



Time-Independent Perturbation Theory

11-1 ENERGY SHIFTS AND PERTURBED EIGENSTATES

There are few potentials $V(r)$ for which the Schrödinger equation is exactly solvable, and we have already discussed most of them. We must therefore develop techniques for obtaining eigenvalues and eigenfunctions for all the other potentials. The general availability of computers would seem to render this effort as unnecessary, and indeed, if only numerical values of energy eigenvalues, for example, are needed, the techniques that we develop in this chapter cannot compete in accuracy with the simplest programs. The reason for discussing perturbation theory is that even at the lowest level of approximation we get insight into how energies shift and how eigenfunctions are changed by a change in the

Time-Independent Perturbation 是解能量本徵態問題的一個系統的近似方法：

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

H 常常可以分解為一個主要的項，稱未微擾 H_0 ，加一個較小的微擾 λH_1 ：

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad \lambda \ll 1。$$

時常， H_0 比較簡單，因此已經解出本徵態了：

那麼可以期待 H_0 的解會非常接近真實的解！

舉例來說：簡諧運動可以有一微小的Anharmonic Oscillator 非諧項。

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2 + \lambda x^4$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2$$

$$H_1 = x^4$$

Stark Effect 在氫原子上加上一個常數電場：

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\lambda H_1 = e\vec{r} \cdot \vec{E}$$

設 H 可以分解為未微擾unperturbed H_0 ，加一個較小的微擾 perturbation λH_1 ：
考慮 H 的特定第個本徵態 $|\psi_n\rangle$ （固定 n ）：

$$(H_0 + \lambda H_1)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

本徵值 $E_n(\lambda)$ 與本徵態 $|\psi_n(\lambda)\rangle$ 由參數 λ 決定，可以視為 λ 的函數。

讓 λ 連續由真實值變化至0， $E_n(0)$ 趨近 H_0 本徵值 $E_n^{(0)}$ ， $|\psi_n(0)\rangle$ 趨近本徵態 $|\phi_n\rangle$ 。

$$H_0|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n\rangle$$

而 λ 很小時，預期未微擾的結果與真實結果的差距很小。

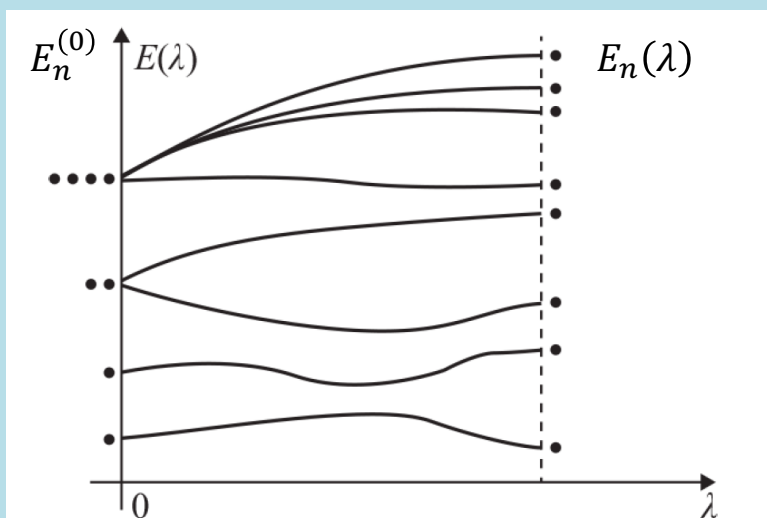
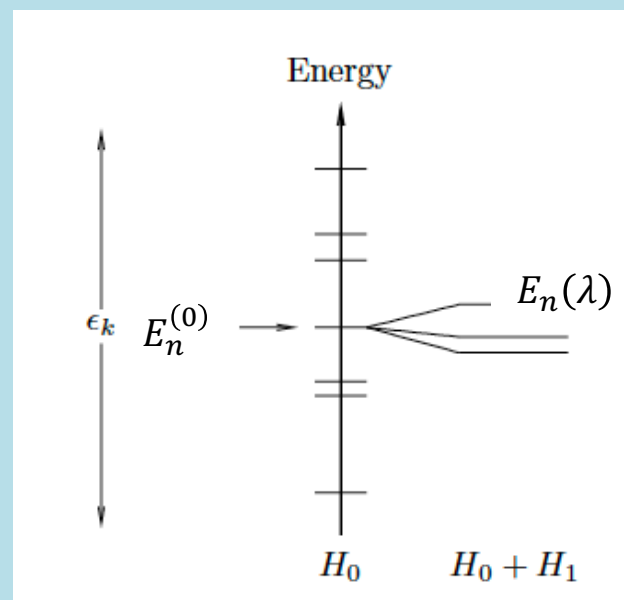


Figure 25.1
The energy eigenvalues of $\hat{H}(\lambda)$ change as λ goes from zero to one. On the $\lambda = 0$ vertical axis, the $\hat{H}^{(0)}$ eigenstates are represented by heavy dots. For $\lambda = 1$, the dots have shifted.



很合理的，我們假設差距可以如泰勒展開式，以參數 λ 展開為一無窮級數。

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

這些展開的係數 $E_n^{(i)}$ ，給出真實本徵值與非微擾值的差距，就是微擾計算的目標。

真實本徵態與未微擾本徵態的差距也假設可以展開。

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad \text{這就是} \quad \psi_n(x) \sim \phi_n(x) + \lambda \phi_n^{(1)}(x) + \dots$$

符號 Summary

未微擾 H_0 的第 n 個本徵態。 $|\phi_n\rangle$

微擾能量 H_1 ，微擾後的第 n 個本徵態。 $|\psi_n\rangle$

兩者間的差距，稱修正，第 n 個本徵態的修正展到第 i 階： $|\phi_n^{(i)}\rangle$

本徵值的差距，稱能量修正，第 n 個本徵值的修正展到第 i 階： $E_n^{(i)}$

Energy Shift

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | H_1 | \phi_n \rangle$$



微擾對能量本徵值的修正，等於微擾在該未微擾本徵態的期望值。

對未微擾定態 $|\phi_n\rangle$ 之能量的修正 $E_n^{(1)}$ ，等於能量微擾 H_1 對 $|\phi_n\rangle$ 的期望值。

如果狀態可以用波函數表示，此期望值可以簡單寫成波函數的積分：

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | H_1 | \phi_n \rangle = \langle H_1 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \phi_n^*(x) \cdot H_1 \phi_n(x)$$

$$\rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot u_n^*(x) \cdot x^4 u_n(x) \quad \text{以簡諧運動非諧項為例：}$$

如果狀態是行向量，則寫成微擾項的矩陣夾在該行向量與對應的列向量間。

This is the *most famous* result in perturbation theory: the first correction to the energy of a nondegenerate energy eigenstate is simply the expectation value of the correction to the Hamiltonian in the *uncorrected* state. You need not know the correction to the state to determine the first correction to the energy! The Hermiticity of δH implies that, as required, the energy correction is a real number.

你不需要知道本徵態的一階修正，

只需要未微擾的零次解，就可以計算本徵值的一階修正了！

舉例來說： 例一： Anharmonic Oscillator 非諧震盪器

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2$$

$$\lambda H_1 = \lambda \frac{1}{4} \hbar \omega \left(\frac{2m\omega}{\hbar} \right)^2 x^4$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger)$$

計算基態能量 $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ 的修正：

$$\lambda E_0^{(1)} = \lambda \langle 0 | H_1 | 0 \rangle$$

$$\rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot u_0^*(x) \cdot x^4 u_0(x)$$

$$a |n\rangle = \sqrt{n} \cdot |n-1\rangle$$

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} \cdot |n+1\rangle$$

$$[a, a^\dagger] = aa^\dagger - a^\dagger a = 1$$

$$E_0^{(1)} = \frac{1}{4} \hbar \omega \left(\frac{2m\omega}{\hbar} \right)^2 \langle 0 | x^4 | 0 \rangle = \frac{1}{4} \hbar \omega \langle 0 | (a + a^\dagger)^4 | 0 \rangle$$

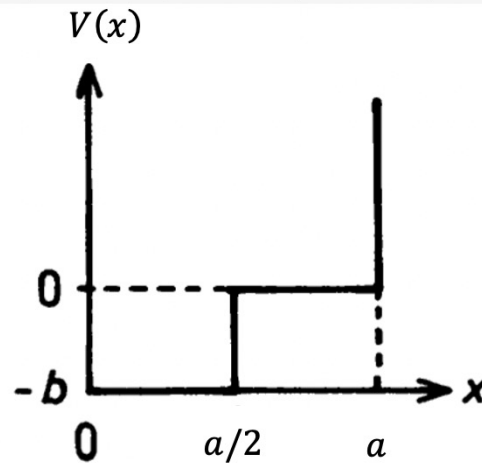
$$\langle 0 | (a + a^\dagger)^4 | 0 \rangle = \langle 0 | (a + \cancel{a^\dagger}) (a + a^\dagger) (a + a^\dagger) (\cancel{a + a^\dagger}) | 0 \rangle$$

$$= \langle 0 | a(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)a^\dagger | 0 \rangle = \langle 0 | a(a^\dagger a + aa^\dagger)a^\dagger | 0 \rangle = \langle 0 | a(2a^\dagger a + 1)a^\dagger | 0 \rangle = 3$$

$$E_0^{(1)} = \frac{3}{4} \hbar \omega$$

2. Consider an infinite potential as discussed in class, with boundaries at $x = 0$ and $x = a$, while containing a small step potential:

$$\begin{aligned} V(x) &= \infty, x > a, x < 0 \\ &= 0, a/2 < x < a. \\ &= -b, 0 < x < a/2. \end{aligned}$$



The eigenfunction of an infinite box is known to be:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad 0 < x < a \\ &= 0 \quad x < 0, x > a \end{aligned}$$

with energy eigenvalues: $E_n^{(0)} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$.

Calculate the correction in first order of b to the ground state energy $E_1^{(1)}$.

解答：

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= \frac{2}{a} \int_0^a dx \sin \frac{\pi x}{a} V(x) \sin \frac{\pi x}{a} = \frac{2}{a} \int_0^{\frac{a}{2}} dx (-b) \left(\sin \frac{\pi x}{a} \right)^2 \\ &= -\frac{b}{a} \int_0^{\frac{a}{2}} dx \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{a} \right) = -\frac{b}{2} \end{aligned}$$

把所有本徵態 $|\phi_m\rangle$ 視為一組基底。

$|\phi_m\rangle$ 在微擾後的 $|\psi_n\rangle$ 中佔的份量就是：

$$c_m = \langle \phi_m | \phi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$|\phi_m\rangle$ 對真實本徵態 $|\psi_n\rangle$ 的第一階 λ^1 貢獻等於：

$$c_m |\phi_m\rangle = \frac{\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \cdot |\phi_m\rangle$$

如果將未微擾的 $|\phi_n\rangle$ 視為 $|\psi_n\rangle$ 的主要成分，

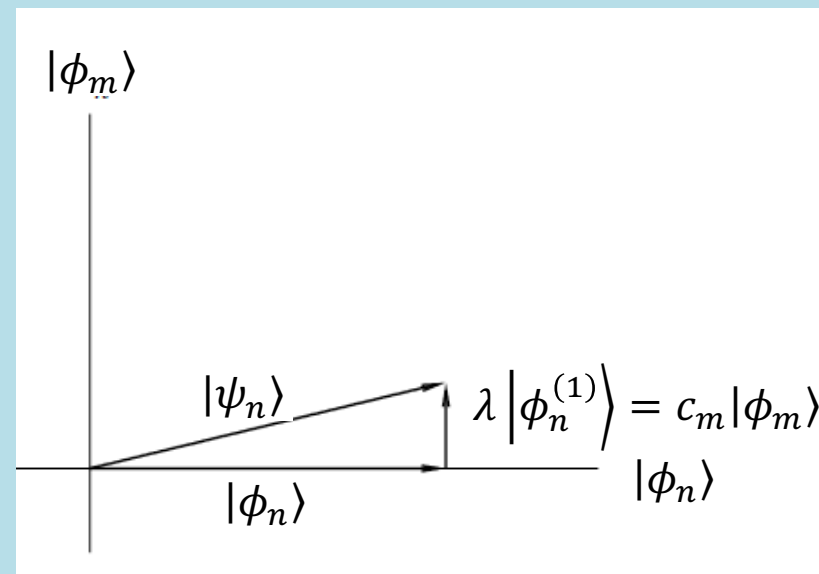
微擾可以說引發了 $|\phi_m\rangle$ 的混雜或mixing。

好似微擾在純粹的 $|\phi_n\rangle$ 中混雜了 $|\phi_m\rangle$ 這種配料ingredient。

就說 $|\phi_m\rangle$ 對 $|\phi_n\rangle$ 因微擾產生的一階修正。

這稱為與時間無關的微擾論，有時也叫束縛態微擾論，

因為束縛態的能階是離散的，上式才比較好用！

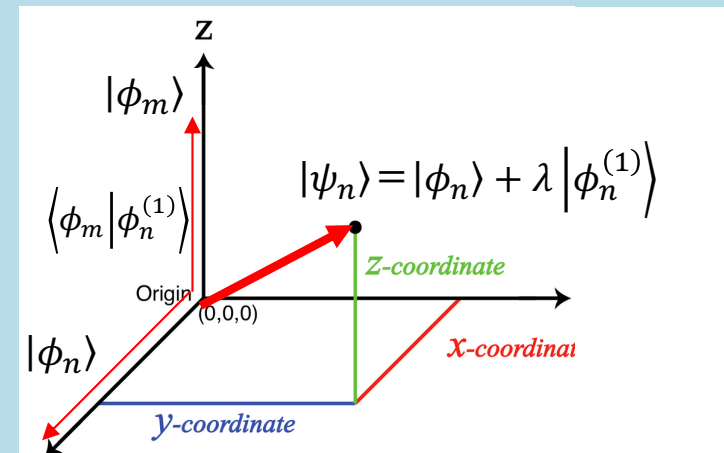


Perturbed Eigenstates

把所有可能混雜加總起來，我們就得到第一階of first order λ^1 對本徵態的完整修正：

$$|\phi_n\rangle \rightarrow |\psi_n\rangle \sim |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \cdot |\phi_m\rangle$$

