理论物理学中的近似方法

LILUN WULIXUE ZHONGDE JINSI FANGFA

李先胤 孙增灼 缪胜清 方向正 编著

北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
安徽大学出版社

理论物理学中的近似方法

李先胤　孙增灼　缪胜清　方向正　编著

北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
安　徽　大　学　出　版　社

图书在版编目(CIP)数据

理论物理学中的近似方法 / 李先胤等编著. —合肥:安徽大学出版社,2010.10
ISBN 978-7-81110-791-3

Ⅰ.①理... Ⅱ.①李... Ⅲ.①理论物理学 Ⅳ.①O41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 117138 号

理论物理学中的近似方法

李先胤 等编著

出版发行: 北京师范大学出版集团
安徽大学出版社
(安徽省合肥市肥西路 3 号 邮编 230039)
www.bnupg.com.cn
www.ahupress.com.cn

印　　刷: 中国科学技术大学印刷厂
经　　销: 全国新华书店
开　　本: 184mm×260mm
印　　张: 30.25
字　　数: 780 千字
版　　次: 2010 年 10 月第 1 版
印　　次: 2010 年 10 月第 1 次印刷
定　　价: 68.00 元

ISBN 978-7-81110-791-3

责任编辑: 王先斌　　**装帧设计:** 孟献辉
责任印制: 陈　如　韩　琳

序　言

在物理各领域里，可以准确求解的问题寥寥可数，大量问题的处理不得不求助于各种近似方法，所以各种理论物理教科书和专著无不讲述近似方法。本书综合地介绍了几种著名的、使用较广泛的近似方法。本书中对各种方法的讲述都较一般书籍详尽，而且从不同领域蒐集了一些典型的或重要的问题为实例，既便于读者领会方法，又使读者了解一些感兴趣的理论计算；读者不唯可以觅得专业所需的近似方法，还将从别的专业所需方法中获得启迪、借鉴，收到触类旁通之效。作者是几位从事多年理论物理专业基础课教学的教师，本书是他们多年教学的成果，鉴于目前尚无此类书籍，因此乐于向读者推荐。

阮图南

前 言

在物理学中，大多数问题都不能严格求解，不得不求助于各种近似方法来处理。首先，我们不可能完全精确地描绘错综复杂的客观世界，只能采用适当的模型使实际问题简化，然后建立理论。所以各种理论其实只是真实物理世界的近似摹写。其次，除了少数问题(例如，某些一维二维和球对称问题)外，即使对于经过简化的模型，也无法精确求解，仍需采用近似计算方法来解决。不妨说，近似方法是物理理论通向实际应用的桥梁。

本书综合地介绍了在量子力学、量子场论和统计力学中几种典型的、较普遍和有效的近似方法，包括微扰论、准经典近似、变分法和平均场理论。各种近似方法都有其优缺点和适用范围，人们可根据所研究问题的要求和特性来采用最恰当的方法。

微扰论以其物理图像清晰、数学计算可靠而获得最广泛的应用。它是量子力学中最基本且应用最广的近似方法，更是迄今量子场论最为成功的计算方法，因此最为重要。当微观体系的 Hamilton 算符 H 可分为未受扰的 H_0 和相对地足够小的微扰 $H'=H-H_0$ 两部分，而 H_0 的本征值和本征函数已知或较易解出时，我们便可在 H_0 的本征解的基础上逐级考虑微扰的影响以求得 H 的尽可能接近于精确解的近似解。这就是微扰法。按微扰是否显含时间，可将微扰论分成定态微扰论和含时微扰论两大类。定态微扰论的任务是逐级近似求微扰对 H_0 的本征值和本征函数的修正从而给出定态 Schrödinger 方程的近似解。含时微扰论的任务则是由未受扰体系的定态波函数逐级近似地计算体系受扰时的波函数，从而给出体系量子态之间的跃迁几率，进而研究微观体系的量子跃迁以及粒子的散射和衰变等问题。含时微扰论又分为非协变理论和协变理论两类，后者自然适用于相对论性问题。

