第 10 章 定态微扰论

现实中大部分物理问题都是无法解析求解的，我们通常采用近似方法来处理。根据物理实验仪器具体性质，我们可以使用类似于或接近待求解物理问题的已知理论模型来研究这些不可求解的问题。如果这些理论模型是简单并且可解析求解时，我们可以将实验设备和已知理论模型之间的差异视作为对已知理论模型的微扰，利用已知理论模型的解析解来逐级逼近待求解的物理问题，这就是我们下面要讨论的“微扰论”。对于所研究的量子体系，假设总哈密顿量的薛定谔方程是无法求解的或非常难以得到精确解。如果总哈密顿算符的各部分具有不同的数量级，其主要部分可以精确求解，我们便可先略去次要部分，对主要部分求出其薛定谔方程的精确解；再从主要部分的精确解出发，把略去的次要部分对系统的影响逐级考虑进去，从而得出逐步接近于原来问题精确解的各级近似解。早在量子力学诞生之前，在经典物理中人们已经采用微扰论来求解太阳系的多体动力学问题。经典物理中人们经常忽视微扰论，但在量子力学中微扰论却是占有异常重要的地位。这是因为（1）量子力学中课求解的模型比经典物理中少很多；（2）量子力学中微扰论更加简单强大。

一般而言，我们可以将总哈密顿量分解为主体和微扰两部分的根据是物理体系中含有一个无量纲的小参数。主体部分与这个微小参数无关，但微扰部分包含这个小参数。例如，量子电动力学（Quantum Electrodynamics，简称为 QED）就是一个非常好的范例。QED 中的小参数就是精细结构常数 α,

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o \hbar c} \approx \frac{1}{137}. \tag{10.0.1}$$

当 $\alpha \to 0$ 也即 $e \to 0$ 时，光子和电子是自由粒子，没有相互作用，故而体系课精确求解。当 $\alpha \neq 0$ 时，各种物理量可以展开为 α 的幂级数。

在创立量子波力学理论之后不久，薛定谔于 1926 年在另一篇论文里发表了微扰理论 [1]。在论文中薛定谔特别提到约翰·斯特拉特——第三代瑞利男爵——先前的研究 [2]。瑞利勋爵曾经在弦的谐振动的微扰研究中得到突破性的结果。微扰理论时常又被称为瑞利 -薛定谔微扰理论。

1. E. Schrödinger, Annalen der Physik, Vierte Folge, Band 80, p. 437 (1926).
2. J. W. S. Rayleigh, Theory of Sound, 2nd edition Vol. I, pp 115-118, Macmillan, London (1894).

10.1 微扰展开

设所研究物理体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}, \tag{10.1.1}$$

其中 $\hat{H}_0$ 是未受微扰体系的哈密顿算符，而 $\hat{W}$ 表示微扰作用项，其中 λ 是人为引入的标记微扰作用的无量纲参数。可以将 $\hat{H}_\lambda$ 想象成带有旋钮的仪器，旋钮扭到 0 时，$\lambda = 0$，$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0$；旋钮扭到 1 时，$\lambda = 1$，$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \hat{W}$。假设已知 $\hat{H}_0$ 的本征函数和本征值，下面我们从 $\hat{H}_0$ 出发求解 $\hat{H}_\lambda$ 的本征函数 ϕ_k 和相应的本征值 E_k。因为“仪器”是 λ 的连续函数，我们猜测 ψ_k 和 E_k 都是 λ 的连续函数，所以我们可以将它们展开为 λ 的幂级数形式

$$\begin{aligned} E_k &= E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots \\ \psi_k &= \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \cdots, \end{aligned} \tag{10.1.2}$$

其中 $\psi_k^{(0,1,2,\cdots)}$ 都是待定态矢量，而 $E_k^{(0,1,2,\cdots)}$ 是合适的系数。如果我们缓慢地将旋钮调回到 0（$\lambda = 0$），此时系统将恢复到未受微扰的状态，此时测量体系的能量将得到 $E_k^{(0)}$ 和相应的波函数 $\psi_k^{(0)}$，即

$$\psi_k \xrightarrow{\lambda \to 0} \psi_k^{(0)}, \quad E_k \xrightarrow{\lambda \to 0} E_k^{(0)}. \tag{10.1.3}$$

将 E_k 和 ψ_k 代入到薛定谔方程

$$\hat{H}_\lambda \psi_k = E_k \psi_k \tag{10.1.4}$$

可得

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}\right)\left(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \cdots\right) \\ = & \left(E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots\right)\left(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \cdots\right) \end{aligned} \tag{10.1.5}$$

因为上式对于任意 λ 都成立，所以要求上式左右两侧的 λ 相同幂数的级数前系数相等，即

$$\begin{aligned} \lambda^0 &: \quad \hat{H}_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} \\ \lambda^1 &: \quad \hat{H}_0 \psi_k^{(1)} + \hat{W} \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(0)} \\ & \text{或} \quad f \\ \lambda^2 &: \quad \hat{H}_0 \psi_k^{(2)} + \hat{W} \psi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)} \\ & \text{或} \quad \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(2)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right)\psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)}, \end{aligned} \tag{10.1.6}$$

其中 λ^0 的系数方程就是未受微扰系统的能量本征方程。

10.1.1 一级微扰

为求解 $E_k^{(1)}$，我们用 $\left\langle\psi_k^{(0)}\right|$ 标记 λ^1 系数方程得

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\hat{H}_0-E_k^{(0)}\middle|\psi_k^{(1)}\right\rangle=-\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle+E_k^{(1)}. \tag{10.1.7}$$

利用 $\hat{H}_0$ 的厄米性和能量本征方程，上式左方为零，所以

$$E_k^{(1)}=\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle. \tag{10.1.8}$$

这说明，能量的一级微扰修正是微扰项在未受微扰系统的本征态中的平均值。

在一些物理问题中，由于对称性要求，一级微扰可以是零。例如无限深势阱中的带电粒子，当施加一个微弱外电场（E）时，带电粒子获得一个静电势能 $V(x)=-qEx$。将这个微弱势能看作为微扰，我们可以计算其一级微扰贡献。因为无限深势阱的能量本征函数具有特定的宇称，所以在一级微扰水平上，能量的修正为 0，

$$E_k^{(1)}=-qE\left\langle u_k^{(\pm)}\middle|x\middle|u_k^{(\pm)}\right\rangle=0. \tag{10.1.9}$$

原则上我们可以计算无穷级的微扰贡献，实际研究工作中计算量随着微扰展开阶数而迅速增加。所以具体要算到哪一个微扰阶数是取决于实验精度。如果理论计算精度已经超出实验探测水平，那么我们就没有必要在计算更高阶数的贡献了。当一级微扰为零时，我们需要计算二阶能量修正。

由 λ^2 系数式可知 $E_k^{(2)}$ 依赖于 $\psi_k^{(1)}$，所以我们需要求解 $\psi_k^{(1)}$。因为 $\hat{H}_0$ 的本征函数组 $\left\{\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle\right\}$ 是完备的，所以可以将 $\left|\psi_k^{(1)}\right\rangle$ 展开为 $\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle$ 的线性组合

$$\left|\psi_k^{(1)}\right\rangle=\sum_m a_m^{(1)}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle, \tag{10.1.10}$$

代入到 λ^1 系数方程中得

$$\left(\hat{H}_0-E_k^{(0)}\right)\sum_m a_m^{(1)}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle=\sum_m a_m^{(1)}\left(E_m^{(0)}-E_k^{(0)}\right)\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle=\left(E_k^{(1)}-\hat{W}\right)\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle. \tag{10.1.11}$$

用 $\left\langle\psi_n^{(0)}\right|$ 标积上式得

$$\sum_m a_m^{(1)}\left(E_m^{(0)}-E_k^{(0)}\right)\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_m^{(0)}\right\rangle=E_k^{(1)}\delta_{nk}-\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_k^{0}\right\rangle. \tag{10.1.12}$$

对 m 求和后仅有 $m=n$ 项不为零，所以当 $n\neq k$ 时

$$a_n^{(1)}=\frac{\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}\equiv\frac{\left(\hat{W}\right)_{nk}}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}. \tag{10.1.13}$$

然而当 $n=k$ 时，等式（10.1.12）恒成立，所以 $a_k^{(1)}$ 无法确定。幸运地是，我们可以通过要求微扰修正后的波函数的归一化条件来确定 $a_k^{(1)}$，并可得到 $a_k^{(1)}=0$.

