# 微扰论I

现实中大部分物理问题都是无法解析求解的，我们通常采用近似方法来处理。

根据物理实验仪器具体性质，我们可以使用类似于或接近待求解物理问题的已知理论模型来研究这些不可求解的问题。

如果这些理论模型是简单并且可解析求解时，我们可以将实验设备和已知理论模型之间的差异视作为对已知理论模型的微扰，利用已知理论模型的解析解来逐级逼近待求解的物理问题。

→ “微扰论”

# 具体处理方法

设所研究的量子体系的薛定谔方程是无法求解的或难以得到精确解

1）若总哈密顿算符的各部分具有不同的数量级，其主要部分可精确求解，我们便可先略去次要部分，对主要部分求出其薛定谔方程的精确解

2）再从主要部分的精确解出发，把略去的次要部分对系统的影响逐级考虑进去，从而得出逐步接近于原来问题精确解的各级近似解。

在量子力学诞生之前，在经典物理中人们已经采用微扰论来求解太阳系的多体动力学问题。经典物理课程常常忽视微扰论，但量子力学中微扰论的地位异常重要。

这是因为

1) 量子力学中课求解的模型比经典物理中少很多；
2) 量子力学中微扰论更加简单强大。

# 微扰展开

我们可将总哈密顿量分解为主体和微扰两部分，微扰项的大小由无量纲的小参数确定。要求主体部分与此参数无关，而微扰部分则包含此参数。

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda\hat{W}$$

小参数

未受微扰体系的哈密顿算符

微扰作用项

**已知的本征方程**

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

→

**要求解的本征方程**

$$\hat{H}_\lambda\psi_k = E_k\psi_k$$

# 微扰展开

我们猜测 $\psi_k$ 和 $E_k$ 都是 $\lambda$ 的连续函数

➡ 将它们展开为 $\lambda$ 的幂级数形式

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

$$
\psi_k \xrightarrow{\lambda \to 0} \psi_k^{(0)}, \quad E_k \xrightarrow{\lambda \to 0} E_k^{(0)}
$$

将 $\psi_k$ 和 $E_k$ 代入到待求解的定态薛定谔方程中

$$
\hat{H}_\lambda \psi_k = E_k \psi_k
$$

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

$$\lambda^0 \quad : \quad \hat{H}_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$$ 已知的$H_0$本征方程

$$
\begin{aligned}
\lambda^1 \quad : \quad & \hat{H}_0 \psi_k^{(1)} + \hat{W} \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(0)} \\
\text{or} \quad & \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right) \psi_k^{(1)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right) \psi_k^{(0)}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\lambda^2 \quad : \quad & \hat{H}_0 \psi_k^{(2)} + \hat{W} \psi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)} \\
\text{or} \quad & \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right) \psi_k^{(2)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right) \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)}
\end{aligned}
$$

# 一级微扰

为求解 $E_k^{(1)}$，我们用 $\left\langle\psi_k^{(0)}\right|$ 从左方标积 $\lambda^1$ 的系数方程：

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\middle|\psi_k^{(1)}\right\rangle = -\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle + E_k^{(1)}$$

因为 $\hat{H}_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$ ，所以

$$E_k^{(1)} = \left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle$$

结论：一级微扰修正对某一能级的修正是
微扰项在未受微扰系统的该能级所对应的
本征态中的平均值

# 一级微扰

在一些物理问题中，由于对称性要求，一级微扰可以是零。例如无限深势阱中的带电粒子，当施加一个微弱外电场（$E$）时，带电粒子获得静电势能$V(x)=-qEx$ 。将这个微弱势能看作为微扰，我们可以计算其一级微扰贡献。因为无限深势阱的能量本征函数具有特定的宇称，所以在一级微扰水平上，能量的修正为0，

$$E_k^{(1)}=-qE\left\langle u_k^{(\pm)}\middle|x\middle|u_k^{(\pm)}\right\rangle=0$$

原则上我们可以计算无穷级的微扰贡献，实际研究工作中计算量随着微扰展开阶数而迅速增加。具体要算到哪一个微扰阶数是取决于实验精度。如果理论计算精度已经超出实验探测水平，那么我们就没有必要在计算更高阶数的贡献了。当一级微扰为零时，我们需要计算二阶能量修正。

# 一级微扰的波函数

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

?