分量 單位向量



混雜的份量有兩大特徵：

能量 $E_m^{(0)}$ 與主成份 $E_n^{(0)}$ 接近的態 $|\phi_m\rangle$ ，能量差較小，混雜較大。

只有能量靠近的態會有較明顯的混雜，能量差距大的 $|\phi_m\rangle$ 可以忽略。

以上的無限級數應該會收斂！

$\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle$ 矩陣元 matrix element 不為零的態 $|\phi_m\rangle$ ，微擾 H_1 就會混雜 $|\phi_m\rangle$ 與 $|\phi_n\rangle$ ！

$H_1 |\phi_n\rangle$ 投影於 $|\phi_m\rangle$ 方向分量不為零的態 $|\phi_m\rangle$ ，才有混雜。

$$\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \phi_m^*(x) \cdot H_1 \phi_n(x)$$

$H_1 \phi_n(x)$ 與 $\phi_m^*(x)$ 兩個波函數的重疊越大，混雜也會越大。

計算 Anharmonic Oscillator 基態的一階修正：

$$|\psi_0\rangle = |0\rangle + \lambda \sum_{k \neq 0} \frac{\langle k | H_1 | 0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k\rangle$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n} \cdot |n-1\rangle$$

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \cdot |n+1\rangle$$

$$\langle k | (a + a^\dagger)^4 | 0 \rangle = \langle k | (a + a^\dagger)(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)(a + a^\dagger) | 0 \rangle$$

$$= \langle k | (a + a^\dagger)(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)a^\dagger | 0 \rangle$$

零個 a , $k = 4$

$$\langle 4 | a^\dagger a^\dagger a^\dagger a^\dagger | 0 \rangle = \sqrt{4}\sqrt{3}\sqrt{2}\sqrt{1} = 2\sqrt{6}$$

一個 a , $k = 2$

$$\langle 2 | aa^\dagger a^\dagger a^\dagger | 0 \rangle + \langle 2 | a^\dagger aa^\dagger a^\dagger | 0 \rangle + \langle 2 | a^\dagger a^\dagger aa^\dagger | 0 \rangle = \sqrt{18} + \sqrt{8} + \sqrt{2} = 6\sqrt{2}$$

~~二個 a , $k = 0$~~

~~三個 a , $k = -2$~~

$$\langle 4 | H_1 | 0 \rangle = \frac{1}{4} \hbar \omega 2\sqrt{6} = \frac{\sqrt{6}}{2} \hbar \omega$$

$$\langle 2 | H_1 | 0 \rangle = \frac{3\sqrt{2}}{2} \hbar \omega$$

$$|\psi_0\rangle = |0\rangle - \frac{1}{2\hbar\omega} \frac{3\sqrt{2}}{2} \hbar\omega |2\rangle - \frac{1}{4\hbar\omega} \frac{\sqrt{6}}{2} \hbar\omega |4\rangle = |0\rangle - \frac{3\sqrt{2}}{4} |2\rangle - \frac{\sqrt{6}}{8} |4\rangle$$

Degenerate Perturbation Theory 簡併微擾

如果有兩個簡併degenerate的本徵態 $|\phi_{n1}\rangle, |\phi_{n2}\rangle$ ，例如Stark Effect的 ϕ_{200} 及 ϕ_{210} 。

$$H_0|\phi_1\rangle - E^{(0)}|\phi_1\rangle = 0 \quad H_0|\phi_2\rangle - E^{(0)}|\phi_2\rangle = 0 \quad \text{暫時隱藏量子數}n!$$

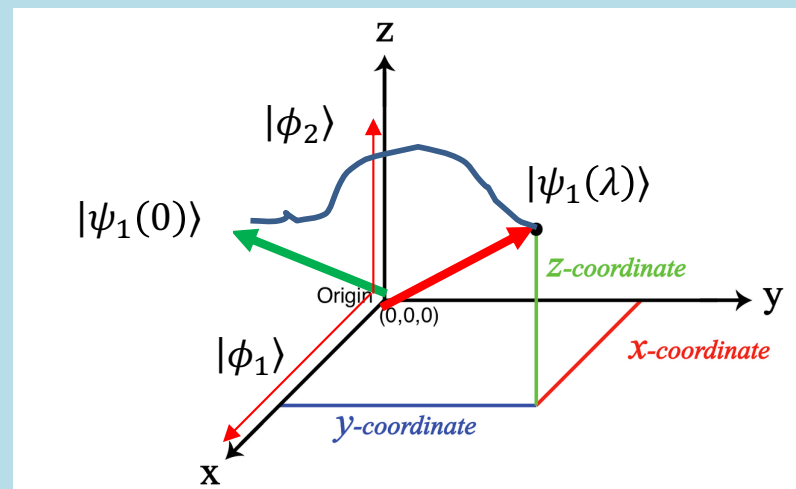
兩個態的線性組合 $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ 依舊是同一本徵值的本徵態：

所以簡併態組成二維的線性空間。

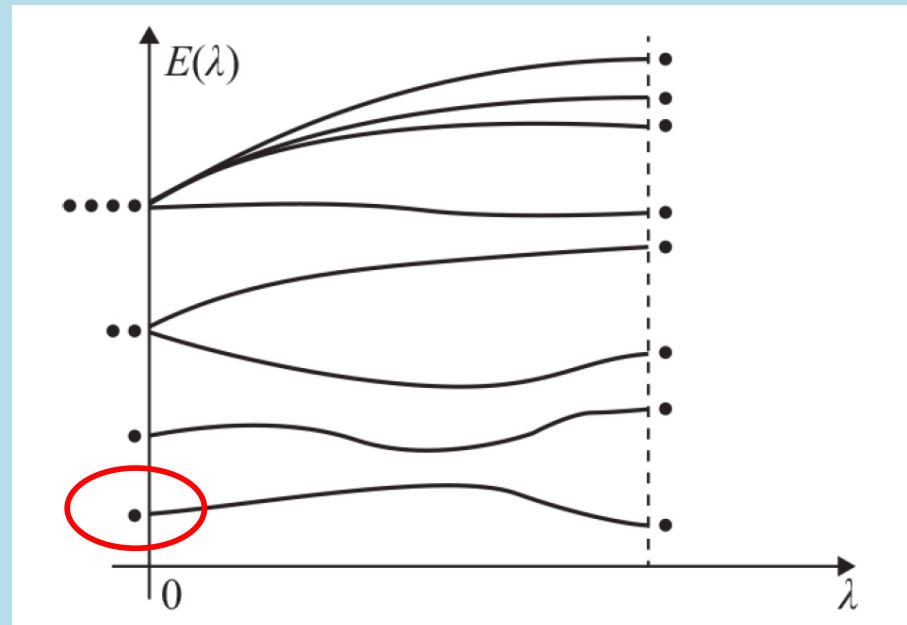
或許 $\lambda \rightarrow 0$ 時，真實的能量本徵態可能不會趨近於原來的選擇 $|\phi_1\rangle$ 或 $|\phi_2\rangle$ ，而是趨近 $|\phi_{1,2}\rangle$ 的線性組合，這才是被趨近與近似的未微擾零次項。

$$\lambda \rightarrow 0 \text{時}, \quad |\psi(\lambda)\rangle \rightarrow |\psi(0)\rangle = a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$$

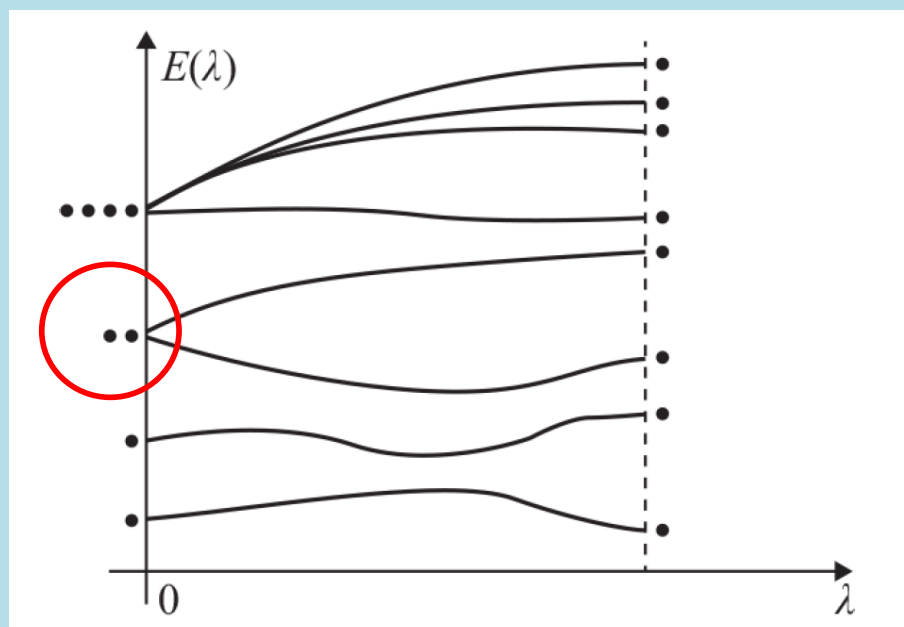
微擾計算必須容許這樣的選擇！以 $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ 為零階本徵態。



以空間來比論，設 $\hat{e}_x, \hat{e}_y$ 類比簡併態 $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ ，簡併態空間就是 $x - z$ 平面。一個真實本徵態 $|\psi_1(\lambda)\rangle$ ，可能趨近 xz 平面的另一狀態 $|\psi_1(0)\rangle$ 而不是 $|\phi_1\rangle$ 。



若無簡併，真實本徵態在 $\lambda \rightarrow 0$ 時，趨近的零階態只能有一個選擇。



若有簡併，真實的本徵態在 $\lambda \rightarrow 0$ 時，趨近的零階態可能是 $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ 。

若有簡併，真實的本徵態近似的可能是一個線性組合： $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ 。

之前推導少了一步：決定正確的、真實本徵態趨近的、近似的零階非微擾態。

一個真實本徵態所趨近の零階項 $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ ，必須滿足以下矩陣方程式：

$$\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad \text{此式即是這個矩陣} \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \text{的本徵向量方程式。}$$

一階能量修正 $E^{(1)}$ 就是本徵值。

矩陣元素 $\langle\phi_i|H_1|\phi_j\rangle \equiv h_{ij}$ 是微擾能量 H_1 夾在兩個態 ϕ_i, ϕ_j 間的矩陣元。

微擾能量 H_1 會決定微擾時適當の零階未微擾本徵態！



如果off-diagonal矩陣元 $\langle\phi_1|H_1|\phi_2\rangle$ 不為零，原來選擇 $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ 就不是正確零階項。

$$|\phi_{1,2}^{(0)}\rangle \neq |\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$$

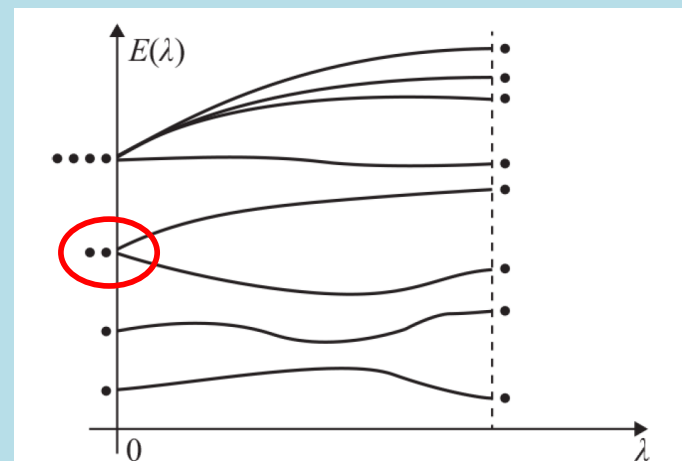
1. 2×2 微擾項矩陣一般會有兩個本徵向量。

$$\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} = E_i^{(1)} \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} \quad i = 1, 2$$

$\lambda \rightarrow 0$ 時，真實解會趨近以這兩個本徵向量為配方的狀態。這才是正確零階項。

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &\xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} |\phi_1^{(0)}\rangle = a_1|\phi_1\rangle + b_1|\phi_2\rangle, \\ |\psi_2\rangle &\xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} |\phi_2^{(0)}\rangle = a_2|\phi_1\rangle + b_2|\phi_2\rangle \end{aligned}$$

圖中這兩個狀態的近似配方就找到了！



$$\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} = E_i^{(1)} \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} \quad i = 1, 2$$

2. 兩個本徵值就是 $|\psi_{1,2}\rangle$ 的能量一階修正 $E_{1,2}^{(1)}$ ！

這兩個狀態分裂的能隙就找到了！

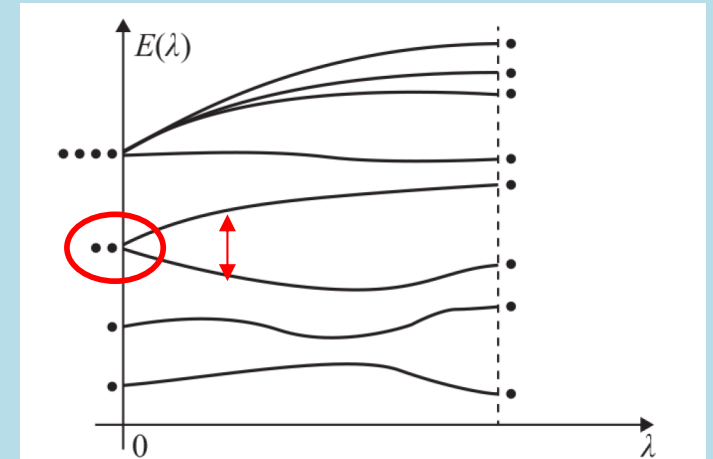


Figure 25.1

The energy eigenvalues of $\hat{H}(\lambda)$ change as λ goes from zero to one. On the $\lambda = 0$ vertical axis, the $\hat{H}^{(0)}$ eigenstates are represented by heavy dots. For $\lambda = 1$, the dots have shifted.

3. 兩本徵值通常不同，因此能量的一階修正 $E_{1,2}^{(1)}$ 不相等，兩個態的簡併就被破壞了。

一般就說：微擾 H_1 會破壞兩個態的簡併。Lift the degeneracies.