本书第一章讨论定态微扰论。在应用方面着重讨论了原子和分子物理中几个典型问题，以利于读者理解基本理论和掌握计算方法。还讨论了微扰论的适用条件和若干注意事项。

第四章讨论非协变微扰论。在给出一般公式之后，分别讨论了周期性微扰与微扰本身与时间无关但在有限时间内起作用的情形，以及绝热微扰和突发微扰情形。作为应用，我们重点讨论了光的辐射、吸收、散射和原子核与电磁场相互作用的有关问题。我们还讨论了双能级系统在正弦微扰下的线性和非线性响应问题为高阶微扰的应用提供一个实例。

第五章以量子电动力学为对象讨论了协变微扰论。我们详细地计算了电子被外场、点粒子和有结构粒子的散射以显示不同物理模型与计算方法近似程度的关系；计算了电子光子相互作用及两个带电粒子间的推迟相互作用势等电磁相互作用的若干典型实例。我们还以核力的单介子交换势和 β 衰变为例介绍了传统量子场论处理有关强相互作用和弱相互作用问题的方法。

我们知道，在大量子数极限下或在作用量子 $\hbar\to 0$ 的极限下，量子力学的描述要同经

典描述直接汇合。在所有那些可将 ħ 视为无穷小的情况下，经典力学必然提供一种对现象的良好描述。有趣的是，存在一种近似处理 Schrödinger 方程的方法——WKB 近似法，它的实质是基于按 ħ 的幂展开波函数。大量子数和短波长近似正是 WKB 方法的基础，它恰好显示了量子理论与经典极限的关系，但 WKB 法比经典近似具有更广泛的适用范围。因此将这两种近似放在第二章一起写是合适的。

在微扰论和 WKB 方法失效，但对欲求的波函数的一般形式有直觉猜想的情况下，可使用变分法。由于一般形式的 Schrödinger 方程可由变分原理得到，因而根据具体问题的特点，可选择数学形式较简单、物理上较合理的试探波函数，利用变分原理来确定在所采取的试探形式下最好的波函数作为严格解的近似。这是一种非常普遍的方法，特别适用于计算体系的基态。第三章讨论变分法，重点讨论解变分问题的重要方法。我们还特别仔细地讨论了标度变分法(SVM)。它将变分法与微扰论结合起来以改善计算结果。

平均场理论是典型的模型近似法，其出发点是对于相互作用的多粒子量子体系用一个平均场来代替其他粒子对某个特定粒子的作用，把多粒子相互作用体系简化为各个粒子在“平均场”中运动的近独立粒子体系，从而把复杂的多体问题近似变为单体问题。第六章按平均场理论发展顺序结合各种相变现象系统地讨论了这一理论。同时也以晶体中的电子运动为例介绍了 Hartree—Fock 自洽场近似。

我们对于各种方法的讨论一般要比常见书籍普遍和详细，而且尽可能在各个领域选取一些典型的、重要的问题为应用实例，便于读者领会各种方法，有些问题相信会是学习相关理论的学生感兴趣的。为使读者易于掌握，计算尽可能详尽。除了第五章以及少数问题外，本书大体做到自足，为此给出若干不属于近似法的附录。各章基本保持相对的独立性，一般来说，读者可任选其中某章阅读。阅读本书须具有四大力学的基础知识。

本书没有采用统一的电磁单位制。第一至第四章采用 Gauss 制，第五章采用在 Heaviside—Lorentz 制基础上的 $\hbar=c=1$ 的自然单位制。这样做的目的是为了和多数专著和文献保持一致，便于读者进一步阅读。第六章采用国际单位制。附录 D 给出了这三种单位制之间的关系。

本书有些材料直接取自某些名著，这些著作列在各章之末，我们对原著作者表示衷心的感谢。

本书第一、二章由李先胤执笔，第三章由方向正执笔，第四、五章由孙增灼执笔，第六章由缪胜清执笔。附录分别由相关正文的执笔者撰写。

在我国目前物理各专业本科和硕士研究生的教学中，基础理论课大都限于讲授基本原理、基本规律和基本方法，很少涉及应用；而专业理论课则既专且深，不易学习，尤其是非专业学生难以涉猎。本书的目的在于为读者提供一本侧重于理论方法的应用、有一定的深度和普遍性、介于基础和专业理论课程之间而较易学习的书，为教学改革尽我们的绵薄之力。限于学识水平和教学经验，书中不妥之处在所难免，祈盼读者批评指正。