下面我们求解 $a_k^{(1)}$。微扰后波函数的归一化条件给出

$$\begin{aligned} 1 &= \langle\psi_k|\psi_k\rangle = \left\langle\psi_k^{(0)}+\lambda\psi_k^{(1)}+O(\lambda^2)\middle|\psi_k^{(0)}+\lambda\psi_k^{(1)}+O(\lambda^2)\right\rangle \\ &= 1+\lambda\left(\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_k^{(1)}\right\rangle+\left\langle\psi_k^{(1)}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle\right)+O(\lambda^2), \end{aligned} \tag{10.1.14}$$

它要求

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_k^{(1)}\right\rangle+\left\langle\psi_k^{(1)}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle=0, \tag{10.1.15}$$

即 $\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_k^{(1)}\right\rangle$ 是纯虚数。因为 $|\psi_k\rangle$ 的相位具有一个总体的相位不确定性，所以我们可以定义

$$\left|\psi_k'\right\rangle=e^{i\alpha\lambda}|\psi_k\rangle,\quad \text{其中 } \alpha \text{ 是实常数。} \tag{10.1.16}$$

$\left|\psi_k'\right\rangle$ 和 $|\psi_k\rangle$ 完全等价。将 $\left|\psi_k'\right\rangle$ 按照 λ 展开

$$\left|\psi_k'\right\rangle=\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle+\lambda\left|\psi_k'^{(1)}\right\rangle+\cdots, \tag{10.1.17}$$

其中

$$\left|\psi_k'^{(1)}\right\rangle=\left.\frac{d\left|\psi_k'\right\rangle}{d\lambda}\right|_{\lambda=0}=\left.\frac{d}{d\lambda}\left(e^{i\alpha\lambda}|\psi_k\rangle\right)\right|_{\lambda=0}=i\alpha\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle+\left|\psi_k^{(1)}\right\rangle. \tag{10.1.18}$$

所以 $\left|\psi_k'\right\rangle$ 在 $\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle$ 方向的投影因子 $a_k'^{(1)}$ 是

$$a_k'^{(1)}=\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_k'^{(1)}\right\rangle=i\alpha+\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_k^{(1)}\right\rangle. \tag{10.1.19}$$

因为 $\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_k^{(1)}\right\rangle$ 是个纯虚数，所以我们可以通过选择特定 α 使得 $a_k'^{(1)}=0$。这种特殊的相位选取使得波函数的一级微扰修正始终和零级波函数正交。我们在线性代数中已经看到这样的例子。例如，一个半径为 1 的矢量 $\vec{r}$，其矢量末端在 $|\vec{r}|=1$ 的球面上。将 $\vec{r}$ 在球面上移动时，其一阶微小改变垂直于 $\vec{r}$ 方向，即 $\delta\vec{r}\perp\vec{r}$。

这种相位选取自由度源自于 λ 的系数方程。按照微扰论，λ 的系数方程为

$$\begin{aligned} \lambda^0 &: \hat{H}_0\psi_k^{(0)}=E_k^{(0)}\psi_k^{(0)} \\ \lambda^1 &: \left(\hat{H}_0-E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(1)}=\left(E_k^{(1)}-\hat{W}\right)\psi_k^{(0)} \\ \lambda^2 &: \left(\hat{H}_0-E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(2)}=\left(E_k^{(1)}-\hat{W}\right)\psi_k^{(1)}+E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}. \end{aligned} \tag{10.1.20}$$

对微扰波函数做如下变换

$$\psi_k^{(m)}\longrightarrow\psi_k^{(m)}+\varepsilon\psi_k^{(0)}, \tag{10.1.21}$$

并不改变 λ 系数方程。例如

$$\begin{aligned}
\lambda^1 &: \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)(\psi_k^{(1)} + \varepsilon\phi_k^{(0)}) = \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(1)} \\
\lambda^2 &: \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)(\psi_k^{(2)} + \varepsilon\phi_k^{(0)}) = \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(2)}, \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{10.1.22}$$

所以我们所得微扰波函数总存在一个自由度 ε，选择 $\left\langle\psi_k^{(m)}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle = 0$ 将固定 $\varepsilon = 0$。这种选取符合“微扰论”精神。因为 $\psi_k^{(m)} \ll \psi_k^{(0)}$，所以归一化后的 $\psi_k^{(m)}$ 中沿着 $\psi_k^{(0)}$ 方向的分量都是高阶小量。

我们将波函数用微扰展开后看一下波函数微扰修正分量的贡献。将微扰修正后的波函数写作未受微扰波函数 $\psi_k^{(0)}$ 的线性组合

$$\left|\psi_k\right\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} a_{kj}\psi_j^{(0)} = a_{kk}\psi_k^{(0)} + \sum_{j\neq k} a_{kj}\psi_j^{(0)}, \tag{10.1.23}$$

其中各项系数可以按照 λ 展开如下：

$$\begin{aligned}
a_{kk} &= a_{kk}^{(0)} + \lambda a_{kk}^{(1)} + \lambda^2 a_{kk}^{(2)} + \cdots \\
a_{kj} &= \qquad\quad \lambda a_{kj}^{(1)} + \lambda^2 a_{kj}^{(2)} + \cdots
\end{aligned} \tag{10.1.24}$$

归一化要求

$$\begin{aligned}
1 &= \langle\psi_k\left|\psi_k\right\rangle = |a_{kk}|^2 + \sum_{j\neq k}\left|a_{kj}\right|^2 \\
&= \left|a_{kk}^{(0)}\right|^2 + \sum_j\left(\lambda a_{kj}^{(1)} + \cdots\right)^2 \\
&= \left|a_{kk}^{(0)}\right|^2 + O(\lambda^2).
\end{aligned} \tag{10.1.25}$$

所以在忽略 λ^2 贡献后 $\left|a_{kk}^{(0)}\right|^2 = 1$，这意味着 $a_{kk}^{(1)} = 0$。

小结：当 $\hat{H}_0$ 的本征函数 $\psi_k^{(0)}$ 没有简并时，一级微扰贡献为

$$\begin{aligned}
E_k^{(1)} &= \left\langle\phi_k^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(0)}\right\rangle \\
\phi_k^{(1)} &= \sum_{i\neq k}\frac{\left\langle\phi_i^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}\left|\phi_i^{(0)}\right\rangle.
\end{aligned} \tag{10.1.26}$$

10.1.2 二级微扰

二级微扰满足 λ^2 系数方程

$$\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\left|\psi_k^{(2)}\right\rangle = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right)\left|\psi_k^{(1)}\right\rangle + E_k^{(2)}\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle. \tag{10.1.27}$$

用 $\left\langle\phi_k^{(0)}\right|$ 标积上式并利用

$$\left(\hat{H}_0-E_k^{(0)}\right)\left|\phi_k^{(0)}\right\rangle=0,\quad\left\langle\phi_k^{(0)}\middle|\phi_k^{(1)}\right\rangle=0 \tag{10.1.28}$$

可得

$$E_k^{(1)}\cancelto{0}{\left\langle\phi_k^{(0)}\middle|\phi_k^{(1)}\right\rangle}-\left\langle\phi_k^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(1)}\right\rangle+E_k^{(2)}=0, \tag{10.1.29}$$