知乎

首页

知学堂

会员

发现

等你来答

东航坠机事故调查进展发布

英语

物理学

为什么“lift the degeneracy”是“破坏简并”而不是“提高简并度”呢？

“lift”在 The New Oxford Dictionary of English中的释义有1. raise to a higher posit...显示全部

Degenerate Perturbation Theory

從一個兩態系統的玩具模型開始：

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\hat{H}_0$ 是對角矩陣，自然基底的兩個態就是 $\hat{H}_0$ 的本徵態，兩者能量簡併。

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = 1$$

這可以理解為來自一個常數的電位能。當然這實質上等於沒有電位。

假設加上一微擾項，正比於 σ_x ：

$$\lambda \hat{H}_1 = \lambda \sigma_x = \lambda \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 1 & \lambda \\ \lambda & 1 \end{pmatrix}$$

這可以理解為來自一個沿 x 方向的磁場。

正確零階項 $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ 是微擾矩陣 $\hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 的本徵向量。

而 $\hat{H}_1$ 就是 σ_x ，我們前面已經解出了它的本徵值 ± 1 與本徵態： $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

一階能量修正應該是 $E_{1,2}^{(1)} = \pm 1$ 。

若我們一開始就使用 $\begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$ 作為零次項，而使用微擾計算結果：

$$E_1^{(1)} = \langle H_1 \rangle = \frac{1}{2} (1, 1) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1$$

$$E_2^{(1)} = \frac{1}{2} (1, -1) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (1, -1) \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1$$

這是正確的！

更進一步： H_1 在兩個新的零次項間的矩陣元為零，因此兩個態不混雜。

$$\langle 2'^{(0)} | H_1 | 1'^{(0)} \rangle = \frac{1}{2} (1, -1) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (1, -1) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$$

可以推測，二次以上能量修正，以及所有狀態修正都是零：

$$E_1^{(i>1)} = E_2^{(i>1)} = 0$$

可見在如此新的選擇下，微擾計算就會得到完全正確的答案。

$$E = 1 \pm \lambda$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$$

可見我們在簡併情況下，對零次解的選擇必須顧慮到微擾項！

選擇的條件似乎是：零次項應該選微擾項的本徵態。

但這個模型是可以直接解出 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \lambda \\ \lambda & 0 \end{pmatrix}$ 的本徵值：

注意： $\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 是Identity矩陣，任何行向量，都是它的本徵向量：

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

因此只要找 $\lambda \hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & \lambda \\ \lambda & 0 \end{pmatrix}$ 的本徵態即可。

而 $\lambda \hat{H}_1$ 就是 $\lambda \sigma_x$ ，我們前面已經解出了它的本徵值 $\pm \lambda$ 與本徵態： $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

因此能量的本徵值是可解的： $E = 1 \pm \lambda$

一階能量修正應該是 $E_{1,2}^{(1)} = \pm 1$ ，

直接解得到的兩個本徵態： $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ σ_x 的本徵態！

注意這兩個本徵態完全與 λ 無關，且適用於任何 λ ，因此即使 $\lambda \rightarrow 0$ 都成立！

所以原來的零次解 ~~$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$~~ ~~$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$~~ 並不是好的選擇！

因為真實本徵態在微擾消失後不會趨近這個選擇 $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ ！而是 $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$ 。

可見我們在簡併情況下，對零次解的選擇必須顧慮到微擾項！

You may think the eigenvectors jump from those of $\hat{H}^{(0)}$ indicated in (25.4.4) to those of $\hat{H}(\lambda)$ as soon as λ becomes nonzero. Such discontinuity is inconsistent with perturbation theory, where corrections must be small for small λ . Happily, there need not be a discontinuity. The eigenvectors of $\hat{H}^{(0)}$ are in fact *ambiguous*, precisely due to the degeneracy. The eigenvectors of $\hat{H}^{(0)}$ are actually the *span* of the two vectors listed in (25.4.4). The perturbation selected a particular combination of these eigenvectors. This particular combination is the one we should use *even* for $\lambda = 0$. The lesson is that we must choose the basis in the degenerate subspace of $\hat{H}^{(0)}$ to get states that vary continuously as λ becomes nonzero. We will call that carefully selected basis the **good basis**, and we will learn how to find it.

Stark Effect 計算激發態 $2s$ 的修正， $n = 2$ 有四個本徵值相等的簡併態：

僅 $\phi_{200}(2s)$ 與 $\phi_{210}(2p)$ 混雜！考慮二維簡併空間： $a|\phi_{200}\rangle + b|\phi_{210}\rangle \sim \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$

H_1 本徵向量方程式：

$$\lambda \begin{pmatrix} \langle \phi_{200} | H_1 | \phi_{200} \rangle & \langle \phi_{200} | H_1 | \phi_{210} \rangle \\ \langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{200} \rangle & \langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{210} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\lambda H_1 = ezE$$

$$eE \begin{pmatrix} \langle \phi_{200} | z | \phi_{200} \rangle & \langle \phi_{200} | z | \phi_{210} \rangle \\ \langle \phi_{210} | z | \phi_{200} \rangle & \langle \phi_{210} | z | \phi_{210} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$\langle \phi_{200} | z | \phi_{200} \rangle = \langle \phi_{210} | z | \phi_{210} \rangle = 0$ 激發態的 z 座標期望值為零！

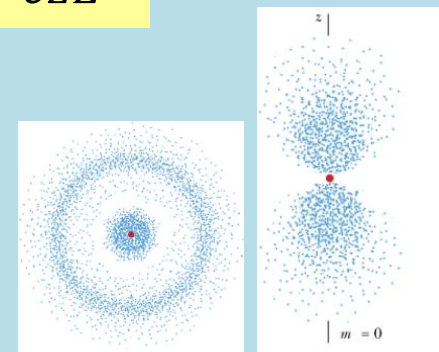
矩陣的對角元素皆為零。

$$\langle \phi_{200} | z | \phi_{210} \rangle = \int_0^\infty r^2 dr (2a_0)^{-3} e^{-r/a_0} \frac{2r}{\sqrt{3}a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) r \cdot \int d\Omega Y_{00}^* (\cos \theta) Y_{10} = -3a_0$$

$$\langle \phi_{200} | z | \phi_{210} \rangle = \langle \phi_{210} | z | \phi_{200} \rangle^* = -3a_0$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -3eEa_0 \\ -3eEa_0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = -3eEa_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

這就是已經解過： σ_x 的本徵態問題。



S_x 的本徵態，推想這就是找 S_x 矩陣的本徵向量！

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -c & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & -c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

此式要有非零解，矩陣的行列式必須為零！

$$\begin{vmatrix} -c & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & -c \end{vmatrix} = 0$$

$$c = \pm \frac{\hbar}{2}$$

本徵值，代表測量 x 方向自旋，結果可為 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 。

$$c = \frac{\hbar}{2}$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \equiv |x, \uparrow\rangle$$

$$\hbar \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

$$-a + b = 0$$

$$|x, \uparrow\rangle = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

複數常數 a 還沒有被決定！

引入歸一化條件：

$$\langle x, \uparrow | x, \uparrow \rangle = 1 = (a^*, a^*) \times \begin{pmatrix} a \\ a \end{pmatrix} = 2|a|^2$$

$$|a| = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$|x, \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

本徵值與本徵向量如預期有兩組，

$$E_n^{(1)} = -3eEa_0$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$|\psi_{2+}\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{200}\rangle + |\phi_{210}\rangle)$$

$$E_n^{(1)} = 3eEa_0$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$|\psi_{2-}\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{200}\rangle - |\phi_{210}\rangle)$$

真實定態一直都是近似於 $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{200}\rangle + |\phi_{210}\rangle)$ 及 $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{200}\rangle - |\phi_{210}\rangle)$ 。

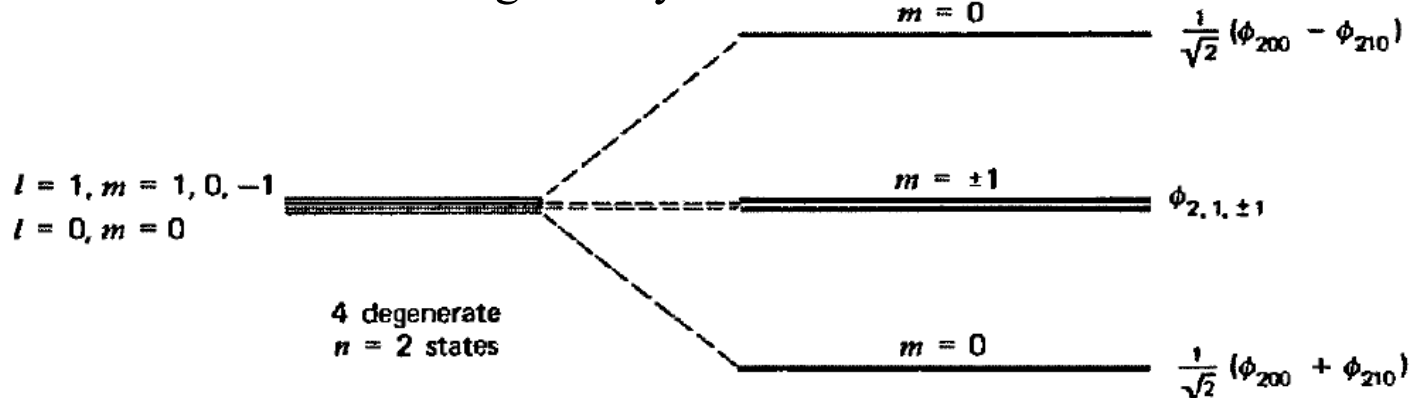
這個結果與電場微擾 $\lambda \sim E$ 大小無關，即使電場很小，零次解都是如上。

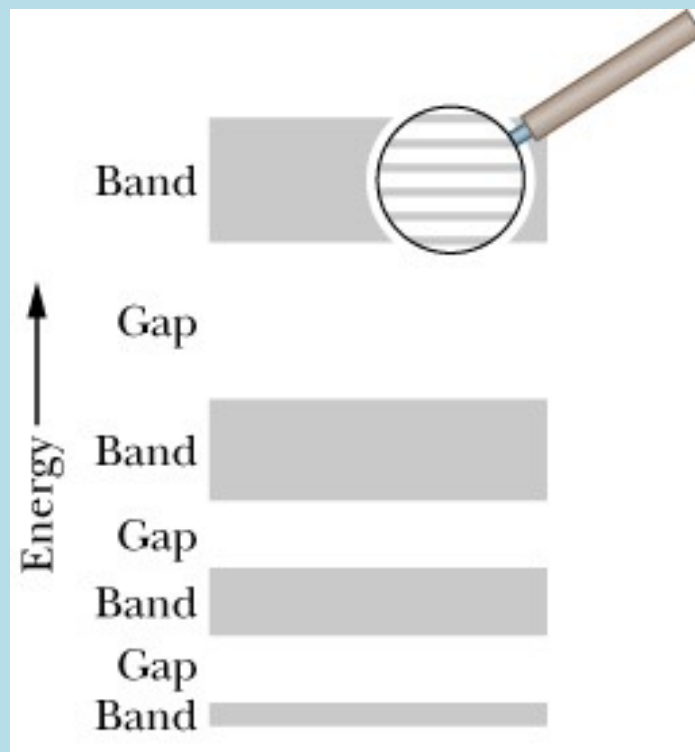
能量本徵值為正負同一能差 $\Delta E = 3eEa_0$ ，此能差正比於電場微擾 $\lambda \sim E$ 。

微擾項在一階修正移除了簡併。

微擾計算預測與實驗結果吻合。

Perturbation lifts the degeneracy.





所以固體中的電子能態(能量本徵值)，形成一個個能帶，能帶之間可能有間隙！



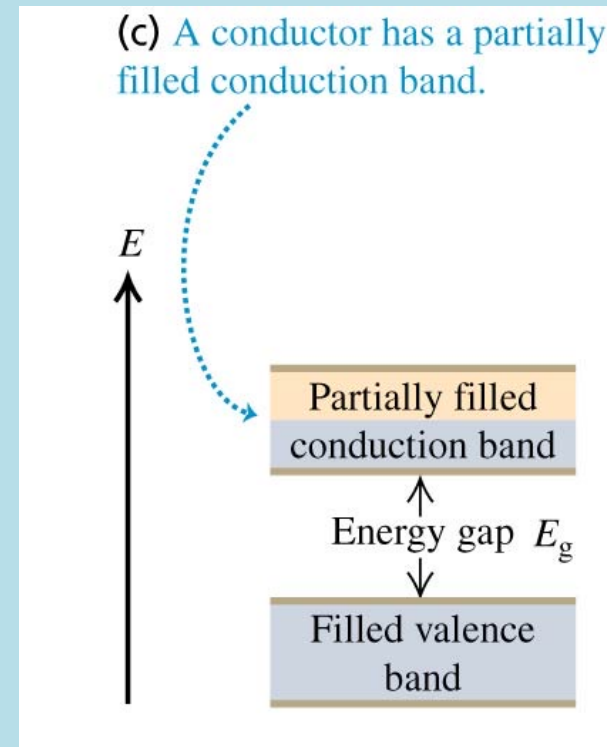
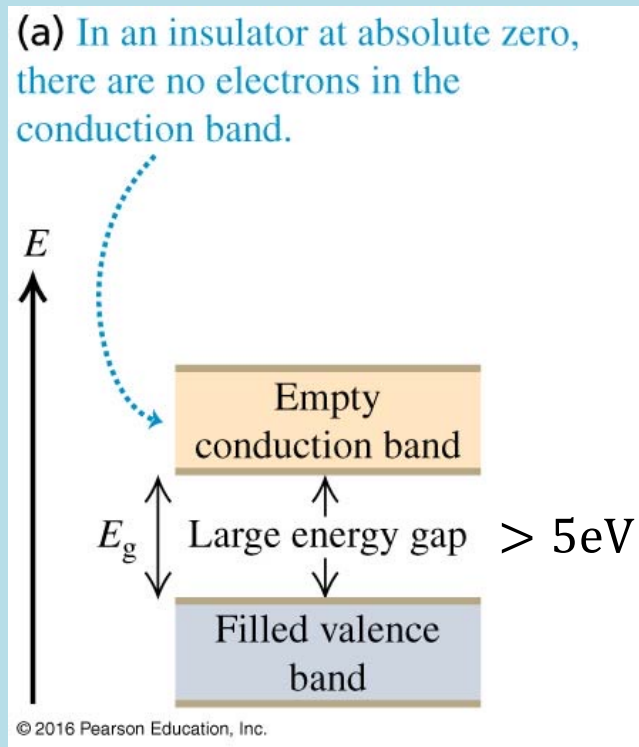
現在要幫電子往能態裡面填。