本书的编写曾得到中国科技大学阮图南教授的热心指导和支持；先生已驾鹤西去，所写的序言尤为珍贵。物理与材料学院领导一直关怀和支持本书的编写，使本书得以付梓。作者在此一并表示衷心的感谢。

作者　2008 年秋于安徽大学

目 录

第 1 章　定态微扰理论 ………… 1

1.1　方法的陈述 ………… 2

1.1.1　问题的提出 ………… 2

1.1.2　$H(\lambda)$本征方程的近似解 ………… 3

1.2　非简并态的微扰理论 ………… 4

1.2.1　一级近似 ………… 5

1.2.2　二级近似 ………… 6

1.3　谐振子能量和本征态的微扰修正 ………… 9

1.3.1　线性微扰 Hamilton 量 ………… 9

1.3.2　二次型微扰 Hamilton 量 ………… 12

1.3.3　x^3 型微扰 Hamilton 量 ………… 14

1.4　Bohr 氢原子理论的扩充 ………… 18

1.4.1　Sommerfeld 的氢原子能量公式 ………… 18

1.4.2　微扰理论的计算 ………… 19

1.5　原子的感应电偶极矩　电极化率 ………… 21

1.5.1　微扰 Hamilton 量 $H^{(1)}$ ………… 21

1.5.2　一级能量修正 ………… 22

1.5.3　二级能量修正 ………… 23

1.5.4　电介质的极化率 ………… 26

1.6　氦原子或类氦离子的基态 ………… 27

1.7　简并体系的微扰理论 ………… 31

1.7.1　零级波函数 ………… 31

1.7.2　一级微扰修正 ………… 32

1.7.3　几点讨论 ………… 33

1.8　应用举例 ………… 35

1.8.1　氢原子的 Stark 效应 ………… 35

1.8.2　两原子间 Van der Waals 力的模型 ………… 41

1.8.3　周期势场中的电子运动 ………… 42

1.9　微扰理论的适用条件 ………… 46

第 2 章 量子理论的经典近似与 WKB 方法 …… 48

2.1 光学类比的启示 …… 48
2.2 经典极限 $\hbar \to 0$ …… 50
2.3 Ehrenfest 定理 …… 51
2.3.1 Poisson 括号 …… 51
2.3.2 Ehrenfest 定理 …… 53
2.4 Schrödinger 方程的经典极限 …… 56
2.5 WKB 指数近似 …… 60
2.5.1 WKB 展开 …… 60
2.5.2 WKB 近似的适用条件 …… 65
2.6 匹配渐近近似 …… 66
2.6.1 远离拐点 …… 67
2.6.2 连接公式 …… 68
2.7 Bohr—Sommerfeld 量子化定则 …… 71
2.7.1 量子化定则 …… 71
2.7.2 归一化波函数 …… 74
2.7.3 WKB 的本征能量 …… 74
2.7.4 WKB 近似下力学量的矩阵元 …… 76
2.8 势垒贯穿 …… 78
2.8.1 右行和左行波 …… 79
2.8.2 势垒贯穿的 WKB 描述 …… 79
2.8.3 金属中电子的逸出 …… 84
2.8.4 接触电势差 …… 86
2.8.5 原子核的 α—衰变 …… 87
2.9 辏力场中的准经典近似 …… 90
2.9.1 波函数角部的准经典近似 …… 91
2.9.2 径向波函数的准经典近似 …… 93
2.9.3 WKB 相移 …… 95
2.10 原子的 Thomas-Fermi 分布 …… 98
2.10.1 原子中的电荷分布 …… 98
2.10.2 Thomas-Fermi 方程 …… 101
2.10.3 原子半径 …… 102

