第八章、定态微扰论

在前面的几章中，我们介绍了一些可以精确求解的例子。但在实际工作中，我们所遇到的问题多数都是无法精确求解的。这就需要我们引入一些近似方法。最常用的两个近似方法是微扰论和变分方法。在这一章中，我们介绍微扰论方法。

\$ 8.1 非简并态微扰论

在许多情况下，我们可以将一个给定的哈密顿量 $\hat{H}$ 分为两部份

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}. \tag{1}$$

这里， $\hat{H}_0$ 是一个可以精确求解的哈密顿量。即我们可以精确地求得它的全部本征值和本征函数

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}. \tag{2}$$

而 λ 则为一个小参量。

假设 $\hat{H}_0$ 的某一个本征值 $E_k^{(0)}$ 是非简并的，即只有一个本征态 $\psi_k^{(0)}$ 与它相对应。当 λ 不太大时，我们可以将哈密顿量 $\hat{H}$ 的某一个本征值 E_k 和本征函数 ψ_k 按照 λ 做展开，即

$$\begin{aligned} E_k &= E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots, \\ \psi_k &= \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \cdots. \end{aligned} \tag{3}$$

我们现在的任务就是要求出这些待定的数值 $\{E_k^{(1)}, E_k^{(2)}, \cdots\}$ 和函数 $\{\psi_k^{(1)}, \psi_k^{(2)}, \cdots\}$ 。为此，我们将 E_k 和 ψ_k 代入 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\psi_k = E_k \psi_k. \tag{4}$$

由此，我们得到

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_k &= \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}\right)\left(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \cdots\right) \\ &= E_k \psi_k = \left(E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots\right)\left(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \cdots\right). \end{aligned} \tag{5}$$

将上式的两边展开后，我们比较 λ 幂次的系数。首先比较公式两边零次幂的系数。我们得到

$$\hat{H}_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}. \tag{6}$$

这是我们已经知道的事实。

其次，比较 λ 的一次幂的系数后，我们得到

$$\hat{H}_0\psi_k^{(1)} + \hat{W}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(0)}, \tag{7}$$

或是

$$\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(1)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right)\psi_k^{(0)}. \tag{8}$$

同理，比较等式两边 λ^2 项的系数后，我们有

$$\hat{H}_0\psi_k^{(2)} + \hat{W}\psi_k^{(1)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(2)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}, \tag{9}$$

或是

$$\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(2)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right)\psi_k^{(1)} + E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}. \tag{10}$$

由于 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 的全体构成了一组完备函数族，我们可以将公式 (8) 中的 $\psi_k^{(1)}$ 写作

$$\psi_k^{(1)} = \sum_n a_n\psi_n^{(0)}. \tag{11}$$

代入公式 (8) 后，我们得到

$$\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\sum_n a_n\psi_n^{(0)} = \sum_n a_n\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\psi_n^{(0)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right)\psi_k^{(0)}. \tag{12}$$

取此式两边与 $\psi_m^{(0)}$ 的内积后，我们有

$$\begin{aligned} &\sum_n a_n^{(1)}\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\left(\psi_m^{(0)},\,\psi_n^{(0)}\right) = \sum_n a_n^{(1)}\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\delta_{mn} \\ = \;& a_m^{(1)}\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right) = E_k^{(1)}\delta_{mk} - \left(\psi_m^{(0)}, \hat{W}\psi_k^{(0)}\right). \end{aligned} \tag{13}$$

特别是，若我们取 $m = k$，则得到

$$0 = E_k^{(1)} - W_{kk}, \tag{14}$$

或是

$$E_k^{(1)} = W_{kk}. \tag{15}$$

也就是说，能量的一级修正为

$$\lambda E_k^{(1)} = \lambda W_{kk} = \lambda \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_k^{(0)} \rangle. \tag{16}$$

而当 $m \neq k$ 时，我们有

$$a_m^{(1)} \left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} \right) = -W_{mk}. \tag{17}$$

解此方程，我们得到

$$a_m^{(1)} = -\frac{W_{mk}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{18}$$

而 $a_k^{(1)}$ 则由归一化条件

$$\begin{aligned} 1 &= \left(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)},\, \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} \right) \\ &\cong 1 + \lambda \left(\psi_k^{(1)},\, \psi_k^{(0)} \right) + \lambda \left(\psi_k^{(0)},\, \psi_k^{(1)} \right) \end{aligned} \tag{19}$$

