第七章 微扰理论

§7.1 不含时微扰

1. 非简并微扰

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$

$\hat{H}_0$ 可以严格求解，$\hat{H}_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$

将 $\hat{V}$ 视为微扰

$(\hat{H}_0 + \hat{V}) |n\rangle = (E_n^{(0)} + \Delta E_n) |n\rangle$

解为 $|n\rangle = \dfrac{\hat{V} - \Delta E_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} |n\rangle$ 为保证分母 $\neq 0$，$(\hat{V} - \Delta E_n)|n\rangle$ 不能包含 $|n\rangle$

引需 $= |n^{(0)}\rangle + \dfrac{1 - \hat{P}_n^{(0)}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} (\hat{V} - \Delta E_n) |n\rangle$ $\quad \hat{P}_n^{(0)} = |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|$.

$\langle n^{(0)} | n\rangle = \langle n^{(0)} | n^{(0)}\rangle = 1$

利用了 $|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + |n_\perp\rangle$

$= |n^{(0)}\rangle + (|n\rangle - |n^{(0)}\rangle) = |n^{(0)}\rangle + (|n\rangle - |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)} | n\rangle)$

$= |n^{(0)}\rangle + (1 - \hat{P}_n) |n\rangle$

$\langle n^{(0)} | \hat{H} + \hat{V} | n\rangle = \langle n^{(0)} | E_n^{(0)} + \Delta E_n | n\rangle$

$E_n^{(0)} + \langle n^{(0)} | \hat{V} | n\rangle = (E_n^{(0)} + \Delta E_n) \langle n^{(0)} | n\rangle$

$E_n^{(0)} + \langle n^{(0)} | \hat{V} | n\rangle = E_n^{(0)} + \Delta E_n$

能量修正值：$\Delta E_n = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n\rangle$

将 ΔE_n，$|n\rangle$ 视为 $\hat{V}$ 的函数，展开

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

$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle$

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$

考察本征能量的一阶修正.

$$\lambda E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \hat V | n^{(0)} \rangle$$ $\lambda E_n^{(1)}$ 是1阶，$\hat V$ 是1阶，$|n^{(0)}\rangle$ 是0阶.

能量本征态：

$$|n^{(1)}\rangle = |n\rangle - |n^{(0)}\rangle = \frac{1-\hat P_n}{E_n^{(0)} - \hat H_0}(\hat V - \Delta E_n)|n\rangle$$

$\lambda = 1$

$$= \frac{1-\hat P_n}{E_n^{(0)} - \hat H_0}(\hat V - \lambda E_n^{(1)})\underbrace{|n\rangle}_{(0)} = \frac{1-\hat P_n}{E_n^{(0)} - \hat H_0}(\hat V - E_n^{(1)})|n^{(0)}\rangle$$

保留到一阶.

$$= \frac{1-\hat P_n}{E_n^{(0)} - \hat H_0}\hat V |n^{(0)}\rangle$$ $(1-\hat P_n)E_n^{(1)}|n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)}(1-\hat P_n)|n^{(0)}\rangle = 0$

$$= \sum_{k\neq n}|k^{(0)}\rangle \frac{\langle k^{(0)}|\hat V|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$ $1-\hat P_n = \sum_k |k\rangle\langle k| - |n\rangle\langle n| = \sum_{k\neq n}|k\rangle\langle k|$

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(0)}|\hat V|n^{(1)}\rangle = \sum_{k\neq n}\frac{|\langle k^{(0)}|\hat V|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$|n^{(2)}\rangle = |n\rangle - |n^{(0)}\rangle - |n^{(1)}\rangle$$

$$= \frac{1-\hat P_n}{E_n^{(0)} - \hat H_0}\left[(\hat V - \Delta E_n)|n\rangle - \hat V|n^{(0)}\rangle\right]$$

$$= \frac{1-\hat P_n}{E_n^{(0)} - \hat H_0}\left[(\hat V - E_n^{(1)} - E_n^{(2)})(|n^{(0)}\rangle + |n^{(1)}\rangle) - \hat V|n^{(0)}\rangle\right]$$

$$= \frac{1-\hat P_n}{E_n^{(0)} - \hat H_0}\left[(\hat V - E_n^{(1)})|n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle - \underbrace{E_n^{(2)}|n^{(1)}\rangle}\right]$$ 三阶，舍去.