求解能量的二阶微扰修正
需要知道波函数的
一阶微扰修正

$\hat{H}_0$ 的本征函数组 $\left\{\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle\right\}$ 是完备的

$$\left|\psi_k^{(1)}\right\rangle = \sum_m a_m^{(1)}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle$$

代入到 $\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(1)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right)\psi_k^{(0)}$

$$\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\sum_m a_m^{(1)}\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle = \sum_m a_m^{(1)}\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\left|\psi_m^{(0)}\right\rangle = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right)\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle$$

$\Big\Downarrow$ 左内积 $\left\langle\psi_n^{(0)}\right|$

$$\sum_m a_m^{(1)}\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_m^{(0)}\right\rangle = E_k^{(1)}\delta_{nk} - \left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_k^{0}\right\rangle$$

# 一级微扰的波函数

$$\sum_m a_m^{(1)}\left(E_m^{(0)}-E_k^{(0)}\right)\underbrace{\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_m^{(0)}\right\rangle}_{\delta_{nm}}=E_k^{(1)}\delta_{nk}-\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_k^{0}\right\rangle$$

$$\Rightarrow\quad a_n^{(1)}\left(E_n^{(0)}-E_k^{(0)}\right)=E_k^{(1)}\delta_{nk}-\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_k^{0}\right\rangle$$

$$n\neq k\qquad a_n^{(1)}=\frac{\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}\equiv\frac{\left(\hat{W}\right)_{nk}}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

$n=k$ 上式恒成立 $\Rightarrow$ $a_k^{(1)}$ 无法确定

利用微扰修正后的
波函数归一化条件

$$a_k^{(1)} = \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \psi_k^{(1)} \right\rangle = ?$$

微扰后波函数的归一化条件

$$\begin{aligned}
1 &= \langle \psi_k | \psi_k \rangle = \left\langle \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + O(\lambda^2) \middle| \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + O(\lambda^2) \right\rangle \\
&= 1 + \lambda \left( \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \psi_k^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_k^{(1)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle \right) + O(\lambda^2)
\end{aligned}$$

$$\longrightarrow \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \psi_k^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_k^{(1)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle = 0$$

$\longrightarrow \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \psi_k^{(1)} \right\rangle$ 是纯虚数

因为$|\psi_k\rangle$ 具有总体的相位不确定性，我们可以定义

$$|\psi_k'\rangle = e^{i\alpha\lambda}|\psi_k\rangle \qquad \alpha \text{ 是实常数}$$

完全等价

将$|\psi_k'\rangle$按照 $\lambda$ 展开

$$|\psi_k'\rangle = \left|\psi_k^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|\psi_k'^{(1)}\right\rangle + \cdots$$

其中 $\left|\psi_k'^{(1)}\right\rangle = \left.\dfrac{d|\psi_k'\rangle}{d\lambda}\right|_{\lambda=0} = \left.\dfrac{d}{d\lambda}\left(e^{i\alpha\lambda}|\psi_k\rangle\right)\right|_{\lambda=0} = i\alpha\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle + \left|\psi_k^{(1)}\right\rangle$

$$\longrightarrow \quad a_k'^{(1)} = \left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_k'^{(1)}\right\rangle = i\alpha + \left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_k^{(1)}\right\rangle$$

选取 $\alpha$ 使得 $a_k'^{(1)} = 0$ $\longrightarrow$ 波函数的一级微扰修正始终和零级波函数正交

# 相位自由度的起源

按照微扰论，

$$\lambda^0 \quad : \quad \hat{H}_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$$

$$\lambda^1 \quad : \quad \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right) \psi_k^{(1)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right) \psi_k^{(0)}$$

$$\lambda^2 \quad : \quad \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right) \psi_k^{(2)} = \left(E_k^{(1)} - \hat{W}\right) \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)}$$

对微扰波函数做如下变换 $\psi_k^{(m)} \to \psi_k^{(m)} + \varepsilon \psi_k^{(0)}$ 并不改变上方程

$$\lambda^1 \quad : \quad \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right) (\psi_k^{(1)} + \varepsilon \phi_k^{(0)}) = \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right) \psi_k^{(1)}$$

$$\lambda^2 \quad : \quad \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right) (\psi_k^{(2)} + \varepsilon \phi_k^{(0)}) = \left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right) \psi_k^{(2)}$$

微扰波函数总存在自由度 $\varepsilon$，选择 $\left\langle \psi_k^{(m)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle = 0$

