考研量子力学速查手册

Quick Ref for Quantum Mechanics

Mingyu Zhu

2024 年 11 月 26 日

目录

1 一维问题

1.1 无限深方势阱

我们设无限深方势阱位于 $0 < x < a$，势阱中 $V = 0$，由驻波条件给出势阱中的波函数

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin k_n x, \quad k_n = \frac{n\pi}{a}, \tag{1.1}$$

对应的能量为

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}. \tag{1.2}$$

注意：记忆能级不靠背诵，利用 $p = \hbar k$ 及 $E = p^2/2m$ 即可定出能级.

在求解如 x, p, x^2, p^2, H 等物理量的平均值时，注意：

- 不少情况下，利用波函数的对称性及不同能级波函数的正交性可简化问题.
- 对于不变的势阱，p, H 是守恒量，因此其平均值不随时间变化.
- 熟记二倍角公式：

$$\begin{aligned} \sin 2\alpha &= 2\sin\alpha\cos\alpha, \\ \cos 2\alpha &= \cos^2\alpha - \sin^2\alpha = 2\cos^2\alpha - 1 = 1 - 2\sin^2\alpha. \end{aligned} \tag{1.3}$$

- 熟记积化和差公式：

$$\begin{aligned} 2\cos\alpha\cos\beta &= \cos(\alpha-\beta) + \cos(\alpha+\beta), \\ 2\sin\alpha\sin\beta &= \cos(\alpha-\beta) - \cos(\alpha+\beta), \\ 2\sin\alpha\cos\beta &= \sin(\alpha+\beta) + \sin(\alpha-\beta). \end{aligned} \tag{1.4}$$

1.2 谐振子：坐标表象

一维谐振子势为

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \tag{1.5}$$

置

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \tag{1.6}$$

解得谐振子的波函数为

$$\psi(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}}H_n(\alpha x)e^{-\alpha^2x^2/2}, \tag{1.7}$$

其中 H_n 为 n 阶 Hermite 函数.

能级为

$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega. \tag{1.8}$$

1.3 谐振子：Fock 表象

引入无量纲算符

$$Q\coloneqq\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x,\quad P\coloneqq\sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}}p, \tag{1.9}$$

其对易子 $[Q,P]=\mathrm{i}$，进一步定义算符

$$a\coloneqq\frac{1}{\sqrt{2}}(Q+\mathrm{i}P),\quad a^\dagger\coloneqq\frac{1}{\sqrt{2}}(Q-\mathrm{i}P), \tag{1.10}$$

其对易子 $[a,a^\dagger]=1$，可得

$$H=(a^\dagger a+\frac{1}{2})\hbar\omega. \tag{1.11}$$

由

$$a^\dagger a\left|n\right\rangle=n\left|n\right\rangle \tag{1.12}$$

可见 $a^\dagger a$ 为谐振子的能级算符.

a 和 $a^\dagger$ 分别对应谐振子的**降算符**与**升算符**. 由对易子 $[a,a^\dagger]=1$ 及 Hamiltonian H 的表达式可知：

$$Ha\left|n\right\rangle=(E_n-\hbar\omega)a\left|n\right\rangle,\quad Ha^\dagger\left|n\right\rangle=(E_n+\hbar\omega)a^\dagger\left|n\right\rangle, \tag{1.13}$$

a 并非保留内积的幺正算符. 通过归一条件 $\langle n|n\rangle=\langle n-1|n-1\rangle=1$ 可得

$$a\left|n\right\rangle=\sqrt{n}\left|n-1\right\rangle. \tag{1.14}$$

同理有

$$a^\dagger\left|n\right\rangle=\sqrt{n+1}\left|n+1\right\rangle. \tag{1.15}$$

2 算符对易关系

2.1 基本思路

基本对易关系

$$[x, p] = i\hbar. \tag{2.1}$$

常用规则

- 交换取负：$[A, B] = -[B, A]$；
- “加法分配律”：$[\alpha A + \beta B, C] = [\alpha A, C] + [\beta B, C]$；
- “乘法分配律”（前推前，后推后）：

