階愈接近（或 $|\varphi_p\rangle$ 愈靠近 $|\varphi_n\rangle$），則修正項含有狀態 $|\varphi_p\rangle$ 的成分也就愈大。

(二) **二級修正**（求得能量 ε_2 之形式）：

將式(9.15)投影在 $|\varphi_n\rangle$ 上，得

$$\langle \varphi_n | \hat{H}_0 - E_n^0 | 2 \rangle + \langle \varphi_n | \hat{V} - \varepsilon_1 | 1 \rangle - \varepsilon_2 \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 0 \tag{9.43}$$

$$E_n^0 \langle \varphi_n | 2 \rangle - E_n^0 \langle \varphi_n | 2 \rangle + \langle \varphi_n | \hat{V} | 1 \rangle - \varepsilon_1 \cancelto{0}{\langle \varphi_n | 1 \rangle} - \varepsilon_2 = 0 \tag{9.44}$$

由式(9.41)，故

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \langle \varphi_n | \hat{V} | 1 \rangle \\ &= \langle \varphi_n | \hat{V} | \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \varphi_p^i | \hat{V} | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} | \varphi_p^i \rangle = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \varphi_p^i | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} \end{aligned} \tag{9.45}$$

所以能量修正為

$$\begin{aligned} E_n(\lambda) &= \varepsilon_0 + \lambda \varepsilon_1 + \lambda^2 \varepsilon_2 + O(\lambda^3) \\ &= E_n^0 + \lambda \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \varphi_p^i | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + O(\lambda^3) \end{aligned} \tag{9.46}$$

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{p \neq n} \frac{|H'_{pn}|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}} \quad \textbf{（二級修正）} \tag{9.47}$$

在能量二級修正上，若 $\hat{H}'$ 在 $|\varphi_p\rangle$ 與 $|\varphi_n\rangle$ 之間造成的耦合愈強，或者 E_p^0 與 E_n^0 愈接近（即 $|\varphi_p\rangle$ 愈靠近 $|\varphi_n\rangle$），則引起的排斥反而愈大。因由第三項之分母值知，若狀態 $|\varphi_p\rangle$ 在原狀態 $|\varphi_n\rangle$ 之上，即

$E_p^0 > E_n^0$ (原能量值)，則修正能量 E_n 反而降低，變得較小

反之，

$E_p^0 < E_n^0$ (原能量值)，則修正能量 E_n 反而升高，變得較大

對於二級波函數的修正，因不常用到，故在此省略其討論。

解 對邊界位於$\pm L/2$的位能井而言，

$$\varphi_{2n-1}(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{(2n-1)\pi x}{L} \quad E_{2n-1}^{(0)}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(2n-1)^2 \quad \text{且為奇數（} n \text{ 為整數）}$$

$$\varphi_{2n}(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{2n\pi x}{L} \quad E_{2n}^{(0)}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(2n)^2 \quad \text{且為偶數（} n \text{ 為整數）}$$

微擾為 $\begin{cases} \hat{H}'=V_0 & , \ -a/2\le x\le 0 \\ \hat{H}'=-V_0 & , \ 0<x\le a/2 \end{cases}$

故一級修正能量為

$$E_n^{(1)}=\langle\varphi_n|\hat{H}'|\varphi_n\rangle=V_0\int_{-a/2}^{0}\langle\varphi_n|x\rangle\langle x|\varphi_n\rangle dx-V_0\int_0^{a/2}\langle\varphi_n|x\rangle\langle x|\varphi_n\rangle dx$$

$$=V_0\int_{-a/2}^{0}\varphi_n^2(x)dx-V_0\int_0^{a/2}\varphi_n^2(x)dx$$

對奇數而言，

$$E_n^{(1)}=V_0\cdot\frac{2}{L}\left[\int_{-a/2}^{0}\cos^2\frac{(2n-1)\pi x}{L}dx-\int_0^{a/2}\cos^2\frac{(2n-1)\pi x}{L}dx\right]=0$$

對偶數而言，

$$E_n^{(1)}=V_0\cdot\frac{2}{L}\left[\int_{-a/2}^{0}\cos^2\frac{(2n-1)\pi x}{L}dx-\int_0^{a/2}\cos^2\frac{(2n-1)\pi x}{L}dx\right]=0$$

所以，若僅修正至一級，固有能量與未受微擾時一樣。

問題 9.4

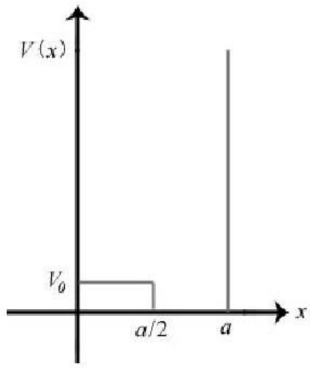
質量為 m 的粒子，在不對稱的一維盒子中（如圖）

(a) 利用一級微擾理論，計算粒子的固有能量。

(b) 波函數的一級修正項為何？

(c) 若此例子是個電子，與未受微擾的系統相比較，在這樣的微擾系統中，頻率會如何發射？

(d) V_0 的最小假設是多少才會合適？



解 (a) 一級能量修正為

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n^{(0)} | \hat{H}' | \varphi_n^{(0)} \rangle = V_0 \int_0^{L/2} \frac{L}{2} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx$$

$$= \frac{V_0}{L} \int_0^{L/2} (1 - \cos \frac{2n\pi x}{L}) dx = \frac{V_0}{2}$$

(b) 因

$$\langle \varphi_\ell^{(0)} | \hat{H}' | \varphi_n^{(0)} \rangle = V_0 \int_0^{L/2} \frac{L}{2} \sin \frac{\ell \pi x}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} dx$$

$$= \frac{V_0}{L} \int_0^{L/2} (\cos \frac{(\ell - n)\pi x}{L} - \cos \frac{(\ell + n)\pi x}{L}) dx$$

$$= \frac{V_0}{\pi} \left[\frac{\sin \frac{(\ell - n)\pi}{2}}{\ell - n} - \frac{\sin \frac{(\ell + n)\pi}{2}}{\ell + n} \right]$$

故一級波函數修正為

$$\varphi_n^{(1)} = \frac{V_0}{\pi E_1} \sum_{\ell \neq n} \frac{1}{n^2 - \ell^2} \left[\frac{\sin \frac{(\ell - n)\pi}{2}}{\ell - n} - \frac{\sin \frac{(\ell + n)\pi}{2}}{\ell + n} \right] \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\ell \pi x}{L}$$

(c) $E_n = E_n^{(0)} + \frac{V_0}{2}$，與 $E_n^{(0)}$ 只差一個常數 $\frac{V_0}{2}$

所以

$$E_n - E_n' = E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}$$

即

$$\Delta E_n = h\nu_n = h\nu_n^{(0)} = \Delta E_n^{(0)} \Rightarrow \nu_n = \nu_n^{(0)}$$

無論系統有無受到常微擾的作用，電子發射出來的頻率均相同。

(d) 能夠造成微擾的條件為

$$V_0 \cdot \frac{1}{2} \ll E_1^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

若微擾寬度 $L/2$ 變小時，則高度 V_0 可增高，但 V_0 與寬度比（譬如$1/2$）乘積需遠小於基態能量。