微扰与变分法 (作业: 20230522)

1. 非简并的微扰方法: 若体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 不显含时间, 且可以分为两部分 $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$. 其中 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征值 $E_n^{(0)}$ 和归一化本征矢 $\psi_n^{(0)}$ 可以严格求出, 而另一部分 $\hat{H}^{(1)}$ 足够小 ($\left|\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\right|_{m\neq n} << 1$), 则可将 $\hat{H}^{(1)} = \lambda\hat{H}'$ 看作叠加在 $\hat{H}^{(0)}$ 上的微扰;

   (a) 处理方法: 将 E_n 和 ψ_n 按照 λ 展开: $\begin{cases} E_n = \sum\limits_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} \\ \psi_n = \sum\limits_{i=0}^{\infty} \lambda^i \psi_n^{(i)} \end{cases}$, 并带入定态方程 $(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}') \sum\limits_{i=0}^{\infty} \lambda^i \psi_n^{(i)} = \sum\limits_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} \cdot \sum\limits_{j=0}^{\infty} \lambda^j \psi_n^{(j)}$;

   (b) 由待定系数法并取 $\lambda = 1$ 可得到: $\begin{cases} (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(0)} = 0 \\ (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)} \\ (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \\ ... \end{cases}$;

   (c) 能级的修正: $\begin{cases} E_n^{(0)} \\ E_n^{(1)} =< \psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)} >= \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)} d\tau \\ E_n^{(2)} = \sum\limits_{m\neq n} \frac{|\hat{H}'_{mn}|^2}{(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})} \\ ... \end{cases}$;

   (d) 波函数的修正: $\begin{cases} \psi_n^{(0)} \\ \psi_n^{(1)} = \sum\limits_{m\neq n} \frac{<\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}>}{(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})}\psi_m^{(0)} \\ ... \end{cases}$;

2. 简并微扰方法: 若体系的第 l 个能级 $E_l^{(0)}$ 是简并的, 且简并度为 f_l, 则零级定态方程 $\hat{H}^{(0)}\phi_{lk}^{(0)} = E_l^{(0)}\phi_{lk}^{(0)}, k = 1, 2, ..., f_l$;

   (a) 处理方法: 正确的零级近似波函数必须满足零级修正方程, 其解的一般形式是 $\psi_l^{(0)} = \sum\limits_{k=1}^{f_l} \phi_{lk}^{(0)} a_{lk}^{(0)}$;

   (b) 一级修正方程: 由 $(\hat{H}^{(0)}+\lambda\hat{H}')(\psi_l^{(0)}+\lambda\psi_l^{(1)}) = (E_l^{(0)}+\lambda E_l^{(1)})(\psi_l^{(0)}+$

$\lambda\psi_l^{(1)}$) 得到 $\begin{cases} \lambda^0: & \hat{H}^{(0)}\psi_l^{(0)} = E_l^{(0)}\psi_l^{(0)} \\ \lambda^1: & (\hat{H}^{(0)}\psi_l^{(1)} + \hat{H}'\psi_l^{(0)}) = (E_l^{(0)}\psi_l^{(1)} + E_l^{(1)}\psi_l^{(0)}) \end{cases}$, 系统的一级近似波函数 $\psi_l^{(1)} = \sum\limits_{k=1}^{f_l} \psi_{lk}^{(0)} a_{lk}^{(1)} + \sum\limits_{l'\neq l} \phi_{l'}^{(0)} a_{l'l}^{(1)}$;

(c) 能级的一级修正: $E_{ln}^{(1)}$ 可以通过久期方程 $\begin{vmatrix} H'_{11} - E_l^{(1)} & H'_{12} & \ldots & H'_{1f_l} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_l^{(1)} & \ldots & H'_{2f_l} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{f_l1} & H'_{f_l2} & \ldots & H'_{f_lf_l} - E_l^{(1)} \end{vmatrix} = 0$ 求解, 其中 $H'_{ij} = \int \phi_{li}^* \hat{H}' \phi_{lj} d\tau$;

(d) 波函数的零级修正: 由 $\sum\limits_{k=1}^{f_l} \left[< \phi_{lm}^{(0)} | \hat{H}' | \phi_{lk}^{(0)} > - E_l^{(1)} \delta_{mk} \right] a_{lk}^{(0)} = 0, m = 1, 2, ..., f_l$ 可以求得 $\psi_{ln}^{(1)} = \sum\limits_{k=1}^{f_l} \phi_{lk}^{(0)} a_{lk}^{n(0)}$;

3. 设 $\hat{A}$ 是厄米算符, 它与 $\hat{H}^{(0)}$ 与 $\hat{H}'$ 都对易 (注意: 微扰法中 $\hat{H}^{(0)}$ 与 $\hat{H}'$ 不可能对易), 如果 $\hat{H}^{(0)}$ 的简并本征函数 $\phi_a^{(0)}$ 和 $\phi_b^{(0)}$ 同样也是 $\hat{A}$ 的具有不同本征值的本征函数, $\hat{A}\phi_a^{(0)} = a_1\phi_a^{(0)}, \hat{A}\phi_b^{(0)} = a_2\phi_b^{(0)}$, 则 $H'_{ab} = 0$. 此时 $\phi_a^{(0)}$ 和 $\phi_b^{(0)}$ 可以用非简并微扰理论;

4. Stack 效应: 氢原子在外电场的作用下产生的谱线分裂现象;

5. 变分原理: $\hat{H}$ 的平均值取变分极值 ($\delta E = 0$)$\Leftrightarrow\psi$ 为 $\hat{H}$ 的本征函数;

6. 变分法求基态能量的步骤:

   (a) 选取含有参变量 λ 的尝试波函数 $\phi(\lambda)$;

   (b) 计算平均能量 $E(\lambda) =< \phi(\lambda)|\hat{H}|\phi(\lambda) >$;

   (c) 取极值 $\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = 0$, 求得 λ_0;

   (d) 基态能量 E_0 近似为 $E(\lambda_0)$, 基态波函数 ϕ_0 近似为 $\phi(\lambda_0)$;

7. 含时微扰: 将体系哈密顿算符分解为 $\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'(t)$, 其中 $\hat{H}^{(0)}$ 与时间无关, 微扰 $\hat{H}'(t)$ 足够小. 利用方程 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}(t)\psi$ 和波函数 $\Phi_n = \phi_n e^{-i\frac{\varepsilon_n t}{\hbar}}$ 的展开 $\psi(\vec{r}, t) = \sum\limits_n c_n(t)\Phi_n$. 其中 $\varepsilon_n\phi_n = \hat{H}^{(0)}\phi_n$ 求解;