n &= \lambda \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \\ &+ \lambda^2 \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | V | n'^{(0)} \rangle \langle n'^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \\ &+ \cdots \end{aligned} \quad (14)$$

如果取微扰哈密顿量 $H' = \lambda V$ 则上述展开式还可以写成

$$\begin{aligned} \Delta_n &= E_n - E_n^{(0)} \\ &= \langle n^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle \\ &+ \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | H' | n'^{(0)} \rangle \langle n'^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \\ &+ \left(\sum_{n' \neq n} \sum_{n'' \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | H' | n'^{(0)} \rangle \langle n'^{(0)} | H' | n''^{(0)} \rangle \langle n''^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})(E_n^{(0)} - E_{n''}^{(0)})} \right. \\ &\quad \left. - E_n^{(1)} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | H' | n'^{(0)} \rangle \langle n'^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})^2} \right) \\ &+ \cdots \end{aligned} \quad (15)$$

而本征矢的展开式为

$$\begin{aligned}
|n\rangle &= |n^{(0)}\rangle \\
&+ \sum_{n' \neq n} |n'^{(0)}\rangle \frac{\langle n'^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \\
&+ \left(\sum_{n'' \neq n} \sum_{n' \neq n} |n'^{(0)}\rangle \frac{\langle n'^{(0)} | H' | n''^{(0)} \rangle \langle n''^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})(E_n^{(0)} - E_{n''}^{(0)})} \right. \\
&\quad \left. - E_n^{(1)} \sum_{n' \neq n} |n'^{(0)}\rangle \frac{\langle n'^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})^2} \right) \\
&+ \dots
\end{aligned} \tag{16}$$

注意, 这个本征矢不是一个通常意义的归一矢量。它只在一级近似下是归一的。但是我们可以通过重正化的手续, 定义

$$|n\rangle_N = Z_n^{1/2} |n\rangle \tag{17}$$

要求它满足归一条件

$$\langle n | n \rangle_N = 1 \tag{18}$$

可以求得

$$\begin{aligned}
Z_n^{-1} &= \langle n | n \rangle \\
&= (\langle n^{(0)} | + \lambda \langle n^{(1)} | + \lambda^2 \langle n^{(2)} | + \dots)(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) \\
&= 1 + \lambda^2 \langle n^{(1)} | n^{(1)} \rangle + O(\lambda^3) \\
&= 1 + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | H' | n'^{(0)} \rangle \langle n'^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})^2} + O(\lambda^3)
\end{aligned} \tag{19}$$

这样, 到 λ^2 量级我们有

$$Z_n = 1 - \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | H' | n'^{(0)} \rangle \langle n'^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})^2} \tag{20}$$

3.2 Dalgarno-Lewis 求和技术^[7]

(1) 在标准微扰论的计算中, 除了一级近似以外, 每一级都包含无穷级数求和, 所以高阶微扰论的应用实际上是相当困难的。通常采用的方法是取该级数的有限项截断。这样做虽然可以给出一个近似的解, 但保证不了求得的结果是正确的能量及波函数的足够好的近似。为了解决这个问题, 人们尝试过许多方法。其中, 由 Dalgarno 和 Lewis 采用的求和技术在某些情况下可以使人摆脱繁冗的无穷级数求和而求得给定阶的完整结果。遗憾的是, 这种方法在普通的量子力学教科书中很少提到。下面我们简单地介绍一下。

首先, 我们用下式定义一个依赖于状态的辅助算符 F_n

$$[F_n, H_0] \Phi_n \equiv (F_n H_0 - H_0 F_n) \Phi_n = (H' - E_n^{(1)}) \Phi_n \tag{21}$$

其中, Φ_n 满足本征方程

$$H_0 \Phi_n = E_n^{(0)} \Phi_n \quad (22)$$

考虑到矩阵元

$$\langle \Phi_n | [\hat{F}_n, H_0] | \Phi_n \rangle = 0 = \langle \Phi_n | H' - E_n^{(1)} | \Phi_n \rangle \quad (23)$$

可以看到我们的定义式(21)是自洽的。通常 $\langle \Phi_m | H' | \Phi_n \rangle$ 总是实数, 则从非对角矩阵元我们可以求得

$$\langle \Phi_m | F_n | \Phi_n \rangle = \frac{\langle \Phi_m | H' | \Phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{\langle \Phi_n | H' | \Phi_m \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq n) \quad (24)$$