即

$$E_k^{(2)}=\left\langle\phi_k^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(1)}\right\rangle=\sum_{i\neq k}\frac{\left|\left\langle\phi_i^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(0)}\right\rangle\right|^2}{E_k^{(0)}-E_i^{(0)}} \tag{10.1.30}$$

此二级能量修正依赖于 $\hat{H}_0$ 的除 $\phi_k^{(0)}$ 之外的全部本征函数，可以将其改写为

$$E_k^{(2)}=\sum_{i\neq k}\frac{1}{E_k^{(0)}-E_i^{(0)}}\left\langle\phi_k^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_i^{(0)}\right\rangle\left\langle\phi_i^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(0)}\right\rangle. \tag{10.1.31}$$

明显，当 $\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle$ 是基态时，二级能量修正总是负值，因为 $E_i^{(0)}>E_k^{(0)}$。

我们可以将此二级能量修正近似视作是从 $E_k^{(0)}$ 能级发射和吸收某种“虚粒子”——永远无法测量的粒子——所引起的能量修正。在 $\hat{W}$ 微扰作用下，该虚粒子从 $E_k^{(0)}$ 态和 $E_i^{(0)}$ 态之间跃迁。注意：在非相对论量子力学中，波函数中包含了物理体系的完整信息，此处提及的虚粒子仅仅是为了便于理解问题。

微扰收敛性

为保证微扰论成立，要求微扰矩阵元远小于相应两能级之差，即

$$\left|\frac{\left\langle\phi_i^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(0)}\right\rangle}{E_i^{(0)}-E_k^{(0)}}\right|\ll 1. \tag{10.1.32}$$

当微扰贡献可以改变整个物理图像时，无法将 $\hat{W}$ 视作为微扰。

另一方面微扰伦成立还要求二级能量修正中对各态求和是收敛的，但通常很难证明这一点。如果在能量很高的态 $\left|\psi_i^{(0)}\right\rangle$（$E_i^{(0)}\gg E_k^{(0)}$）中，微扰矩阵元 $\left\langle\phi_i^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(0)}\right\rangle$ 并没有非常迅速地减少来保证对各台求和收敛，那么此二级微扰就产生一个发散项，通常被称作为“紫外发散”。如果在 $E_k^{(0)}$ 能级附近存在无穷个（或连续的）态函数，其能量满足 $|E_i^{(0)}-E_k^{(0)}|\sim 0$，那么对这些态函数求和将导致另一类发散项，称作为“红外发散”。

两能级系统

设一个两能级系统的非微扰能量本征值为 $E_1^{(0)}$ 和 $E_2^{(0)}$，其本征函数分别为 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$。考虑二级修正后，两个能级的能量为

$$\begin{aligned}\delta E_1 &= \left\langle 1\middle|\hat{W}\middle|1\right\rangle + \frac{\left|\left\langle 2\middle|\hat{W}\middle|1\right\rangle\right|^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}},\\ \delta E_2 &= \left\langle 2\middle|\hat{W}\middle|2\right\rangle - \frac{\left|\left\langle 1\middle|\hat{W}\middle|2\right\rangle\right|^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}},\end{aligned} \tag{10.1.33}$$

所以二级微扰贡献对这两个能级的能量修正相等，符号相反，通常人们称之为“能级排斥”。

10.2 定态微扰的一般性公式

现在我们总结一下微扰论的公式。令 $\hat{H}_0$ 为未受微扰时系统的哈密顿算符，其第 n 个能级的本征态和本征值为 $\left|n^{(0)}\right\rangle$ 和 $E_n^{(0)}$，满足如下的薛定谔方程

$$\hat{H}_0\left|n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n^{(0)}\right\rangle,\quad \text{其中}\quad \left\langle n^{(0)}\middle|n^{(0)}\right\rangle = 1. \tag{10.2.1}$$

令 $\hat{W}$ 表示对 $\hat{H}_0$ 系统的一个小微扰量，整个系统的哈密顿算符是

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}. \tag{10.2.2}$$

微扰论的标准方法是引入一个无量纲参数 λ 来标记微扰项的各级贡献，

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda\hat{W}, \tag{10.2.3}$$

最终我们令 $\lambda = 1$ 来得到整体系统的解。我们的目标是从 $\hat{H}_0$ 的本征函数和本征值出发，通过微扰论来逐级逼近 $\hat{H}$ 的本征值和本征函数。

令 E_n 和 $|n\rangle$ 是系统整体哈密顿 $\hat{H}_\lambda$ 的第 n 个能级的能量本征值和本征函数，即

$$\hat{H}_\lambda|n\rangle = E_n|n\rangle,\quad \text{其中}\quad \langle n|n\rangle = 1. \tag{10.2.4}$$

因为 λ 是小参数，所以我们假设 E_n 和 $|n\rangle$ 可以展开为 λ 的级数形式

$$\begin{aligned}E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots,\\ |n\rangle &= \left|n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|n^{(2)}\right\rangle + \cdots,\end{aligned} \tag{10.2.5}$$

其中 $E_n^{(j)}$ 和 $\left|n^{(j)}\right\rangle$ 是待定的展开系数。将上式带入到薛定谔方程中可得

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}\right)\left(\left|n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|n^{(2)}\right\rangle + \cdots\right)$$

$$= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots\right)\left(\left|n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|n^{(2)}\right\rangle + \cdots\right). \quad (10.2.6)$$

因为 λ 的各级幂级数都是线性无关，所以要求各级幂级数的系数必须满足如下的系数方程

$$\begin{aligned}
\lambda^0 &: \hat{H}_0\left|n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n^{(0)}\right\rangle \\
\lambda^1 &: \left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(1)}\right\rangle = -\hat{W}\left|n^{(0)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|n^{(0)}\right\rangle \\
\lambda^2 &: \left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(2)}\right\rangle = -\hat{W}\left|n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|n^{(0)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|n^{(1)}\right\rangle \\
&\vdots \\
\lambda^j &: \boxed{\left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(j)}\right\rangle = -\hat{W}\left|n^{(j-1)}\right\rangle + \sum_{k=1}^{j} E_n^{(k)}\left|n^{(j-k)}\right\rangle} \qquad (10.2.7)
\end{aligned}$$

同样我们将 $|n\rangle$ 的归一化条件按照 λ 展开

$$\begin{aligned}
1 &= \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(0)}\right\rangle \\
&+ \lambda\left(\left\langle n^{(1)} \middle| n^{(0)}\right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)}\right\rangle\right) \\
&+ \lambda^2\left(\left\langle n^{(2)} \middle| n^{(0)}\right\rangle + \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(1)}\right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)}\right\rangle\right) + \cdots \qquad (10.2.8)
\end{aligned}$$

要求 λ 的各级幂级数相互抵消可得如下归一化条件

$$\begin{aligned}
\lambda^0 &: \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(0)}\right\rangle = 1, \\
\lambda^1 &: \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(0)}\right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)}\right\rangle = 0, \\
\lambda^2 &: \left\langle n^{(2)} \middle| n^{(0)}\right\rangle + \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(1)}\right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)}\right\rangle = 0, \\
&\vdots \\
\lambda^j &: \boxed{\sum_{k=0}^{j}\left\langle n^{(j-k)} \middle| n^{(k)}\right\rangle = 0}. \qquad (10.2.9)
\end{aligned}$$

求解上述方程将会遇到不确定的波函数相位选取的问题，为了简化计算，我们约定 $\left\langle n^{(0)} \middle| n\right\rangle$ 是实数。因为

$$\left\langle n^{(0)} \middle| n\right\rangle = 1 + \lambda\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)}\right\rangle + \cdots, \qquad (10.2.10)$$