固態物理之父Bloch

如果電子恰好填滿一個能帶（稱**Valence**），這些能帶中的電子無處可去！

需要很大能量才能克服間隙，才能改變狀態。

如此電子即使不再被束縛，但完全不能自由。這樣的固體無法導電，是絕緣體。

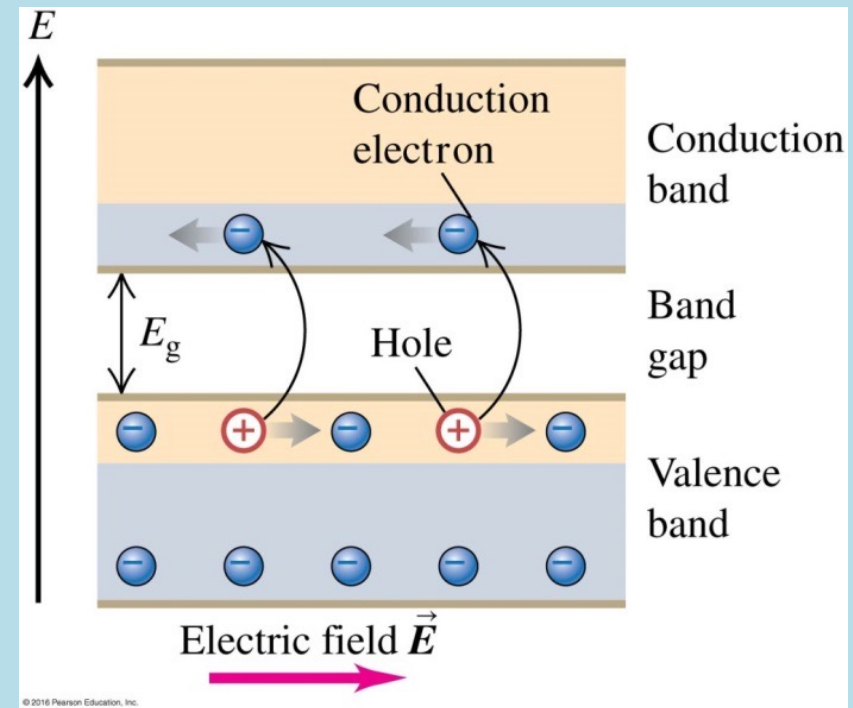
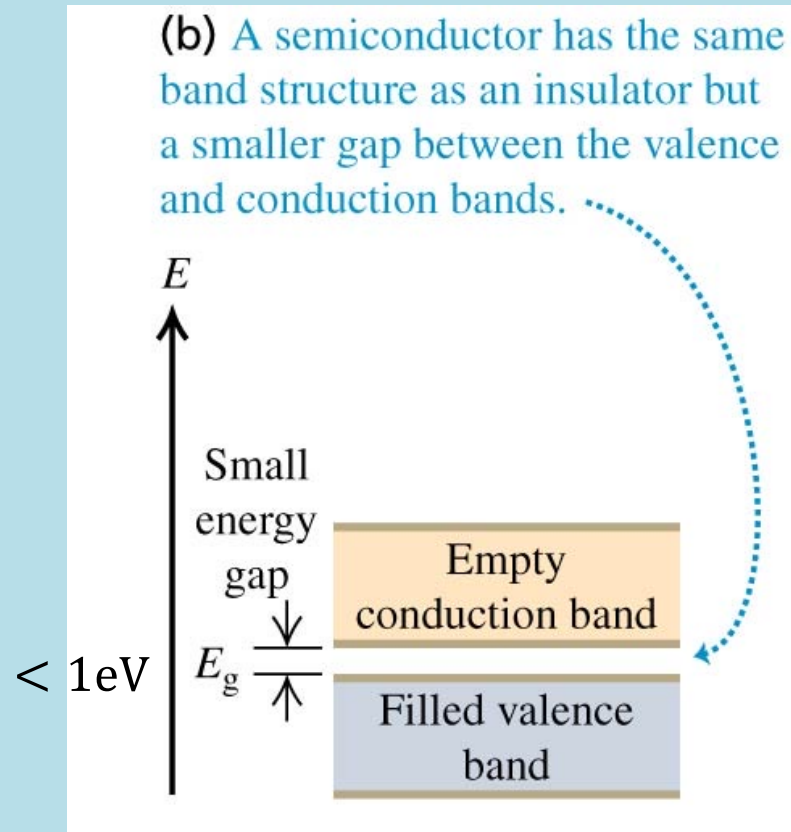


如果電子未填滿能帶（稱**Conduction**），未滿能帶內的電子很容易改變狀態。

只要些許能量就能讓它激發到其他能態。

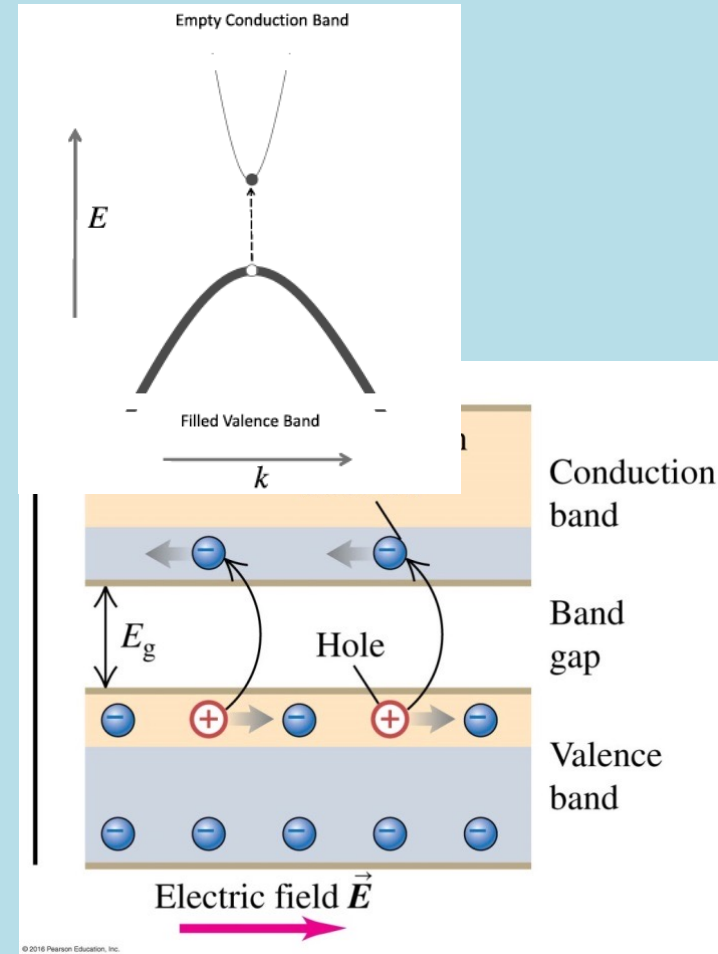
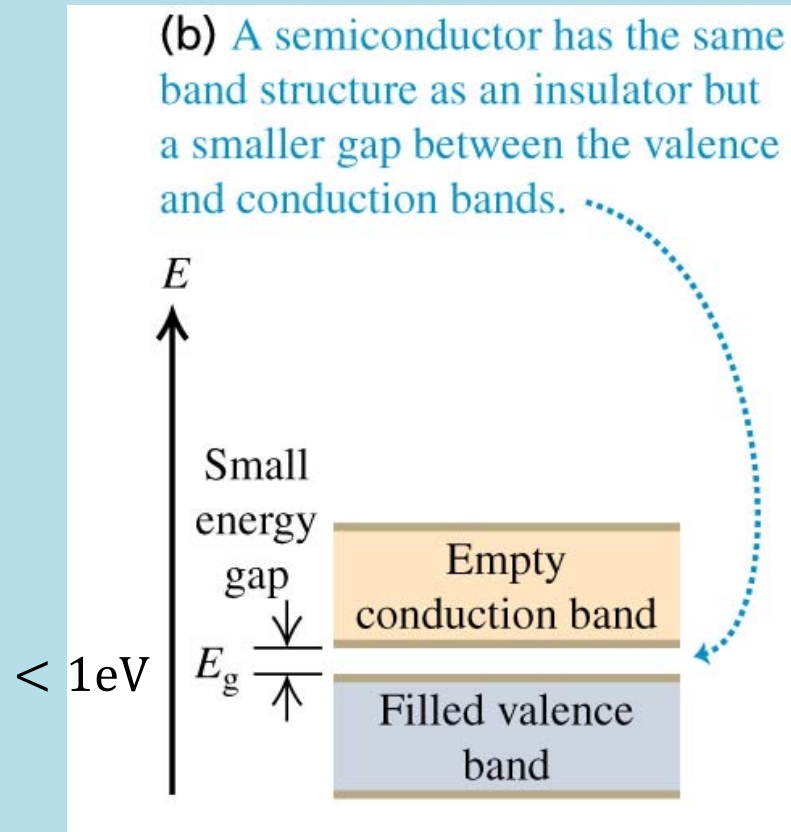
這些電子非常自由，可以移動。這樣的固體就可以導電，就是導體。

半導體 Semiconductor



半導體的能帶間隙小，在室溫時即可以有電子由Valence跳上Conduction。
Conduction帶內的電子及Valence帶內的電洞形成導電的載體carrier。

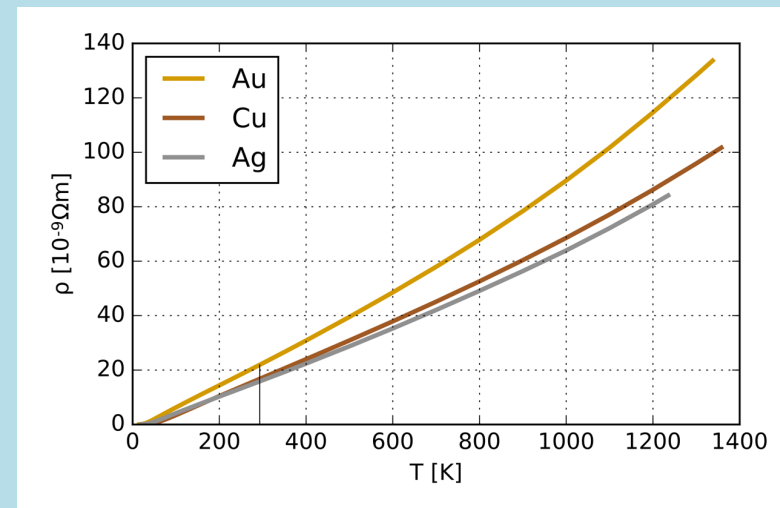
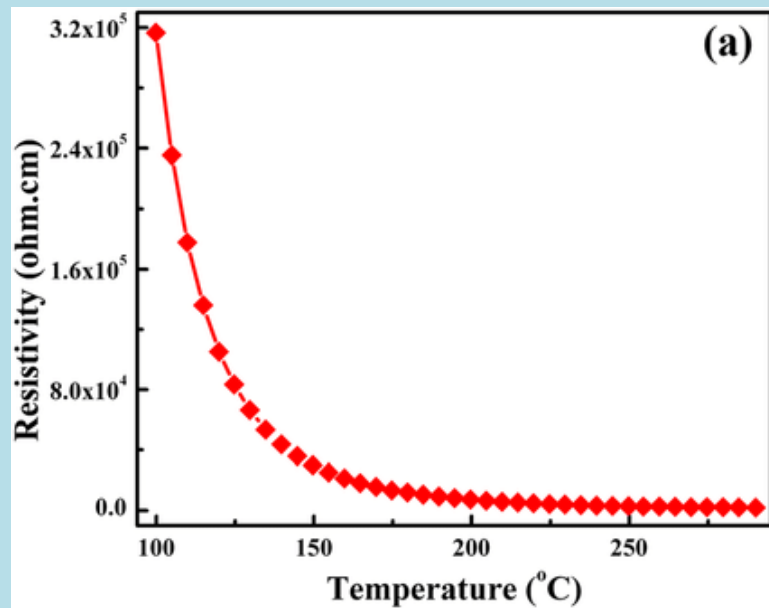
半導體 Semiconductor



Conduction帶內的電子及Valence帶內的電洞形成導電的載體carrier。

而且兩者都是自由自在、如同沒有交互作用，而且機動。

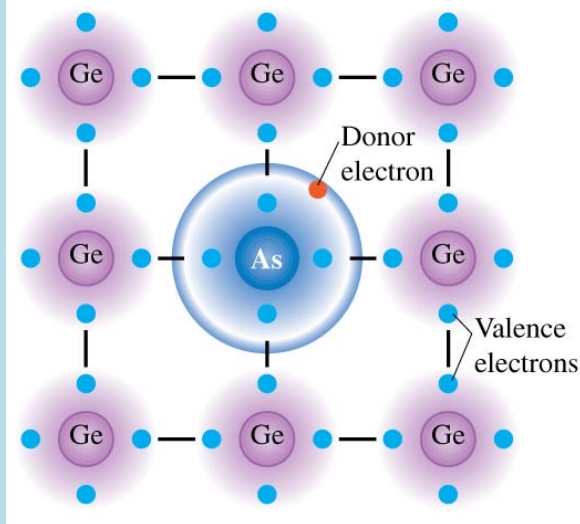
從這個事實的基礎就能建立整個半導體理論，幾乎無需再回到能帶等等概念！



半導體的電阻率隨溫度增加快速降低。

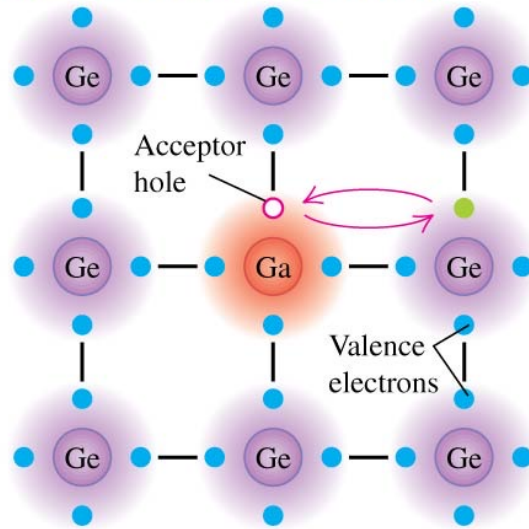
相對的、導體的電阻率隨溫度增加而增加。

(a) A donor (*n*-type) impurity atom has a fifth valence electron that does not participate in the covalent bonding and is very loosely bound.