(2) 一维体系

对于一个一维体系

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \quad (25)$$

计算出式(21)的对易关系, 则得到

$$\Phi_n \frac{d^2 F_n}{dx^2} + 2 \frac{dF_n}{dx} \frac{d\Phi_n}{dx} = \frac{2\mu}{\hbar^2} (H' - E_n^{(1)}) \Phi_n = \frac{1}{\Phi_n} \frac{d}{dx} (\Phi_n^2 \frac{dF_n}{dx}) \quad (26)$$

考虑到通常情况下微扰哈密顿量 H' 不依赖动量, 则由上式可以导出

$$\Phi_n^2(x) \frac{dF_n(x)}{dx} \Big|_a^x = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int_a^x (H' - E_n^{(1)}) \Phi_n^2(y) dy \quad (27)$$

如果

$$\Phi_n(a) = 0 \quad (28)$$

则再求一次积分可以得到辅助函数 $F_n(x)$ 的一个解析表达式

$$F_n(x) = \int^x \frac{1}{\Phi_n(x)^2} \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \int_a^x (H' - E_n^{(1)}) \Phi_n^2(y) dy \right\} \quad (29)$$

显然, F_n 是依赖于状态的, 而且仅能在一个任意的常数 K 的范围内确定, 因为总有 $[K, H_0] = 0$ 。

从微扰论知能量的二级近似为

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Phi_n | H' | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | H' | \Phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \sum_{m \neq n} \langle \Phi_n | H' | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | F_n | \Phi_n \rangle \end{aligned} \quad (30)$$

利用完备性关系

$$\sum_m |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m| + \int dk |\Phi_k\rangle \langle \Phi_k| = 1 \quad (31)$$

则求得用 $F_n(x)$ 表示的二级近似的能量表示式

$$E_n^{(2)} = \langle \Phi_n | H' F_n | \Phi_n \rangle - E_n^{(1)} \langle \Phi_n | F_n | \Phi_n \rangle \quad (32)$$

波函数的一级近似表达式为

$$\Psi_n = N \left[\Phi_n + \sum_{m \neq n} \frac{\Phi_m H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right] = N [1 + F_n - \langle \Phi_n | F_n | \Phi_n \rangle] \Phi_n \quad (33)$$

如果我们取归一条件为 $\langle \Phi_n | \Psi_n \rangle = 1$ 则 $N = 1$ 。但是, 如果取归一条件为 $\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1$ 则

$$N = (1 + \Delta F_n^2)^{-1/2} \quad (34)$$

其中

$$\Delta F_n^2 = \langle \Phi_n | F_n^2 | \Phi_n \rangle - \langle \Phi_n | F_n | \Phi_n \rangle^2 \quad (35)$$

三级近似的能量表达式为

$$\begin{aligned} E_n^{(3)} &= \sum_{n \neq n'} \sum_{n''} \frac{H'_{nn'} H'_{n'n''} H'_{n''n}}{(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})(E_n^{(0)} - E_{n''}^{(0)})} - E_n^{(1)} \sum_{n \neq n'} \frac{H'_{nn'} H'_{n'n}}{(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})^2} \\ &= \sum_{n \neq n'} \sum_{n''} \langle \Phi_n | F_n | \Phi_{n'} \rangle \langle \Phi_{n'} | F_n | \Phi_{n''} \rangle \langle \Phi_{n''} | F_n | \Phi_n \rangle \\ &\quad - E_n^{(1)} \sum_{n \neq n'} \langle \Phi_n | F_n | \Phi_{n'} \rangle \langle \Phi_{n'} | F_n | \Phi_n \rangle \end{aligned} \quad (36)$$

再一次利用完备性关系, 我们求得

$$\begin{aligned} E_n^{(3)} &= \langle \Phi_n | F_n H' F_n | \Phi_n \rangle - 2 \langle \Phi_n | F_n | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | F_n H' | \Phi_n \rangle \\ &\quad + 2 E_n^{(1)} \langle \Phi_n | F_n | \Phi_n \rangle^2 - E_n^{(1)} \langle \Phi_n | F_n^2 | \Phi_n \rangle \\ &= \langle \Phi_n | F_n H' F_n | \Phi_n \rangle - 2 E_n^{(2)} \langle \Phi_n | F_n | \Phi_n \rangle - E_n^{(1)} \langle \Phi_n | F_n^2 | \Phi_n \rangle \end{aligned} \quad (37)$$

(3) 三维体系

如果位势为中心势 $V(r)$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (38)$$

而

$$\Phi_n \rightarrow \Phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_m^l(\theta, \phi) \quad (39)$$

此外, 若微扰哈密顿量可以表示为

$$H'(r, \theta, \phi) = H'(r) Y_m^{l'}(\theta, \phi) \quad (40)$$

那时 F_n 可以表示为

$$F_n^{l'}(r, \theta, \phi) \rightarrow f_n^{l'}(r) Y_m^{l'}(\theta, \phi) \quad (41)$$