$$= \frac{1-\hat P_n}{E_n^{(0)} - \hat H_0}(\hat V - E_n^{(1)})|n^{(1)}\rangle$$

$$= \sum_{m\neq n}\frac{|m\rangle\langle m|}{E_n^{(0)} - \hat H_0}(\hat V - \langle n^{(0)}|\hat V|n^{(0)}\rangle)\sum_{k\neq n}|k^{(0)}\rangle\frac{\langle k^{(0)}|\hat V|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$= \sum_{\substack{m\neq n\\ k\neq n}}|m^{(0)}\rangle\frac{\langle m^{(0)}|\hat V|k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|\hat V|n^{(0)}\rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - \langle n^{(0)}|\hat V|n^{(0)}\rangle \cdot \sum_{k\neq n}|k^{(0)}\rangle\frac{\langle k^{(0)}|\hat V|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

适用条件：$|\langle k^{(0)}|\hat V|n^{(0)}\rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_k^{(0)}|$

例：将氢原子置于微弱电场中，求基态能量的变化. stark效应.

$$\vec{\mathcal E} = \mathcal E \hat e_z$$

$$\hat V = e\vec r_1\cdot\vec{\mathcal E} - e\vec r_2\cdot\vec{\mathcal E} = e\hat{\vec r}\cdot\vec{\mathcal E} = e\mathcal E\hat z$$

基态能量修正：

一阶：$E_1^{(1)} = \langle 100|\hat V|100\rangle = e\mathcal E\langle 100|\hat z|100\rangle = 0$?

二阶：$$E_1^{(2)} = \sum_{(\alpha l m)\neq(100)}\frac{e^2\mathcal E^2|\langle\alpha l m|\hat V|100\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_\alpha^{(0)}}$$

$$= \sum_{\alpha\neq 1}\frac{e^2\mathcal E^2|\langle\alpha 1 0|\hat V|100\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} = -9\pi\varepsilon_0 a^3\mathcal E^2$$

2. 简并微扰理论．未微扰的态存在简并

此时不满足 $\langle k^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle \ll |E_n^{(0)}-E_k^{(0)}|$

$\hat{P}=\sum_{\alpha}|n_\alpha^{(0)}\rangle\langle n_\alpha^{(0)}|$，$\{n_\alpha\}$ 为简并子空间内一组基

在简并子空间内：$\hat{H}_0|n_\alpha^{(0)}\rangle=E_n^{(0)}|n_\alpha^{(0)}\rangle$

$$(\hat{H}_0+\lambda\hat{V})|n\rangle=E_n|n\rangle$$

$$\Rightarrow (\hat{H}_0+\lambda\hat{V})[\hat{P}+(1-\hat{P})]|n\rangle=E_n|n\rangle$$ 简并子空间内／外分开计算

① $\xrightarrow{\hat{P}}$ $$\hat{P}(\hat{H}_0+\lambda\hat{V})[\hat{P}+(1-\hat{P})]|n\rangle=E_n\hat{P}|n\rangle$$

$$\hat{H}_0\hat{P}|n\rangle+\lambda\hat{P}\hat{V}\hat{P}|n\rangle+\lambda\hat{P}\hat{V}(1-\hat{P})|n\rangle=E_n\hat{P}|n\rangle \qquad \hat{P}^2=\hat{P}$$

$$(E_n-H_0-\lambda\hat{P}\hat{V})\hat{P}|n\rangle=\lambda\hat{P}\hat{V}(1-\hat{P})|n\rangle \qquad (A)$$