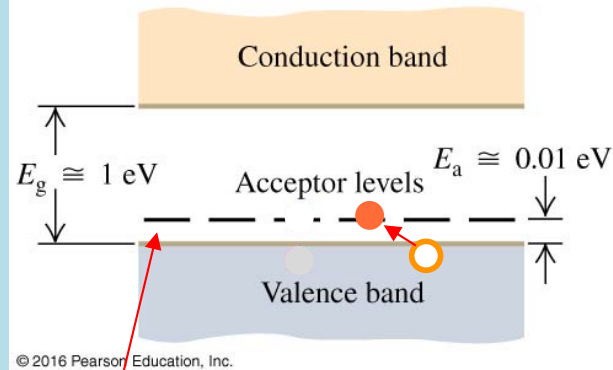


										2													
										He													
										5	6	7	8	9	10								
										B	C	N	O	F	Ne								
										13	↓	↓	16	17	18								
										Al			S	Cl	Ar								
Transition elements										23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
										V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
										41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
										Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
										73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86

(a) An acceptor (*p*-type) impurity atom has only three valence electrons, so it can borrow an electron from a neighboring atom. The resulting hole is free to move about the crystal.



(b) Energy-band diagram for a *p*-type semiconductor at a low temperature. One acceptor level has accepted an electron from the valence band, leaving a hole behind.



						2 He
	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
	13	14	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
n	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
d	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
	81	82	83	84	85	86

Ga Gallium 鎵

反之，加入三價雜質使鍵結內少一顆電子，等於價帶出現一個電洞。

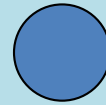
此電洞與帶負電原子核的束縛態，稱Acceptor態，在價帶上方，間隙 E_A 也極小，因此室溫時即可以有電子由價帶跳上空Acceptor態。

價帶出現電洞，電洞可以移動，就可以導電。

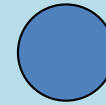
作為載體的電洞帶正電，此類固體稱為p type半導體。

以帶正電的粒子來導電的固態導體，在自然界是不存在的，

因此這是一種人類利用半導體所發明的新材料



電子1



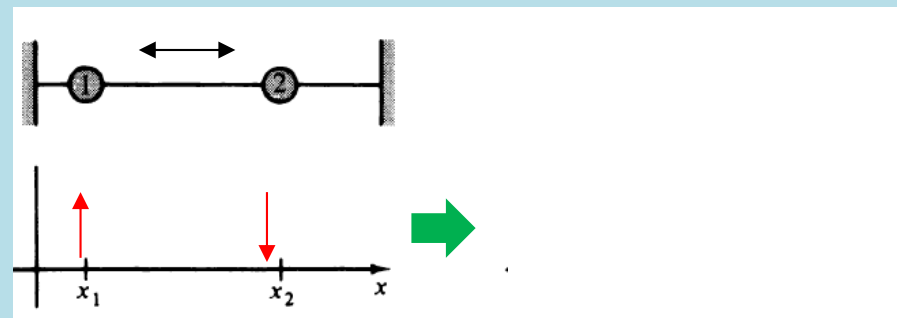
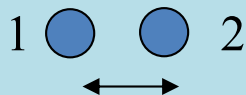
電子2

Could you tell the difference? 你能分辨嗎？

顯然所有的電子，實驗測量的性質都一樣！

兩粒子狀態以波函數 $\psi(x_1, x_2, m_{s1}, m_{s2})$ 描述：

$m_{s1,2}\hbar$ 是 $S_{z1,2}$ 的本徵值： $\pm\frac{\hbar}{2}$ 。



兩個粒子互換，等同將兩個位置及自旋數值互換： $x_1 \leftrightarrow x_2$ $m_{s1} \leftrightarrow m_{s2}$

例如現在一號粒子位置數值是 x_2 ，自旋數值為 m_{s2} 。

代入 $\psi(x_1, x_2, m_{s1}, m_{s2})$ 的 x_1, m_{s1} ，就得到交換後波函數 $\psi(x_2, x_1, m_{s2}, m_{s1})$ ，

若是全同粒子，以上兩個圖是完全無法分辨的！標籤是人工加上去的。

有關的測量，在交換後與交換前結果必須相同！

如此則機率、也就是波函數的絕對值，在粒子數值交換後必須永遠等於交換前。

$$|\psi(x_1, x_2, m_{s1}, m_{s2})|^2 = |\psi(x_2, x_1, m_{s2}, m_{s1})|^2$$

因此全同粒子能存在的狀態的波函數，必須加上上述這個額外條件，理論才合理。

不滿足此條件的波函數，不能採用！

$$|\psi(x_1, x_2, m_{s1}, m_{s2})|^2 = |\psi(x_2, x_1, m_{s2}, m_{s1})|^2$$

要滿足這個條件，有兩種可能，這已為實驗所證實：

Symmetric $\psi_S(x_1, x_2, m_{s1}, m_{s2}) = \psi_S(x_2, x_1, m_{s2}, m_{s1})$

波函數不變，此粒子稱為波色子。

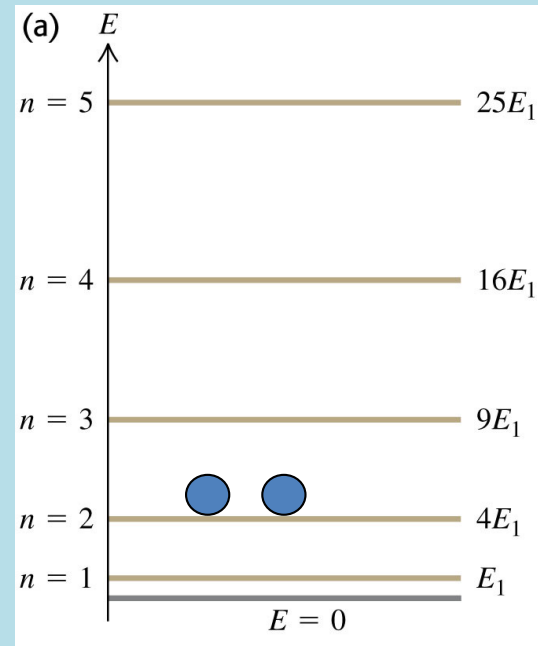
Anti-Symmetric $\psi_A(x_1, x_2, m_{s1}, m_{s2}) = -\psi_A(x_2, x_1, m_{s2}, m_{s1})$

波函數多一個負號，稱為反對稱，注意機率依舊不變，此粒子稱為費米子。

這稱為對稱性原則。

若多粒子的波函數一定滿足以上條件，實驗結果自然就與粒子的標籤無關了。能寫下其他不對應於現實的波函數，必須視為波函數語言的先天缺憾，條件必須外加，才能使波函數對應於現實。不滿足的不對應於現實。

It has to be regarded as a defect of the wave function language for quantum mechanics that it is possible to write down wave functions or “states” that do not correspond to any physical reality. This defect is remedied by methods of quantum field theory, which we will take up later in the course, in which all states that one can write down are physical. Quantum field theory also incorporates the exchange symmetry of the states in a natural way (there is no need to discuss exchange operators).



電子是費米子，將兩個電子位置數值互換時，多一負號。

$$\psi_A(x_1, x_2) = -\psi_A(x_2, x_1)$$

若兩電子存於同一狀態 ϕ ，波函數可分解為個別 ϕ 的乘積：

$$c\phi(x_1)\phi(x_2)$$

$$\psi_A(x_1, x_2) = c\phi(x_1)\phi(x_2) = -\psi_A(x_2, x_1) = -c\phi(x_2)\phi(x_1)$$

$$c = -c = 0 \quad \text{因此波函數必須為零。}$$

任兩電子不能存於同一量子態！

Pauli Exclusion Principle (1925)



回到我們兩顆靜止電子的例子：

兩個電子互換時，波函數與自旋狀態的乘積必須變號：

如果兩個電子近乎靜止，那波函數可以忽略，

兩個電子互換時，自旋狀態必須變號：

$$|m_{s1}, m_{s2}\rangle = -|m_{s2}, m_{s1}\rangle$$

兩個電子互換時，很明顯 $|\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle$ 會互換。

$$\left|m_{s1} = \frac{1}{2}, m_{s2} = -\frac{1}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$$

$$|\downarrow\uparrow\rangle \leftrightarrow |\uparrow\downarrow\rangle$$

$|\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle$ 這兩個狀態單獨都不符合要求，電子無法採取此狀態！

但若是兩者的線性組合就可以！

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle) = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

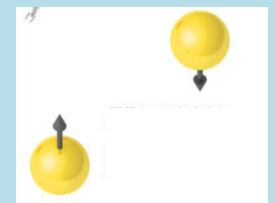
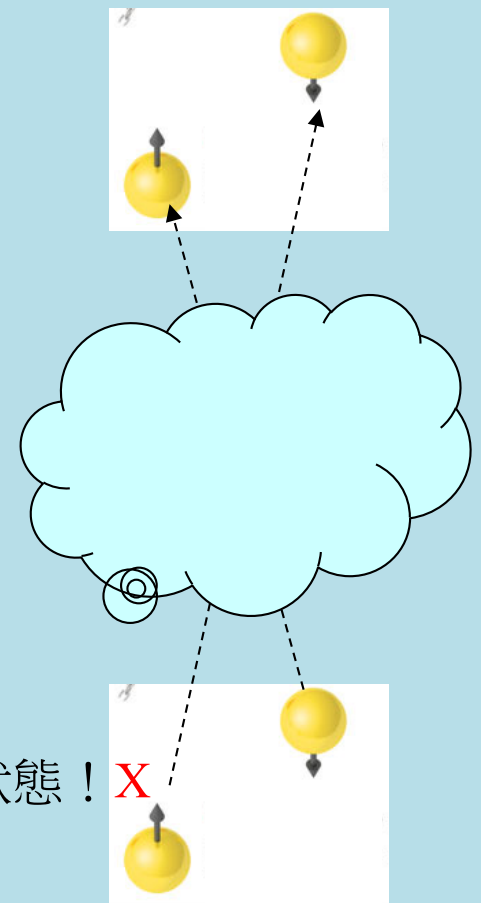
費米子 **V**

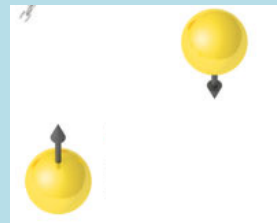
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle) = +\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

波色子 **X**

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle)$$

這組合，稱反對稱組合才是此狀態的正確描述！





兩個電子的自旋狀態是一個四維空間。

很明顯可以以個別電子的 S_{1z}, S_{2z} 的本徵態為基底： $|\uparrow\uparrow\rangle$ 、 $|\downarrow\uparrow\rangle$ 、 $|\uparrow\downarrow\rangle$ 、 $|\downarrow\downarrow\rangle$ 。

但他們都不是合法可以採取的狀態。

反對稱組合可以：

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle)$$

有三個對稱的組合，但電子是費米子，就無法採取。

但若有空間波函數，就有機會。

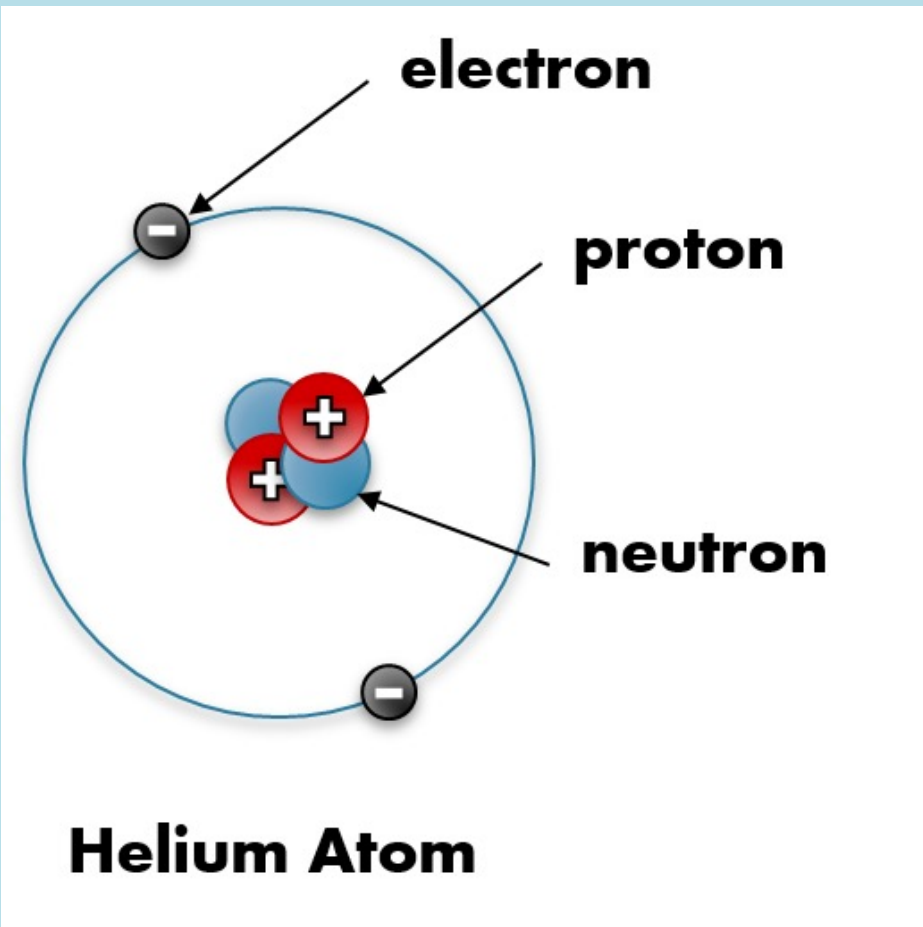
$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle)$$

$$|1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

這三個對稱化的自旋態，事實上是總自旋為1的狀態！ $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$

反對稱化的自旋態，事實上是總自旋為0的狀態！



在微擾的第零階，可以忽略電子的排斥力，電子沒看到彼此。

兩電子的位置 $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ 彼此互相獨立。

位置波函數的兩電子位置 $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ 可作變數分離：

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

個別電子的能量本徵值與波函數如同氫原子，只要代入氦原子核電量。

$$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)$$

$$E_n = -\frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$

能量本徵值為個別電子能量的和：

$$E = E_{n_1} + E_{n_2}$$

氦原子核旁單一電子能量

$$n = 2, -13.6 \text{ eV} \rightarrow$$

$$[H^{(1)} + H^{(2)}]u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$= H^{(1)}\phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) + \phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \cdot H^{(2)}\phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)$$