又因为 λ 是实数，所以相位约定要求

$$\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(j)}\right\rangle = \left\langle n^{(j)} \middle| n^{(0)}\right\rangle. \qquad (10.2.11)$$

我们首先考虑 $\hat{H}_0$ 所有的本征函数都是非简并的，简并情况我们下节课再详细讨论。微扰论的精神是“逐级逼近”，求解各级微扰的贡献实质上是一个迭代过程，例如第 j 级微扰贡献要依赖于第 $j-1$ 级微扰贡献。下面我们将微扰计算的具体过程总结为以下四点：

1. 对第 n 能级能量的 j 级微扰修正 $E_n^{(j)}$
   我们用 $\left\langle n^{(0)}\right|$ 标积 λ^j 的系数方程可得

$$E_n^{(j)}=\left\langle n^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|n^{(j-1)}\right\rangle-\sum_{k=1}^{j-1}E_n^{(k)}\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(j-k)}\right\rangle, \tag{10.2.12}$$

   其中等式右边各式的级数都小于 j，我们求解 j 级修正之前已经得到它们的具体信息。
2. 对第 n 能级波函数的 j 级微扰修正 $a_n^{(j)}$
   将第 j 级微扰对波函数的修正（$\left|n^{(j)}\right\rangle$）在 $\hat{H}_0$ 本征函数集上展开

$$\left|n^{(j)}\right\rangle=\sum_m\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(j)}\right\rangle\left|m^{(0)}\right\rangle\equiv\sum_m a_m^{(j)}\left|m^{(0)}\right\rangle. \tag{10.2.13}$$

   当 $m\neq n$ 时，用 $\left\langle m^{(0)}\right|$ 标积公式（10.2.7）中的 λ^j 项后得

$$a_m^{(j)}\equiv\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(j)}\right\rangle=-\frac{\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|n^{(j-1)}\right\rangle}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}+\sum_{k=1}^{j-1}\frac{E_n^{(k)}\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(j-k)}\right\rangle}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}, \tag{10.2.14}$$

   这就是第 j 级波函数修正在第 m 个非微扰本征矢方向上的投影。
3. 确定 $\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(j)}\right\rangle$ 分量
   我们采用归一化来确定未知的 $\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(j)}\right\rangle$ 分量，即第 j 级波函数修正在第 n 个非微扰本征矢方向上的投影。

$$a_n^{(j)}=\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(j)}\right\rangle=-\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{j-1}\left\langle n^{(j-k)}\middle|n^{(k)}\right\rangle. \tag{10.2.15}$$

4. 我们需要从$j=1$开始，采用上述的 1-2-3 步来迭代求解各级微扰修正，直到得到所需的精度为止。计算所有微扰修正后，我们可以构造 $\hat{H}_\lambda$ 的第 n 能级的本征值和本征函数：

$$E_n=\sum_{j=0}^{\infty}\lambda^jE_n^{(j)}=E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}+\lambda^2E_n^{(2)}+\cdots, \tag{10.2.16}$$

   和

$$\begin{aligned}|n\rangle &= \left|n^{(0)}\right\rangle\sum_{j=0}^{\infty}\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(j)}\right\rangle+\sum_{m\neq n}\left|m^{(0)}\right\rangle\sum_{j=0}^{\infty}\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(j)}\right\rangle\\ &= \left|n^{(0)}\right\rangle\left[1+\lambda\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(1)}\right\rangle+\lambda^2\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(2)}\right\rangle+\cdots\right]\\ &+ \sum_{m\neq n}\left|m^{(0)}\right\rangle\left[\lambda\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(1)}\right\rangle+\lambda^2\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(2)}\right\rangle+\cdots\right]\end{aligned} \tag{10.2.17}$$

下面我们利用上面的公式推导第一级和第二级微扰修正的贡献。为简化公式，我们引入如下符号：

$$W_{mn} \equiv \left\langle m^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| n^{(0)} \right\rangle, \quad E_{mn} \equiv E_m^{(0)} - E_n^{(0)}. \tag{10.2.18}$$

第一级和第二级微扰修正的贡献如下：

- 第一级微扰修正

  取 $j=1$，公式（10.2.12-10.2.15）给出对第 n 个能级的微扰修正为

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= V_{nn} \\ a_m^{(1)} &= \left\langle m^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = -\frac{W_{mn}}{E_{mn}} \\ a_n^{(1)} &= \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = 0, \end{aligned} \tag{10.2.19}$$

  因为

$$j=1: \quad \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(0)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = 0. \tag{10.2.20}$$

- 第二级微扰修正

  取 $j=2$，将第一级微扰结果代入到公式（10.2.12-10.2.15）可得

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \left\langle n^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| n^{(1)} \right\rangle = -\sum_{m\neq 0} \frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}}, \\ a_m^{(2)} &= \left\langle m^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle = -\frac{\left\langle m^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| n^{(1)} \right\rangle}{E_{mn}} - \frac{W_{nn}W_{mn}}{E_{mn}^2} = \sum_{m'\neq n} \frac{W_{mm'}W_{m'n}}{E_{mn}E_{m'n}} - \frac{W_{mn}W_{nn}}{E_{mn}^2} \\ a_n^{(2)} &= \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle = -\frac{1}{2}\left\langle n^{(1)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = -\frac{1}{2}\sum_{m\neq n} \frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}^2}, \end{aligned} \tag{10.2.21}$$

  因为

$$\begin{aligned} j=2: \quad & \left\langle n^{(2)} \middle| n^{(0)} \right\rangle + \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(1)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle = 0. \\ & \text{相位约定要求 } \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(0)} \right\rangle. \end{aligned} \tag{10.2.22}$$

  能量本征值和本征函数为

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - \lambda^2 \sum_{m\neq n} \frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}} + O(\lambda^3), \tag{10.2.23}$$

  和

$$\begin{aligned} |n\rangle &= \left| n^{(0)} \right\rangle \left[1 - \frac{\lambda^2}{2} \sum_{m\neq n} \frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}^2} + O(\lambda^3) \right] \\ &+ \sum_{m\neq n} \left| m^{(0)} \right\rangle \left[-\lambda \frac{W_{mn}}{E_{mn}} + \lambda^2 \left(\sum_{m'\neq n} \frac{W_{mm'}W_{m'n}}{E_{mn} - E_{m'n}} - \frac{W_{mn}W_{nn}}{E_{mn}^2} \right) \right]. \end{aligned} \tag{10.2.24}$$

忽略 $O(\lambda^3)$ 项的贡献并令 $\lambda=1$，我们得到包含二级微扰修正的能量本征值和波函数如下：

$$
\begin{aligned}
E_n &\approx E_n^{(0)}+W_{nn}-\sum_{m\neq n}\frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}},\\
|n\rangle &\approx \left|n^{(0)}\right\rangle\left[1-\frac{1}{2}\sum_{m\neq n}\frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}^2}\right]\\
&+\sum_{m\neq n}\left|m^{(0)}\right\rangle\left[-\frac{W_{mn}}{E_{mn}}+\sum_{m'\neq n}\frac{W_{mm'}W_{m'n}}{E_{mn}E_{m'n}}-\frac{W_{mn}W_{nn}}{E_{mn}^2}\right].
\end{aligned}
\tag{10.2.25}
$$

10.3 简并微扰论

在 $\hat{H}_0$ 不存在简并时，只要微扰项足够小使得微扰贡献远小于未受微扰时两能级间距，从而保证微扰展开的序列收敛就可以了。但当体系存在简并时，首先我们也无法确定微扰初态处于哪一个简并态上；其次使用非简并微扰方法来处理简并态之间的微扰贡献会得到无穷大修正的怪异结论，

$$
\delta E\sim\frac{W_{nm}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\sim\frac{\text{有限}}{0}.
\tag{10.3.1}
$$