第 3 章 变分法 …… 105

3.1 变分原理 …… 105
3.1.1 泛函和泛函的变分 …… 105
3.1.2 Euler-Lagrange 方程 …… 108

3.1.3　变分原理和 Schrödinger 方程 …… 109
3.1.4　最低能量原理 …… 111
3.2　试探波函数 …… 112
3.2.1　几个变分计算的例子 …… 113
3.2.2　激发态的变分原理 …… 116
3.2.3　能量本征值上下限的同时确定 …… 118
3.3　Rayleigh-Ritz 变分法 …… 119
3.4　线性组合变分法 …… 123
3.5　标度变分方法 …… 128
3.5.1　维里定理 …… 128
3.5.2　标度变换和标度变分 …… 130
3.6　计算举例 …… 133
3.6.1　氢分子离子 H_2^+ …… 133
3.6.2　氢原子的变分处理 …… 144
3.6.3　氦原子和类氦离子的变分处理 …… 147
3.7　散射问题的变分方法 …… 151
3.7.1　Hulthen-Kohn 变分原理 …… 152
3.7.2　Schwinger 变分原理 …… 156
3.7.3　散射振幅的变分原理 …… 159
3.8　变分法与微扰论 …… 160

第 4 章　含时问题的近似方法(非协变理论) …… 166

4.1　常数变更法 …… 166
4.2　常微扰 …… 171
4.2.1　末态属于连续谱的情形 …… 173
4.2.2　Fermi 黄金规则 …… 176
4.2.3　二级微扰 …… 178
4.2.4　散射截面的 Born 一级近似公式 …… 179
例一　电子原子核的弹性散射 …… 181
例二　β 衰变的 Fermi 理论 …… 185
4.3　周期性微扰 …… 188
4.3.1　平面电磁波对原子的微扰 …… 190
4.3.2　电偶极跃迁 …… 192
4.3.3　光电效应 …… 198
4.4　关于长时间微扰的近似法 …… 202
4.4.1　在共振微扰作用下系统在两分立态间的振荡　久期近似 …… 202
4.4.2　与末态连续区耦合的分立态的衰变　Wigner-Weissskopf 近似 …… 204
4.5　突发微扰 …… 211

4.5.1 在 β 衰变中原子的电离 …… 212
4.5.2 在核反应过程中原子的电离 …… 214
4.6 绝热微扰 …… 216
4.6.1 原子电子被质子俘获(电荷交换) …… 218
4.6.2 在旋转磁场中的自旋$\frac{1}{2}$粒子 …… 221
4.7 光的辐射与散射 …… 224
4.7.1 电磁场的量子化 …… 224
4.7.2 光的发射与吸收 …… 228
4.7.3 光的自发发射 …… 230
4.7.4 光的散射 …… 233
4.8 原子核的 γ 跃迁和 Coulomb 激发 …… 239
4.8.1 辐射场的多极展开 …… 239
4.8.2 跃迁几率 …… 243
4.8.3 内转换 …… 248
4.8.4 原子核 Coubomb 激发的半经典理论 …… 251
4.9 在周期微扰下原子系统的线性和非线性响应 …… 255
4.9.1 原子感生电偶极矩 …… 255
4.9.2 在正弦微扰下双能级系统的线性和非线性响应 …… 256

第 5 章 协变微扰论 …… 265

5.1 基本公式 …… 265
5.1.1 相互作用表象 …… 265
5.1.2 演化算符的微扰展开 …… 267
5.1.3 S 矩阵 …… 270
5.1.4 与非协变扰论的比较 …… 271
5.2 跃迁几率 …… 275
5.2.1 基本方程 …… 275
5.2.2 运动学因子 …… 277
5.2.3 $a+b\rightarrow d+e$ 型过程的截面 …… 282
5.2.4 对极化态求和 …… 283
附 γ 矩阵乘积的求积定理 …… 287
5.3 Feynman 图 …… 289
5.3.1 时序乘积分解为正规乘积,Wick 定理 …… 289
5.3.2 正规乘积的图形表示 …… 299
5.3.3 S 矩阵元 …… 303
5.3.4 Feynman 图的一般规则 …… 313
5.4 电子散射 …… 316

5.4.1　电子的 Coulomb 散射 …… 316
5.4.2　电子被质子散射 …… 319
5.4.3　核子的电磁形状因子 …… 323
5.4.4　Möller 散射 …… 334
5.5　电子与光子相互作用 …… 338
5.5.1　Compton 散射 …… 338
5.5.2　轫致辐射 …… 344
5.5.3　软光子的辐射 …… 351
5.6　两个电荷的推迟相互作用—Breit 方程 …… 355
5.6.1　准确到$\frac{1}{c^2}$级的两带电粒子相互作用 …… 355
5.6.2　非相对论简化 …… 359
5.7　核力的介子理论 …… 366
5.7.1　核力的介子理论 …… 366
5.7.2　单介子交换势 …… 369
5.8　β衰变 …… 376
5.8.1　Lagrange 密度和 S 矩阵元 …… 376
5.8.2　非相对论近似 …… 378
5.8.3　非极化核衰变 …… 379
5.8.4　V—A 耦合 …… 382
5.8.5　弱作用流与耦合常数 …… 384

