

考研量子力学速查手册

QUICK REF FOR QUANTUM MECHANICS

Mingyu Zhu

2024 年 11 月 27 日

目录

1	一维问题	3
1.1	无限深方势阱	3
1.2	谐振子：坐标表象	3
1.3	谐振子：Fock 表象	4
2	算符对易关系	5
2.1	基本思路	5
2.2	坐标、动量与角动量的对易子	6
2.3	“幂次”公式	6
3	时间演化	8
4	全同粒子	9
5	中心力场中的氢原子	10
6	Landau 能级	11

目录	2
7 自旋-1/2 体系	12
7.1 Pauli 表象	12
7.2 双自旋-1/2 粒子	12
8 角动量	14
8.1 升降算符	14
8.2 角动量的耦合	14
9 定态微扰	16



*The Star
Aflight*

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

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

对应的能量为

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

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:

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

- 熟记积化和差公式:

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

1.2 谐振子: 坐标表象

一维谐振子势为

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

置

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad (1.6)$$

解得谐振子的波函数为

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

其中 H_n 为 n 阶 Hermite 函数.

能级为

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

1.3 谐振子：Fock 表象

引入无量纲算符

$$Q := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x, \quad P := \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}}p, \quad (1.9)$$

其对易子 $[Q, P] = i$, 进一步定义算符

$$a := \frac{1}{\sqrt{2}}(Q + iP), \quad a^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2}}(Q - iP), \quad (1.10)$$

其对易子 $[a, a^\dagger] = 1$, 可得

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

由

$$a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle \quad (1.12)$$

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:

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

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

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle. \quad (1.14)$$

同理有

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (1.15)$$

2 算符对易关系

2.1 基本思路

基本对易关系

$$[x, p] = i\hbar. \quad (2.1)$$

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）：

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]. \quad (2.2)$$

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 $\mathbf{L} \times \mathbf{p} + \mathbf{p} \times \mathbf{L} = 2i\hbar\mathbf{p}$ ，分别证明其三个分量成立即可，以 x 方向为例： $(\mathbf{L} \times \mathbf{p} + \mathbf{p} \times \mathbf{L})_x = [p_y, L_z] + [L_y, p_z] = 2i\hbar p_x$.
- 对易子中含 $\mathbf{r}^2, \mathbf{p}^2, L^2$ 的，考虑拆为分量形式。
例如： $\mathbf{r}^2 = x^2 + y^2 + z^2$.
- 对易子中矢量的内积与外积同样满足“乘法分配律”：

$$\begin{aligned} [A, \mathbf{B} \cdot \mathbf{C}] &= [A, \mathbf{B}] \cdot \mathbf{C} + \mathbf{B} \cdot [A, \mathbf{C}], \\ [A, \mathbf{B} \times \mathbf{C}] &= [A, \mathbf{B}] \times \mathbf{C} + \mathbf{B} \times [A, \mathbf{C}]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

- 外积的定义：

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

2.2 坐标、动量与角动量的对易子

牢记以下对易关系：

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

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：

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

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

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

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

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

取一例：

$$[\mathbf{p}, \frac{1}{r}] = [p_x \hat{\mathbf{x}} + p_y \hat{\mathbf{y}} + p_z \hat{\mathbf{z}}, \frac{1}{r}] = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{r} = i\hbar \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^2}. \quad (2.10)$$

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

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

完全一样，但本质完全不同！



3 时间演化

Heisenberg 方程

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle + \langle \dot{A} \rangle. \quad (3.1)$$

利用 Heisenberg 方程可导出以下推论：

Ehrenfest 定理：对于

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

有

$$\frac{d\langle \mathbf{r} \rangle}{dt} = \langle \mathbf{p} \rangle / m, \quad (3.3)$$

$$\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.4)$$

这与经典力学的 Newton 方程是相对应的。

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

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

Virial 定理：考察 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ 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

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

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

$$N_{\text{classical}} = m^n. \quad (4.1)$$

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 $n!$

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

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:

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

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

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

- 角动量平方的期望值 $\langle \mathbf{L}^2 \rangle = l(l+1)\hbar^2$;
- 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：

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

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：

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

读者应牢记.