来决定。将

$$\psi_k^{(1)} = \sum_n a_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \tag{20}$$

代入后，我们有

$$\overline{a}_k^{(1)} + a_k^{(1)} = 0. \tag{21}$$

因此，$a_k^{(1)}$ 可以写作一个纯虚数，记作 $a_k^{(1)} = i\gamma$。这样，准确到 λ 的一次幂，ψ_k 现在可以写作

$$\begin{aligned} \psi_k &\cong \psi_k^{(0)} + i\lambda\gamma \psi_k^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq k} a_m^{(1)} \psi_m^{(0)} \cong e^{i\lambda\gamma} \psi_k^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq k} a_m^{(1)} \psi_m^{(0)} \\ &= e^{i\lambda\gamma} \left(\psi_k^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq k} \widetilde{a}_m^{(1)} \psi_m^{(0)} \right). \end{aligned} \tag{22}$$

因此，考虑了展开系数 $a_k^{(1)}$ 的修正后，只是使得整个波函数获得了一个相因子 $e^{i\lambda\gamma}$ 。这是无关紧要的。因此，我们可以取 $\gamma = 0$ ，即令 $a_k^{(1)} = 0$ 。因此，准确到 λ 的一次幂， ψ_k 可以被最后写作

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda \sum_{m\neq k} \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} = \psi_k^{(0)} + \sum_{m\neq k} \frac{H'_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \tag{23}$$

同理，利用公式 (10) ，我们可以将波函数和能量的修正进一步计算到 λ^2 项。为此，我们做 $\psi_k^{(2)}$ 的展开

$$\psi_k^{(2)} = \sum_n a_n^{(2)} \psi_n^{(0)}. \tag{24}$$

代入公式 (10) 后，我们有

$$\begin{aligned} \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right) \sum_n a_n^{(2)} \psi_n^{(0)} &= \sum_n a_n^{(2)} \left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right) \psi_n^{(0)} \\ &= \sum_{n\neq k} a_n^{(1)} \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right) \psi_n^{(0)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)}. \end{aligned} \tag{25}$$

做此式与 $\psi_m^{(0)}$ 的内积后，我们有

$$\sum_n a_n^{(2)} \left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right) \delta_{nm} = \sum_{n\neq k} a_n^{(1)} E_k^{(1)} \delta_{nm} - \sum_{n\neq k} a_n^{(1)} W_{mn} + E_k^{(2)} \delta_{mk}, \tag{26}$$

或是

$$a_m^{(2)} \left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right) = \sum_{n\neq k} a_n^{(1)} E_k^{(1)} \delta_{nm} - \sum_{n\neq k} a_n^{(1)} W_{mn} + E_k^{(2)} \delta_{mk}. \tag{27}$$

当 $m = k$ 时，我们有

$$0 = -\sum_{n\neq k} a_n^{(1)} W_{kn} + E_k^{(2)}. \tag{28}$$

由此，我们解得

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} &= \sum_{n\neq k} a_n^{(1)} W_{kn} = \sum_{n\neq k} \frac{W_{nk} W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= \sum_{n\neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} = -\sum_{n\neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \end{aligned} \tag{29}$$

因此，准确到 λ 的二次幂，我们得到的体系的能量为

$$E_k(\lambda) = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(0)} + \lambda^2 E_k^{(2)} = E_k^{(0)} + \lambda W_{kk} - \lambda^2 \sum_{n\neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{30}$$

令 $\lambda = 1$，我们最后得到

$$E_k = E_k^{(0)} + W_{kk} - \sum_{n\neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{31}$$

而波函数则可以写作

$$\begin{aligned}\psi_k &= \psi_k^{(0)} + \sum_{n\neq k} \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} + \sum_{m\neq k} \left(\sum_{n\neq k} \frac{W_{mn} W_{nk}}{\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)} \right. \\ &- \left. \frac{W_{mk} W_{kk}}{\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)^2} \right) \psi_m^{(0)} - \frac{1}{2} \left(\sum_{n\neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)^2} \right) \psi_k^{(0)}. \end{aligned} \tag{32}$$

在推导这一公式时，需要考虑到波函数归一化条件带来的修正。具体计算可以在教科书 (第三版)499 页上的脚注中找到。

从上面的推导，我们可以看到，微扰展开的适用范围是由下式

$$\left| \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \right| \ll 1 \tag{33}$$

