

【例 6.3.2】：伦敦色散相互作用的简单谐振子模型

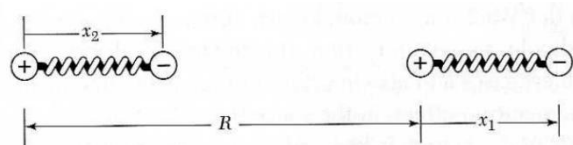


图 6.1.1 色散相互作用的谐振子模型。

描述两个惰性气体原子之间的色散相互作用最简单的模型是用线性谐振子模型描述电子关于原子核的瞬时振荡（如图 6.1.1 所示）。零阶的哈密顿算符对应于两个独立的谐振子哈密顿算符相加，而谐振子之间的静电相互作用对应于微扰项，即，

$$\hat{H}_0 = \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x_1^2 \right) + \left(\frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x_2^2 \right) \quad 6.3.31$$

$$\hat{H}' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R-x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} \right) \quad 6.3.32$$

6.3.2 式中， ϵ_0 为真空介电常数。由于我们关注的是 $R \gg x_1, x_2$ ，因此上式可简化为

$$\hat{H}' \approx - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3} x_1 x_2 \quad 6.3.33$$

显然，零阶本征态波函数是两个谐振子本征函数的乘积，

$$\begin{aligned} \psi_{n_1 n_2}^{(0)}(x_1, x_2) &= \phi_{n_1}(x_1) \phi_{n_2}(x_2) \\ E_{n_1 n_2}^{(0)} &= (n_1 + n_2 + 1) \hbar \omega_0 \end{aligned} \quad 6.3.34$$

现在考虑微扰项对基态能量的贡献。很容易证明，基态能量的一阶修正为零，

$$\Delta E_0^{(1)} = \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle = - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} |\phi_0(x_1)|^2 x_1 dx_1 \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} |\phi_0(x_2)|^2 x_2 dx_2 \right] = 0 \quad 6.3.35$$

因此，必须考虑二阶能量修正才能考虑微扰项的贡献，

$$\begin{aligned}
\Delta E_0^{(2)} &= \sum_{n_1, n_2 \neq 0} \frac{\left| \left\langle \psi_{n_1 n_2}^{(0)} \left| \hat{x}_1 \hat{x}_2 \right| \psi_{00}^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_{00}^{(0)} - E_{n_1 n_2}^{(0)}} = \frac{e^4}{4 \pi^2 \varepsilon_0^2 R^6} \sum_{n_1, n_2 \neq 0} \frac{\left| \left\langle \phi_{n_1} \left| \hat{x} \right| \phi_0 \right\rangle \left\langle \phi_{n_2} \left| \hat{x} \right| \phi_0 \right\rangle \right|^2}{-(n_1 + n_2) \hbar \omega_0} \\
&= - \frac{e^4 \hbar}{32 \pi^2 \varepsilon_0^2 m^2 \omega_0^3} \frac{1}{R^6}
\end{aligned} \tag{6.3.36}$$

利用之前引入的极化率概念，上式可以表达为，

$$\Delta E_0^{(2)} = - \frac{\hbar \omega_0 \alpha^2}{32 \pi^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{R^6}. \tag{6.3.37}$$

上式表明，原子的极化率越大，即在外电场作用下电子云分布越容易变形，原子之间的色散相互作用就越强。这是和我们关于色散作用的物理图像是一致的。

【例 6.4.2】一维近自由电子气近似：能带结构的形成

作为微扰理论的一个应用实例，下面讨论固体能带理论中的近自由电子近似。为了简化起见，考虑一维问题。这里求解的问题是如下一维周期性势场的薛定谔方程，

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad 6.4.24$$

其中 $V(x + na) = V(x)$ ， n 是任意整数。为了简化问题的处理，引入所谓的玻恩-冯·卡门(Born-van Karmann)周期性边界条件，即要求波函数满足如下条件，

$$\psi(x + Na) = \psi(x) \quad 6.4.25$$

其中 N 是一个正整数，并在最终取 $N \rightarrow \infty$ 的极限。 $V(x)=0$ 对应于一维自由电子，相应的本征函数为平面波。在玻恩-冯·卡门边界条件下，平面波表示为

$$\phi_k(x) = L^{-1/2} e^{ikx} \quad 6.4.26$$

其中 $L=Na$ ，相应的能量本征值

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad 6.4.27$$

容易证明， k 的取值是离散的，

$$k = l \frac{2\pi}{L} = \frac{l}{N} \frac{2\pi}{a}, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad 6.4.28$$