第 6 章　多体互作用系统的平均场理论 …… 389

6.1　连续相变 …… 390
6.1.1　相变的分类 …… 390
6.1.2　连续相变 …… 393
6.1.3　序参量 …… 394
6.1.4　临界指数 …… 396
6.2　Landau 二级相变理论 …… 399
6.2.1　Landau 二级相变理论 …… 399
6.2.2　铁磁—顺磁相变的临界指数 …… 402
6.3　Van der Waals 方程 …… 406
6.3.1　气—液相变与临界点 …… 406
6.3.2　Van der Waals 方程及其约化形式 …… 408
6.3.3　Van der Waals 方程的临界指数 …… 411
6.4　Weiss 平均场理论 …… 415
6.4.1　正则系综的统计热力学公式 …… 415
6.4.2　顺磁体的 Curie 定律 …… 416

6.4.3 Weiss 平均场近似,Curie—Weiss 定律 …… 418
6.5 Ising 模型,Bragg—Williams 近似 …… 421
6.5.1 Ising 模型 …… 421
6.5.2 Weiss 平均场近似 …… 422
6.5.3 Bragg—Williams 近似 …… 424
6.6 Ising 模型,Bethe 近似 …… 432
6.6.1 自旋集团的配分函数 …… 432
6.6.2 自发磁化和临界温度 …… 433
6.6.3 近邻自旋间的短程关联 …… 435
6.6.4 Bethe 近似下的位形能和比热 …… 437
6.7 一维和二维 Ising 模型的严格解 …… 438
6.7.1 一维 Ising 点阵的严格解 …… 438
6.7.2 二维 Ising 模型的 Onsager 解(结果摘要) …… 441
6.8 Hartree-Fock 自洽场近似 …… 442
6.8.1 Fock 方程 …… 442
6.8.2 Hartree 方程 …… 446

附　录 …… 449

附录 A　Hermite 多项式 …… 449
附录 B　几个特殊函数和有关公式 …… 451
附录 C　Airy 函数 …… 457
附录 D　电动力学中的单位制 …… 460
附录 E　Dirac 方程 …… 462
附录 F　热力学公式(结果摘要) …… 468
附录 G　几个积分公式 …… 470

第 1 章　定态微扰理论

在物理学一切领域里，能够严格求解的只是少数几个问题。因此，在处理实际问题时，人们不得不求助于恰当的近似方法。严格说来，有多少问题就有多少近似方法。一一介绍它们当然是不可能的。在本书中，我们仅给出那些值得系统叙述的相当普遍、典型的方法。

"Perturbation"一词，物理学中译为"微扰"，天文学和数学家将其翻译成"摄动"。微扰理论主要思想是把一个困难问题分解为若干个比较容易的问题。它最早用于天体力学中以解著名的"三体问题"。众所周知，根据 Newton 万有引力定律，被太阳吸引的两个行星，它们彼此间也有引力作用，所以在研究它们的运动时，除了考虑太阳对行星的引力外，还应考虑行星间的引力，这就构成了"三体问题"。严格求解这个问题，在数学上是有困难的。为此，必须寻求某种适当的近似方法，这就导致逐步近似的微扰理论的产生。它处理"三体问题"的步骤为：首先由于行星间的相互作用远小于太阳对它们的作用，所以，作为一种零级近似，可暂时不考虑行星间的相互作用，只计算行星在太阳引力作用下的运动。为使计算和观测更好地符合，进一步考虑时，就必须计及行星间的相互作用，而使轨道产生的微小改变。这就是所谓一级近似。

量子理论中的微扰理论与天体力学中的情形十分相似。但在多粒子量子体系中的情形要比天体系统中的更为复杂。例如原子中各电子之间的相互作用并不比各个电子和原子核间的相互作用小很多；电子间要满足 Pauli 不相容原理(Pauli Exclusion Principle)。尽管如此，在许多问题中，一级近似的结果常与实验能较好地符合。