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]. \tag{2.2}$$

含矢量对易子的处理方法

- 若对易子本身为矢量，可以考虑将其分解为各个方向的分量.
  例如：要证 $\boldsymbol{L} \times \boldsymbol{p} + \boldsymbol{p} \times \boldsymbol{L} = 2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{p}$，分别证明其三个分量成立即可，以 x 方向为例：$(\boldsymbol{L} \times \boldsymbol{p} + \boldsymbol{p} \times \boldsymbol{L})_x = [p_y, L_z] + [L_y, p_z] = 2\mathrm{i}\hbar p_x$.
- 对易子中含 $\boldsymbol{r}^2, \boldsymbol{p}^2, \boldsymbol{L}^2$ 的，考虑拆为分量形式.
  例如：$\boldsymbol{r}^2 = x^2 + y^2 + z^2$.
- 对易子中矢量的内积与外积同样满足“乘法分配律”：

$$\begin{aligned} [A, \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{C}] &= [A, \boldsymbol{B}] \cdot \boldsymbol{C} + \boldsymbol{B} \cdot [A, \boldsymbol{C}], \\ [A, \boldsymbol{B} \times \boldsymbol{C}] &= [A, \boldsymbol{B}] \times \boldsymbol{C} + \boldsymbol{B} \times [A, \boldsymbol{C}]. \end{aligned} \tag{2.3}$$

- 外积的定义：

$$\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B} = \begin{vmatrix} \hat{\boldsymbol{x}} & \hat{\boldsymbol{y}} & \hat{\boldsymbol{z}} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} \tag{2.4}$$

2.2 坐标、动量与角动量的对易子

牢记以下对易关系：

$$
\begin{aligned}
[r_i, p_j] &= \mathrm{i}\hbar\delta_{ij}, \\
[L_i, r_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk} r_k, \\
[L_i, p_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk} p_k, \\
[L_i, L_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk} L_k,
\end{aligned}
\tag{2.5}
$$

这里 ϵ_{ijk} 是 Levi-Civita 符号，仅在 $i \neq j \neq k$ 时不为零，在 ijk 为偶排列时为 1，奇排列时为 -1.

角动量的分量式有时能派用场：

$$
\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} = \begin{vmatrix} \hat{\boldsymbol{x}} & \hat{\boldsymbol{y}} & \hat{\boldsymbol{z}} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \underbrace{(yp_z - zp_y)}_{L_x}\hat{\boldsymbol{x}} + \underbrace{(zp_x - xp_z)}_{L_y}\hat{\boldsymbol{y}} + \underbrace{(xp_y - yp_x)}_{L_z}\hat{\boldsymbol{z}}. \tag{2.6}
$$

2.3 “幂次” 公式

我们设 $[A, B] = C$，且 C 与 A 与 B 均对易. 容易证明 “幂次” 公式

$$
\begin{aligned}
[A, B^n] &= [A, B \cdot B^{n-1}] \\
&= B[A, B^{n-1}] + \underbrace{[A, B]}_{C} B^{n-1} \\
&= B^2[A, B^{n-2}] + 2CB^{n-1} \\
&= \cdots \\
&= nCB^{n-1}.
\end{aligned}
\tag{2.7}
$$

这一公式可以进一步推广至 $[A, f(B)]$ 的情形. 我们假定 $f(B)$ 是解析函数，于是

$$
\begin{aligned}
[A, f(B)] &= \left[A, \sum_n \frac{f_n}{n!} B^n\right] \\
&= \sum_n \frac{f_n}{n!}[A, B^n] \\
&= C \sum_n \frac{f_n}{(n-1)!} B^{n-1} \\
&= C \frac{\partial f(B)}{\partial B}.
\end{aligned}
\tag{2.8}
$$