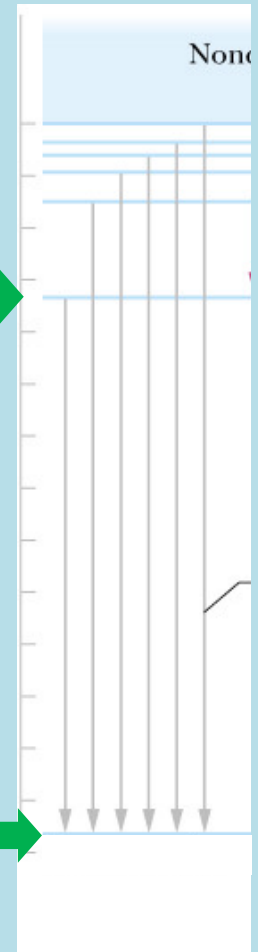
$$= E_{n_1}\phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) + E_{n_2}\phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)$$

$$= Eu(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

這就是氦原子核旁電子的能階圖。

電子可以一個一個佔據不同的能態。

$$n = 1, -54.4 \text{ eV} \rightarrow$$

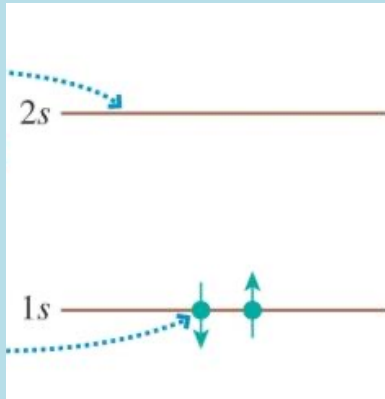


雙電子氦原子能量

氦原子有兩個電子： (n_1, n_2) $E = E_{n_1} + E_{n_2}$

整個氦原子的能量則可以兩個量子數 (n_1, n_2) 標記。

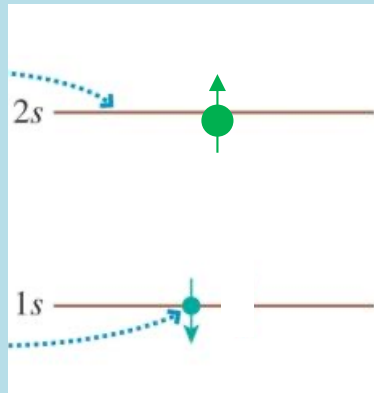
基態記為 $(1,1)$ ，兩電子在同一個 $n = 1$ 軌道上，自旋一向上一向下。



氦原子核旁單一電子能量

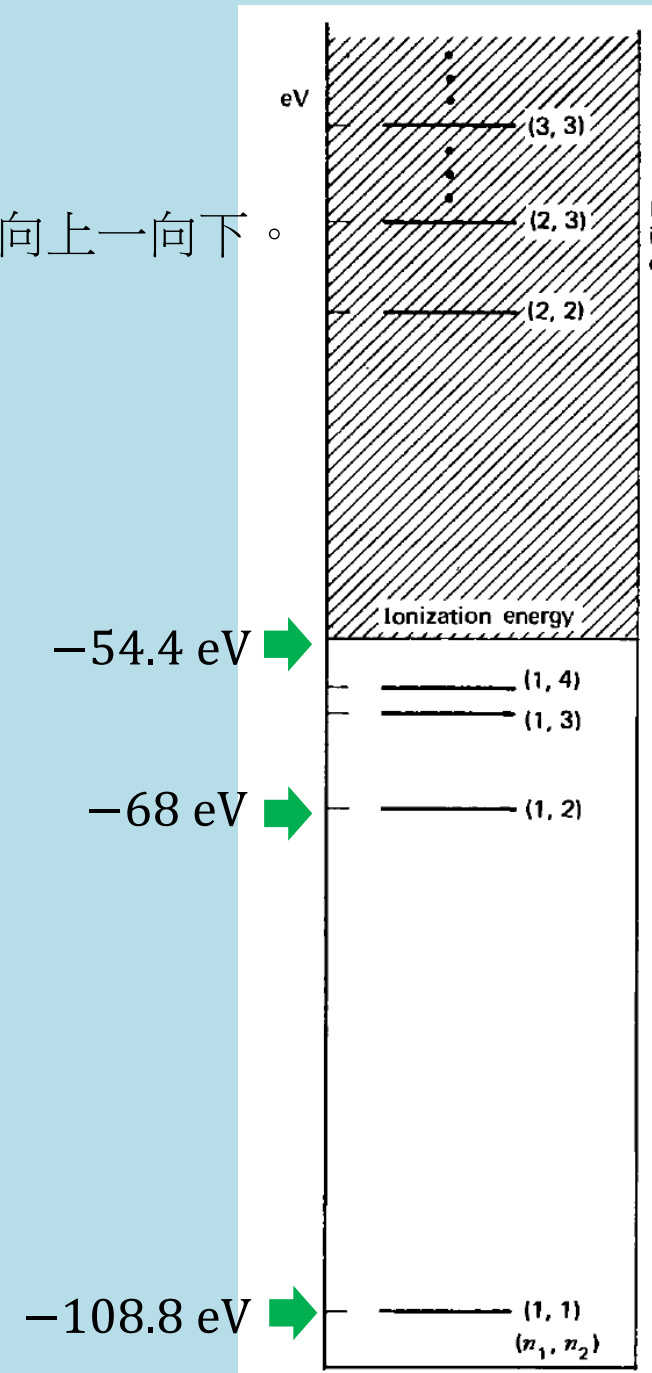
-108.8 eV

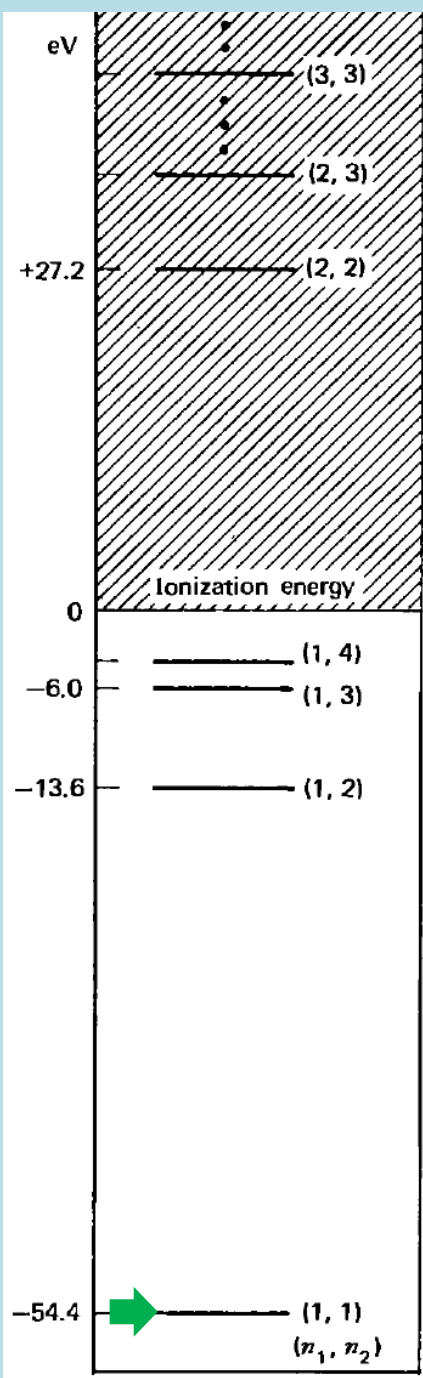
第一激發態就是 $(1,2)$ ：一電子跳到次低的能態。



$-54.4 - 13.6 = -68 \text{ eV}$

注意能態 $(2,2)$ 比 $(1, \infty)$ 能量還高。





Ground State (1,1)的波函數、包括自旋。

兩個電子都處於最低能量的 $n = 1, l = 0, m = 0$ 態。

空間波函數就是兩個 $1, 0, 0$ 波函數的乘積：

電子應該一個自旋向上、一個自旋向下，因此自然的猜想：

能量中不包含自旋，因此總波函數等於空間波函數乘上自旋狀態：

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, m_{s1}, m_{s2}) \sim \phi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{100}(\vec{r}_2) \cdot |\uparrow\downarrow\rangle$$

但這個波函數顯然不是反對稱的！

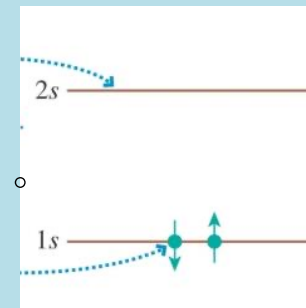
這裏空間波函數兩個粒子是互換對稱的， $\phi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{100}(\vec{r}_2)$

反對稱 = 空間對稱 × 自旋反對稱

我們必須反對稱化自旋的部分！

$$|\uparrow\downarrow\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

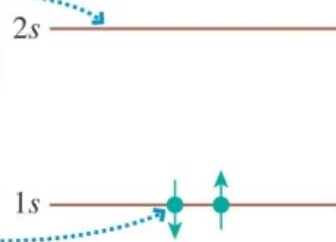
$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \leftrightarrow -\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$



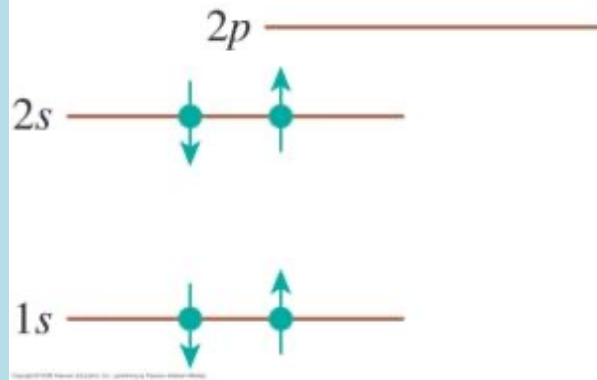
(a) He ground state

The horizontal lines are the allowed energies.

Each circle represents an electron in that energy level.



Be ground state

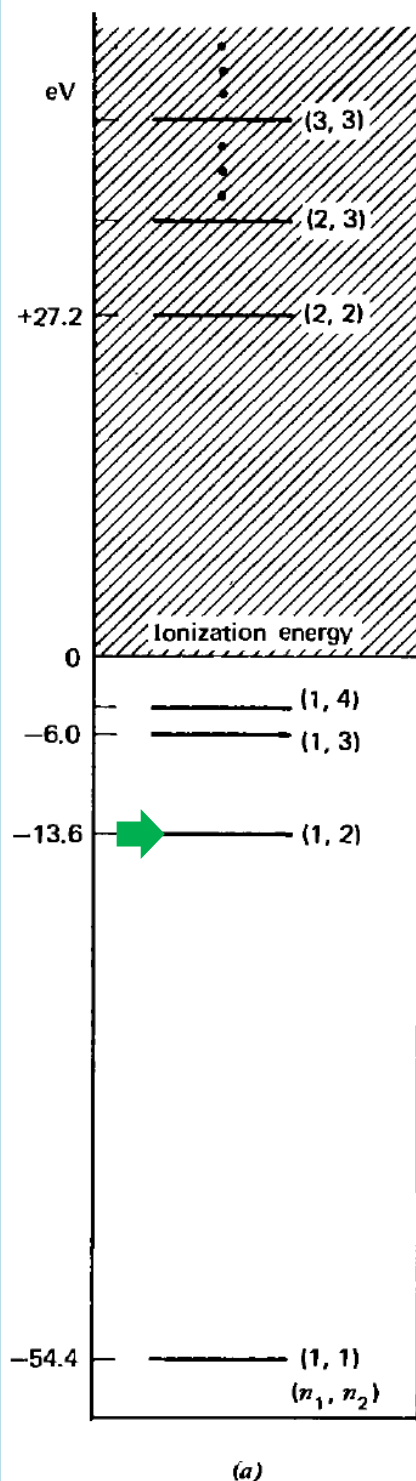


因此基態總波函數應該寫成：

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, m_{s1}, m_{s2}) \sim \phi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{100}(\vec{r}_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

注意這適用於其他任何一個態填入兩個電子的情況。

兩個電子不只要自旋一上一下，自旋狀態得是反對稱的！



Excited State (1,2)的波函數、包括自旋

現在空間波函數是兩個不同波函數的乘積，！

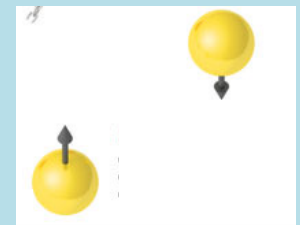
但總波函數還是需要滿足反對稱性。最容易的做法是：

空間波函數與自旋波函數，必須一個是對稱，一個是反對稱！

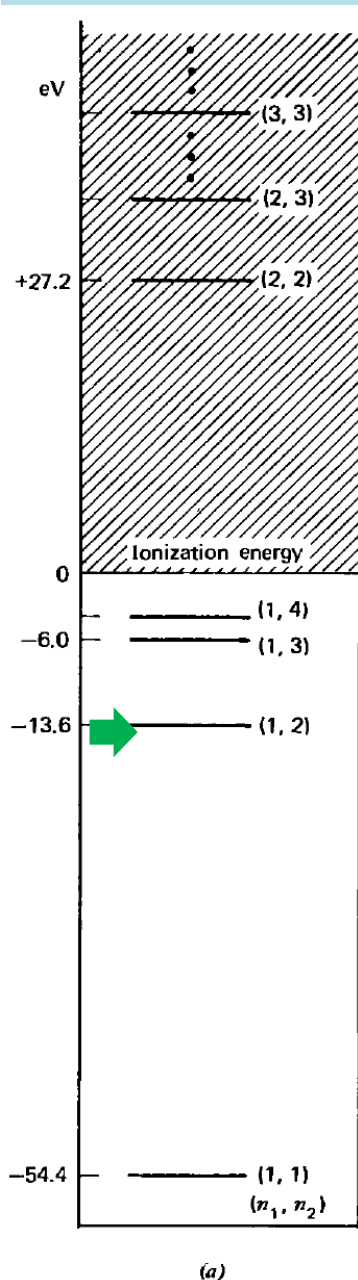
反對稱 = 空間對稱 × 自旋反對稱

類似基態：

$$\phi_{1,2}^s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{2lm}(\vec{r}_2) + \phi_{100}(\vec{r}_2) \cdot \phi_{2lm}(\vec{r}_1)] \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$