② $\xrightarrow{(1-\hat{P})}$ $$(1-\hat{P})(\hat{H}_0+\lambda\hat{V})[\hat{P}+(1-\hat{P})]|n\rangle=E_n(1-\hat{P})|n\rangle$$

$$\hat{H}_0(1-\hat{P})|n\rangle+\lambda(1-\hat{P})\hat{V}\hat{P}|n\rangle+\lambda(1-\hat{P})\hat{V}(1-\hat{P})|n\rangle=E_n(1-\hat{P})|n\rangle$$

$$[E_n-\hat{H}_0-\lambda(1-\hat{P})\hat{V}](1-\hat{P})|n\rangle=\lambda(1-\hat{P})\hat{V}\hat{P}|n\rangle$$

$$\Rightarrow (1-\hat{P})|n\rangle=\frac{1}{E_n-\hat{H}_0-\lambda(1-\hat{P})\hat{V}}\lambda(1-\hat{P})\hat{V}\hat{P}|n\rangle$$

$$(1-\hat{P})^2|n\rangle=(1-\hat{P})^2\frac{1}{(1-\hat{P})(E_n-\hat{H}_0-\lambda\hat{V})}\lambda(1-\hat{P})\hat{V}\hat{P}|n\rangle$$

$$(1-\hat{P})|n\rangle=(1-\hat{P})\frac{1}{E_n-\hat{H}_0-\lambda\hat{V}}\lambda(1-\hat{P})\hat{V}\hat{P}|n\rangle \qquad (B)$$

(A), (B)：

$$(E_n-H_0-\lambda\hat{P}\hat{V})\hat{P}|n\rangle=\lambda\hat{P}\hat{V}(1-\hat{P})\frac{1}{E_n-\hat{H}_0-\lambda\hat{V}}\lambda(1-\hat{P})\hat{V}\hat{P}|n\rangle$$

$$\left[\hat{H}_0+\lambda\hat{P}\hat{V}+\lambda^2\hat{P}\hat{V}(1-\hat{P})\frac{1}{E_n-\hat{H}_0-\lambda\hat{V}}(1-\hat{P})\hat{V}\right]\hat{P}|n\rangle=E_n\hat{P}|n\rangle$$

$$\hat{P}\left[H_0+\lambda\hat{V}+\lambda^2\hat{V}(1-\hat{P})\frac{1}{E_0-\hat{H}_0-\lambda\hat{V}}(1-\hat{P})\hat{V}\right]\hat{P}|n\rangle=E_n\hat{P}|n\rangle$$

定义简并子空间内有效哈密顿量

$$\hat{H}_{eff}=\hat{P}\left[H_0+\lambda\hat{V}+\lambda^2\hat{V}(1-\hat{P})\frac{1}{E_0-\hat{H}_0-\lambda\hat{V}}(1-\hat{P})\hat{V}\right]\hat{P}$$

本征方程：$\hat{H}_{eff}\hat{P}|n\rangle=E_n\hat{P}|n\rangle$

$$\hat{H}_{eff}|n^{(0)}\rangle=E_n|n^{(0)}\rangle$$

将本征能量展开：

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \cdots$$

$$(1-\hat{P})\frac{1}{E_n - \hat{H}_0 - \lambda\hat{V}}(1-\hat{P}) = (1-\hat{P})\frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0 - (\lambda\hat{V} - \Delta E_n)}(1-\hat{P})$$

$$= \frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0}\sum_{k=0}\left[(\lambda\hat{V} - \Delta E_n)\frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\right]^k$$

代回得到

$$\hat{H}_{eff} = \hat{P}\left[\hat{H}_0 + \lambda\hat{V} + \lambda^2\hat{V}\frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0}\sum_{k=0}\left[(\lambda\hat{V} - \Delta E_n)\frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\right]^k\hat{V}\right]\hat{P}$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + (1-\hat{P})|n\rangle$$

$$= |n^{(0)}\rangle + (1-\hat{P})\frac{1}{E_n - \hat{H}_0 - \lambda\hat{V}}\lambda(1-\hat{P})\hat{V}\hat{P}|n\rangle \quad (B)$$

$$= |n^{(0)}\rangle + \frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0}\sum_{k=0}\left[(\lambda\hat{V} - \Delta E_n)\frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\right]^k\lambda\hat{V}\hat{P}|n\rangle$$

$$= |n^{(0)}\rangle + \frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0}\sum_{k=0}\left[(\lambda\hat{V} - \Delta E_n)\frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\right]^k\lambda\hat{V}|n^{(0)}\rangle$$