# 一级微扰修正

当 $\hat{H}_0$ 的本征函数 $\psi_k^{(0)}$ 无简并时，一级微扰修正为

$$
\begin{aligned}
E_k^{(1)} &= \left\langle \phi_k^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_k^{(0)} \right\rangle \\
\phi_k^{(1)} &= \sum_{i \neq k} \frac{\left\langle \phi_i^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_k^{(0)} \right\rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \left| \phi_i^{(0)} \right\rangle
\end{aligned}
$$

$$
\phi_k = \phi_k^{(0)} + \lambda \phi_k^{(1)} = \psi_k^{(0)} + \lambda \sum_{i \neq k} \frac{W_{ik}}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \left| \phi_i^{(0)} \right\rangle
$$

# 二阶修正

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

用 $\left\langle\phi_k^{(0)}\right|$ 标积上式并利用 $\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\left|\phi_k^{(0)}\right\rangle = 0,\ \left\langle\phi_k^{(0)}\middle|\phi_k^{(1)}\right\rangle = 0$

$$\longrightarrow \quad E_k^{(1)}\underbrace{\cancel{\left\langle\phi_k^{(0)}\middle|\phi_k^{(1)}\right\rangle}}_{0} - \left\langle\phi_k^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(1)}\right\rangle + E_k^{(2)} = 0$$

$$\longrightarrow \quad E_k^{(2)} = \left\langle\phi_k^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(1)}\right\rangle = \sum_{i\neq k}\frac{\left|\left\langle\phi_i^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(0)}\right\rangle\right|^2}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

$$\phi_k^{(1)} = \sum_{i\neq k}\frac{\left\langle\phi_i^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}\left|\phi_i^{(0)}\right\rangle$$

# 二阶修正

$$E_k^{(2)} = \left\langle \phi_k^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_k^{(1)} \right\rangle = \sum_{i \neq k} \frac{\left| \left\langle \phi_i^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_k^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

基态的二级能量修正总是负值,

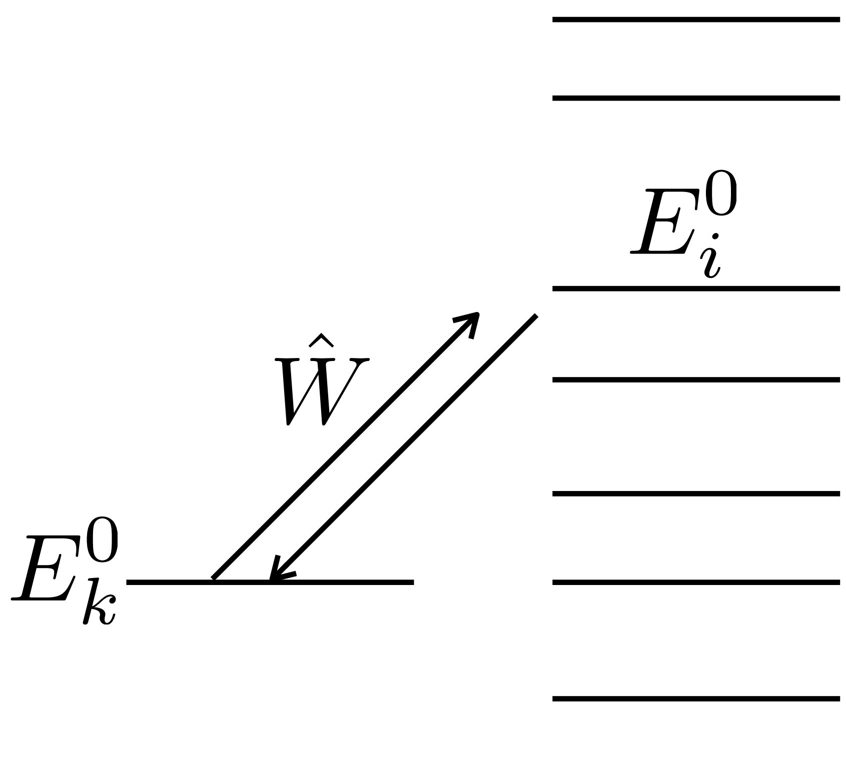
$$E_k^{(2)} = \sum_{i \neq k} \frac{1}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \left\langle \phi_k^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_i^{(0)} \right\rangle \left\langle \phi_i^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_k^{(0)} \right\rangle$$