這一反對稱化的自旋態，事實上是總自旋為0的狀態！所以稱Singlet。



空間波函數也可以是反對稱的，那自旋波函數必須是對稱的：

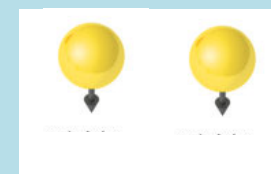
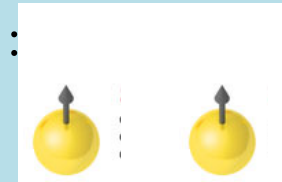
反對稱 = 空間反對稱 × 自旋對稱

$$\phi_{1,2}^t = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{2lm}(\vec{r}_2) - \phi_{100}(\vec{r}_2) \cdot \phi_{2lm}(\vec{r}_1)] \cdot$$

$|\uparrow\uparrow\rangle$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle)$$

$|\downarrow\downarrow\rangle$



自旋狀態可以兩個都向上、或向下，也是對稱的。

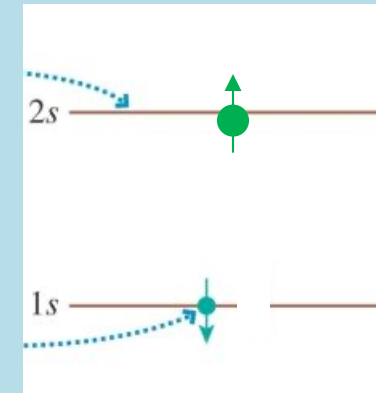
反對稱條件比不相容原理適用更廣。

所以能量較高的激發態 $|\psi_{-}\rangle$ 共有三個！

令人驚訝的：自旋與軌道運動無作用，但卻連鎖在一起！

這三個對稱化的自旋態，事實上是總自旋為1的狀態！所以稱Triplet。

Excited State (1,2)的波函數、包括自旋



反對稱 = 空間對稱 × 自旋反對稱

$$\phi_{1,2}^s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{2lm}(\vec{r}_2) + \phi_{100}(\vec{r}_2) \cdot \phi_{2lm}(\vec{r}_1)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

這一反對稱化的自旋態，事實上是總自旋為0的狀態！所以稱**Singlet**。

反對稱 = 空間反對稱 × 自旋對稱

$|\uparrow\uparrow\rangle$

$$\phi_{1,2}^t = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{2lm}(\vec{r}_2) - \phi_{100}(\vec{r}_2) \cdot \phi_{2lm}(\vec{r}_1)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle)$$

$|\downarrow\downarrow\rangle$

這三個對稱化的自旋態，事實上是總自旋為1的狀態！所以稱**Triplet**。

一階能量修正Excited State 2,1

$$E_{1,2}^{(1)} = \langle \phi_{1,2}^{s,t} | H_1 | \phi_{1,2}^{s,t} \rangle$$

– for triplet
+ for singlet

H_1 與自旋無關， $\langle \phi_{1,2}^{s,t} | H_1 | \phi_{1,2}^{s,t} \rangle$ 內自旋狀態直接作內積，皆等於1，例如： $\langle \uparrow\uparrow | \uparrow\uparrow \rangle = 1$

因此只要積分空間波函數：

$$= \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 |\phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{210}(\vec{r}_2) \pm \phi_{100}(\vec{r}_2)\phi_{210}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \cdot |\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\phi_{210}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

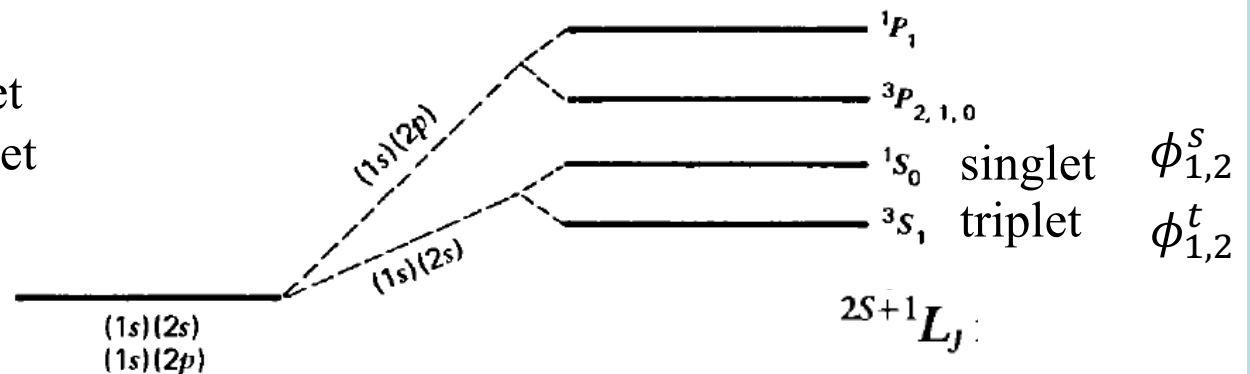
$$\pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \cdot \phi_{100}^*(\vec{r}_1)\phi_{210}^*(\vec{r}_2) \cdot \phi_{100}(\vec{r}_2)\phi_{210}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

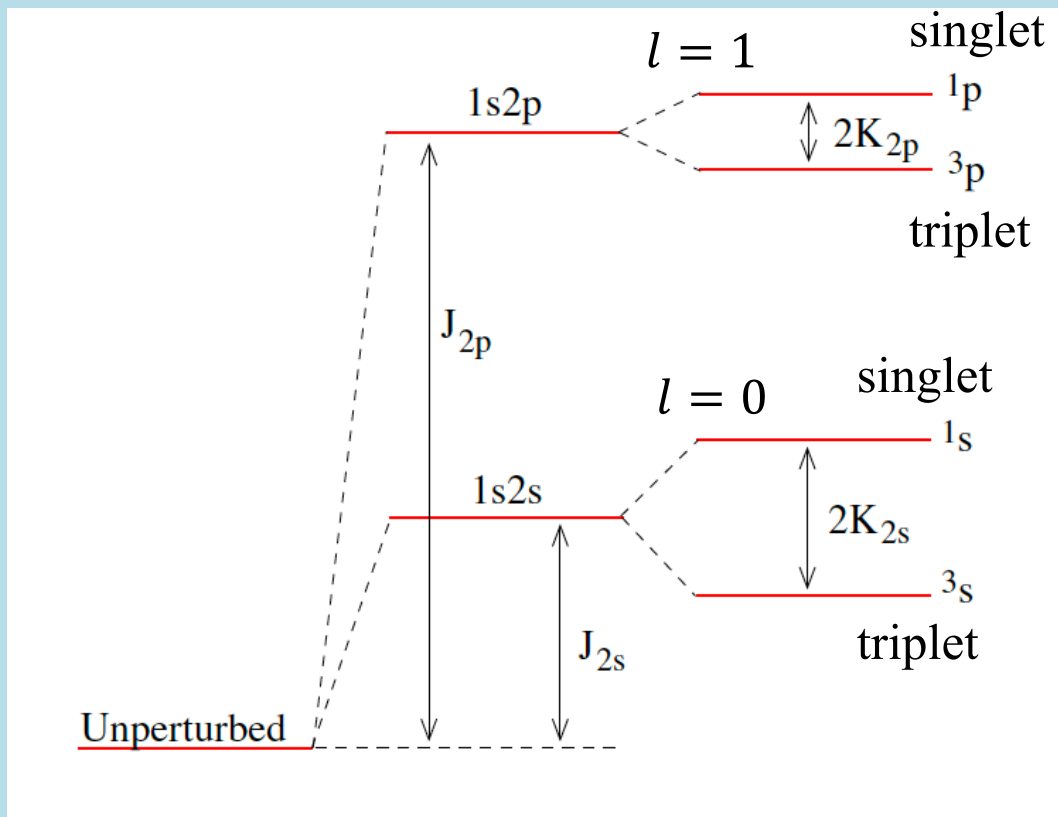
$$E_{1,2}^{(1)} \equiv J_{12} \pm K_{12}$$

– for triplet
+ for singlet

$$K_{12} > 0$$

$$\Delta E_{S=1T} < \Delta E_{S=0S}$$





$$E_{1,2}^{(1)} \equiv J_{12} \pm K_{12}$$

$$\Delta E_{S=1 T} < \Delta E_{S=0 S}$$

這有一個簡單的原因：triplet的空間波函數是反對稱。

兩電子靠近機率較低，彼此排斥庫倫位能較小，因此triplet的能量較低。

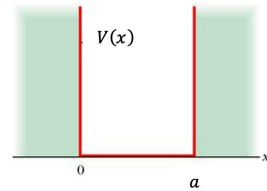
tation, which we use for the perturbed states in the figure. We see that the singlet states lie above the triplet states in a given multiplet. This follows from the symmetry (cf. our argument that $K_{nl} > 0$) and is a special example of one of *Hund's rules*: *Other things being equal, the states of highest spin will have the lowest energy.*³

兩個電子似乎希望自旋同向，此時能量較低，

交換對稱性使得與自旋無關的能量，顯得是由自旋決定：稱為exchange force.

1. Consider an infinite potential as discussed in class, with boundaries at $x = 0$ and $x = a$:

$$V(x) = \infty, x > a, x < 0 \text{ and } V(x) = 0, 0 < x < a.$$

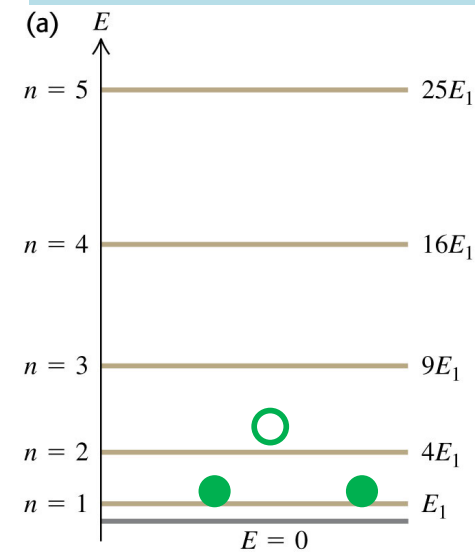


The energy eigenfunctions are known to be:

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad 0 < x < a$$

$$= 0 \quad x < 0, x > a$$

with eigenvalues: $E_n^{(0)} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$.



單一電子能量

5. Consider an infinite box with boundaries at $x = 0$ and $x = a$. The energy eigenstates and eigenvalues are described in problem 2. Put two electrons in the box. The wavefunction of the ground state of the two-electron system, denoted by the two quantum number ($n_1 = 1, n_2 = 1$), can be written as:

$$\frac{2}{a} \left[\sin \left(\frac{\pi}{a} x_1 \right) \sin \left(\frac{\pi}{a} x_2 \right) \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

This overall antisymmetric wavefunction consists of a symmetric space part (of two identical wavefunction) and an antisymmetric spin part.

- Consider the first excited state. What is the energy eigenvalue?
- Write down the wavefunction of the **four** first excited state, using the above notation.
- What is the energy eigenvalue of the second excited states?

Solution:

- The first excited state has one electron in $n = 1$ and one in $n = 2$. The energy is

the sum: $\frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$.

Solution:

A. The first excited state has one electron in $n = 1$ and one in $n = 2$. The energy is

the sum: $\frac{5\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$.

B. The overall wavefunctions need to be antisymmetric. Therefore, it could consist of a symmetric space part and an antisymmetric spin part,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a} x_1\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_2\right) + \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a} x_2\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_1\right) \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

or a antisymmetric space part and a symmetric spin part,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a} x_1\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_2\right) - \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a} x_2\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_1\right) \right] \cdot |\uparrow\uparrow\rangle \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a} x_1\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_2\right) - \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a} x_2\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_1\right) \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a} x_1\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_2\right) - \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a} x_2\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_1\right) \right] \cdot |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned}$$

C. The second excited state has both electron in $n = 2$ ($n =$

3,1 or 1,3 has higher energy). The energy is the sum: $\frac{8\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$.

電子彼此無交互作用，求定態時單顆電子可分開處理，所以可以稱為理想氣體。
假設空間長度都是 L ，箱壁上波函數必須是零(或者滿足週期性條件)！

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_E}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_E = E \psi_E$$

三個座標分別獨立，可將定態波函數分解為三個變數個別函數的乘積：

$$\psi(x, y, z) = u(x) \cdot v(y) \cdot w(z)$$

代入定態方程式後，再除以 ψ ：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{u} \frac{d^2 u}{dx^2} (x) \right] - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{v} \frac{d^2 v}{dy^2} (y) \right] - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{w} \frac{d^2 w}{dz^2} (z) \right] = E$$

括號內分別只是 x, y, z 的函數，相加後為常數的唯一可能：

括號內都是常數，訂為 E_1, E_2, E_3 。

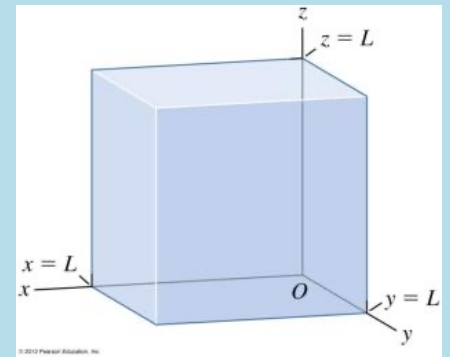
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} = E_1 u$$