一级近似： $\hat{H}_{eff} = \hat{P}(\hat{H}_0 + \hat{V})\hat{P}$ $\quad \lambda = 1$

本征方程： $\hat{P}\hat{V}\hat{P}|n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)}|n^{(0)}\rangle$

设第 n 个能级为 g 重简并． $|n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g} C_\alpha^{(0)}|n_\alpha^{(0)}\rangle$ 在简并子空间里展开.

$$\begin{pmatrix} V_{11} & \cdots & V_{1g} \\ \vdots & & \\ V_{g1} & \cdots & V_{gg} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_{n1}^{(0)} \\ \vdots \\ C_{ng}^{(0)} \end{pmatrix} = E_n^{(1)}\begin{pmatrix} C_{n1}^{(0)} \\ \vdots \\ C_{ng}^{(0)} \end{pmatrix}$$ 其中 $V_{\alpha\beta} = \langle n_\alpha^{(0)}|\hat{V}|n_\beta^{(0)}\rangle$

此时 $|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\hat{V}|n^{(0)}\rangle$ （只保留 k=0 项）

$$= \left(1 + \frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\hat{V}\right)|n^{(0)}\rangle$$

二级近似：

$$\hat{H}_{eff} = \hat{P}\left(\hat{H}_0 + \hat{V} + \hat{V}\frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0}\hat{V}\right)\hat{P}$$

本征方程： $\hat{P}\left(\hat{V} + \hat{V}\frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\hat{V}\right)\hat{P}|n^{(0)}\rangle = (E_n^{(1)} + E_n^{(2)})|n^{(0)}\rangle$

本征态： $|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\left[1 + (\hat{V} - \Delta E_n)\frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\right]\hat{V}|n^{(0)}\rangle$

$$= \left[1 + \frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\hat{V} + \left(\frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\hat{V}\right)^2 - \left(\frac{1-\hat{P}}{E_n^{(0)}-\hat{H}_0}\right)^2\hat{V}E_n^{(1)}\right]|n^{(0)}\rangle$$

* 未知板书

定义：

$$\hat{G}_0 = \frac{1}{Z_n^{(0)} - (1-\hat{P})\hat{H}_0(1-\hat{P})} = \frac{1-\hat{P}}{Z_n^{(0)} - \hat{H}_0}$$

$$\hat{G} = \frac{\quad}{Z_n - (1-\hat{P})\hat{H}_0(1-\hat{P}) - (1-\hat{P})\hat{V}(1-\hat{P})}$$

$$\hat{G}^{-1} = \hat{G}_0^{-1} - \left[(1-\hat{P})\lambda\hat{V}(1-\hat{P}) - \Delta Z_n\right]$$

$\hat{G}_0$ 和 $\hat{G}$

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0\left[(1-\hat{P})\lambda\hat{V}(1-\hat{P}) - \Delta Z_n\right]\hat{G}$$

例：将氢原子置于微弱静电场中，求第一激发态的能量修正.

$|200\rangle$, $|210\rangle$, $|211\rangle$, $|21-1\rangle$

$\hat{V} = e\mathcal{E}\hat{z}$

$\Delta l = \pm 1 \to V_{\alpha\beta} \neq 0$ $\quad [z, \hat{L}_z] = 0$

$\langle 200|\hat{V}|210\rangle = \alpha$, $\langle 210|\hat{V}|200\rangle = -\alpha$

例：考虑固体中两个磁性离子，

§ 7.2 含时微扰

1. 一般形式

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle$$

$$\hookrightarrow \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_n(t) + C_n E_n\right) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} (E_n + \hat{V}(t)) |n\rangle$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_n(t) e^{i\frac{E_m - E_n}{\hbar} t} \langle m | \hat{V} | n \rangle$$

$$C_m(t) = C_m(0) + \int_0^t \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_n(t') e^{i\frac{E_m - E_n}{\hbar} t'} \langle m | \hat{V} | n \rangle dt'$$