在这种情况下, 对易关系变成

$$[f_{nl}'(r)Y_m^{l'}(\theta, \phi), H_0] \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_m^l(\theta, \phi) = (H' - E_{nl}^{(1)}) \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_m^l(\theta, \phi) \quad (42)$$

一般而言,它是一个非常复杂的表示式。但如果只考虑 $l=0$ 的简单情况,该式约化为

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2 \left(\frac{d}{dr} \ln u_{n0}(r) \right) \frac{d}{dr} - \frac{l'(l'+1)}{r^2} \right] f_{n0}'(r) Y_m^{l'}(\theta, \phi) = \frac{2\mu}{\hbar^2} (H' - E_{n0}^{(1)}) \quad (43)$$

如果我们再有 $l'=0$, 则该式可以进一步简化为

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2 \frac{1}{u_{n0}(r)} \frac{du_{n0}(r)}{dr} \frac{d}{dr} \right] f_n(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} (H' - E_{n0}^{(1)}) \quad (44)$$

不难看出该式与一维情况下辅助函数 F_n 所满足的方程式完全相同。因此 $f_{n0}(r)$ 可以由以下的积分求得

$$f_{n0}(r) = \int_a^r \frac{1}{u_{n0}(r)^2} \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \int_a^r (H' - E_n^{(1)}) u_{n0}^2(\xi) d\xi \right\} \quad (45)$$

关于 Dalgarno 和 Lewis 建议的这种解决微扰计算中无穷级数求和的技术方案的应用,将在下面讨论变分微扰论时一并介绍,这里不再赘述。

4 变分微扰方法

4.1 量子力学的一种新的近似方法

把变分法和微扰论这两种近似方法适当地结合起来,发扬它们各自的优点,克服各自的缺欠,从而得到一种更为有效的量子力学近似方法。这就是变分微扰方法得以建立的动机。

假定我们要求解的问题其相应的哈密顿量(称为原哈密顿量)为

$$H = H_0 + V \quad (46)$$

我们选择一个归一的试探波函数 $\Psi_n(\lambda)$, 要求它是某个与原哈密顿量 H 的形式接近的哈密顿量 H_λ (称为母哈密顿量)的精确解。 H_λ 的形式为

$$H_\lambda = H_0 + V_\lambda \quad (47)$$

利用它可以把原哈密顿量改写为

$$H = H_\lambda + H - H_\lambda = H_\lambda + H' \quad (48)$$

显然,其中的新的微扰哈密顿量 H' 为

$$H' = H - H_\lambda = V - V_\lambda \quad (49)$$

试探波函数 $\Psi_n(\lambda)$ 及母哈密顿量 H_λ 都依赖于一个参量 λ , 我们可以从原哈

密顿量的变分解确定它的一个优化值 λ_n , 即要求它满足

$$\delta \langle \Psi_n(\lambda) | H | \Psi_n(\lambda) \rangle = 0 \quad (50)$$

其中, 符号 δ 表示取变分。求得的优化参量值记为 λ_n 。相应的母哈密顿量记为 H_{λ_n} 。

需要特别指出的是, 这一做法并不限于基态。对于激发态也完全适用。

确定了优化的母哈密顿量 H_{λ_n} 之后, 代替 H_0 把它取作零级哈密顿量, 相应的零级能量 $E_n^{(0)}(\lambda_n)$ 满足方程

$$H_{\lambda_n} | \Psi_n(\lambda_n) \rangle = E_n^{(0)}(\lambda_n) | \Psi_n(\lambda_n) \rangle \quad (51)$$

用标准的微扰论方法可以依次求得各级能量的近似值。于是我们得到

$$\begin{aligned} E_n = & \langle \Psi_n(\lambda_n) | H_{\lambda_n} | \Psi_n(\lambda_n) \rangle \\ & + \langle \Psi_n(\lambda_n) | H' | \Psi_n(\lambda_n) \rangle \\ & + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Psi_k(\lambda_n) | H' | \Psi_n(\lambda_n) \rangle|^2}{E_n^{(0)}(\lambda_n) - E_k^{(0)}(\lambda_n)} \\ & + \dots \end{aligned} \quad (52)$$

对于 $n=0$ 的情况, 我们把上述微扰表达式的前两项重新整理之后发现

$$\langle \Psi_0(\lambda_0) | H_{\lambda_0} + H' | \Psi_0(\lambda_0) \rangle = \langle \Psi_0(\lambda_0) | H | \Psi_0(\lambda_0) \rangle \quad (53)$$