决定的。当这一条件成立时，波函数和能量随参数 λ 展开的幂级数可以很快地收敛。因此，我们可以只取展开式的前几项。

例 8.1: 一个平面转子的哈密顿量可以写作

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2I} \hat{L}_\varphi^2 = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\varphi^2}. \tag{34}$$

这里，I 为其转动惯量。解 Schrödinger 方程

$$\hat{H}_0 \psi = E\psi = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\varphi^2} \psi \tag{35}$$

后，我们得到

$$E_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{36}$$

相应的本征波函数为

$$\psi_m^{(0)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \tag{37}$$

显然，当 $m=0$ 时 $\psi_0^{(0)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ 是非简并的。但其它本征态都是二重简并的。

现在，我们在 x 方向引入一个均匀电场 $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_x$ 。则转子与电场的相互作用哈密顿量可以写作

$$\hat{H}' = -\mathbf{E}\cdot\mathbf{P} = -qEl\cos\varphi. \tag{38}$$

这里， $\mathbf{P}$ 是转子的电偶极矩。将 $\hat{H}'$ 视作微扰，我们来计算基态能量 E_0 和基态波函数 $\psi_0^{(0)}$ 的改变。

按照非简并态微扰论，基态能量的修正可以写作

$$E_0 \cong E_0^{(0)} + \langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_0^{(0)}\rangle - \sum_{m\neq 0} \frac{\left|\langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_m^{(0)}\rangle\right|^2}{E_m^{(0)} - E_0^{(0)}}. \tag{39}$$

按照定义，我们有

$$\langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_0^{(0)}\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} (-qEl)\cos\varphi\, d\varphi = 0. \tag{40}$$

而

$$\begin{aligned}
\langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_m^{(0)}\rangle &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} (-qEl)\, e^{im\varphi}\ \cos\varphi\, d\varphi \\
&= -\frac{qEl}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{im\varphi}\, \frac{e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}}{2}\, d\varphi \\
&= -\frac{EP}{4\pi}\left(2\pi\delta_{m,-1} + 2\pi\delta_{m,1}\right) = -\frac{EP}{2}\left(\delta_{m,-1} + \delta_{m,1}\right).
\end{aligned} \tag{41}$$

代入公式 (39) 后，我们得到

$$\begin{aligned}
E_0 &\cong E_0^{(0)} - \sum_{m\neq 0} \frac{\left(-\frac{EP}{2}\right)^2}{E_m^{(0)} - E_0^{(0)}}\delta_{m,1} - \sum_{m\neq 0} \frac{\left(-\frac{EP}{2}\right)^2}{E_m^{(0)} - E_0^{(0)}}\delta_{m,-1} \\
&= E_0^{(0)} - 2\frac{E^2P^2}{4}\frac{1}{\frac{\hbar^2}{2I}} = E_0^{(0)} - \frac{E^2P^2I}{\hbar^2}.
\end{aligned} \tag{42}$$

而相应的波函数则为

$$\psi_0 \cong \psi_0^{(0)} - \sum_{m\neq 0} \frac{\langle m|\hat{H}'|0\rangle}{E_m^{(0)} - E_0^{(0)}}\psi_m^{(0)}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} - \frac{\left(-\frac{EP}{2}\right)}{\frac{\hbar^2}{2I}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} - \frac{\left(-\frac{EP}{2}\right)}{\frac{\hbar^2}{2I}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(1 + \frac{EPI}{\hbar^2}\left(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}\right)\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(1 + \frac{2EPI}{\hbar^2}\cos\varphi\right). \qquad (43)
\end{aligned}
$$

因此，转子的轴线与外加电场方向 $\mathbf{e}_x$ 的夹角为 φ 的几率密度为

$$
|\psi_0(\varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi}\left(1 + \frac{2EPI}{\hbar^2}\cos\varphi\right)^2. \qquad (44)
$$

也就是说，转子的极化与外电场方向平行的几率较大，而反平行的几率则较小。

为了微扰论方法适用，我们要求

$$
\left|\frac{PE\cos\varphi}{E_m^{(0)} - E_0^{(0)}}\right| \cong \left|\frac{PE}{\frac{\hbar^2}{2I}}\right| \ll 1, \qquad (45)
$$

