微扰论

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。经典物理中人们常忽视微扰论，但在量子力学中微扰论却是占有异常重要的地位。

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

一般而言，我们可将总哈密顿量分解为主体和微扰两部分的根据是物理体系中含有一个无量纲的小参数。主体部分与这个微小参数无关，但微扰部分包含这个小参数。

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

未受微扰体系的哈密顿算符

微扰作用项

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

? ?

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

已知

微扰展开

我们猜测 ψ_k 和 E_k 都是 λ 的连续函数

➡ 将它们展开为 λ 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 ψ_k 和 E_k 代入到薛定谔方程

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

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

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

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

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

一级微扰

为求解 $E_k^{(1)}$，我们用 $\left\langle\psi_k^{(0)}\right|$ 标~~程~~积 λ^1 系数方程得

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

利用 $\hat{H}_0$ 的厄米性和能量本征方程，上式左方为零，所以

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

能量的一级微扰修正是微扰项在未受微扰系统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

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

?

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

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

$a_m^{(1)} = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle$

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

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

$$\Downarrow$$

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

一级微扰的波函数

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

$n \neq k$

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

$n = k$ 上式恒成立 → $a_k^{(1)}$ 无法确定

通过要求微扰修正后的波函数的归一化条件来确定

$$a_k^{(1)} = 0$$

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

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 λ展开

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

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

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

选取α使得$a_k'^{(1)} = 0$ $\rightarrow$ 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，

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

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

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

微扰波函数总存在自由度 ε，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 $\psi_k^{(0)}$ 没有简并时，一级微扰贡献为

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

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 $\left\langle \psi_k^{(0)} \right|$ 标积上式并利用

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

$$\Rightarrow \quad E_k^{(1)}\cancelto{0}{\left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \psi_k^{(1)} \right\rangle} - \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \psi_k^{(1)} \right\rangle + E_k^{(2)} = 0$$

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

二阶修正

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

基态的二级能量修正总是负值，

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

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

奇怪吗？

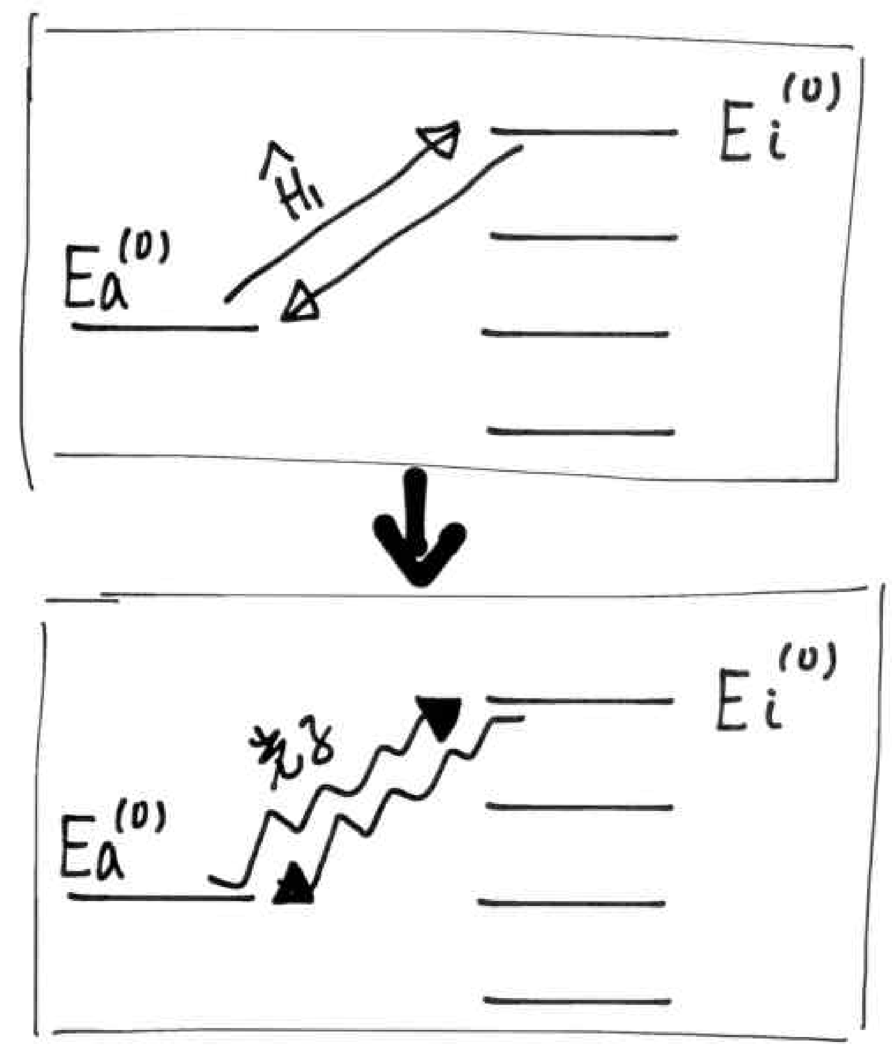
二阶修正

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

二级能量修正来源于 $E_a^{(0)}$ 发射和吸收某种"虚粒子"