它就是普通变分法给出的基态能量。而更高阶的修正项实际上对于变分结果的修正。比如, 其中的第三项给出的是二级修正, 对于基态该项取负值。它意味着, 把基态的变分能量向下推, 无疑会把变分法给出的能量上限修正为更接近于真实解。当然, 这种修正有可能过大, 使得到的能量值不再保持为真实解的上限。

微扰展开式(52)与普通微扰展开不同之处主要在于它所用的展开基是通过变分法求得的, 零级能量是通过变分法优化的值, 比普通微扰论更容易得到更精确的结果。它把变分法和微扰论自然地结合在一起, 因此也称之为变分基微扰论, 或简称为变分微扰论。这种方法的优点首先是可以对于变分结果的精度做出改进; 它的另一个优点是不受基态的限制, 可以很容易地应用于激发态。正如我们在第 1 节指出的, 用普通的变分法处理激发态是很麻烦的。

这种方法的一个缺欠是, 要求得对变分解有意义的修正, 必须要从二阶微扰算起。如果用标准的微扰论方法, 不可避免地会遇到无穷级数求和, 因而只有在极特殊的情况下可以做下去。下面我们将看到, 采用第 3 节介绍的 Dalgarno-Lewis 求和技巧, 在很多情况下可以使这种计算变得很简单。

4.2 变分微扰论用于求解非简谐振子

带有一个与 x^4 成正比的项的非简谐振子的哈密顿量为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 + bx^4 \quad (54)$$

其中, b 是一个正的参量。通常的微扰计算仅当 b 是个小量时才可以得到好的近似结果。否则保证不了各阶微扰的收敛性。

为了把上述的变分微扰方法应用于这个问题, 首先, 我们应该找一个合适的试探波函数和与其相应的母哈密顿量。对于基态, 最方便的选择当然是高斯型波函数

$$\Psi_{\Omega}(\lambda) = \left(\frac{m\Omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\Omega}{2\hbar}x^2} \quad (55)$$

其中, Ω 是一个变分参量。以这个波函数为其基态的精确解的母哈密顿量为

$$H_{\Omega} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\Omega^2}{2}x^2 \quad (56)$$

用这个母哈密顿量可以把原哈密顿量改写为

$$\begin{aligned} H &= H_{\Omega} + H' \\ &= \frac{p^2}{2m} + \frac{m\Omega^2}{2}x^2 + \frac{m}{2}(\omega^2 - \Omega^2)x^2 + bx^4 \end{aligned} \quad (57)$$

H_{Ω} 的第 n 个本征态用 $|n_{\Omega}\rangle$ 来表示, 则期待值 $\langle n_{\Omega} | H | n_{\Omega} \rangle$ 由下式给出

$$\begin{aligned} \langle n_{\Omega} | H | n_{\Omega} \rangle &= \langle n_{\Omega} | H_{\Omega} | n_{\Omega} \rangle + \langle n | H' | n \rangle \\ &= \langle n_{\Omega} | H_{\Omega} | n_{\Omega} \rangle - \frac{m(\Omega^2 - \omega^2)}{2} \langle n_{\Omega} | x^2 | n_{\Omega} \rangle + b \langle n_{\Omega} | x^4 | n_{\Omega} \rangle \\ &= \hbar\Omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar(\Omega^2 - \omega^2)}{4\Omega} (2n + 1) + \frac{3b\hbar^2}{4m^2\Omega^2} (2n^2 + 2n + 1) \end{aligned} \quad (58)$$

其中, 我们用到了标准量子力学的结果

$$\begin{aligned} \langle n_{\Omega} | x^2 | n_{\Omega} \rangle &= \frac{\hbar}{2m\Omega} (2n + 1) \\ \langle n_{\Omega} | x^4 | n_{\Omega} \rangle &= \left(\frac{\hbar}{2m\Omega} \right)^2 (6n^2 + 6n + 3) \end{aligned} \quad (59)$$

这个期待值对参量 Ω 求变分, 可以得到优化值 Ω_n 满足的一个方程式

$$\Omega_n^3 - \omega^2 \Omega_n - \frac{6b\hbar}{m^2} \frac{2n^2 + 2n + 1}{2n + 1} = 0 \quad (60)$$

它对任何 n 值都适用。

如前所述, 求得优化的波函数及母哈密顿量后我们可以逐级计算变分微扰, 特别是它的二级修正项

$$\sum_{k \neq n} \frac{|\langle n_{\Omega} | H' | n_{\Omega} \rangle|^2}{E_n^0(\Omega) - E_k^0(\Omega)}$$