迭代 $= C_m(0) + \int_0^t \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_0(t) e^{i\frac{E_m - E_n}{\hbar} t'} \langle m | \hat{V} | n \rangle dt'$

$$+ \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt'' \int_0^t dt' \sum_{nk}$$

考虑一级近似：

$$C_m(t) = C_m(0) + \int_0^t \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_0(t) e^{i\frac{E_m - E_n}{\hbar} t'} \langle m | \hat{V} | n \rangle dt'$$

设 $t=0$ 时，系统处在 H_0 本征态 $|i\rangle$

$$C_n(0) = \delta_{ni}$$

$\forall f \neq i$：

$$C_{fi}^{(1)}(t) = C_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{\frac{i(E_f - E_i)t}{\hbar}} \langle f | \hat{V}(t) | i \rangle$$

经过 t 时间后，系统跃迁到 $|f\rangle$ 的概率。

$$P_{fi}(t) = |C_{fi}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{\frac{i(E_f - E_i)t}{\hbar}} \langle f | \hat{V}(t) | i \rangle \right|$$

2. 简谐振荡微扰

$$\hat{V}(t) = 2\hat{V}\cos\omega t$$

$$C_{fi}^{(1)}(t) = \int_0^t dt' \langle f|\hat{V}|i\rangle 2\cos\omega t' \, e^{i\omega_{fi}t'}$$ $\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$

$$= -\frac{V_{fi}}{\hbar}\left|\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega}\right|$$

$\omega \approx \omega_{fi}$ 或 $\omega \approx -\omega_{fi}$ 时，跃迁概率增加

对应系统吸收/释放了 $\hbar\omega$ 的能量后，$|i\rangle \to |f\rangle$

$$P_{fi}(t) = |C_{fi}(t)|^2 = \frac{V_{fi}^2}{\hbar^2}\left|\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega}\right|^2$$

$$= \frac{4|V_{fi}|^2}{\hbar^2(\omega_{fi}-\omega_i)^2}\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{fi}-\omega)t$$

$t \to \infty$ 后，$\frac{\sin^2 \alpha x}{x^2} \xrightarrow{\alpha \to \infty} \pi\alpha\,\delta(x)$

$$P_{fi}(t) = \frac{2\pi|V_{fi}|^2 t}{\hbar}\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

跃迁速率：$w_{fi}(t) = \frac{dP_{fi}(t)}{dt}$

$$= \frac{2\pi|V_{fi}|^2}{\hbar}\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

3. 应用：原子对电磁波的吸收.

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}+e\hat{A})^2 - e\hat{\Phi} + \hat{V}(\vec{r})$$

若电磁波波长 $\lambda \gg$ 原子半径 a，近似认为原子附近电磁场均匀.

$$\hat{A} = \hat{A}(t) = \vec{A}_0 \cos(\omega t)$$

$$\vec{G} =$$

$$\hat{H}' = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) - \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t}\cdot e\hat{r}$$

$$= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) + \vec{\varepsilon}(t)\cdot e\hat{r}$$ 微扰项

$$C_{fi}^{(1)}(t) = -\frac{\langle f|\vec{\varepsilon}_0\cdot e\hat{r}|i\rangle}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega}\right]$$

$$P_{fi}(t) = \frac{\pi}{2\hbar^2}$$

选择定则：

$$\langle nlm|\hat{r}|n'l'm'\rangle \neq 0 \rightarrow \Delta l = \pm 1$$

(1) 发射/吸收 z 方向的偏振光

$$\langle nlm|[L_z, z]|n'l'm'\rangle = 0$$

$$\Leftrightarrow (m'-m)\hbar\langle nlm|z|n'l'm'\rangle = 0,$$

$$\Delta m = 0$$

(2) x, y 方向

$$\Delta m = \pm 1$$

作用：① 跃迁

② 受激辐射

③ 自发辐射.