$\Rightarrow$ $E_a^{(0)}$ 能级修正主要来自于包含该虚粒子的态 $|\psi_i^{(0)}\rangle$

（注意：在量子场论中每种相互作用都有一个或多个传播子）

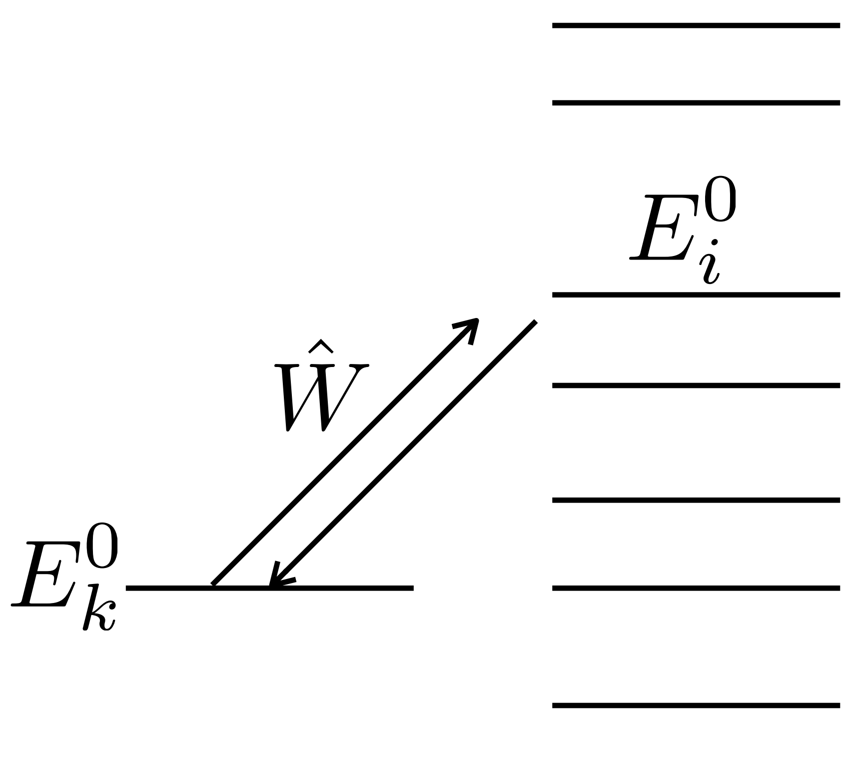


非相对论量子力学中，波函数中包含了物理体系的完整信息，此处提及的虚粒子仅仅是为了便于理解问题。

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。

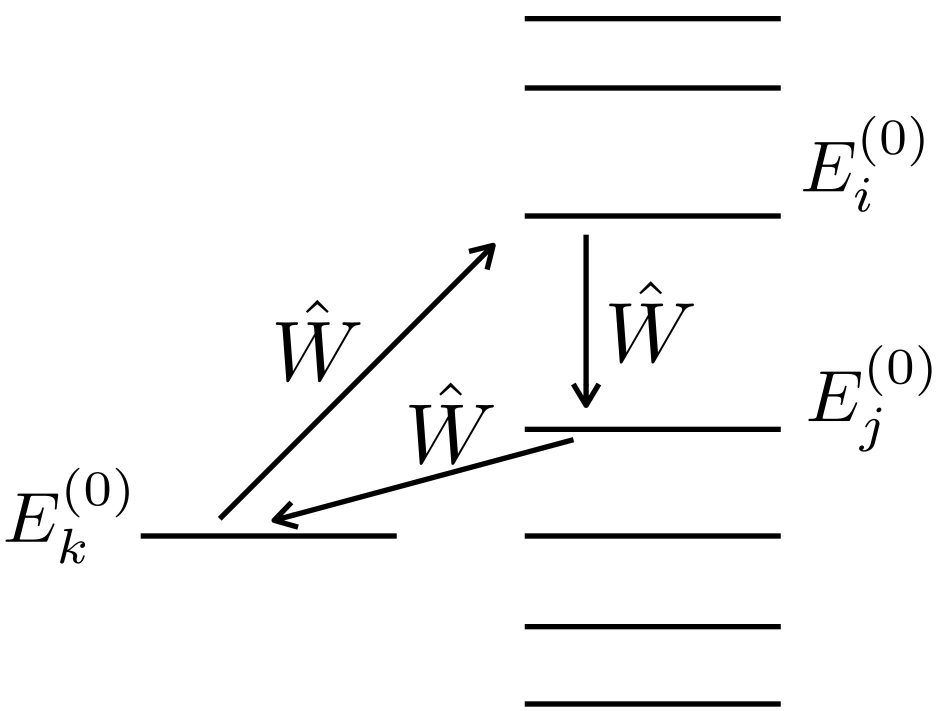
$$\left\langle \psi_a^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \psi_i^{(0)} \right\rangle \quad \Rightarrow \quad \left| \psi_i^{(0)} \right\rangle \xrightarrow{\hat{W}} \left| \psi_a^{(0)} \right\rangle$$