下面我们以二维各项同性谐振子为例说明此问题。体系未受微扰时的哈密顿算符是

$$
\hat{H}_0=\frac{p_x^2+p_y^2}{2m}+\hat{V}(x,y)=\frac{p_x^2+p_y^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\left(x^2+y^2\right).
\tag{10.3.2}
$$

一维谐振子的本征函数为

$$
\begin{aligned}
|0\rangle &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}e^{-\eta^2/2},\\
|1\rangle &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\sqrt{2}\,\eta e^{-\eta^2/2},
\end{aligned}
\tag{10.3.3}
$$

其中 $\eta=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$。二维谐振子的基态能量和本征函数为

$$
E_0=\hbar\omega,\quad |0,0\rangle=\sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}e^{-(\xi^2+\eta^2)/2}.
\tag{10.3.4}
$$

第一激发态能量为 $E_1=2\hbar\omega$，其本征函数是二重简并，

$$
\begin{aligned}
|1,0\rangle &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\sqrt{2}\,\eta e^{-(\xi^2+\eta^2)/2},\\
|0,1\rangle &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\sqrt{2}\,\xi e^{-(\xi^2+\eta^2)/2},
\end{aligned}
\tag{10.3.5}
$$

现施加一个小微扰作用

$$\hat{W} = \alpha m\omega^2 xy, \tag{10.3.6}$$

其中 α 是小量。因为

$$\left\langle 0,0\middle|\hat{W}\middle|0,0\right\rangle = \left\langle 1,0\middle|\hat{W}\middle|1,0\right\rangle = \left\langle 0,1\middle|\hat{W}\middle|0,1\right\rangle = 0, \tag{10.3.7}$$

所以在一阶微扰水平上 $\hat{W}$ 并不影响 $|0,0\rangle$，$|1,0\rangle$ 和 $|0,1\rangle$。在二阶微扰水平上，

$$\left\langle 1,0\middle|\hat{W}\middle|0,1\right\rangle \neq 0, \tag{10.3.8}$$

此时二阶微扰修正是无穷大，微扰理论就完全失效了。但我们知道，一个小扰动绝对不会毁坏原来的二维谐振子，什么地方错了哪？

加入微扰后，物理体系的完整哈密顿算符是

$$\hat{H} = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2+y^2) + \alpha m\omega^2 xy. \tag{10.3.9}$$

前面微扰理论失效的主要原因是我们无法通过未受微扰的哈密顿算符的本征函数来有效地逼近完整哈密顿算符的本征函数。我们注意到 $\hat{H}_0$ 具有二维旋转对称性——$x-y$ 平面内任意方向都是等价的——从而导致体系存在简并。但微扰作用破坏了此旋转对称性。明显，当 $x=+y$ 和 $x=-y$ 时，微扰作用具有完全不同的行为

$$\hat{V} = \begin{cases} +\alpha m\omega^2 x^2, & x=+y, \\ -\alpha m\omega^2 x^2, & x=-y. \end{cases} \tag{10.3.10}$$

施加微扰后，原来 $x-y$ 平面内的旋转对称性被破坏，微扰作用在 $x-y$ 平面内选取了两个特殊方向 $x=\pm y$，从而使得完整的势能函数 $V(x,y)+W(x,y)$ 成为一个椭圆势函数（其长短轴分别沿着 $x=+y$ 和 $x=-y$ 方向），

$$V(x,y)+W(x,y) = \frac{1}{2}m\omega^2\left[(1+\alpha)\left(\frac{x+y}{\sqrt{2}}\right)^2 + (1-\alpha)\left(\frac{x-y}{\sqrt{2}}\right)^2\right]. \tag{10.3.11}$$

这是原坐标系中整体势函数的表达式。用 $|1,0\rangle$ 和 $|0,1\rangle$ 的线性组合来表示整体哈密顿算符的本征函数较为复杂。我们可以选取为 $x=\pm y$ 方向为新坐标系的 x' 和 y' 方向来简化势函数

$$V(x,y)+W(x,y) = \frac{1}{2}m\omega^2\left[(1+\alpha)\left(\frac{x'}{\sqrt{2}}\right)^2 + (1-\alpha)\left(\frac{y'}{\sqrt{2}}\right)^2\right]. \tag{10.3.12}$$

此时整体哈密顿算符的本征函数是沿椭圆势长轴的谐振子本征函数和沿椭圆势短轴的谐振子本征函数的直积表示。因为未受微扰体系存在简并（具有旋转对称性），我们可以选择 $x=\pm y$ 方向为坐标轴来描述未受微扰体系的本征矢。施加微扰 $\hat{W}$ 后，体系的本征矢就不会发生剧烈变化。值得注意的是：椭圆势的长短轴方向与微扰强度

（α）无关，仅仅和微扰势的形式（xy）有关。由于微扰贡献，物理体系的基态能量本征值变化为

$$\hbar\omega \longrightarrow \hbar\omega\sqrt{1\pm\alpha} \approx \hbar\omega\left(1\pm\frac{\alpha}{2}\right). \tag{10.3.13}$$

故而，微扰引起的体系能量劈裂大小和微扰强度紧密相关。

在一阶微扰水平上我们有

$$\hat{W}\psi_a^{(0)} + \hat{H}_0\psi_a^{(1)} = E_a^{(0)}\psi_a^{(1)} + E_a^{(1)}\psi_a^{(0)}. \tag{10.3.14}$$

用 $\left\langle\psi_b^{(0)}\right|$ 标积上述方程可得

$$\left\langle\psi_b^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_a^{(0)}\right\rangle = \left(E_a^{(0)} - E_b^{(b)}\right)\left\langle\psi_b^{(0)}\middle|\psi_a^{(1)}\right\rangle + E_a^{(1)}\delta_{ab}. \tag{10.3.15}$$

当 $E_a^{(0)} = E_b^{(0)} = E_0^{(0)}$ 而且 $\psi_a^{(0)}$ 和 $\psi_b^{(0)}$ 正交时，上式右方为 0，当左方并不一定为 0。为解决此矛盾，就要求 $\left\langle\psi_b^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_a^{(0)}\right\rangle = 0$。这就意味着：在 $\hat{H}_0$ 的本征值 $E_0^{(0)}$ 所张开的希尔伯特空间中重新定义基矢，并使得新基矢是 $\hat{W}$ 的本征函数，从而有

$$\left\langle\psi_b^{\prime(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_a^{\prime(0)}\right\rangle = \lambda_a\delta_{ab}. \tag{10.3.16}$$

具体方法如下：

设 $E_\ell^{(0)}$ 有 f_ℓ 重简并：

$$\hat{H}_0\phi_{\ell k}^{(0)} = E_\ell^{(0)}\phi_{\ell k}^{(0)}, \quad (k = 1, 2, \cdots, f_\ell). \tag{10.3.17}$$

取零级波函数为

$$\phi_\ell^{(0)} = \sum_{k=1}^{f_\ell} a_{\ell k}^{(0)}\phi_{\ell k}^{(0)}, \tag{10.3.18}$$

代入到物理体系的薛定谔方程

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})\psi = E\psi \tag{10.3.19}$$

可得

$$\begin{aligned}
\lambda^0 \quad &: \quad \hat{H}_0\psi_\ell^{(0)} = E_\ell^{(0)}\psi_\ell^{(0)} \\
\lambda^1 \quad &: \quad \hat{H}_0\psi_\ell^{(1)} + \hat{H}_1\psi_\ell^{(0)} = E_\ell^{(0)}\psi_\ell^{(1)} + E_\ell^{(1)}\psi_\ell^{(0)}.
\end{aligned} \tag{10.3.20}$$