微扰理论分两种情况：一种是微扰与时间无关，即体系处于定态，微扰的作用在于改变体系的运动状态(能谱或概率分布)，如恒定的外场(电场或磁场)对原子或分子的影响(Stark 和 Zeeman 效应)。另一种情况为微扰是时间的函数，在微扰作用下，体系不能处于一定的定态，而将在各定态之间跃迁。例如，在光波(交变电磁场)的作用下，原子在各能级之间跃迁而产生的辐射或吸收能量。

本章讨论定态微扰理论，它在量子理论中有着很广泛的应用。清晰的物理图像和科学的研究方法是该理论最为突出的特点。

1.1 方法的陈述

1.1.1 问题的提出

不显含时间的 Hamilton 量所描写的体系，其与时间无关的 Schrödinger 方程是

$$H\psi = E\psi \tag{1}$$

除了少数体系（例如氢原子、谐振子等）外，一般讲这个方程不可能用已知函数的简洁、紧凑形式解出。我们在这里陈述的近似求解方程(1)的方法是 Schrödinger 在 Lord Rayleigh 讨论弦振动问题所研究出来的一个方法的基础上，加以改进发展而来的。人们通常称之为 Schrödinger-Rayleigh 微扰法。

设方程(1)中的 H 可以展开成

$$H = H_0 + \lambda H^{(1)} + \lambda H^{(2)} + \cdots \tag{2}$$

其中参数 λ 满足

$$0 \leqslant \lambda \leqslant 1$$

用来调节微扰强度。它可以是一个变量，例如外场的大小；它也可以是一个固定的参量，如原子中的自旋一轨道耦合强度；或者它是为了数学上的方便而引入的一个虚构的参数。如果是后一种情况，则在计算的结尾要令 $\lambda=1$。H_0的结构足够简单，其本征值和本征态已经知道，或者较易求解，并且 $H-H_0<<H_0$。算符 H_0与时间无关，叫作“未扰动 Hamilton 量”，而 $H^{(i)}(i=1,2,\cdots)$叫作“扰动 Hamilton 量”或“微扰”。如果 $H^{(i)}$与时间无关，则我们所处理的是“定态微扰”，这就是本章将要讨论的内容。我们的目的在于求出加上微扰 $H^{(i)}$后所产生的体系的能级和相应定态的修正。

我们假定已知未扰动 Hamilton 量 H_0的本征值为分立谱，并用整数下标 n 标记：$E_n^{(0)}$ 相对应的本征态记为 $|\psi_n^i\rangle$，附加指标 i 是在简并本征值 $E_n^{(0)}$ 情况下，用来区别正交基矢的缔合本征子空间的各个矢量的。因此我们有

$$H_0 \mid \psi_n^i\rangle = E_n^{(0)} \mid \psi_n^i\rangle \tag{3}$$

式中矢量$|\psi_n^i\rangle$集合构成态空间一组正交规一基。

$$\langle\psi_n^i \mid \psi_{n'}^{i'}\rangle = \delta_{nn'}\delta_{ii'} \tag{4}$$

$$\sum_n \sum_i \mid \psi_n^i\rangle\langle\psi_n^i \mid = 1 \tag{5}$$

由式(2)，我们可以认为体系的 Hamilton 量是参数 λ（刻划微扰强度）的函数，即 $H=H(\lambda)$。当 $\lambda=0$ 时，$H(\lambda)$就是未扰动 Hamilton 量 H_0。$H(\lambda)$的本征值 $E(\lambda)$一般与 λ 有关。如图 1.1 所示。

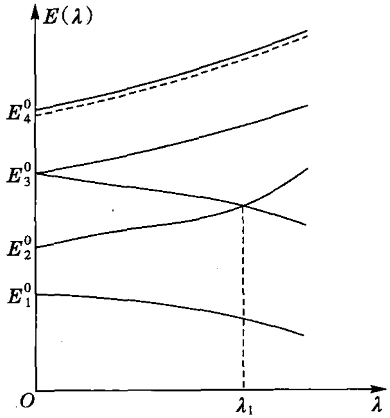

图 1.1 λ-$E(\lambda)$示意关系

$\lambda=0$ 对应的是未扰动 Hamilton 量 H_0的本征谱。$H(\lambda)$的本征矢是相应于图 1.1 中每条曲线。给定 λ 值，这些矢量构成态空间一组基[$H(\lambda)$是可观察量]。当 $\lambda<<1$ 时，$H(\lambda)$的本征值 $E(\lambda)$和对应的本征矢$|\psi(\lambda)\rangle$总是非常接近于在 $\lambda\to0$ 时 $H_0=H(\lambda=0)$的那些值。