将周期性势场的作用作为微扰处理，与零阶波函数 $\phi_k(x)$ 对应的本征态能量可以写为

$$E_k = \varepsilon_k + \delta E_k^{(1)} + \delta E_k^{(2)} + \dots \quad 6.4.29$$

根据非简并态微扰理论，可以直接写出

$$\delta E_k^{(1)} = \langle \phi_k | V | \phi_k \rangle = L^{-1} \int_0^L V(x) dx \equiv V_0 \quad 6.4.30$$

因此，本征能量的一阶微扰修正等于周期势函数的平均值。显然，通过选取合适的能量原点，总是可以使 $V_0=0$ 。能量的二阶修正可以写为，

$$\delta E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle \phi_{k'} | V | \phi_k \rangle|^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} = \sum_{k' \neq k} \frac{|V_{kk'}|^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} \quad 6.4.31$$

其中周期势函数关于零阶波函数（即平面波）的矩阵元为

$$V_{kk'} \equiv \langle \phi_k | V | \phi_{k'} \rangle = L^{-1} \int_0^L V(x) e^{-i(k-k')x} dx, \quad 6.4.32$$

可以证明，只有当 $k - k' = \frac{2\pi}{a}l$ ，其中 l 为任意整数时，矩阵元才不为零，并等于

周期势函数 $V(x)$ 对应于 $q = \frac{2\pi}{a}l$ 的傅立叶积分

$$V_{kk'} \equiv V_l = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) e^{-i \frac{2\pi l x}{a}} dx \quad 6.4.33$$

因此二阶能量修正可以写为，

$$\delta E_k^{(2)} = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \sum_{l \neq 0} \frac{|V_l|^2}{k^2 - \left(k - \frac{2\pi l}{a} \right)^2}. \quad 6.4.34$$

显然，当 $k^2 = \left(k - \frac{2\pi l}{a} \right)^2$ ，即 $k = l \frac{\pi}{a} \equiv \frac{1}{2} G_l$ ($l = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) 时，上式的加

和中会出现分母为零的项，因此，上式对于 k 取这些特殊值时并不成立。这时需要使用简并微扰理论。为了得到 k 的取值趋近于这些特殊值时能量本征值的行为，

定义 $k \equiv l \frac{\pi}{a} (1 + \Delta)$ ，显然，对应于 $k' \equiv k - l \frac{2\pi}{a} = l \frac{\pi}{a} (-1 + \Delta)$ 的态 $\phi_{k'}(x)$ 与 $\phi_k(x)$ 在

$\Delta=0$ 时简并，在 $\Delta \ll 1$ 时为近简并态，必须用简并态微扰理论来考虑在弱周期性势场存在条件下这两个态之间的相互作用。应用二重简并态微扰理论的处理结果，可以得到

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k'}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}}{2} \right)^2 + |V_l|^2} \quad 6.4.35$$

当 $\Delta \rightarrow 0$ 时，上式可以简化为，

$$E_{\pm} \approx \varepsilon_l (1 + \Delta^2) \pm \left(|V_l| + \frac{2\varepsilon_l^2 \Delta^2}{|V_l|} \right) \quad 6.4.36$$

其中 $\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{l\pi}{a} \right)^2$ 。从上式可以看出，当 $\Delta=0$ 时，由于 $\phi_{k'}(x)$ 与 $\phi_k(x)$ 的相互作用，