令波函数的一级微扰修正为 $\psi_\ell^{(1)}$，并将之展开为 $\hat{H}_0$ 本征函数的线性组合

$$\psi_\ell^{(1)} = \sum_{k=1}^{f_\ell}\phi_{\ell k}^{(0)}a_{\ell k}^{(1)} + \sum_{\ell'\neq\ell}\phi_{\ell'}^{(0)}a_{\ell'\ell}^{(1)}. \tag{10.3.21}$$

用 $\phi_{\ell m}^{(0)}$ 标积上式可得 $\hat{W}$ 在 $\hat{H}_0$ 本征子空间 $\{\phi_{\ell k}^{(0)}\}$ 的本征方程：

$$\cancel{E_\ell^{(0)}a_{\ell m}^{(1)}} + \sum_{k=1}^{f_\ell}\left\langle\phi_{\ell m}^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_{\ell k}^{(0)}\right\rangle a_{\ell k}^{(0)} = \cancel{E_\ell^{(0)}a_{\ell m}^{(1)}} + E_\ell^{(1)}a_{\ell m}^{(0)} \tag{10.3.22}$$

即

$$\sum_{k=1}^{f_\ell}\left[\left\langle\phi_{\ell m}^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_{\ell k}^{(0)}\right\rangle - E_\ell^{(1)}\delta_{mk}\right]a_{\ell k}^{(0)} = 0, \quad (m = 1, 2, \cdots, f_\ell). \tag{10.3.23}$$

非零解要求

$$\left|\left(\hat{W}\right)_{mk} - E_\ell^{(1)}\delta_{mk}\right| = 0, \tag{10.3.24}$$

从中我们可以解得微扰作用的一级能量本征值（$E_\ell^{(1)}$）和相应的本征波函数（$a_{\ell k}^{(0)}$）

$$E = E_\ell^{(0)} + E_{\ell n}^{(1)}, \qquad \psi_{\ell n}^{(0)} = \sum_k \phi_{\ell k}^{(0)} a_{\ell k}^{n(0)}. \tag{10.3.25}$$

例 1）二重简并体系

我们首先考虑一个简单的例子。设 $\hat{H}_0$ 的某能级 $E_0^{(0)}$ 具有二重简并，简并态为

$$\hat{H}_0\psi_1^{(0)} = E_0^{(0)}\psi_1^{(0)}, \quad \hat{H}_0\psi_2^{(0)} = E_0^{(0)}\psi_2^{(0)}, \tag{10.3.26}$$

并设这两个态构成完备集。对物理体系施加一个微扰 $\hat{W}$，物理体系的薛定谔方程的矩阵形式如下

$$\begin{pmatrix} E_0^{(0)} + \lambda W_{11} & \lambda W_{12} \\ \lambda W_{21} & E_0^{(0)} + \lambda W_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}. \tag{10.3.27}$$

薛定谔方程具有非平庸解的条件是

$$\det\begin{pmatrix} E_0^{(0)} + \lambda W_{11} - E & \lambda W_{12} \\ \lambda W_{21} & E_0^{(0)} + \lambda W_{22} - E \end{pmatrix} = 0, \tag{10.3.28}$$

从中解出

$$E_\pm = E_0^{(0)} + \frac{\lambda}{2}(W_{11} + W_{22}) \pm \frac{\lambda}{2}\sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}. \tag{10.3.29}$$

等式右边第二项是平均值修正，和非简并微扰相同，而第三项导致能级分裂从而解除简并。相应的本征函数为

$$\frac{a_1^{(\pm)}}{a_2^{(\pm)}} = \frac{2W_{12}}{(W_{22} - W_{11}) \mp \sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}} \tag{10.3.30}$$

即

$$\psi^{(\pm)} \propto a_1^{(\pm)}\psi_1 + a_2^{(\pm)}\psi_2. \tag{10.3.31}$$

和前面讨论的二维谐振子情况类似，能级劈裂依赖于微扰作用 $\hat{W}$ 的强弱，但微扰后波函数的正确组合形式是由微扰作用的形式（W_{ij}）决定，与微扰作用强弱无关。

如果 $W_{11}=W_{22}=0$ 且 $W_{12}=W_{21}=V\neq 0$，那么微扰将会将将两个简并态“完全混合”起来。此时，

$$E_{\pm}=E_0^{(0)}\pm V,\quad a_1^{(\pm)}=\mp a_2^{(\pm)},\tag{10.3.32}$$

即

$$\begin{aligned}E_{+}=E_0^{(0)}+V\quad &:\quad \psi=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1-\phi_2),\\ E_{-}=E_0^{(0)}-V\quad &:\quad \psi=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1+\phi_2).\end{aligned}\tag{10.3.33}$$

例 2）斯塔克效应

在均匀外电场中氢原子的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\hat{H}_0}+\underbrace{e\varepsilon z}_{\hat{W}}.\tag{10.3.34}$$

氢原子的 $n=2$ 能级存在四重简并，

$$\phi_{n\ell m}=\phi_{200},\phi_{210},\phi_{21-1},\phi_{211}.\tag{10.3.35}$$

因为哈密顿算符和 $\hat{z}$ 对易，$[\hat{H},z]=0$，所以 $\hat{z}$ 算符不改变 $\hat{L}_z$ 的本征值，这意味着不为零的微扰矩阵元仅存在于 $\Delta m=0$ 的态之间。其次，z 是奇函数，所以 $\hat{W}$ 不为零的微扰矩阵元的初末态必须具有相反的宇称。综上所述，在 $\{\phi_{2\ell m}\}$ 子空间中不为 0 的微扰矩阵元是

$$\left\langle\phi_{200}\middle|\hat{z}\middle|\phi_{210}\right\rangle=\frac{1}{32\pi a_0^2}\int e^{-\frac{r}{a_0}}\frac{1}{a_0}r\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e\varepsilon r\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\phi r^2dr=-3e\varepsilon a_0.\tag{10.3.36}$$

在 $\hat{H}_0$ 表象中 $\hat{H}$ 的本征方程是

$$\begin{pmatrix}-E^{(1)} & -3a_0e\varepsilon & 0 & 0\\ -3a_0e\varepsilon & -E_1^{(1)} & 0 & 0\\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0\\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1^{(0)}\\ a_2^{(0)}\\ a_3^{(0)}\\ a_4^{(0)}\end{pmatrix}=0.\tag{10.3.37}$$

从中可以解得

$$E_1^{(1)}=-3a_0e\varepsilon\quad:\quad\psi_{21}^{(0)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{200}+\phi_{210})$$

$$
\begin{aligned}
E_2^{(1)} = +3a_0 e\varepsilon &\quad : \quad \psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{200} - \phi_{210}) \\
E_3^{(1)} = 0 &\quad : \quad \psi_{23}^{(0)} = \phi_{21-1} \\
E_4^{(1)} = 0 &\quad : \quad \psi_{24}^{(0)} = \phi_{211}.
\end{aligned} \tag{10.3.38}
$$

10.4 变分法

变分法使用于研究体系的基态，对于求解激发态并不是很有用。它的优点是并不要求哈密顿算符含有一个无量纲小量，也不要求哈密顿算符可以分解为主体和微扰两部分，甚至还不要求物理体系在特定极限下具有精确解。通常变分法被用于研究强关联物理系统，例如分数霍尔效应。变分法是否工作取决于试探波函数的选取，而这要求有非常好的物理直觉——大量的经验。