或是

$$
E \ll \frac{\hbar^2}{2IP} \qquad (46)
$$

成立。否则的话，微扰论的结果就会变得不可靠。

例 8.2: 一个粒子在一维势场 $V(x)$ 中运动。设其能量本征值为 $E_n^{(0)}$, $n = 1, 2, \cdots$。在微扰哈密顿量

$$
\hat{H}' = \frac{\lambda}{m}\hat{p}_x \qquad (47)
$$

的作用下，求能级的二级修正。

解：在没有微扰存在的情况下，体系的哈密顿量为

$$
\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x). \qquad (48)
$$

假设其完备的本征函数族为 $\{\psi_n^{(0)}\}$，相应的本征值为 $\{E_n^{(0)}\}$。我们首先计算

$$
E_0^{(1)} = \langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_0^{(0)}\rangle = \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \frac{\lambda}{m}\hat{p}_x \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle. \qquad (49)
$$

利用对易关系

$$
\left[\hat{x},\, \hat{H}_0\right] = \left[\hat{x},\, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}\right] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x, \qquad (50)
$$

我们有

$$
\begin{aligned}
& \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \left[\hat{x},\, \hat{H}_0\right] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle = \left(E_0^{(0)} - E_0^{(0)}\right) \langle \psi_0^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle = 0 \\
= \;& i\hbar \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \frac{\hat{p}_x}{m} \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle = i\frac{\hbar}{\lambda} \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle .
\end{aligned} \tag{51}
$$

因此，我们得到的一级能量修正为

$$
E_0^{(1)} = \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle = 0. \tag{52}
$$

下面，我们再来计算二级能量修正

$$
E_0^{(2)} = -\sum_{n\neq 0} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \left| \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle \right|^2 . \tag{53}
$$

实际上，从上面的对易关系，我们得到

$$
\begin{aligned}
& \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \left[\hat{x},\, \hat{H}_0\right] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle = \left(E_0^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle \\
= \;& i\frac{\hbar}{\lambda} \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle .
\end{aligned} \tag{54}
$$

因此，我们有

$$
\frac{\lambda}{i\hbar} \left(E_0^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle . \tag{55}
$$

代入公式 (53) 后，我们有

$$
\begin{aligned}
E_0^{(2)} &= -\sum_{n\neq 0} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left(E_n^{(0)} - E_0^{(0)}\right)^2 \left| \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle \right|^2 \\
&= -\frac{\lambda^2}{\hbar^2} \sum_{n\neq 0} \left(E_n^{(0)} - E_0^{(0)}\right) \left| \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle \right|^2 .
\end{aligned} \tag{56}
$$

为了完成计算，我们需要用到下面的求和法则

$$
\sum_n \left(E_0^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \left| \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_0^{(0)} \rangle \right|^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}. \tag{57}
$$

将其代入后，我们最后得到

$$
E_0^{(2)} = -\frac{\lambda^2}{2m}. \tag{58}
$$

为了证明这一求和法则，我们从对易关系

$$\left[\hat{x},\,\left[\hat{x},\,\hat{H}_0\right]\right]=\left[\hat{x},\,\frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x\right]=\frac{i\hbar}{m}i\hbar=-\frac{\hbar^2}{m} \tag{59}$$

出发。取上式两边在 $\psi_0^{(0)}$ 下的平均值，我们得到

$$\begin{aligned}
&-\left\langle\psi_0^{(0)}\left|\frac{\hbar^2}{m}\right|\psi_0^{(0)}\right\rangle=-\frac{\hbar^2}{m}\\
=&\ \left\langle\psi_0^{(0)}\left|\left[\hat{x},\,\left[\hat{x},\,\hat{H}_0\right]\right]\right|\psi_0^{(0)}\right\rangle=\left\langle\psi_0^{(0)}\left|\,\hat{x}\left[\hat{x},\,\hat{H}_0\right]\right|\psi_0^{(0)}\right\rangle-\left\langle\psi_0^{(0)}\left|\left[\hat{x},\,\hat{H}_0\right]\hat{x}\,\right|\psi_0^{(0)}\right\rangle\\
=&\ \langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}\hat{x}\hat{H}_0|\psi_0^{(0)}\rangle-\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}\hat{H}_0\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle-\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}\hat{H}_0\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle+\langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}_0\hat{x}\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle\\
=&\ 2E_0^{(0)}\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}^2|\psi_0^{(0)}\rangle-2\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}\hat{H}_0\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle.
\end{aligned} \tag{60}$$