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

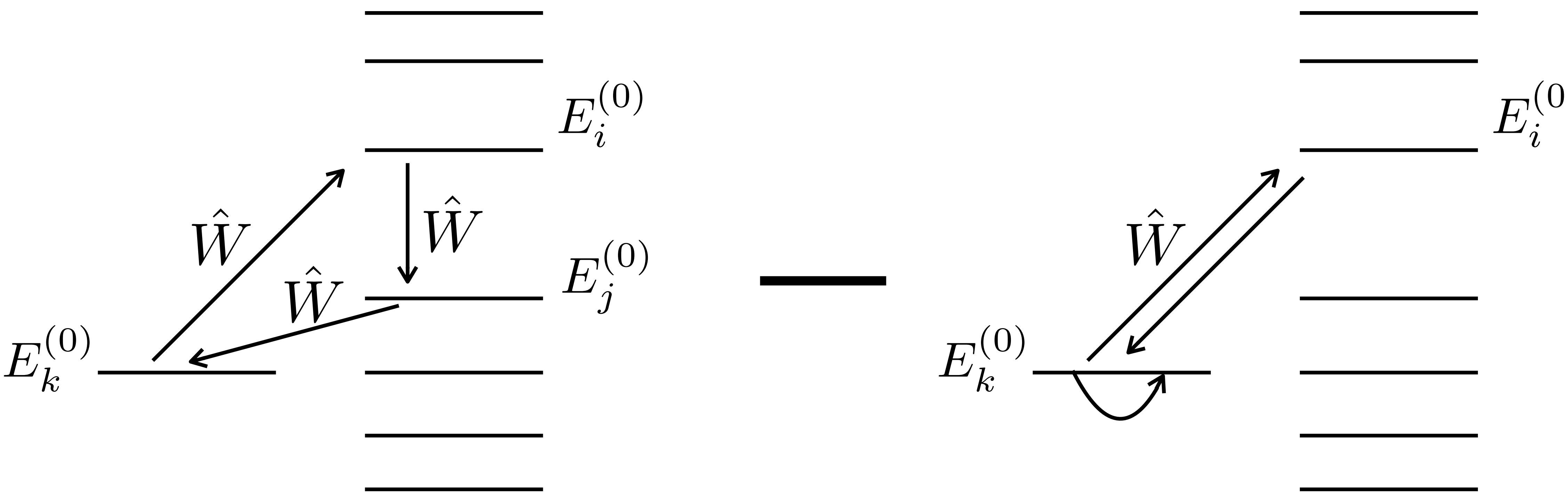
三阶微扰的能量修正



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

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

三阶微扰的能量修正



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

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

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

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

否则，微扰贡献可以改变整个物理图像。

微扰伦成立还要求：

二级能量修正中对各态求和是收敛的，

但通常很难证明这一点

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”

一般性的微扰论

微扰论小结

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 λ^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

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

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

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

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) 确定 $\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(j)}\right\rangle$ 分量

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

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

$$
\begin{aligned}
E_n^{(2)} &= \left\langle n^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| n^{(1)} \right\rangle = -\sum_{m\neq 0} \frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}}, \\
a_m^{(2)} &= \left\langle m^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle = -\frac{\left\langle m^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| n^{(1)} \right\rangle}{E_{mn}} - \frac{W_{nn}W_{mn}}{E_{mn}^2} = \sum_{m'\neq n} \frac{W_{mm'}W_{m'n}}{E_{mn}E_{m'n}} - \frac{W_{mn}W_{nn}}{E_{mn}^2} \\
a_n^{(2)} &= \left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle = -\frac{1}{2}\left\langle n^{(1)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = -\frac{1}{2}\sum_{m\neq n} \frac{|W_{mn}|^2}{E_{mn}^2}, \qquad (10.2.21)
\end{aligned}
$$

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

相位约定要求 $\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle = \left\langle n^{(1)} \middle| n^{(0)} \right\rangle$.