二级能量修正依赖于$\hat{H}_0$的除 $\phi_k^{(0)}$之外的全部本征函数

# 二阶修正

二级能量修正依赖于 $\hat{H}_0$ 的除 $\phi_k^{(0)}$ 之外的全部本征函数

$$E_k^{(2)} = \sum_{i\neq k} \frac{1}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \left\langle \phi_k^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_i^{(0)} \right\rangle \left\langle \phi_i^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_k^{(0)} \right\rangle$$




能动量守恒

$$E_i^{(0)} \gg E_k^{(0)}$$

虚粒子

非相对论量子力学中，波函数中包含了物理体系的完整信息，
此处提及的虚粒子仅仅是为了便于理解问题。

# 微扰贡献为零

微扰项将不同能级的态联系起来。

$$\left\langle \psi_a^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \psi_i^{(0)} \right\rangle \Rightarrow \left| \psi_i^{(0)} \right\rangle \xrightarrow{\hat{W}} \left| \psi_a^{(0)} \right\rangle$$

当W为常数时，

$$\left\langle \psi_a^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \psi_i^{(0)} \right\rangle = 0 \qquad i \neq a$$

虽然特殊的W大小可以满足能量守恒，
但无法跃迁

# 微扰收敛性

微扰论成立要求：

微扰矩阵元远小于相应两能级之差

$$\left|\frac{\left\langle\phi_i^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\phi_k^{(0)}\right\rangle}{E_i^{(0)}-E_k^{(0)}}\right| \ll 1$$

否则，微扰贡献可以改变整个物理图像。

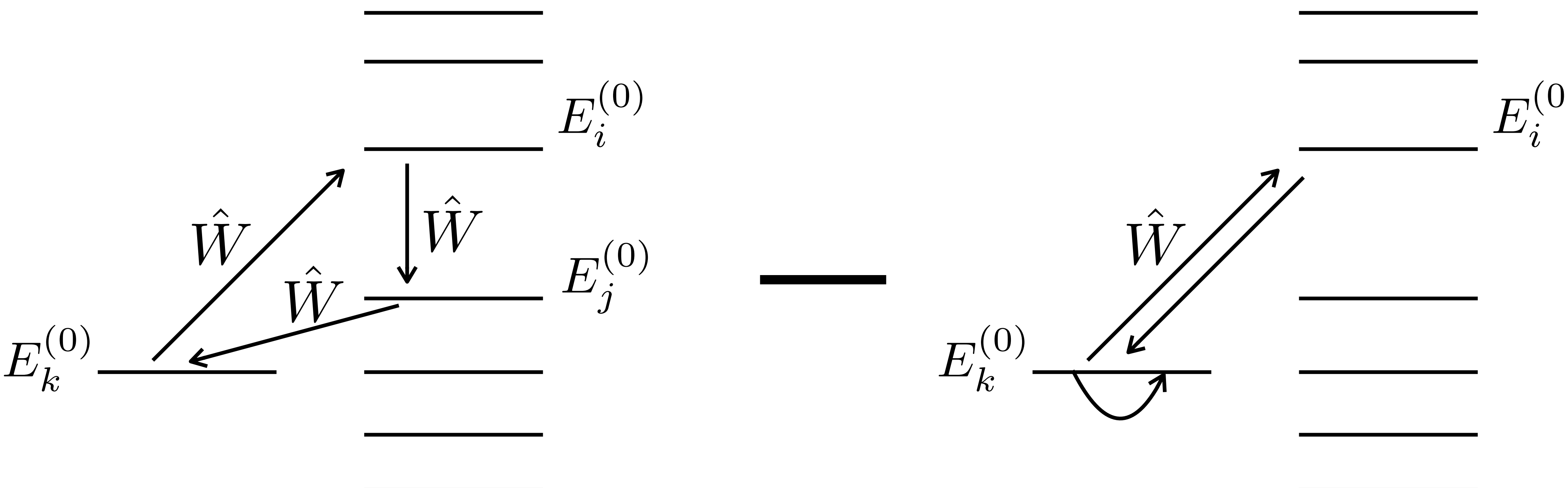
微扰伦成立还要求：

各级能量修正对于各态求和是收敛的，但通常很难证明它。

微扰论假设：

首先微扰项足够小，其次微扰项的修正效应也是微扰项同级别，从而使得我们可以逐级叠加逼近真实的能量值

# 三阶微扰的能量修正




$$E_k^{(3)} = \sum_i{}' \sum_j{}' \frac{W_{ki}W_{ij}W_{jk}}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})} - W_{kk} \sum_i{}' \frac{|W_{ki}|^2}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})^2}$$

$$W_{ij} \equiv \left\langle \phi_i^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_j^{(0)} \right\rangle$$