再将单位分解

$$\hat{I}=\sum_n|\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_n^{(0)}| \tag{61}$$

插入到上式的右边后，我们得到

$$\begin{aligned}
&2E_0^{(0)}\sum_n\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}|\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_n^{(0)}|\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle-\sum_n 2E_n^{(0)}\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}|\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_n^{(0)}|\hat{x}|\psi_0^{(0)}\rangle\\
=&\ 2\sum_n\left(E_0^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\left|\langle\psi_0^{(0)}|\hat{x}|\psi_n^{(0)}\rangle\right|^2.
\end{aligned} \tag{62}$$

将此式两边同乘 $\frac{1}{2}$ 后，即可得到我们所要求的求和法则。

$ 8.2 简并态微扰论

在实际工作中，特别是在处理多体体系时，常常遇到基态是简并或近乎简并的情况。在这种情况下，上面所述的微扰论方法不再适用。为此，我们需要重新回到微扰展开公式。

为了确定起见，我们假设能级 $E_n^{(0)}$ 是 f_n 重简并的。即我们有

$$\hat{H}_0|n\nu\rangle=E_n^{(0)}|n\nu\rangle,\quad \nu=1,\,2,\cdots,\,f_n, \tag{63}$$

以及

$$\langle m\mu|n\nu\rangle=\delta_{mn}\delta_{\mu\nu}. \tag{64}$$

现在，我们考虑本征方程

$$\hat{H}|\psi\rangle = \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'\right)|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \tag{65}$$

做与 $\langle m\mu|$ 的内积后，我们得到

$$\left\langle m\mu \left| \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'\right) \right| \psi \right\rangle = E_m^{(0)} \langle m\mu|\psi\rangle + \lambda \langle m\mu|\hat{H}'|\psi\rangle = E\langle m\mu|\psi\rangle, \tag{66}$$

或是

$$E_m^{(0)} C_{m\mu} + \lambda \sum_n \sum_{\nu=1}^{f_n} \langle m\mu|\hat{H}'|n\nu\rangle\langle n\nu|\psi\rangle = E_m^{(0)} C_{m\mu} + \lambda \sum_n \sum_{\nu=1}^{f_n} H'_{m\mu,n\nu} C_{n\nu} = EC_{m\mu}. \tag{67}$$

这里， $C_{m\mu}$ 为 ψ 按照完备族 $\{|n\nu\rangle\}$ 做展开，其中 $|m\mu\rangle$ 一项的展开系数。

原则上讲，我们现在可以将这一方程改写成如下的齐次方程组

$$\left(E_m^{(0)} - E\right) C_{m\mu} + \lambda \sum_n \sum_{\nu=1}^{f_n} H'_{m\mu,n\nu} C_{n\nu} = 0. \tag{68}$$

然后，通过求解这一方程，我们即可得到本征 E 和展开系数 $\{C_{n\nu}\}$ 。但是实际上，这是一个非常大的方程组，无法严格求解。为此，我们引入展开式

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots \tag{69}$$

以及

$$C_{n\nu} = C_{n\nu}^{(0)} + \lambda C_{n\nu}^{(1)} + \lambda^2 C_{n\nu}^{(2)} + \cdots. \tag{70}$$

将它们代入上面的方程后，再比较参数 λ 各次幂的系数，我们得到

$$\left(E^{(0)} - E_m^{(0)}\right) C_{m\mu}^{(0)} = 0, \tag{71}$$

$$\left(E^{(0)} - E_m^{(0)}\right) C_{m\mu}^{(1)} + E^{(1)} C_{m\mu}^{(0)} - \sum_n \sum_{\nu=1}^{f_n} H'_{m\mu,n\nu} C_{n\nu}^{(0)} = 0. \tag{72}$$

从第一个方程我们得到：

(1) 当 $E^{(0)} = E_m^{(0)}$ 时， $C_{m\mu}^{(0)}$ 可能非零；

(2) 当 $E^{(0)} \neq E_m^{(0)}$ 时， $C_{m\mu}^{(0)} \equiv 0$ 。

因此，当 $E^{(0)}$ 等于某一个确定的非微扰能量 $E_k^{(0)}$ 时，我们有

$$C_{m\mu}^{(0)} = a_\mu(m)\delta_{mk}. \tag{73}$$

将其代入第二个方程后，我们有

$$\begin{aligned} 0 &= \left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right) C_{m\mu}^{(1)} + E_k^{(1)} a_\mu(m)\delta_{mk} - \sum_n \sum_{\nu=1}^{f_n} H'_{m\mu,n\nu} a_\nu(n)\delta_{nk} \\ &= \left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right) C_{m\mu}^{(1)} + E_k^{(1)} a_\mu(m)\delta_{mk} - \sum_{\nu=1}^{f_n} H'_{m\mu,k\nu} a_\nu(k). \end{aligned} \tag{74}$$