对于 A, B 是坐标与动量（的函数）这一特殊情形，有

$$\begin{aligned}[][\boldsymbol{r}, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})] &= \mathrm{i}\hbar\nabla_{\boldsymbol{p}} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}), \\ [\boldsymbol{p}, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})] &= -\mathrm{i}\hbar\nabla_{\boldsymbol{r}} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}).\end{aligned} \tag{2.9}$$

取一例：

$$[\boldsymbol{p}, \frac{1}{r}] = [p_x\hat{\boldsymbol{x}} + p_y\hat{\boldsymbol{y}} + p_z\hat{\boldsymbol{z}}, \frac{1}{r}] = -\mathrm{i}\hbar\nabla\frac{1}{r} = \mathrm{i}\hbar\frac{\hat{\boldsymbol{r}}}{r^2}. \tag{2.10}$$

这里的 $\nabla_{\boldsymbol{r}}, \nabla_{\boldsymbol{p}}$ 应当理解为**“对算符求导数”**. 虽然看起来与 $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}$ 算符在彼此的表象中的形式

$$\boldsymbol{r}^{(\boldsymbol{p})} \equiv \mathrm{i}\hbar\nabla_{\boldsymbol{p}}, \quad \boldsymbol{p}^{(\boldsymbol{r})} \equiv -\mathrm{i}\hbar\nabla_{\boldsymbol{r}} \tag{2.11}$$

完全一样，但本质完全不同！

3 时间演化

<u>Heisenberg 方程</u>

$$\frac{\mathrm{d}\langle A\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}\langle[A,H]\rangle+\langle\dot{A}\rangle. \tag{3.1}$$

利用 Heisenberg 方程可导出以下推论：

<u>Ehrenfest 定理</u>：对于

$$H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r}), \tag{3.2}$$

有

$$\frac{\mathrm{d}\langle\boldsymbol{r}\rangle}{\mathrm{d}t}=\langle\boldsymbol{p}\rangle/m, \tag{3.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}\langle\boldsymbol{p}\rangle}{\mathrm{d}t}=-\langle\nabla V(\boldsymbol{r})\rangle. \tag{3.4}$$

这与经典力学的 Newton 方程是相对应的.

<u>Feynman-Hellmann 定理</u>：设体系的 Hamiltonian$H(\lambda)$ 由参数 λ 控制，而 $E_n(\lambda)$ 为其能级，有

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=\left\langle\frac{\partial H}{\partial\lambda}\right\rangle_n. \tag{3.5}$$

<u>Virial 定理</u>：考察 $\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}$ 的期望值随时间的变化，由于定态的力学量平均值不随时间变化，因此其必为零，可得

$$2\langle T\rangle=\langle\boldsymbol{r}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r})\rangle. \tag{3.6}$$

4 全同粒子

Boson 玻色子：s 为整数，波函数满足交换对称性.

Fermion 费米子：s 为半奇数，波函数满足交换反对称性，因而有 Pauli 不相容原理.

一个常见的问题是计算 Bose, Fermi 与经典体系粒子的组合数：n 个全同粒子处于 m 个可能的单粒子态，对于 Bose 子, Fermi 子与经典粒子，可能有几种组合方式？

对于经典粒子，粒子是完全可分辨的，因此粒子间互不相关，可能的组合数有

$$N_{\text{classical}} = m^n. \tag{4.1}$$

对于 Fermi 子，粒子不可分辨，可以用隔板法求取可能的组合数：设置 $m-1$ 个隔板，与 n 个粒子混合排列，这样 n 个粒子就被隔板分至 m 个态上，有 $(n+m-1)!$ 种方式. 隔板与粒子分别不可分辨，因此除以各自排列数 $(m-1)!$ 与 $n!$