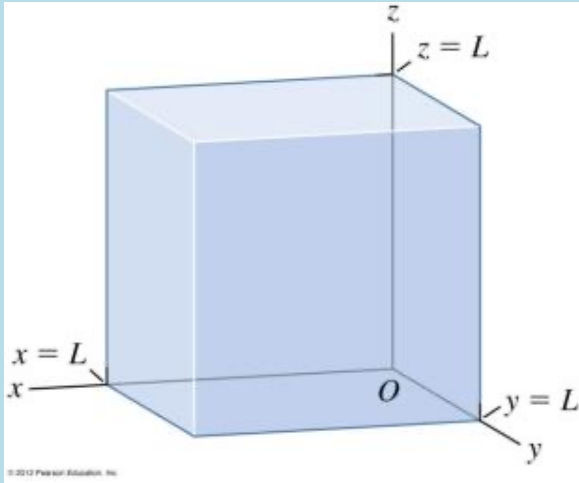
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 v}{dy^2} = E_2 v$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 w}{dz^2} = E_3 w$$

$$E_1 + E_2 + E_3 = E$$

三維Box簡化為三個一維Box！





三維Box簡化為三個一維Box！

每一個方向個有一個角波數，因此各有一量子數 n_x, n_y, n_z 。
一組 (n_x, n_y, n_z) 對應一個定態！

$$u = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right)$$

$$v = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right)$$

$$w = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_x^2$$

$$E_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_y^2$$

$$E_3 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_z^2$$

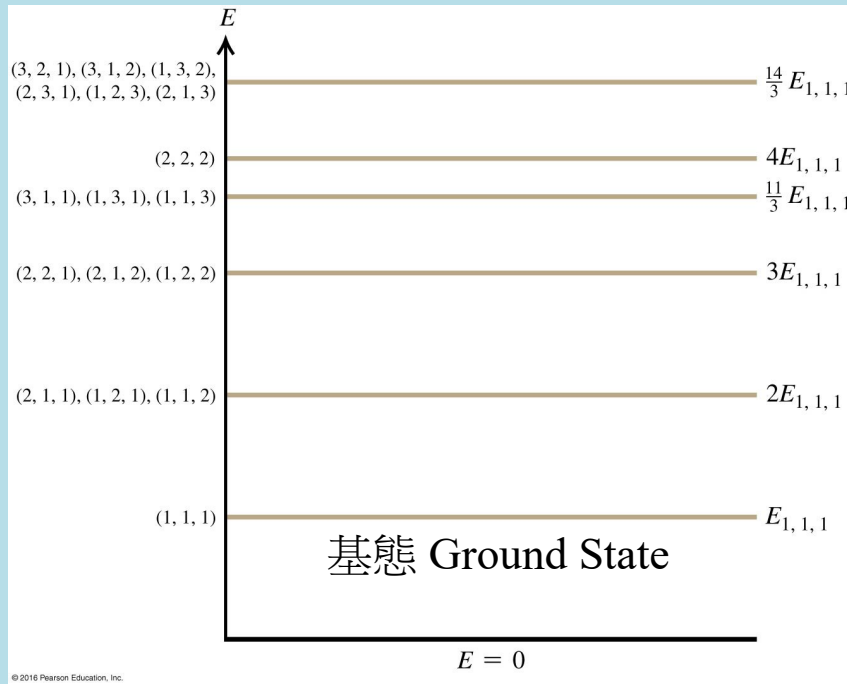
(n_x, n_y, n_z) 定態的能量：

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$$

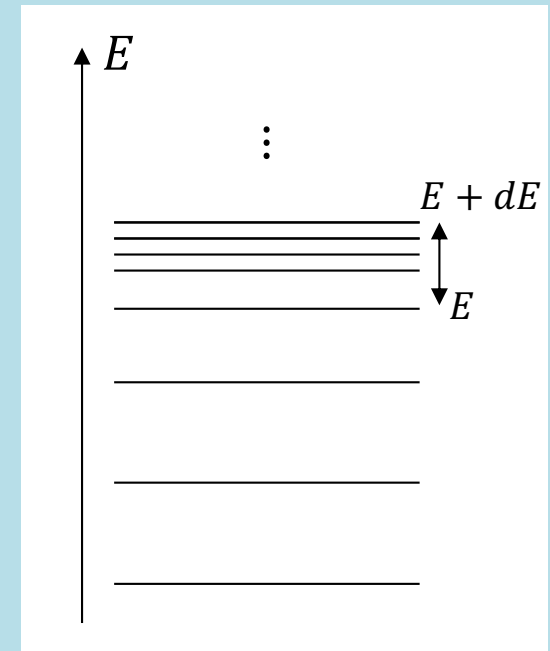
(n_x, n_y, n_z) 單一電子定態的能量，可如原子能階作圖：

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



$$E_{2,1,1} = 6 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

$$E_{1,1,1} = 3 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$



以能量為軸，定態的分布並不均勻！

與原子能階不同的是，電子氣的能階要放入數量龐大的電子。

當量子數越來越大時，能態的分佈趨近連續，但還是不均勻而有疏密之分！

可以定義上圖中電子狀態數目隨能量 E 的分布密度：density of states $g(E)$ 。

即能量介在 E 與 $E + dE$ 之間的電子狀態數： $g(E) \cdot dE$

EXAMPLE 13-1

What is the lowest energy of a set of 24 electrons in a cubical box? What would it be in the absence of the exclusion principle?

SOLUTION The energy in units of $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ is $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$ with $(n_1, n_2, n_3) = 1, 2, 3, \dots$. The energies and the number of electrons for each energy, corresponding to the integers are, in order,

$(1, 1, 1) \rightarrow 3$	2 electrons
$(2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2) \rightarrow 6$	$3 \times 2 = 6$ electrons
$(2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2) \rightarrow 9$	$3 \times 2 = 6$ electrons
$(3, 1, 1), (1, 3, 1), (1, 1, 3) \rightarrow 11$	$3 \times 2 = 6$ electrons
$(2, 2, 2) \rightarrow 12$	2 electrons
$(3, 2, 1), (3, 1, 2), (2, 3, 1), (2, 1, 3), (1, 2, 3), (1, 3, 2) \rightarrow 14$	12 electrons

We see that energy levels 3, 6, 9, 11, 12 can hold 22 electrons, so that the remaining 2 electrons are in the energy 14 levels. Thus the total energy in our units is $(2 \times 3) + (6 \times 6) + (6 \times 9) + (6 \times 11) + (2 \times 12) + (2 \times 14) = 214$. In the absence of the exclusion principle, all of the electrons would go into the lowest energy state, so that the total energy would be $24 \times 3 = 72$.

4. Consider 7 non-relativistic identical particles in a three dimensional box of size $L \times 2L \times 2L$. such that the potential that acts each particle is given by $V(x, y, z) = 0$ for $0 \leq x \leq L$, at the same time, $0 \leq y \leq 2L$ and $0 \leq z \leq 2L$; and $V(x, y, z) = \infty$ otherwise. Here (x, y, z) is the Cartesian coordinate of the particle. Suppose that the mass of each particle is m and assume that there is no interaction among particles, answer the following questions.

(a) (12%) Suppose that the spin of these particles is $1/2$. Find total energies and the corresponding degeneracy of the system for the ground state, the 1st excited state and the 2nd excited state.

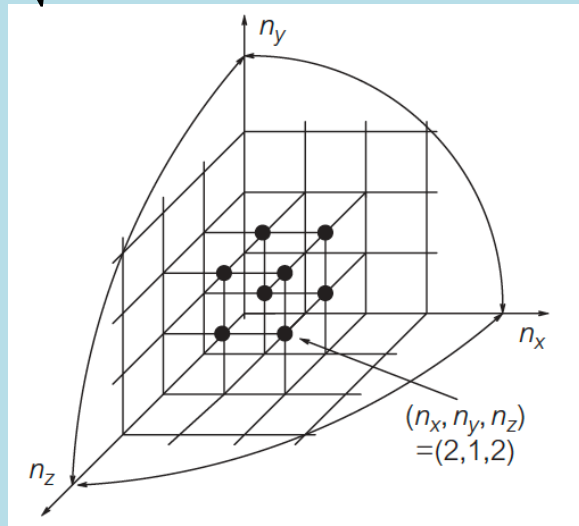
(b) (8%) Suppose that the spin of these particles is 0 . Find total energies of the system for the ground state, the 1st excited state and the 2nd excited state. Find the degeneracy of the 2nd excited state.

能態的分布還可以用另一個圖像來表示，當量子數大時使用更加方便：

$$\sin\left(\frac{n_x\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L}z\right) \quad \text{一組}(n_x, n_y, n_z)\text{對應一個態！}$$

以 (n_x, n_y, n_z) 畫一空間，一個態即是一個點，在此空間內狀態分佈的密度恰是1！

$\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ 是該點與原點的距離，定義為 n 。



$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2$$

這圖除了定態的分佈，其實點與原點的距離也標示出了定態的能量 E 。

n^2 ：與原點的距離平方，恰等於 $\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}E$ 。

代表定態的點、距離原點越遠，能量越大！

電子等費米子卻有奇特的社交規則：

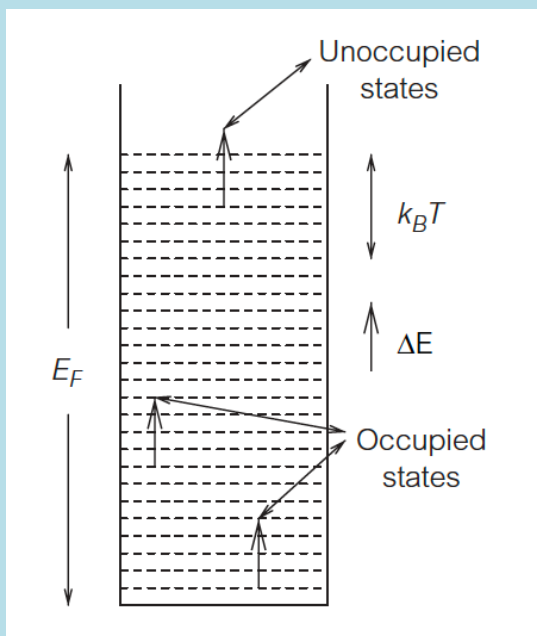
電子滿足不形容原理：兩個電子不能占據同一個量子態。

電子會一個一個由最低的能階向上配置！

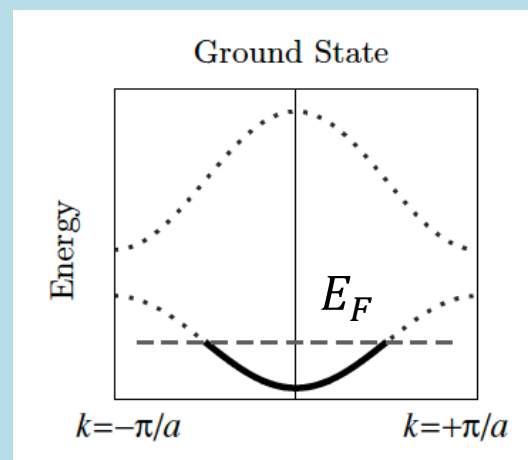
一個量子狀態，只能放置一個電子。

所以彼此不作用的自由電子，彼此卻好像有一個不能忽略的排斥作用。

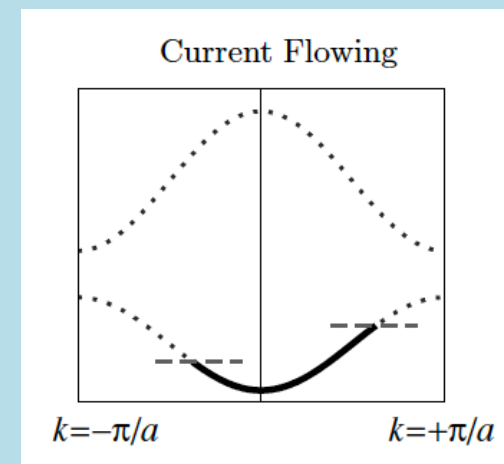
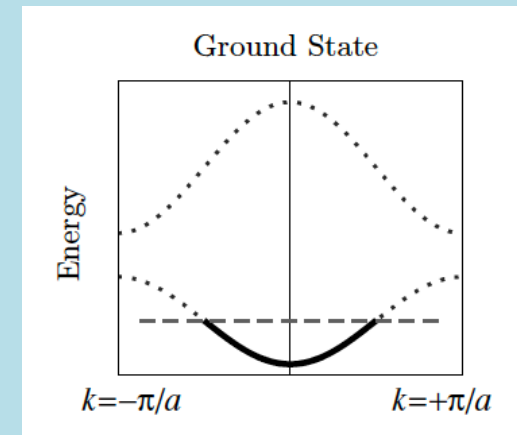
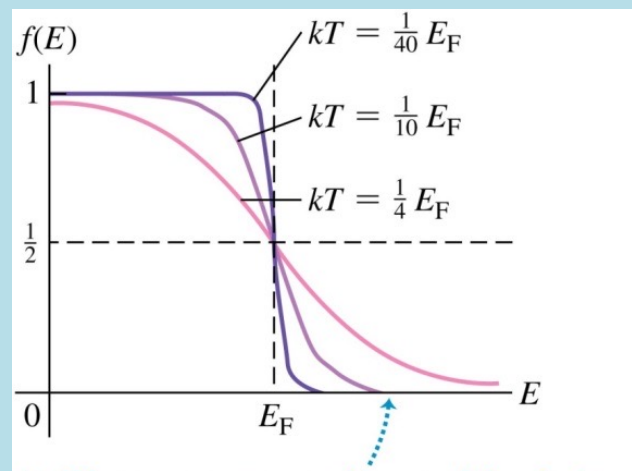
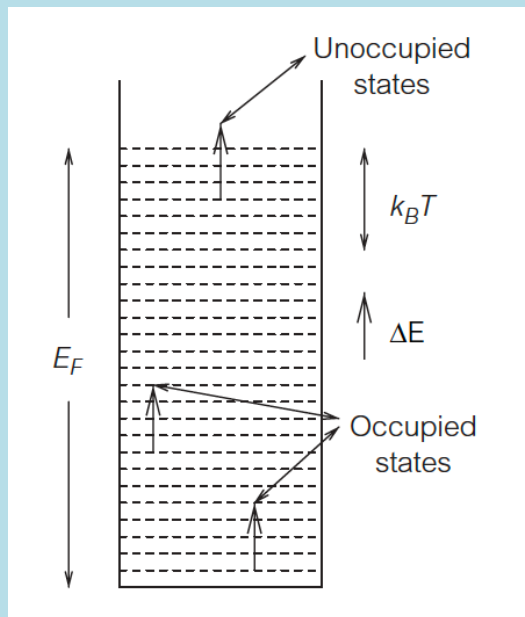
電子能填到的最高能量，就稱為費米能量Fermi Energy： E_F 。



只畫出能量！



之前的一維週期位能也有費米能量。



重點是：只有能量略低於 E_F 的電子才有機會透過加熱或加電場改變狀態！

其餘的電子，改變的機會都已被其他電子佔據。

可見固體的性質，常是由電子在能量接近 E_F 時的行為所決定！

(n_x, n_y, n_z) 空間其實也就是 (k_x, k_y, k_z) 空間！

$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x \quad k_y = \frac{\pi}{L} n_y \quad k_z = \frac{\pi}{L} n_z$$

角波數 $\vec{k}$ 同樣標記了電子的狀態。

電子佔據的態能量小於 E_F ：

$$\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 = E < E_F$$

這些態態就在 (n_x, n_y, n_z) 空間也就是 (k_x, k_y, k_z) 空間的一個球內！

此球的表面就是電子佔據的態的邊界，就稱為費米面！