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

简并微扰论

当体系存在简并时，

首先我们也无法确定微扰初态处于哪一个简并态上

其次使用非简并微扰方法来处理简并态之间的微扰贡献会得到无穷大修正的怪异结论

示例：一维简谐振子

$$\hat{H}_0 = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \hat{V}(x,y) = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \left(x^2 + y^2\right)$$

$$\begin{aligned} |0\rangle &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\eta^2/2}, \\ |1\rangle &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \sqrt{2}\,\eta e^{-\eta^2/2}, \end{aligned}$$

基态能量和本征函数为

$$\eta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x$$

$$E_0 = \hbar\omega, \quad |0,0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\, e^{-(\xi^2+\eta^2)/2}$$

第一激发态能量为 $E_1 = 2\hbar\omega$，其本征函数是二重简并

$$|1,0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\, \sqrt{2}\,\eta e^{-(\xi^2+\eta^2)/2},$$

$$|0,1\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\, \sqrt{2}\,\xi e^{-(\xi^2+\eta^2)/2},$$

施加一个小微扰作用

$$\hat{W} = \alpha m \omega^2 xy$$

一阶微扰

$$\left\langle 0,0 \middle| \hat{W} \middle| 0,0 \right\rangle = \left\langle 1,0 \middle| \hat{W} \middle| 1,0 \right\rangle = \left\langle 0,1 \middle| \hat{W} \middle| 0,1 \right\rangle = 0$$

二阶微扰

$$\left\langle 1,0 \middle| \hat{W} \middle| 0,1 \right\rangle \neq 0 \qquad \delta E \sim \frac{W_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \sim \frac{\text{finite}}{0}$$

二阶微扰修正是无穷大，微扰理论就完全失效了。

一个小扰动绝对不会毁坏原来的二维谐振子，
什么地方出错了？

加入微扰后，物理体系的完整哈密顿算符是

$$\hat{H} = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2) + \alpha m\omega^2 xy$$

微扰理论失效的主要原因是我们无法通过
未受微扰的哈密顿算符的本征函数
来有效地逼近完整哈密顿算符的本征函数。

H_0具有二维旋转对称性:
(x,y)平面内任意方向
都是等价的

体系存在简并

微扰作用破坏了此旋转对称性

当 x=+y 和 x=-y 时，微扰作用具有完全不同的行为

$$\hat{W} = \begin{cases} +\alpha m\omega^2 x^2, & x = +y, \\ -\alpha m\omega^2 x^2, & x = -y. \end{cases}$$

施加微扰后，原来(x,y)平面内的旋转对称性被破坏，微扰作用选取了两个特殊方向 $x = \pm y$,从而使得完整的势能函数成为一个椭圆势函数（其长短轴分别沿着 x=+y 和 x=-y 方向）

$$V(x,y) + W(x,y) = \frac{1}{2}m\omega^2 \left[(1+\alpha)\left(\frac{x+y}{\sqrt{2}}\right)^2 + (1-\alpha)\left(\frac{x-y}{\sqrt{2}}\right)^2 \right]$$

这是原坐标系中整体势函数的表达式。用$|1,0\rangle$和$|0,1\rangle$的线性组合来表示整体哈密顿算符的本征函数较为复杂。

选取为$x=\pm y$方向为新坐标系的 x' 和 y' 方向来简化势函数

$$V(x,y)+W(x,y)=\frac{1}{2}m\omega^2\left[(1+\alpha)\left(\frac{x'}{\sqrt{2}}\right)^2+(1-\alpha)\left(\frac{y'}{\sqrt{2}}\right)^2\right]$$

此时整体哈密顿算符的本征函数是沿椭圆势长轴的谐振子本征函数和沿椭圆势短轴的谐振子本征函数的直积表示。因为未受微扰体系存在简并(具有旋转对称性)，我们可以选择 $x=\pm y$ 方向为坐标轴来描述未受微扰体系的本征矢。施加微扰W后，体系的本征矢就不会发生剧烈变化。

椭圆势的长短轴方向与微扰强度α无关，
仅仅和微扰势的形式（xy）有关
微扰引起的体系能量劈裂大小和微扰强度紧密相关

$$\hbar\omega\to\hbar\omega\sqrt{1\pm\alpha}\approx\hbar\omega\left(1\pm\frac{\alpha}{2}\right)$$