$$N_{\text{Fermi}} = \frac{(n+m-1)!}{(m-1)!n!}. \tag{4.2}$$

对于 Bose 子，粒子不可分辨，且是互斥的，于是从 $m\,(m>n)$ 个态中选取 n 个分别放入一个粒子即可，可能的组合数：

$$N_{\text{Bose}} = P_m^n = \frac{m!}{n!(m-n)!}. \tag{4.3}$$

5 中心力场中的氢原子

中心力场中的氢原子，选取质心坐标和自然单位制，波函数为

$$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nl}(r), \tag{5.1}$$

- 角动量平方的期望值 $\left\langle \boldsymbol{L}^2 \right\rangle = l(l+1)\hbar^2$；
- 角动量 z 分量的期望值 $\langle L_z \rangle = m\hbar$.

计算 r^n 物理量的期望值时，可以采用如下的策略：

$$\begin{aligned} \langle r^n \rangle &= \frac{\int 4\pi r^2 \mathrm{d}r \mathrm{d}\Omega\, Y_{lm}^*(\theta,\phi) r^n Y_{lm}(\theta,\phi) R_{nl}(r)^2}{\int 4\pi r^2 \mathrm{d}r \mathrm{d}\Omega\, Y_{lm}^*(\theta,\phi) Y_{lm}(\theta,\phi) R_{nl}(r)^2} \\ &= \frac{\int \mathrm{d}r\, r^{n+2} R_{nl}(r)^2}{\int \mathrm{d}r\, r^2 R_{nl}(r)^2}, \end{aligned} \tag{5.2}$$

其中 $R_{nl}(r)$ 是多项式 $P(r)$ 与 e^{-r/na_0} 的乘积，因此问题最后可以归结为求解一个重要积分：

$$\int_0^\infty \mathrm{d}t\, t^N \mathrm{e}^{-t} = \Gamma(N+1) = N!, \tag{5.3}$$

读者应牢记.

6 Landau 能级

粒子在电磁场中的 Hamiltonian：

$$H=\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+q\phi, \tag{6.1}$$

其中 $\boldsymbol{p}$ 是正则动量，$\boldsymbol{A}$ 是磁场矢势，ϕ 是电势．按电动力学，电场与磁场用势能表示为：

$$\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\partial_t\boldsymbol{A}-\nabla\phi, \quad \boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}. \tag{6.2}$$

考虑处于沿 z 轴的静磁场中的粒子，选取 Landau 规范

$$A_x=-By, \quad A_y=A_z=0, \tag{6.3}$$

可得 Hamiltonian：

$$H=\frac{1}{2m}\left[(p_x-qBy/c)^2+p_y^2+p_z^2\right]. \tag{6.4}$$

鉴于 $[p_x,H]=[p_z,H]=0$，p_x,p_z 与 H 有共同本征态，取为

$$\psi(x,y,z)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_x x/\hbar}\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_z z/\hbar}\phi_{p_x,p_z}(y), \tag{6.5}$$

有

$$H\phi(y)=\frac{1}{2m}\left[(p_x-qB\hat{y}/c)^2+\hat{p}_y^2+p_z^2\right]\phi(y), \tag{6.6}$$

注意这里对算符 y,p_y 作了帽子记号，以区别于 p_x,p_z（其作为 $\phi(y)$ 的参数出现，是定值）．置

$$y_0=\frac{p_x c}{qB}, \quad \omega=\frac{qB}{mc}, \tag{6.7}$$

于是 Hamiltonian 成为

$$\frac{1}{2}m\omega^2(y-y_0)^2+\frac{1}{2m}p_y^2+\frac{1}{2m}p_z^2. \tag{6.8}$$

可见除去 z 方向动能，这是一个原点位于 $y=y_0$ 的一维谐振子，能级表达式为

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right). \tag{6.9}$$

7 自旋-1/2 体系

7.1 Pauli 表象

对于自旋-1/2 体系，Pauli 表象选取 $s_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$（即 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$）的本征态作为描述系统状态的基矢.