当然，$H(\lambda)$可能有一个或几个简并本征值。例如，图 1.1 中的双重曲线表示的二重简并能量(其中一个双重曲线在 $\lambda\to0$ 时接近 E_4^0)，对全体 λ，双重曲线对应于两维本征空间。几个不同的本征值 $E(\lambda)$在 $\lambda\to0$ 趋于相同的未扰动能量 $E_n^{(0)}$ 也是可能的，该图中 $E_3^{(0)}$ 就是这种情形。由于微扰作用($\lambda\neq0$)E_3^0 简并解除，但 E_4^0 没有，所以我们说微扰可以解除(或部分地解除)H_0的简并。如我们在图 1.1 中看到当 $\lambda=\lambda_1\neq0$ 时出现附加的两重简并。

1.1.2　$H(\lambda)$本征方程的近似解

我们现在来求解 $H(\lambda)$的本征方程

$$H(\lambda)\mid\psi_n(\lambda)\rangle=E_n(\lambda)\mid\psi_n(\lambda)\rangle \tag{6}$$

因为 $H-H_0<<H_0$，则可以认为受微扰的本征值和本征态与对应的未微扰的量的差别很小，故可设

$$E_n=E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}+\lambda^2E_n^{(2)}+\cdots \tag{7a}$$

$$\mid\psi_n(\lambda)\rangle=\mid\psi_n^{(0)}\rangle+\lambda\mid\psi_n^{(1)}\rangle+\lambda^2\mid\psi_n^{(2)}\rangle+\cdots \tag{7b}$$

其中 $E_n^{(1)},E_n^{(2)},\cdots,|\psi_n^{(1)}\rangle,|\psi_n^{(2)}\rangle\cdots$是因为微扰引起的待求能级及其本征矢的一级和二级及更高级的改变。

将式(7a)、(7b)以及式(2)代入式(6)，得出：

$$\begin{aligned}&(H_0+\lambda H^{(1)}+\lambda^2H^{(2)}+\cdots)(\mid\psi_n^{(0)}\rangle+\lambda\mid\psi_n^{(1)}\rangle+\lambda^2\mid\psi_n^{(2)}\rangle+\cdots)\\&\quad=(E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}+\lambda^2E_n^{(2)}+\cdots)(\mid\psi_n^{(0)}\rangle+\lambda\mid\psi_n^{(1)}\rangle+\lambda^2\mid\psi_n^{(2)}\rangle+\cdots)\end{aligned} \tag{8}$$

由于要求上式在参数 λ 取 0 与 1 之间任意值都成立，所以我们可以让等式两边 λ 同幂的系数相等，于是我们就得到

$$\lambda^0:(H_0-E_n^{(0)})\mid\psi_n^{(0)}\rangle=0 \tag{9}$$

$$\lambda^1:(H_0-E_n^{(0)})\mid\psi_n^{(1)}\rangle+(H^{(1)}-E_n^{(1)})\mid\psi_n^{(0)}\rangle=0 \tag{10}$$

$$\lambda^2:(H_0-E_n^{(0)})\mid\psi_n^{(2)}\rangle+(H^{(1)}-E_n^{(1)})\mid\psi_n^{(1)}\rangle+(H^{(2)}-E_n^{(2)})\mid\psi_n^{(0)}\rangle=0 \tag{11}$$

$$\vdots$$

$$\begin{aligned}\lambda^r:&(H_0-E_n^{(0)})\mid\psi_n^{(r)}\rangle+(H^{(1)}-E_n^{(1)})\mid\psi_n^{(r-1)}\rangle+(H^{(2)}-E_n^{(2)})\mid\psi_n^{(r-2)}\rangle\\&+\cdots+(H^{(r)}-E_n^{(r)})\mid\psi_n^{(0)}\rangle=0\end{aligned} \tag{12}$$