我们从简谐振子势微扰学到

在施加或考虑微扰项贡献之前，

重新选取简并子空间的基矢方向，
使得微扰贡献在重新定义的子空间中
是对角化的。

简并微扰

在一阶微扰水平上

$$\hat{W}\psi_a^{(0)} + \hat{H}_0\psi_a^{(1)} = E_a^{(0)}\psi_a^{(1)} + E_a^{(1)}\psi_a^{(0)}$$

用 $\left\langle \psi_b^{(0)} \right|$ 标积上述方程

$$\left\langle \psi_b^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \psi_a^{(0)} \right\rangle = \left(E_a^{(0)} - E_b^{(0)} \right) \left\langle \psi_b^{(0)} \middle| \psi_a^{(1)} \right\rangle + E_a^{(1)} \delta_{ab}$$

$$E_a^{(0)} = E_b^{(0)} = E_0^{(0)}$$

$$\left\langle \psi_b^{(0)} \middle| \psi_a^{(0)} \right\rangle = 0$$

要求

$$0$$

要求 $\left\langle \psi_b^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \psi_a^{(0)} \right\rangle = 0$

在 $\hat{H}_0$ 的本征值 $E_0^{(0)}$ 所张开的希尔伯特空间中重新定义基矢，并使得新基矢是 $\hat{W}$ 的本征函数，从而有

$$\left\langle \psi_b'^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \psi_a'^{(0)} \right\rangle = \lambda_a \delta_{ab}$$

$$V(x,y) + W(x,y) = \frac{1}{2} m\omega^2 \left[(1+\alpha) \left(\frac{x+y}{\sqrt{2}} \right)^2 + (1-\alpha) \left(\frac{x-y}{\sqrt{2}} \right)^2 \right]$$

$$V(x,y) + W(x,y) = \frac{1}{2} m\omega^2 \left[(1+\alpha) \left(\frac{x'}{\sqrt{2}} \right)^2 + (1-\alpha) \left(\frac{y'}{\sqrt{2}} \right)^2 \right]$$

具体处理方法

设 $E_\ell^{(0)}$ 有 f_ℓ 重简并：

$$\hat{H}_0\phi_{\ell k}^{(0)} = E_\ell^{(0)}\phi_{\ell k}^{(0)}, \quad (k = 1, 2, \cdots, f_\ell).$$

取零级波函数为

$$\phi_\ell^{(0)} = \sum_{k=1}^{f_\ell} a_{\ell k}^{(0)}\phi_{\ell k}^{(0)},$$

代入到物理体系的薛定谔方程

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})\psi = E\psi$$

可得

$$\begin{aligned}
\lambda^0 &: \quad \hat{H}_0\psi_\ell^{(0)} = E_\ell^{(0)}\psi_\ell^{(0)} \\
\lambda^1 &: \quad \hat{H}_0\psi_\ell^{(1)} + \hat{W}\psi_\ell^{(0)} = E_\ell^{(0)}\psi_\ell^{(1)} + E_\ell^{(1)}\psi_\ell^{(0)}
\end{aligned}$$

$$\phi_\ell^{(0)} = \sum_{k=1}^{f_\ell} a_{\ell k}^{(0)} \phi_{\ell k}^{(0)} \qquad \psi_\ell^{(1)} = \sum_{k=1}^{f_\ell} \phi_{\ell k}^{(0)} a_{\ell k}^{(1)} + \sum_{\ell' \neq \ell} \phi_{\ell'}^{(0)} a_{\ell' \ell}$$

$$\boxed{\hat{H}_0 \psi_\ell^{(1)} + \hat{W} \psi_\ell^{(0)} = E_\ell^{(0)} \psi_\ell^{(1)} + E_\ell^{(1)} \psi_\ell^{(0)}}$$

用 $\phi_{\ell m}^{(0)}$ 标积上式可得 $\hat{W}$ 在 $\hat{H}_0$ 本征子空间 $\{\phi_{\ell k}^{(0)}\}$ 的本征方程:

$$\cancel{E_\ell^{(0)} a_{\ell m}^{(1)}} + \sum_{k=1}^{f_\ell} \left\langle \phi_{\ell m}^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_{\ell k}^{(0)} \right\rangle a_{\ell k}^{(0)} = \cancel{E_\ell^{(0)} a_{\ell m}^{(1)}} + E_\ell^{(1)} a_{\ell m}^{(0)}$$

$$\sum_{k=1}^{f_\ell} \left[\left\langle \phi_{\ell m}^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_{\ell k}^{(0)} \right\rangle - E_\ell^{(1)} \delta_{mk} \right] a_{\ell k}^{(0)} = 0,$$