变分法的理论基础是：

Theorem 10.1

物理体系的哈密顿量在任一合理的试探波函数中的平均值必然大于或等于体系的真实基态能量。 ♣

证明：

设 $\hat{H}$ 的本征函数组为 $\{\phi_0, \phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n, \cdots, \cdots\}$，这些本征函数分别对应于本征值 $E_0 \le E_1 \le E_2 \le \cdots$。任意一个平方可积的波函数都可以用 $\hat{H}$ 本征函数组展开

$$
\psi = \sum_k C_k \phi_k. \tag{10.4.1}
$$

物理体系的哈密顿算符在 ψ 中的平均值是

$$
\begin{aligned}
\langle H \rangle &= \frac{\sum\limits_{k,k'} C_k^* C_{k'} \langle \phi_{k'} | \hat{H} | \phi_k \rangle}{\sum\limits_{k,k'} C_k^* C_{k'} \langle \phi_{k'} | \phi_k \rangle} = \frac{\sum\limits_{k,k'} C_k^* C_{k'} E_k \delta_{kk'}}{\sum\limits_k |C_k|^2} \\
&= \frac{\sum\limits_k |C_k|^2 E_k}{\sum\limits_k |C_k|^2} \\
&\ge E_0
\end{aligned} \tag{10.4.2}
$$

变分法的基本思路总结如下：

- 根据物理图像选取含一组参量的试探波函数 $\psi(\vec{r}, \alpha_1, \alpha_2, \cdots)$;

- 求出能量平均值

$$\left\langle \hat{H} \right\rangle_{\alpha_1,\alpha_2,\cdots} = \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle}; \tag{10.4.3}$$

- 对 $\alpha_1,\alpha_2,\cdots$ 求极值来确定 $\alpha_1^{(0)},\alpha_2^{(0)},\cdots$,

$$\frac{\partial \left\langle \hat{H} \right\rangle}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial \left\langle \hat{H} \right\rangle}{\partial \alpha_2} = \cdots = 0, \tag{10.4.4}$$

从而得到物理体系真实基态能量的上限，

$$E_0 \leq \left\langle \hat{H} \right\rangle_{\alpha_1^{(0)},\alpha_2^{(0)},\cdots}. \tag{10.4.5}$$

变分法是否成功取决于我们是否选取好的试探波函数和参数集合。如果我们猜测的试探波函数和基态波函数非常接近，那么调节参数 α_i 得到的能量最小值就会接近真实的基态能。独立变量的选取直接影响到变分法是否工作。一个好的物理学家可以通过多年经验和物理直觉来选取合适的试探波函数形式和参量。变分法的优点和缺点都是非常明显的。

- 虽然波函数的选取依赖于我们的判断和选择，但有一个客观判据可以告诉我们那种选择最好。因为真实基态能量总是小于 $\left\langle \hat{H} \right\rangle_\psi$，所以给出更小的 $\left\langle \hat{H} \right\rangle_\psi$ 的试探波函数更好。此时试探波函数和真实基态波函数的重叠更大。
- 缺点是我们永远无法判断所选的试探波函数离真实的物理解有多近，因为我们不知道所选的试探波函数是否覆盖了整个物理体系的希尔伯特空间。

基态能量的具体数值并不能够告诉我们波函数的具体信息，但为什么调节参数使得能量平均值最小就可逼近真实的物理解（包括能量和波函数）?

设试探波函数 ψ 中能量平均值为

$$\left\langle \hat{H} \right\rangle_\psi = \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle}. \tag{10.4.6}$$

将试探波函数 ψ 对其参数做变分 $\delta\psi \equiv \sum_i \partial\psi/\partial\alpha_i$ 可得

$$\begin{aligned}
\delta \left\langle \hat{H} \right\rangle_\psi &= \frac{\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle} + \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \delta\psi \right\rangle}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle} - \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle^2} \left[\left\langle \delta\psi \middle| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \middle| \delta\psi \right\rangle \right] \\
&= \frac{1}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle} \left[\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle + \left(\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle \right)^* \right] - \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle^2} \left[\left\langle \delta\psi \middle| \psi \right\rangle + \left(\left\langle \delta\psi \middle| \psi \right\rangle \right)^* \right] \\
&= \frac{2\Re\left(\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle \right)}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle} - \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle^2} 2\Re\left(\left\langle \delta\psi \middle| \psi \right\rangle \right) \\
&= \frac{2\Re\left(\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle \right)}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle} - \frac{\left\langle \hat{H} \right\rangle_\psi}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle} 2\Re\left(\left\langle \delta\psi \middle| \psi \right\rangle \right)
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} 2\Re\left[\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}-\left\langle\hat{H}\right\rangle_\psi\middle|\psi\right\rangle\right] \tag{10.4.7}$$

如果在参数点 $\alpha^{(0)}=\left\{\alpha_i^{(0)}\right\}$ 处 $\langle H\rangle_\psi$ 最小化，即

$$\delta\left\langle\hat{H}\right\rangle_\psi\Big|_{\alpha=\alpha^{(0)}}=0, \tag{10.4.8}$$

则有

$$\Re\left(\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}-\langle H\rangle_\psi\middle|\psi\right\rangle\right)\Big|_{\alpha=\alpha^{(0)}}=0. \tag{10.4.9}$$

因为它对全部 $\delta\alpha_i$ 都成立，所以

$$\left\langle\frac{\partial\psi}{\partial\alpha_i}\middle|\hat{H}-\left\langle\hat{H}\right\rangle_\psi\middle|\psi\right\rangle=0,\quad(i=1,2,\cdots). \tag{10.4.10}$$

此即态矢量 $(\hat{H}-\left\langle\hat{H}\right\rangle_\psi)\left|\psi\right\rangle$ 和 $\left|\frac{\partial\psi}{\partial\alpha_i}\right\rangle$ 都正交。当选取足够多的独立参数时，我们可以得到

$$\left(\hat{H}-\langle H\rangle_\psi\right)\left|\psi\right\rangle\to\vec{0}\ (\text{空矢}), \tag{10.4.11}$$

因为在希尔伯特空间中只有空矢才和所有矢量正交。上式也可写作为

$$\hat{H}\left|\psi\right\rangle=\left\langle\hat{H}\right\rangle_\psi\left|\psi\right\rangle, \tag{10.4.12}$$

即 $\left|\psi\right\rangle$ 接近 $\hat{H}$ 的本征值为 $\left\langle\hat{H}\right\rangle_\psi$ 的本征矢。引入越多的独立变量将使 $\hat{H}\left|\psi\right\rangle$ 更接近 $\left\langle\hat{H}\right\rangle_\psi\left|\psi\right\rangle$。

氢原子基态

下面我们以氢原子基态为例使用变分法求解氢原子基态能量。首先我们根据对称性猜测氢原子基态的波函数不依赖于电子的具体方位（θ,ϕ），所以波函数应该只和径向距离有关，即 $\psi(\vec{r})\sim\psi(r)$。波函数几率诠释要求波函数可以归一化，

$$\int d^3\vec{r}|\psi(r)|^2=4\pi\int_0^\infty r^2dr|\psi(r)|^2=1, \tag{10.4.13}$$

所以波函数的量纲是 $[\text{长度}]^{-3/2}$。物理是关于具有量纲的物理量的科学。为了描述距离，我们需要引入一个带有长度量纲的常数（记作为 a），用 a 作为丈量距离的计量单位。这里 a 是待定的常数。我们猜测试探波函数的形式为

$$\psi(r)=a^{-3/2}f\left(\frac{r}{a}\right), \tag{10.4.14}$$

其中 $f(z)$ 是无量纲变量 z 的无量纲函数。波函数在无穷远处收敛的条件要求

$$f(z)=e^{-x},\ e^{-x^2},\ \text{或其他形式。} \tag{10.4.15}$$

其实我们作弊了，因为我们已经知道氢原子基态波函数是指数衰减的。一般情形下波函数形式的选取是非常困难的。

1. 首先选取 $\psi(r)\sim e^{-r/a}$ 形式，归一化后试探波函数为

$$\psi(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a}. \tag{10.4.16}$$

动能平均值和势能平均值分别为

$$\begin{aligned}\left\langle\frac{\vec{p}^2}{2m}\right\rangle &= \frac{1}{\pi a^3}\frac{-\hbar^2}{2m}\int 4\pi r^2 dr e^{-\frac{r}{a}}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)e^{-\frac{r}{a}}=\frac{\hbar^2}{2ma^2}\\ \left\langle-\frac{e^2}{r}\right\rangle &= \frac{1}{\pi a^3}\frac{-e^2}{r}\int 4\pi r dr e^{-\frac{2r}{a}}=-\frac{e^2}{a},\end{aligned} \tag{10.4.17}$$