# 示例I：两能级系统

设一个两能级系统的非微扰能量本征值为 $E_1^{(0)}$ 和 $E_2^{(0)}$，其本征函数分别为 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 。考虑二级修正后，两个能级的能量为

$$
\begin{aligned}
\delta E_1 &= \left\langle 1 \middle| \hat{W} \middle| 1 \right\rangle + \frac{\left|\left\langle 2 \middle| \hat{W} \middle| 1 \right\rangle\right|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}, \\
\delta E_2 &= \left\langle 2 \middle| \hat{W} \middle| 2 \right\rangle - \frac{\left|\left\langle 1 \middle| \hat{W} \middle| 2 \right\rangle\right|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}
\end{aligned}
$$

二级微扰贡献对这两个能级的能量修正相等，符号相反，通常人们称之为"能级排斥"

# 示例2：Stark效应

当位于基态的氢原子被置放于外电场中，电子云和质子将在电场作用下形成电偶极矩，从而降低总能量。

$$\delta E = e\{\Phi(\vec{r}_P) - \Phi(\vec{r}_e)\} \simeq e\vec{r}\cdot\vec{E} \qquad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{P}$$

氢原子中电场场强~ 5x10¹¹Vm⁻¹，所以外电场效应可以用微扰处理。

选取外电场方位沿着z轴，

$$\hat{W} = eEz = eEr\cos\theta$$

令氢原子能级和本征函数为 $E_n = E_{nlm} = -\frac{1}{n^2}$

氢原子基态能量的一阶微扰修正为

$$E_1^{(1)} = \langle 100|eEz|100\rangle \;=0$$

正负z贡献相同，但符号相反

$$|100\rangle \equiv \psi_{100}(r) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

二阶修正

$$E_1^{(2)} = \sum_{n\neq 1,\ell,m} \frac{|\langle n\ell m|eEz|100\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

eEz是球谐矢量的m=0分量，因此$|n10\rangle$才有不为零的矩阵元

Wigner-Eckart定理

$$E_1^{(2)} = \sum_{n\neq 1} \frac{|\langle n10|eEz|100\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

$$|E_1 - E_n| \geq |E_1 - E_2| \rightarrow$$

$$\left|E_1^{(2)}\right| < \frac{1}{E_2 - E_1}\sum_{n\neq 1} |\langle n10|eEz|100\rangle|^2 = \frac{1}{E_2 - E_1}\sum_{n\neq 1,\ell,m} |\langle n\ell m|eEz|100\rangle|^2$$

$$= \frac{1}{E_2 - E_1}\sum_{n,\ell,m} |\langle n\ell m|eEz|100\rangle|^2$$

$$= \frac{1}{E_2 - E_1}\sum_{n,\ell,m} \langle 100|eEz|n\ell m\rangle\langle n\ell m|eEz|100\rangle$$

$$= \frac{1}{E_2 - E_1}\langle 100|(eEz)^2|100\rangle \qquad \langle 100|z^2|100\rangle = a_0^2$$

$$= \frac{8}{3}E^2 a_0^3 \qquad E_1^{(0)} = 4E_2 = -\frac{e^2}{2a_0}$$

二阶修正

$$E_1^{(2)} = \sum_{n\neq 1} \frac{|\langle n10|eEz|100\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \qquad \left|E_1^{(2)}\right| < \frac{8}{3}E^2 a_0^3$$

因为对基态能量的二阶修正总是负值，所以 $E_1^{(2)}$ 中第一项给出了 $E_1^{(2)}$ 大小的下限

$$\left|E_1^{(2)}\right| > \frac{\left|\langle 210|eEz|100\rangle\right|^2}{E_1 - E_2} \simeq 0.55 \times \frac{8}{3}E^2 a_0^3$$