非零解要求 $\left| \left(\hat{W} \right)_{mk} - E_\ell^{(1)} \delta_{mk} \right| = 0 \Longrightarrow$

$$\boxed{\begin{aligned} E &= E_\ell^{(0)} + E_{\ell n}^{(1)} \\ \psi_{\ell n}^{(0)} &= \sum_k \phi_{\ell k}^{(0)} a_{\ell k}^{n(0)} \end{aligned}}$$

示例：二重简并体系

设 $\hat{H}_0$ 的某能级 $E_0^{(0)}$ 具有二重简并，简并态为

$$\hat{H}_0\psi_1^{(0)} = E_0^{(0)}\psi_1^{(0)}, \quad \hat{H}_0\psi_2^{(0)} = E_0^{(0)}\psi_2^{(0)},$$

对物理体系施加一个微扰 $\hat{W}$

$$\begin{pmatrix} E_0^{(0)} + \lambda W_{11} & \lambda W_{12} \\ \lambda W_{21} & E_0^{(0)} + \lambda W_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

薛定谔方程具有非平庸解的条件是 $\det\begin{pmatrix} E_0^{(0)} + \lambda W_{11} - E & \lambda W_{12} \\ \lambda W_{21} & E_0^{(0)} + \lambda W_{22} - E \end{pmatrix} = 0$

$$E_\pm = E_0^{(0)} + \frac{\lambda}{2}(W_{11} + W_{22}) \pm \frac{\lambda}{2}\sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}$$

相应的本征函数为

$$\frac{a_1^{(\pm)}}{a_2^{(\pm)}} = \frac{2W_{12}}{(W_{22} - W_{11}) \mp \sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}}$$

$$\psi^{(\pm)} \propto a_1^{(\pm)}\psi_1 + a_2^{(\pm)}\psi_2$$

能级劈裂依赖于微扰作用 $\hat{W}$ 的强弱 λ，
但微扰后波函数的正确组合形式是由
微扰作用的形式（W_{ij} ）决定，
与微扰作用强弱无关。

如果 $W_{11}=W_{22}=0$ 且 $W_{12}=W_{21}=V\neq 0$，

微扰将会将将两个简并态“完全混合”起来。

$$E_{\pm}=E_0^{(0)}\pm V,\quad a_1^{(\pm)}=\mp a_2^{(\pm)}$$

$$\begin{aligned}
E_{+}=E_0^{(0)}+V \quad &:\quad \psi=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\begin{array}{c}1\\-1\end{array}\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_1-\phi_2\right),\\
E_{-}=E_0^{(0)}-V \quad &:\quad \psi=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\begin{array}{c}1\\1\end{array}\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_1+\phi_2\right).
\end{aligned}$$

斯塔克效应

在均匀外电场中氢原子的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{e\varepsilon z}_{\hat{W}}$$

氢原子的**n=2**能级存在四重简并

$$\phi_{n\ell m} = \phi_{200}, \phi_{210}, \phi_{21-1}, \phi_{211}$$

1）$[\hat{H}, z] = 0$

$\hat{z}$ 算符不改变 $\hat{L}_z$ 的本征值，这意味着不为零的微扰矩阵元仅存在于$\Delta m = 0$ 的态之间。

2）z 是奇函数

$\hat{W}$ 不为零的微扰矩阵元的初末态必须具有相反的宇称

综上所述，在$\{\phi_{2\ell m}\}$子空间中不为0的微扰矩阵元是

$$
\begin{aligned}
& \left\langle\phi_{200}\middle|\hat{z}\middle|\phi_{210}\right\rangle \\
= \quad & \frac{1}{32\pi a_0^2}\int e^{-\frac{r}{a_0}}\frac{1}{a_0}r\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e\varepsilon r\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\phi r^2 dr \\
= \quad & -3e\varepsilon a_0
\end{aligned}
$$

在 $\hat{H}_0$ 表象中 $\hat{H}$ 的本征方程是

$$\begin{pmatrix} -E^{(1)} & -3a_0e\varepsilon & 0 & 0 \\ -3a_0e\varepsilon & -E_1^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^{(0)} \\ a_2^{(0)} \\ a_3^{(0)} \\ a_4^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$

$$E_1^{(1)} = -3a_0e\varepsilon \quad : \quad \psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{200} + \phi_{210}\right)$$

$$E_2^{(1)} = +3a_0e\varepsilon \quad : \quad \psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{200} - \phi_{210}\right)$$