定义满足

$$\boldsymbol{s} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} \tag{7.1}$$

的单位化 Pauli 自旋算符 $\boldsymbol{\sigma}$，其各分量表为

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}. \tag{7.2}$$

其满足

$$\sigma_i^2 = 1, \quad \sigma_i\sigma_j = \mathrm{i}\epsilon_{ijk}\sigma_k \quad (i \neq j) \tag{7.3}$$

在计算单自旋-1/2 粒子量子态的含时演化时，一般情形需直接求解二分量 Schrödinger 方程：

$$\mathrm{i}\hbar\begin{pmatrix} \dot{\psi}_+ \\ \dot{\psi}_- \end{pmatrix} = H\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}. \tag{7.4}$$

但若 Hamiltonian 能表为 $\boldsymbol{\sigma}$ 的分量的线性组合（例如：$H = E_0\sigma_i$），可利用结论

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\sigma}} = \cos(\alpha) + \mathrm{i}\sin(\alpha)(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\cdot\boldsymbol{\sigma}), \tag{7.5}$$

而无需变换至 σ_i 表象. 该结论可利用 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\sigma}}$ 的 Taylor 展开式证明，类似的证明亦是考点之一.

7.2 双自旋-1/2 粒子

描述双自旋-1/2 粒子的量子态，有两种表象：

- **非耦合表象**：选取 s_{1z}, s_{2z} 为好量子数；
- **耦合表象**：设 $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2$ 为合角动量，选取 S^2, S_z 为好量子数.

非耦合表象选取的基底为

$$|\sigma_{1z}\sigma_{2z}\rangle = \quad |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle, \quad |\downarrow\uparrow\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\rangle. \tag{7.6}$$

直积态的矩阵表示可用 Kroncker 积计算，注意 Kronecker 积的运算规则：

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} A_{11}B & A_{12}B & \cdots \\ A_{21}B & A_{22}B & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \tag{7.7}$$

耦合表象选取的基底为

$$|\sigma\sigma_z\rangle = \quad \underbrace{|11\rangle, \quad |10\rangle, \quad |1-1\rangle}_{\text{triplet}}, \quad \underbrace{|00\rangle}_{\text{singlet}}. \tag{7.8}$$

由于

$$\boldsymbol{S}^2 = \frac{\hbar^2}{2}(3 + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2), \tag{7.9}$$

可在非耦合表象下求取 $\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$ 的本征值为 $1, 1, -3, 1$，分别对应

$$|11\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |1-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \tag{7.10}$$

对于两个全同 Bose 和 Fermi 子，由于对称性限制，无法取以上所有的态！全同 Bose 子仅能取三重态 $|11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle$，而全同 Fermi 子只能取单重态 $|00\rangle$.

如果一个双粒子体系组成的量子态能表为单粒子态的直积，则称为可分离态，否则，称为纠缠态. Bell 基是一组完备的双粒子自旋-1/2 系统的基底，是四个最大纠缠态：

$$|\psi^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |\phi^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle \pm |\downarrow\downarrow\rangle). \tag{7.11}$$

8 角动量

8.1 升降算符

升降算符定义为

$$L_{\pm} = L_x \pm \mathrm{i} L_y, \tag{8.1}$$

从角动量算符对易关系可得升降算符满足的关系：

$$\begin{aligned} L_{\pm}L_{\mp} &= L^2 - L_z^2 \pm \hbar L_z, \\ L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2 &= \frac{1}{2}\left(L_{\pm}L_{\mp} + L_{\mp}L_{\pm}\right), \\ [L_z, L_{\pm}] &= \pm\hbar L_{\pm}, \\ [L^2, L_{\pm}] &= [L^2, L_z] = 0. \end{aligned} \tag{8.2}$$

升降算符对角动量态的作用效果：

$$\begin{aligned} L_+ \left|lm\right\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \left|l, m+1\right\rangle, \\ L_- \left|lm\right\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \left|l, m-1\right\rangle, \end{aligned} \tag{8.3}$$

这里矩阵元的正负号可利用 $L_+\left|ll\right\rangle = 0$ 与 $L_-\left|l-l\right\rangle = 0$ 助记.