详细计算给出（Shankar或Sakurai）

$$\left|E_1^{(2)}\right| = \frac{9}{4}E^2 a_0^3$$

或者，整个问题也可以采用抛物线坐标系严格求解。

# 一般性的微扰论

# 微扰论小结

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$$

$$\hat{H}_0 \left| n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| n^{(0)} \right\rangle \qquad \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(0)} \right\rangle = 1$$

$$\hat{H}_\lambda \left| n \right\rangle = E_n \left| n \right\rangle \qquad \left\langle n \middle| n \right\rangle = 1$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots ,$$

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

$$
\begin{aligned}
&\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}\right)\left(\left|n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|n^{(2)}\right\rangle + \cdots\right) \\
= \quad &\left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots\right)\left(\left|n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|n^{(2)}\right\rangle + \cdots\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\lambda^0 \quad &: \quad \hat{H}_0\left|n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n^{(0)}\right\rangle \\
\lambda^1 \quad &: \quad \left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(1)}\right\rangle = -\hat{W}\left|n^{(0)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|n^{(0)}\right\rangle \\
\lambda^2 \quad &: \quad \left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(2)}\right\rangle = -\hat{W}\left|n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|n^{(0)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|n^{(1)}\right\rangle \\
&\;\vdots \\
\lambda^j \quad &: \quad \left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(j)}\right\rangle = -\hat{W}\left|n^{(j-1)}\right\rangle + \sum_{k=1}^{j} E_n^{(k)}\left|n^{(j-k)}\right\rangle
\end{aligned}
$$

# 归一化条件

$$
\begin{aligned}
1 &= \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(0)} \right\rangle \\
&+ \lambda \left( \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(0)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle \right) \\
&+ \lambda^2 \left( \left\langle n^{(2)} \middle| n^{(0)} \right\rangle + \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(1)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle \right) + \cdots
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\lambda^0 &: \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(0)} \right\rangle = 1, \\
\lambda^1 &: \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(0)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = 0, \\
\lambda^2 &: \left\langle n^{(2)} \middle| n^{(0)} \right\rangle + \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(1)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle = 0, \\
&\vdots \\
\lambda^j &: \sum_{k=0}^{j} \left\langle n^{(j-k)} \middle| n^{(k)} \right\rangle = 0
\end{aligned}
$$

我们约定 $\boxed{\langle n^{(0)} | n \rangle \text{ 是实数}}$

$$\left\langle n^{(0)} \middle| n \right\rangle = 1 + \lambda \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle + \lambda^2 \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle + \cdots$$

$$\rightarrow \boxed{\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(j)} \right\rangle = \left\langle n^{(j)} \middle| n^{(0)} \right\rangle}$$

第一阶： $\left\langle n^{(1)} \middle| n^{(0)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = 0$

$$\rightarrow \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = 0$$

微扰论的精神是“逐级逼近”，求解各级微扰的贡献是迭代过程，例如第j级微扰贡献要依赖于第j-1级微扰贡献。

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(j)}\right\rangle = -\hat{W}\left|n^{(j-1)}\right\rangle + \sum_{k=1}^{j} E_n^{(k)}\left|n^{(j-k)}\right\rangle$$

## a) 对第n能级能量的j级微扰修正

我们用 $\left\langle n^{(0)}\right|$标积 $\lambda^j$的系数方程可得

$$E_n^{(j)} = \left\langle n^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|n^{(j-1)}\right\rangle - \sum_{k=1}^{j-1} E_n^{(k)}\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(j-k)}\right\rangle$$

等式右边各式的级数都小于$j$，我们求解$j$级修正之前已经得到它们的具体信息

微扰论的精神是“逐级逼近”，求解各级微扰的贡献是迭代过程，例如第j级微扰贡献要依赖于第j-1级微扰贡献。

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(j)}\right\rangle = -\hat{W}\left|n^{(j-1)}\right\rangle + \sum_{k=1}^{j} E_n^{(k)}\left|n^{(j-k)}\right\rangle$$

## b) 对第n能级波函数的j级微扰修正

$$\left|n^{(j)}\right\rangle = \sum_m \left\langle m^{(0)}\right.\left|n^{(j)}\right\rangle\left|m^{(0)}\right\rangle \equiv \sum_m a_m^{(j)}\left|m^{(0)}\right\rangle$$

当 $m \neq n$ 时，我们用 $\left\langle m^{(0)}\right|$ 标积 $\lambda^j$ 的系数方程可得

$$a_m^{(j)} \equiv \left\langle m^{(0)}\right.\left|n^{(j)}\right\rangle = -\frac{\left\langle m^{(0)}\right|\hat{W}\left|n^{(j-1)}\right\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \sum_{k=1}^{j-1}\frac{E_n^{(k)}\left\langle m^{(0)}\right.\left|n^{(j-k)}\right\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