$$E_3^{(1)} = 0 \quad : \quad \psi_{23}^{(0)} = \phi_{21-1}$$

$$E_4^{(1)} = 0 \quad : \quad \psi_{24}^{(0)} = \phi_{211}$$

变分法

变分法使用于研究体系的基态，对于求解激发态并不是很有用。

它的优点是并不要求哈密顿算符含有一个无量纲小量，也不要求哈密顿算符可以分解为主体和微扰两部分，甚至还不要求物理体系在特定极限下具有精确解。

通常变分法被用于研究强关联物理系统，例如分数霍尔效应。

变分法是否工作取决于试探波函数的选取，而这要求有非常好的物理直觉——大量的经验。

变分法理论基础

物理体系的哈密顿量在任一合理的试探波函数中的平均值必然大于或等于体系的真实基态能量。

设 $\hat{H}$ 的Hilbert空间的基矢为

$$\{\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_n, \cdots\} \quad \text{正交归一的完备集}$$

$$E_0 \le E_1 \le E_2 \cdots$$

任一平方可积的波函数都可用 $\hat{H}$ 本征函数展开 $\psi = \sum_k C_k \varphi_k$

$$\bar{H} = \frac{\sum_{kk'} C_k^* C_{k'} \langle \varphi_{k'} | \hat{H} | \varphi_k \rangle}{\sum_{kk'} C_k^* C_{k'} \langle \varphi_{k'} | \varphi_k \rangle} = \frac{\sum_{kk'} C_k^* C_{k'} E_k \delta_{kk'}}{\sum_k |C_k|^2}$$

$$= \frac{\sum_k |C_k|^2 E_k}{\sum_k |C_k|^2} \geqslant E_0$$

变分法的基本思路总结如下：

- 根据物理图像选取含一组参量的试探波函数 $\psi(\vec{r},\alpha_1,\alpha_2,\cdots)$;
- 求出能量平均值

$$\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\alpha_1,\alpha_2,\cdots}=\frac{\left\langle\psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle}{\left\langle\psi\middle|\psi\right\rangle};$$

- 对 $\alpha_1,\alpha_2,\cdots$ 求极值来确定 $\alpha_1^{(0)},\alpha_2^{(0)},\cdots$,

$$\frac{\partial\left\langle\hat{H}\right\rangle}{\partial\alpha_1}=\frac{\partial\left\langle\hat{H}\right\rangle}{\partial\alpha_2}=\cdots=0,$$

从而得到物理体系真实基态能量的上限，

$$E_0\le\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\alpha_1^{(0)},\alpha_2^{(0)},\cdots}.$$

变分法的利弊

变分法是否成功取决于我们是否选取好的试探波函数和参数集合。如果我们猜测的试探波函数和基态波函数非常接近，那么调节参数所得的能量最小值就会接近真实的基态能。一个好的物理学家可以通过多年经验和物理直觉来选取合适的试探波函数形式和参量。

变分法的优点和缺点都是非常明显的:

1）虽然波函数的选取依赖于我们的判断和选择，但有一个客观判据可以告诉我们那种选择最好。因为真实基态能量总是小于$\langle\hat{H}\rangle_\psi$，所以给出越小的$\langle\hat{H}\rangle_\psi$的试探波函数越好。此时试探波函数和真实基态波函数的重叠更大。

2）缺点是我们永远无法判断所选的试探波函数离真实的物理解有多近，因为我们不知道所选的试探波函数是否覆盖了整个物理体系的希尔伯特空间。

基态能量的具体数值并不能够告诉我们波函数的具体信息，但为什么调节参数使得能量平均值最小就可逼近真实的物理解（包括能量和波函数）？

设试探波函数 ψ 中能量平均值为

$$\langle\hat{H}\rangle_\psi = \frac{\left\langle\psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle}{\langle\psi\,|\psi\rangle}$$

将试探波函数 ψ 对其参数做变分 $\delta\psi \equiv \sum_i \partial\psi/\partial\alpha_i$ 可得

$$\begin{aligned}
\delta\left\langle\hat{H}\right\rangle_\psi &= \frac{\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle}{\langle\psi\,|\psi\rangle} + \frac{\left\langle\psi\middle|\hat{H}\middle|\delta\psi\right\rangle}{\langle\psi\,|\psi\rangle} - \frac{\left\langle\psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle}{\langle\psi\,|\psi\rangle^2}\left[\langle\delta\psi\,|\psi\rangle + \langle\psi\,|\delta\psi\rangle\right] \\
&= \frac{1}{\langle\psi\,|\psi\rangle}\left[\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle + \left(\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle\right)^*\right] - \frac{\left\langle\psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle}{\langle\psi\,|\psi\rangle^2}\left[\langle\delta\psi\,|\psi\rangle + \langle\delta\psi\,|\psi\rangle^*\right] \\
&= \frac{2\Re\left(\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle\right)}{\langle\psi\,|\psi\rangle} - \frac{\left\langle\psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle}{\langle\psi\,|\psi\rangle^2}2\Re\left(\langle\delta\psi\,|\psi\rangle\right) \\
&= \frac{2\Re\left(\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle\right)}{\langle\psi\,|\psi\rangle} - \frac{\left\langle\hat{H}\right\rangle_\psi}{\langle\psi\,|\psi\rangle}2\Re\left(\langle\delta\psi\,|\psi\rangle\right) \\
&= \frac{1}{\langle\psi\,|\psi\rangle}2\Re\left[\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H} - \left\langle\hat{H}\right\rangle_\psi\middle|\psi\right\rangle\right]
\end{aligned}$$

