微扰理论（量子力学）

saYmd

写在前面：

谐振子和不考虑相对论效应的氢原子具有简单的哈密顿算符，可以求出精确解析解。但是，对于更复杂的原子或分子（多电子原子），一般很难得到解析解。这时，我们可以通过一些近似方法得到本征值方程的近似解。

微扰理论就是其中的一种近似方法[1]，根据体系是否显含时间，可以分为定态微扰理论和含时微扰理论，根据体系是否存在简并，可以分为非简并微扰理论和简并微扰理论。使用微扰理论遵循的思想是：我们一般优先处理体系中起到主导作用的效应，将这部分解决后再去考虑在近似中忽略掉的次要效应。

一、 定态微扰理论

1.1 方法概论

首先我们需要对微扰理论这一方法有一个大概的印象，考虑体系的哈密顿算符可写作下列形式：

$$H = H_0 + H' \tag{1.1}$$

H^0 是未微扰哈密顿算符，它的本征方程应是容易解的，而H' 是微扰项，考虑H' 与时间无关时的定态微扰。为了方便标记，我们假设未微扰哈密顿算符的本征值构成一个离散谱[2]。使用整数指标 n 来标记：E_n^0，对应本征态 $|n_i^0\rangle$[3]。这个未微扰的哈密顿算符的本征方程是可以解析求解的：

$$H^0|n_i^0\rangle = E_n^0|n_i^0\rangle \tag{1.2}$$

微扰理论的作用就是近似求解施加微扰后的本征方程：

$$H|n_i\rangle = (H^0 + H')|n_i\rangle = E_n|n_i\rangle \tag{1.3}$$

H' 是微扰项，在实际物理问题中，微扰项可以来自外界扰动、体系相互作用或者体系内部结构的影响，比如放置在电磁场中的氢原子，H' 就可以用来表示氢原子与电磁场相互作用引起的势能。Figure 1.1 展示了一个带有扰动的无限深方势阱。

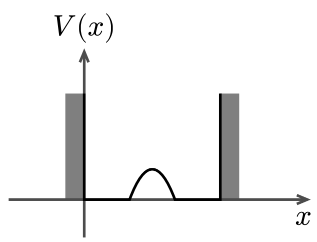

Figure 1.1: 带有扰动的无限深方势阱

[1]微扰理论是一种数学方法，并不只是运用在量子力学中，经典力学同样有非常类似的近似方法。

[2]这里离散谱的假设是为了简化书写，微扰理论同样可以用于处理连续谱。

[3]$|n_i^0\rangle$，即$|\psi_n^0\rangle$，下标 i 用于区分简并。

下面引入一个连续实参量$\lambda \in [0,1]$：

$$H(\lambda) = H^0 + \lambda H' \tag{1.4}$$

λ 用来表示我们引入微扰的强度，$\lambda = 0$ 对应着无微扰的情况，$\lambda = 1$ 对应着完全微扰的情况。对于某微扰体系，如果λ 从 0 连续变化到 1 时，E_n^0 和$|n_i^0\rangle$ 能够分别平滑过渡到E_n 和$|n_i\rangle$，微扰理论用在这个体系上就能够得到比较好的近似结果。

方程 (1.2) 说明H^0 的本征函数集$\{|n_i^0\rangle\}$ 是完备的，进一步假设能量的谱不存在简并，将方程 (1.3) 表示为λ 的函数形式：

$$(H^0 + \lambda H')|n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|n(\lambda)\rangle \tag{1.5}$$

大部分量子力学教材在这一步都会直接将$|n(\lambda)\rangle$ 和$E_n(\lambda)$ 对λ 展开，这里根据 `cite`