若取 $k=m$，则我们进一步得到

$$0 = E_m^{(1)} a_\mu(m) - \sum_{\nu=1}^{f_n} H'_{m\mu,m\nu} a_\nu(m). \tag{75}$$

这是一个系数 $\{a_\nu(m)\}$ 的齐次方程。它有解的条件为

$$0 = \det\begin{pmatrix} H'_{m1,m1} - E_m^{(1)} & H'_{m1,m2} & \cdots\cdots & H'_{m1,mf_m} \\ H'_{m2,m1} & H'_{m2,m2} - E_m^{(1)} & \cdots\cdots & H'_{m2,mf_m} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ H'_{mf_m,m1} & H'_{mf_m,m2} & \cdots\cdots & H'_{mf_m,mf_m} - E_m^{(1)} \end{pmatrix} \tag{76}$$

这个方程有 f_m 个解。因此，原来简并的能级 $E_m^{(0)}$，现在被分裂成 f_m 条新的能级

$$E_{m\alpha} = E_m^{(0)} + \lambda E_{m\alpha}^{(1)}\Big|_{\lambda=1} = E_m^{(0)} + E_{m\alpha}^{(1)},\quad \alpha = 1,\ 2,\ \cdots,\ f_m. \tag{77}$$

在解出展开系数 $a_\mu(m)$ 后，我们得到相应的本征态为

$$|\psi_{m\alpha}\rangle = \sum_\nu a_\nu(\alpha)|m\nu\rangle. \tag{78}$$

例 8.3 **氢原子的** Stark **效应**

当氢原子置于外电场中时，它的光谱会发生分裂。这一现象称之为 Stark 效应。

在不考虑电子的自旋的情况下，氢原子的基态是非简并的。而其第一激发态则是四重简并的，相应的波函数为

$$\psi_{200},\ \psi_{211},\ \psi_{210},\ \psi_{21(-1)}. \tag{79}$$

其中第一个态的轨道角动量为零，称为 $2s$ 态。后面三个态的角动量为 $l=1$，称为 $2p$ 态。它们所对应的能量本征值都是

$$E_2^{(0)} = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{2^2}. \tag{80}$$

而外电场的引入则增添了一项微扰哈密顿量

$$\hat{H}' = -q\mathbf{E}\cdot\mathbf{r} = eEz = \frac{e^2}{a}\frac{z}{a}\frac{eEa}{e^2/a} = \gamma\frac{e^2 r}{a^2}\cos\theta. \tag{81}$$

这里， $\gamma = \frac{eEa}{e^2/a} \ll 1$ 是一个小量。

现在，我们要写出微扰矩阵 H' 。为此，我们利用下面的恒等式 (见教科书 520 页上的递推公式 (A4.37))

$$\cos\theta Y_{lm}(\theta,\,\varphi) = \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m}(\theta,\,\varphi) + \sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m}(\theta,\,\varphi). \tag{82}$$

因此，若我们令 $\psi_1=\psi_{200},\,\psi_2=\psi_{210},\,\psi_3=\psi_{211},\,\psi_4=\psi_{21(-1)}$ ，则有

$$\langle\psi_1|\hat{H}'|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\hat{H}'|\psi_2\rangle = \langle\psi_3|\hat{H}'|\psi_3\rangle = \langle\psi_4|\hat{H}'|\psi_4\rangle = 0, \tag{83}$$

以及

$$\langle\psi_1|\hat{H}'|\psi_3\rangle = \langle\psi_1|\hat{H}'|\psi_4\rangle = \langle\psi_2|\hat{H}'|\psi_3\rangle = \langle\psi_2|\hat{H}'|\psi_4\rangle = \langle\psi_3|\hat{H}'|\psi_4\rangle = 0. \tag{84}$$

非零的矩阵元则为

$$\langle\psi_1|\hat{H}'|\psi_2\rangle = \langle\psi_2|\hat{H}'|\psi_1\rangle = -3\frac{e^2}{a}\gamma. \tag{85}$$