所以能量平均值为

$$\langle E\rangle=\frac{\hbar^2}{2ma^2}-\frac{e^2}{a}. \tag{10.4.18}$$

变分条件给出

$$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial a}=-2\frac{\hbar^2}{2ma^3}+\frac{e^2}{a}=0 \quad\Longrightarrow\quad a=\frac{\hbar^2}{m_e e^2}=a_B. \tag{10.4.19}$$

我们所得 a 就是玻尔半径。之所以得到这个精确解是因为我们一开始选择的波函数就是氢原子的基态波函数的正确形式。

2. 选择试探波函数为高斯函数，

$$\psi(r)=\left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{3/2}e^{-\frac{r^2}{a^2}}. \tag{10.4.20}$$

动能平均值、势能平均值和总能量平均值分别为

$$\begin{aligned}\left\langle\frac{\vec{p}^2}{2m}\right\rangle &= \frac{3\hbar^2}{2ma^2}\\ \left\langle-\frac{e^2}{r}\right\rangle &= -\frac{e^2}{a}\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}},\\ \langle E\rangle &= \frac{3\hbar^2}{2ma^2}-\frac{e^2}{a}\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}.\end{aligned} \tag{10.4.21}$$

能量最小值要求

$$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial a}=-\frac{3\hbar^2}{ma^3}+\frac{e^2}{a^2}\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}=0 \quad\Longrightarrow\quad a=\frac{3\sqrt{\pi}\hbar^2}{2\sqrt{2}m_e e^2} \tag{10.4.22}$$

相应的最小能量平均值为

$$E_{\rm Min}=-\frac{4}{3\pi}\frac{e^4 m_e}{\hbar^2}=0.85\times E_0^{\text{精确解}}. \tag{10.4.23}$$

即便我们选取错误的试探波函数，但最终还是得到比较好的结果（误差在 15% 之内）。

10.5 为什么微扰论可以给出物理体系整体的性质？

考虑微扰作用后，体系的能量和波函数都要发生变化。为什么一个小微扰会改变整个体系的状态？或者说，为什么小微扰可以给出物理体系的完整哈密顿算符的本征态形式哪？

诺贝尔奖得主 Steven Weinberg 给出一个经典物理的实例。考虑一个二维或三维空间中运动粒子。设其势函数为 $V(x)$ 且 $V(x)$ 可以分解为非微扰部分 $V_0(x)$ 和微扰部分 $\delta U(x)$,

$$V(x)=V_0(x)+\epsilon U(x),\quad (\epsilon\ll 1). \tag{10.5.1}$$

令 $\vec{x}_n$ 为 $V_0(x)$ 最小值处的坐标（$\vec{x}_n$ 也可以是多个数值），所以整体势函数 $V(x)$ 的最小值应该在 $\vec{x}_n$ 附近。我们令 $V(x)$ 的最小值在 $\vec{x}_n+\delta\vec{x}_n$ 处，其中 $\delta\vec{x}_n$ 为 ϵ 级别的小量，

$$\left.\frac{\partial V(x)}{\partial x_i}\right|_{\vec{x}=\vec{x}_n+\delta\vec{x}_n}=\left.\frac{\partial\left[V_0(\vec{x})+\epsilon U(\vec{x})\right]}{\partial x_i}\right|_{\vec{x}=\vec{x}_n+\delta\vec{x}_n}=0. \tag{10.5.2}$$

将上述方程按 ϵ 展开,

$$\cancelto{0}{\left.\frac{\partial V_0(\vec{x})}{\partial x_i}\right|_{\vec{x}=\vec{x}_n}}+\epsilon\left.\frac{\partial U(\vec{x})}{\partial x_i}\right|_{\vec{x}=\vec{x}_n}+\sum_j\left.\frac{\partial^2 V_0(\vec{x})}{\partial x_i\partial x_j}\right|_{\vec{x}=\vec{x}_n}(\delta\vec{x}_n)_j+O(\epsilon^2)=0, \tag{10.5.3}$$

第一项为零是因为 $\vec{x}_n$ 是 $V_0(\vec{x})$ 的局域最小值所处的坐标。从上式我们得到

$$\sum_j\left.\frac{\partial^2 V_0(\vec{x})}{\partial x_i\partial x_j}\right|_{\vec{x}=\vec{x}_n}(\delta\vec{x}_n)_j=-\epsilon\left.\frac{\partial U(\vec{x})}{\partial x_i}\right|_{\vec{x}=\vec{x}_n} \tag{10.5.4}$$

设 $V_0(x)$ 的最小值并非仅仅是全局的一点，而是在一条轨迹 $\vec{x}=\vec{x}(s)$ 上，其中 s 参数完全地描述刻画最小值曲线。所以，对所有的 s 都有

$$\left.\frac{\partial V_0(\vec{x})}{\partial x_i}\right|_{\vec{x}=\vec{x}(s)}=0. \tag{10.5.5}$$

将上式对 s 微分可得，$V_0(\vec{x})$ 最小值轨迹方程满足如下条件：

$$\sum_j\left.\frac{\partial^2 V_0(\vec{x})}{\partial x_i\partial x_j}\right|_{\vec{x}=\vec{x}(s)}\frac{dx_j(s)}{ds}=0. \tag{10.5.6}$$

此时，势函数 $V(x)$ 最小值的偏离量 $\delta\vec{x}(s)$ 遵从如下方程

$$\sum_j\left.\frac{\partial^2 V_0(\vec{x})}{\partial x_i\partial x_j}\right|_{\vec{x}=\vec{x}(s)}\delta\vec{x}_j(s)=-\epsilon\left.\frac{\partial U(\vec{x})}{\partial x_i}\right|_{\vec{x}=\vec{x}(s)}. \tag{10.5.7}$$

两边同时乘以 $\dfrac{dx_i}{ds}$ 并对 i 求和。等式左方是

$$\sum_i\sum_j\left.\frac{\partial^2 V_0(\vec{x})}{\partial x_i\partial x_j}\right|_{\vec{x}=\vec{x}(s)}\delta\vec{x}_j(s)\frac{dx_i(s)}{ds}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_j \left[\sum_i \frac{\partial^2 V_0(\vec{x})}{\partial x_i \partial x_j} \bigg|_{\vec{x}=\vec{x}(s)} \frac{dx_i(s)}{ds} \right] \delta \vec{x}_j(s) \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{10.5.8}
$$

等式右方是

$$
\sum_i \frac{\partial U(\vec{x})}{\partial x_i} \bigg|_{\vec{x}=\vec{x}(s)} \frac{dx_i(s)}{ds} = \frac{dU\big(\vec{x}(s)\big)}{ds} = 0. \tag{10.5.9}
$$

这说明，为了保证微扰 $\epsilon U(x)$ 使粒子从其原始平衡位置处仅仅发生微小偏离，粒子的初始条件和势函数要满足如下两个条件：

- 首先，此粒子在初始时刻要处于非微扰 $V_0(x)$ 的极小值曲线 $\vec{x} = \vec{x}(s)$ 上的某点处，记作为 $\vec{x}(s_0)$。
- 其次，在此初始位置 $\vec{x}(s_0)$ 处，微扰 $\epsilon U(\vec{x})$ 也必须是最小化的。

只有满足上述两个条件，才可以保证粒子仅仅发生一个小偏离。