导致能级发生分裂，使得在 $k \equiv l \frac{\pi}{a}$ 处形成一个大小等于 $E_g \equiv 2|V_l|$ 的能隙。另外，

当 $\Delta \rightarrow 0$ 时，能量作为 k 的函数以 Δ^2 的形式趋于 $E_{\pm} = \varepsilon_l \pm |V_l|$ (如图 6.4.1 所示)。

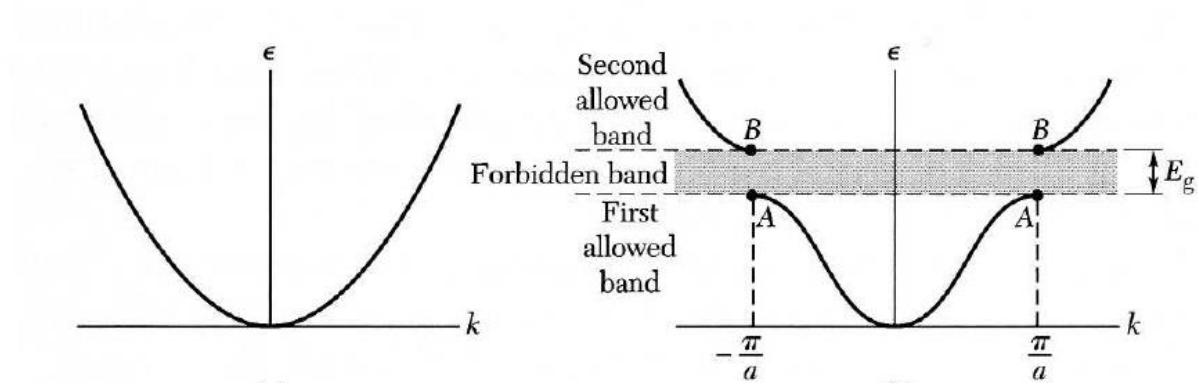


图 6.4.1 一维周期性体系的近自由电子近似示意。

线性变分法

在实际应用中，比较常用的变分法是所谓的线性变分法，即将试探态矢表示为一组线性无关的已知态矢 $\{|\chi_i\rangle | i = 1, 2, \dots, N\}$ 的线性组合

$$|\tilde{0}\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\chi_i\rangle \quad 6.5.7$$

$\{|\chi_i\rangle\}$ 也被称为基组，但需要注意的是，作为一个近似方法，这里的基组一定是不完备的，这和前面章节讨论中的完备基组是不一样的。为了简化讨论，假定基组是正交归一的，

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad 6.5.8$$

由 6.5.7，可以得到试探态矢所对应的能量期望值为

$$\langle \tilde{E}_0 \rangle = \frac{\langle \tilde{0} | \hat{H} | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle}{\sum_i c_i^* c_i} \equiv \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i c_i^* c_i} \quad 6.5.9$$

根据变分原理，展开系数可以通过对能量期望值求极小值来得到，即要求

$$\frac{\partial \langle \tilde{E}_0 \rangle}{\partial c_i^*} = \frac{\left(\sum_j H_{ij} c_j \right) \left(\sum_k c_k^* c_k \right) - \left(\sum_{kj} H_{kj} c_k^* c_j \right) c_i}{\left(\sum_k c_k^* c_k \right)^2} = 0 \quad 6.5.10$$

从而得到

$$\left(\sum_j H_{ij} - \lambda \delta_{ij} \right) c_i = 0 \quad 6.5.11$$

其中 $\lambda \equiv \langle \tilde{E}_0 \rangle$ 。以上方程具有标准的矩阵本征方程的形式，通过求解相应的久期方程可以得到一组本征值 λ_k 和相应的展开系数 $\{c_i^{(k)}\}$ ， $(k = 1, 2, \dots, N)$ 。其中最

小的本征值 λ_1 和相应展开系数所得到的基组的线性组合 $\sum_{i=1}^N c_i^{(1)} |\chi_i\rangle$ ，就是在该基

组条件下最优的基态能量和态矢。

【思考题】通过线性变分法得到的激发态能量是否满足变分原理（即 $\lambda_k \geq E_k$ ）？