因此，矩阵 H' 可以被写作

$$W = \begin{pmatrix} 0 & -3\frac{e^2}{a}\gamma & 0 & 0 \\ -3\frac{e^2}{a}\gamma & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{86}$$

这一矩阵的本征值为

$$E_{2,1}^{(1)} = 3\frac{e^2}{a}\gamma,\quad E_{2,2}^{(1)} = -3\frac{e^2}{a}\gamma,\quad E_{2,3}^{(1)} = 0,\quad E_{2,4}^{(1)} = 0. \tag{87}$$

因此，原来简并的能级现在被劈裂成三条。一条为

$$E_2^{(0)} + E_{2,1}^{(1)} = -\frac{1}{2^2}\frac{e^2}{a} + 3\frac{e^2}{a}\gamma = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{a} + 3eEa. \tag{88}$$

而相应的波函数则为

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{200} - \psi_{210}\right). \tag{89}$$

同理，另外一条能级的波函数为

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{200} + \psi_{210}\right), \tag{90}$$

而其能量则为

$$E_2^{(0)} + E_{2,2}^{(1)} = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{a} - 3eEa. \tag{91}$$

最后两条能级仍然是简并的。它们的数值为

$$E_2^{(0)} = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{a}. \tag{92}$$

相应的波函数仍可取作 ψ_{211} 和 $\psi_{21(-1)}$ 。

在某些情况下，有一些非简并的能级特别靠近。即我们有

$$|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}| \ll |\hat{H}'_{nm}|. \tag{93}$$

在此情况下，我们往往将与这些能量相对应的态包括简并态一起，一视同仁，进行编号。然后再用简并态微扰论的方法统一处理。

例 8.4: **耦合谐振子**

假设我们有两个一维谐振子。它们的哈密顿量分别为

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2m}\hat{p}_1^2 + \frac{1}{2}m\omega_1^2 x_1^2, \quad \hat{H}_2 = \frac{1}{2m}\hat{p}_2^2 + \frac{1}{2}m\omega_2^2 x_2^2. \tag{94}$$

若它们之间有一个形式为

$$\hat{H}' = -\lambda x_1 x_2 \tag{95}$$

的耦合相互作用，则总的哈密顿量可以被写作

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}' = \frac{1}{2m}\hat{p}_1^2 + \frac{1}{2}m\omega_1^2 x_1^2 + \frac{1}{2m}\hat{p}_2^2 + \frac{1}{2}m\omega_2^2 x_2^2 - \lambda x_1 x_2. \tag{96}$$

当 $\omega_1 \cong \omega_2$ 时，我们有

$$\hbar\omega_1 \cong \hbar\omega_2 \cong \hbar\omega_0. \tag{97}$$

因此，满足条件 $N = n_1 + n_2$ 的 $N+1$ 条能级

$$E^{(0)}_{n_1,n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2 \cong (N+1)\,\hbar\omega_0 \tag{98}$$

是近似简并的。为了求得对于它们的微扰修正，我们可以采取简并态微扰论方法。

以 $N = 1$ 的情况为例。此时，我们有

$$E^{(0)}_{1,0} = \hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar\left(\omega_1 + \omega_2\right), \quad E^{(0)}_{0,1} = \frac{1}{2}\hbar\left(\omega_1 + \omega_2\right) + \hbar\omega_2. \tag{99}$$

而相应的零级波函数则为

$$\begin{aligned}
\psi^{(0)}_1(x_1,\, x_2) &= \psi_1(x_1)\psi_0(x_2) = \left(\frac{\sqrt{2\alpha_1}}{\pi^{1/4}}\alpha_1 x_1 e^{-\frac{1}{2}\alpha_1^2 x_1^2}\right)\left(\frac{\sqrt{\alpha_2}}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}\alpha_2^2 x_2^2}\right), \\
\psi^{(0)}_2(x_1,\, x_2) &= \psi_0(x_1)\psi_1(x_2) = \left(\frac{\sqrt{\alpha_1}}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}\alpha_1^2 x_1^2}\right)\left(\frac{\sqrt{2\alpha_2}}{\pi^{1/4}}\alpha_2 x_2 e^{-\frac{1}{2}\alpha_2^2 x_2^2}\right).
\end{aligned} \tag{100}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}
& \langle\psi^{(0)}_1| - \lambda x_1 x_2|\psi^{(0)}_1\rangle \\
= \;& \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2\, \frac{2\alpha_1\alpha_2}{\pi}\alpha_1^2 x_1^2 e^{-\alpha_1^2 x_1^2 - \alpha_2^2 x_2^2}\left(-\lambda x_1 x_2\right) = 0.
\end{aligned} \tag{101}$$