有时需要求解 L_x, L_y 的矩阵元，可利用

$$L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-), \quad L_y = \frac{1}{2\mathrm{i}}(L_+ - L_-). \tag{8.4}$$

8.2 角动量的耦合

角动量的**<u>非耦合表象</u>**：选取 $L_1^2, L_2^2, L_{1z}, L_{2z}$ 力学量，以对应的 l_1, l_2, m_1, m_2 作为好量子数. m_1, m_2 的取值范围：

$$-l_1 \le m_1 \le l_1, \quad -l_2 \le m_2 \le l_2. \tag{8.5}$$

<u>耦合表象</u>：选取 $L_1^2, L_2^2, L^2 = (\boldsymbol{L}_1 + \boldsymbol{L}_2)^2, L_z = L_{1z} + L_{2z}$ 力学量，以对应的 l_1, l_2, l, m 作为好量子数. l, m 的取值范围：

$$|l_1 - l_2| \le l \le l_1 + l_2, \quad -l \le m \le l. \tag{8.6}$$

两个表象之间的变换矩阵元：

$$\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle = C^{lm}_{l_1 m_1 l_2 m_2}, \tag{8.7}$$

称为 Clebsch-Gordan (CG) 系数.

9 定态微扰

我们设体系的 Hamiltonian 为 $H = H_0 + H'$，未扰 Hamiltonian H_0 的第 m 个本征态表为 $\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle$，对应能级 $E_m^{(0)}$．$|\psi_m\rangle$ 能量与本征态的 i 阶微扰修正用 $E_m^{(i)}$ 和

$$\left|\psi_m^{(i)}\right\rangle = \sum_n c_{mn}^{(i)} \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \tag{9.1}$$

表示．这样，修正后能量与本征态表为

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + \cdots, \quad |\psi_m\rangle = \left|\psi_m^{(0)}\right\rangle + \left|\psi_m^{(1)}\right\rangle + \cdots. \tag{9.2}$$

- **<u>一阶定态微扰的能量修正值</u>**

$$E_m^{(1)} = \left\langle\psi_m^{(0)}\right| H' \left|\psi_m^{(0)}\right\rangle = H'_{mm}. \tag{9.3}$$

- **<u>一阶定态微扰的本征态修正</u>**

$$\left|\psi_m^{(1)}\right\rangle = \sum_n c_{mn}^{(1)} \left|\psi_m^{(0)}\right\rangle, \tag{9.4}$$

$$c_{mn}^{(1)} = \begin{cases} \frac{H'_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} & \text{for } m \neq n, \\ 0 & \text{for } m = n. \end{cases} \tag{9.5}$$

- **<u>二阶定态微扰的能量修正值</u>**

$$E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{\left|H'_{mn}\right|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \tag{9.6}$$

对于未扰 Hamiltonian 存在简并能量本征态的情况下，不能直接应用以上公式，需要先行选择一组特殊的未扰基矢 $\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle$．设原先的一组未扰简并能量本征态为 $|\phi_i\rangle$（$i = 1, \cdots, N$），求出关于本征值 $E^{(1)}$ 的久期（secular）方程

$$\det\left(H' - E^{(1)}\mathbf{I}\right) = \det\begin{pmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1N} \\ H'_{21} & H'_{22} - E^{(1)} & \cdots & H'_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{pmatrix} = 0 \tag{9.7}$$

对应的解 $E_m^{(1)}$，并求解出对应于这些本征值的本征矢 $\psi_m^{(0)}$，即可作为未扰基矢，对应的一阶能量修正已由 $E_m^{(1)}$ 给出．