6 Landau 能级

粒子在电磁场中的 Hamiltonian:

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

其中 \mathbf{p} 是正则动量, \mathbf{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:

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

考虑处于沿 z 轴的静磁场中的粒子, 选取 Landau 规范

$$A_x = -By, \quad A_y = A_z = 0, \quad (6.3)$$

可得 Hamiltonian:

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

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

$$\psi(x, y, z) = e^{ip_x x/\hbar} e^{ip_z z/\hbar} \phi_{p_x, p_z}(y), \quad (6.5)$$

有

$$H\phi(y) = \frac{1}{2m} [(p_x - qBy/c)^2 + p_y^2 + p_z^2] \phi(y), \quad (6.6)$$

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

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

于是 Hamiltonian 成为

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

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

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

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

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} \quad (7.1)$$

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

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

其满足

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

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:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\psi}_+ \\ \dot{\psi}_- \end{pmatrix} = H \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}. \quad (7.4)$$

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

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

而无需变换至 σ_i 表象. 该结论可利用 $e^{i\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\sigma}}$ 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 $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ 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

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

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

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

耦合表象选取的基底为

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

由于

$$S^2 = \frac{\hbar^2}{2}(3 + \sigma_1 \cdot \sigma_2), \quad (7.9)$$

可在非耦合表象下求取 $\sigma_1 \cdot \sigma_2$ 的本征值为 1, 1, -3, 1, 分别对应

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

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:

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

8 角动量

8.1 升降算符

升降算符定义为

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y, \quad (8.1)$$

从角动量算符对易关系可得升降算符满足的关系：

$$L_{\pm}L_{\mp} = L^2 - L_z^2 \pm \hbar L_z, \quad (8.2)$$

$$L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2 = \frac{1}{2}(L_{+}L_{-} + L_{-}L_{+}), \quad (8.3)$$

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm}, \quad (8.4)$$

$$[L^2, L_{\pm}] = [L^2, L_z] = 0. \quad (8.5)$$

升降算符对角动量态的作用效果：

$$L_{+}|lm\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}|l, m+1\rangle, \quad (8.6)$$

$$L_{-}|lm\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}|l, m-1\rangle,$$

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

有时需要求解 L_x, L_y 的矩阵元，可利用

$$L_x = \frac{1}{2}(L_{+} + L_{-}), \quad L_y = \frac{1}{2i}(L_{+} - L_{-}). \quad (8.7)$$

8.2 角动量的耦合

角动量的非耦合表象：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：

$$-l_1 \leq m_1 \leq l_1, \quad -l_2 \leq m_2 \leq l_2. \quad (8.8)$$

耦合表象：选取 $L_1^2, L_2^2, L^2 = (\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2)^2, L_z = L_{1z} + L_{2z}$ 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：

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2, \quad -l \leq m \leq l. \quad (8.9)$$

两个表象之间的变换矩阵元:

$$\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle = C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm}, \quad (8.10)$$

称为 Clebsch-Gordan (CG) 系数.



*The Star
Aflight*

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 $|\psi_m^{(0)}\rangle$, 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

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

表示. 这样, 修正后能量与本征态表为

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + \dots, \quad |\psi_m\rangle = |\psi_m^{(0)}\rangle + |\psi_m^{(1)}\rangle + \dots. \quad (9.2)$$

• 一阶定态微扰的能量修正值

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

• 一阶定态微扰的本征态修正

$$|\psi_m^{(1)}\rangle = \sum_n c_{mn}^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (9.4)$$

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

• 二阶定态微扰的能量修正值

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

对于未扰 Hamiltonian 存在简并能级本征态的情况下, 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 $|\psi_m^{(0)}\rangle$. 设原先的一组未扰简并能级本征态为 $|\phi_i\rangle$ ($i = 1, \dots, N$), 求出关于本征值 $E^{(1)}$ 的久期 (secular) 方程

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

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.