同理，我们也有

$$\langle\psi^{(0)}_2| - \lambda x_1 x_2|\psi^{(0)}_2\rangle = 0. \tag{102}$$

下面，我们计算非对角元。首先，我们有

$$\begin{aligned}
& \langle\psi^{(0)}_1| - \lambda x_1 x_2|\psi^{(0)}_2\rangle \\
= \;& \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2\, \frac{2\alpha_1\alpha_2}{\pi}(\alpha_1 x_1)(\alpha_2 x_2) e^{-\alpha_1^2 x_1^2 - \alpha_2^2 x_2^2}\left(-\lambda x_1 x_2\right) \\
= \;& -\frac{2\alpha_1^2\alpha_2^2\lambda}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2\, x_1^2 x_2^2 e^{-\alpha_1^2 x_1^2 - \alpha_2^2 x_2^2}.
\end{aligned} \tag{103}$$

我们需要计算积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\alpha^2 x^2} = -\frac{\partial}{\partial \alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2}. \tag{104}$$

由于

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 y^2} dy, \tag{105}$$

我们有

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} dx &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 (x^2+y^2)} dx\, dy\right]^{1/2} \\
&= \left[\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-\alpha^2 r^2}\ r dr\, d\theta\right]^{1/2} = \left[2\pi \int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 r^2}\ r dr\right]^{1/2} \\
&= \left[\frac{\pi}{-\alpha^2} \int_0^{\infty} d e^{-\alpha^2 r^2}\right]^{1/2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}}.
\end{aligned} \tag{106}$$

因此，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{\partial}{\partial \alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^3}. \tag{107}$$

代入矩阵元的表达式后，我们得到

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1^{(0)} | -\lambda x_1 x_2 | \psi_2^{(0)} \rangle &= -\frac{2\alpha_1^2 \alpha_2^2}{\pi} \lambda \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha_1^3}\right) \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha_2^3}\right) \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\lambda}{\alpha_1 \alpha_2} = -\frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}}} = -\frac{\lambda \hbar}{2m} \frac{1}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}.
\end{aligned} \tag{108}$$

同理，我们也有

$$\langle \psi_2^{(0)} | -\lambda x_1 x_2 | \psi_1^{(0)} \rangle = -\frac{\lambda \hbar}{2m} \frac{1}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}. \tag{109}$$

这样，在这个由 $\psi_1^{(0)}$ 和 $\psi_2^{(0)}$ 张成的二维子空间中，我们得到如下形式的哈密顿量矩阵

$$H = \begin{pmatrix} \hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2) & -\frac{\lambda\hbar}{2m} \frac{1}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \\ -\frac{\lambda\hbar}{2m} \frac{1}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} & \hbar\omega_2 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2) \end{pmatrix} \tag{110}$$

而相应的本征值方程则为

$$\left(\hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2) - E\right) \left(\hbar\omega_2 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2) - E\right) - \frac{\lambda^2 \hbar^2}{4m^2} \frac{1}{\omega_1 \omega_2} = 0. \tag{111}$$

解此方程后，我们得到

$$E_{\pm} = \hbar(\omega_1+\omega_2) \pm \sqrt{\hbar^2(\omega_1+\omega_2)^2 - \left[\hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1+\omega_2)\right]\left[\hbar\omega_2 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1+\omega_2)\right] + \frac{\lambda^2\hbar^2}{4m^2\omega_1\omega_2}}. \tag{112}$$

若取 $\omega_1 \cong \omega_2 \cong \omega_0$，则上式可以被简化作

$$E_{\pm} \cong 2\hbar\omega_0 \pm \sqrt{4\hbar^2\omega_0^2 - 4\hbar^2\omega_0^2 + \frac{\lambda^2\hbar^2}{4m^2\omega_0^2}} = 2\hbar\omega_0 \pm \frac{\lambda\hbar}{2m\omega_0}. \tag{113}$$

练习：习题集 11.5， 11.6， 11.12， 11.13， 11.23 。