$$\delta\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}=\frac{1}{\langle\psi\,|\psi\rangle}2\Re\left[\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}-\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}\middle|\psi\right\rangle\right]$$

如果在参数点 $\alpha^{(0)}=\left\{\alpha_i^{(0)}\right\}$ 处 $\langle H\rangle_\psi$ 最小化 $\delta\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}\Big|_{\alpha=\alpha^{(0)}}=0$

$$\Rightarrow\quad \Re\left(\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}-\langle H\rangle_{\psi}\middle|\psi\right\rangle\right)\Bigg|_{\alpha=\alpha^{(0)}}=0$$

因为它对全部 $\delta\alpha_i$ 都成立

$$\left\langle\frac{\partial\psi}{\partial\alpha_i}\middle|\hat{H}-\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}\middle|\psi\right\rangle=0,\quad(i=1,2,\cdots)$$

$\Rightarrow$ 态矢量 $(\hat{H}-\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi})|\psi\rangle$ 和 $\left|\frac{\partial\psi}{\partial\alpha_i}\right\rangle$ 都正交

选取足够多的独立参数时，我们可以得到

$$\left(\hat{H}-\langle H\rangle_{\psi}\right)|\psi\rangle\rightarrow\vec{0}$$

希尔伯特空间中
只有空矢才和
所有矢量正交

$$\Rightarrow\quad \hat{H}\,|\psi\rangle=\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}|\psi\rangle$$

氢原子基态

首先我们根据对称性猜测氢原子基态的波函数不依赖于电子的具体方位，所以波函数应该只和径向距离有关，

$$\psi(\vec{r}) \sim \psi(r)$$

波函数可以归一化

$$\int d^3\vec{r}|\psi(r)|^2 = 4\pi\int_0^\infty r^2 dr|\psi(r)|^2 = 1$$

波函数的量纲是$[\mathrm{L}]^{-3/2}$ 。引入一个带有长度量纲的常数a作为距离的计量单位。a是待定常数。

试探波函数： $\psi(r) = a^{-3/2} f\left(\frac{r}{a}\right)$

f(z)是无量纲变量z的无量纲函数

波函数在无穷远处收敛的条件要求

$$f(z)=e^{-x},\ e^{-x^2},\cdots$$

I）选取 e^{-x}：

$$\psi(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a}$$

$$\left\langle\frac{\vec{p}^2}{2m}\right\rangle = \frac{1}{\pi a^3}\frac{-\hbar^2}{2m}\int 4\pi r^2 dr e^{-\frac{r}{a}}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)e^{-\frac{r}{a}}=\frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

$$\left\langle-\frac{e^2}{r}\right\rangle = \frac{1}{\pi a^3}\frac{-e^2}{r}\int 4\pi r dr e^{-\frac{2r}{a}}=-\frac{e^2}{a},$$

$$\langle E\rangle=\frac{\hbar^2}{2ma^2}-\frac{e^2}{a} \Rightarrow \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial a}=-2\frac{\hbar^2}{2ma^3}+\frac{e^2}{a}=0$$

$$\Rightarrow a=\frac{\hbar^2}{m_e e^2}=a_B$$

I）选取 e^{-x^2}:

$$\psi(r) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{r^2}{a^2}}$$

$$\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{3\hbar^2}{2ma^2} \qquad \left\langle -\frac{e^2}{r} \right\rangle = -\frac{e^2}{a}\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}$$

$$\Longrightarrow \langle E \rangle = \frac{3\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{a}\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial a} = -\frac{3\hbar^2}{ma^3} + \frac{e^2}{a^2}\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} = 0 \Longrightarrow a = \frac{3\sqrt{\pi}\hbar^2}{2\sqrt{2}m_e e^2}$$

$$E_{\mathrm{Min}} = -\frac{4}{3\pi}\frac{e^4 m_e}{\hbar^2} = 0.85 \times E_0^{\mathrm{exact}}$$