第j级波函数修正在第m个非微扰本征矢方向上的投影

微扰论的精神是“逐级逼近”，求解各级微扰的贡献是迭代过程，例如第j级微扰贡献要依赖于第j-1级微扰贡献。

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(j)}\right\rangle = -\hat{W}\left|n^{(j-1)}\right\rangle + \sum_{k=1}^{j} E_n^{(k)}\left|n^{(j-k)}\right\rangle$$

c) m=n时，确定 $\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(j)}\right\rangle$ 分量

$$a_n^{(j)} = \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(j)}\right\rangle = -\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{j-1}\left\langle n^{(j-k)} \middle| n^{(k)}\right\rangle$$

归一化条件 $\sum_{k=0}^{j}\left\langle n^{(j-k)} \middle| n^{(k)}\right\rangle = 0$

例如

$$\left\langle n^{(2)} \middle| n^{(0)}\right\rangle + \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(1)}\right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)}\right\rangle = 0$$

相位约定 $\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)}\right\rangle = \left\langle n^{(2)} \middle| n^{(0)}\right\rangle$

4) 从j=1开始，采用上述的1-2-3步来迭代求解各级微扰修正直到得到所需的精度为止

$$E_n = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j E_n^{(j)} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots$$

$$\begin{aligned}
|n\rangle &= \left|n^{(0)}\right\rangle \sum_{j=0}^{\infty} \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(j)}\right\rangle + \sum_{m\neq n} \left|m^{(0)}\right\rangle \sum_{j=0}^{\infty} \left\langle m^{(0)} \middle| n^{(j)}\right\rangle \\
&= \left|n^{(0)}\right\rangle \left[1 + \lambda \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2 \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)}\right\rangle + \cdots\right] \\
&+ \sum_{m\neq n} \left|m^{(0)}\right\rangle \left[\lambda \left\langle m^{(0)} \middle| n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2 \left\langle m^{(0)} \middle| n^{(2)}\right\rangle + \cdots\right]
\end{aligned}$$

# 一阶微扰

$$W_{mn} \equiv \left\langle m^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| n^{(0)} \right\rangle, \quad E_{mn} \equiv E_m^{(0)} - E_n^{(0)}$$

$$\begin{aligned}
E_n^{(1)} &= V_{nn} \\
a_m^{(1)} &= \left\langle m^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = -\frac{W_{mn}}{E_{mn}} \\
a_n^{(1)} &= \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = 0,
\end{aligned}$$

$$j = 1: \quad \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(0)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = 0.$$

# 二阶微扰

$$E_n^{(2)} = \left\langle n^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| n^{(1)} \right\rangle = -\sum_{m\neq 0} \frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}},$$

$$a_m^{(2)} = \left\langle m^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle = -\frac{\left\langle m^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| n^{(1)} \right\rangle}{E_{mn}} - \frac{W_{nn}W_{mn}}{E_{mn}^2} = \sum_{m'\neq n} \frac{W_{mm'}W_{m'n}}{E_{mn}E_{m'n}} - \frac{W_{mn}W_{nn}}{E_{mn}^2}$$

$$a_n^{(2)} = \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle = -\frac{1}{2}\left\langle n^{(1)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = -\frac{1}{2}\sum_{m\neq n} \frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}^2},$$

$$j = 2: \quad \left\langle n^{(2)} \middle| n^{(0)} \right\rangle + \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(1)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle = 0$$

(1+2)阶微扰贡献

$$\boxed{\begin{aligned} E_n &\approx E_n^{(0)} + W_{nn} - \sum_{m\neq n} \frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}}, \\ |n\rangle &\approx \left| n^{(0)} \right\rangle \left[ 1 - \frac{1}{2} \sum_{m\neq n} \frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}^2} \right] \\ &+ \sum_{m\neq n} \left| m^{(0)} \right\rangle \left[ -\frac{W_{mn}}{E_{mn}} + \sum_{m'\neq n} \frac{W_{mm'}W_{m'n}}{E_{mn}E_{m'n}} - \frac{W_{mn}W_{nn}}{E_{mn}^2} \right] \end{aligned}}$$

# 简并微扰论