我们现在对方程(9)～(12)作一些讨论。我们知道由本征值方程(6)确定的$|\psi_n(\lambda)\rangle$可以相差一个常数因子。因此我们可以选取$|\psi_n(\lambda)\rangle$的模量和它的相因子：首先要求$|\psi_n(\lambda)\rangle$是归一的，其次选取它的相因子使得标量积$\langle\psi_n^0|\psi_n\rangle$是实的。对于 0 级，这意味着，对于 0 级$|\psi_n^{(0)}\rangle$必须是归一的

$$\langle\psi_n^{(0)}\mid\psi_n^{(0)}\rangle=1 \tag{13}$$

可是它的相位仍然是任意的。我们后面将会讨论就每个特殊情形如何选择这个相位。对于$|\psi(\lambda)\rangle$取到λ一级项,其内积可以写成

$$\begin{aligned}\langle\psi_n(\lambda)\mid\psi_n(\lambda)\rangle &= [\langle\psi_n^{(0)}\mid+\lambda\langle\psi_n^{(1)}\mid][\mid\psi_n^{(0)}\rangle+\lambda\mid\psi_n^{(1)}\rangle] \\ &= \langle\psi_n^{(0)}\mid\psi_n^{(0)}\rangle+\lambda[\langle\psi_n^{(1)}\mid\psi_n^{(0)}\rangle+\langle\psi_n^{(0)}\mid\psi_n^{(1)}\rangle]\end{aligned}\tag{14}$$

根据$|\psi_n\rangle$归一化要求和式(13),由上式就得到

$$\langle\psi_n^{(0)}\mid\psi_n^{(1)}\rangle=\langle\psi_n^{(1)}\mid\psi_n^{(0)}\rangle=0\tag{15}$$

取到λ二级项,则有

$$\begin{aligned}\langle\psi_n\mid\psi_n\rangle &= [\langle\psi_n^{(0)}\mid+\lambda\langle\psi_n^{(1)}\mid+\lambda^2\langle\psi_n^{(2)}\mid][\mid\psi_n^{(0)}\rangle+\lambda\mid\psi_n^{(1)}\rangle+\lambda^2\mid\psi_n^{(2)}\rangle] \\ &\approx \langle\psi_n^{(0)}\mid\psi_n^{(0)}\rangle+\lambda[\langle\psi_n^{(1)}\mid\psi_n^{(0)}\rangle+\langle\psi_n^{(0)}\mid\psi_n^{(1)}\rangle] \\ &\quad+\lambda^2[\langle\psi_n^{(2)}\mid\psi_n^{(0)}\rangle+\langle\psi_n^{(0)}\mid\psi_n^{(2)}\rangle+\langle\psi_n^{(1)}\mid\psi_n^{(1)}\rangle]\end{aligned}$$

将$\langle\psi_n|\psi_n\rangle=1$,式(13)和式(14)二式代入上式,得

$$\langle\psi_n^{(0)}\mid\psi_n^{(2)}\rangle=\langle\psi_n^{(2)}\mid\psi_n^{(0)}\rangle=-\frac{1}{2}\langle\psi_n^{(1)}\mid\psi_n^{(1)}\rangle\tag{16}$$

根据同样理由,则第q级为

$$\begin{aligned}\langle\psi_n^{(0)}\mid\psi_n^{(q)}\rangle &= \langle\psi_n^{(q)}\mid\psi_n^{(0)}\rangle \\ &= -\frac{1}{2}[\langle\psi_n^{(q-1)}\rangle\mid\psi_n^{(1)}\rangle+\langle\psi_n^{(q-2)}\rangle\mid\psi_n^{(2)}\rangle \\ &\quad+\cdots+\langle\psi_n^{(2)}\mid\psi_n^{(q-2)}\rangle+\langle\psi_n^{(1)}\mid\psi_n^{(q-1)}\rangle]\end{aligned}\tag{17}$$

因此,当我们限于取到λ的二级时,微扰方程组是式(9),式(10)和式(11),由于我们设置了一些约定,所以还必须加上条件式(13),式(15)和式(16)。

方程(9)表明H_0的本征值$E_n^{(0)}$的本征矢是$|\psi_n^{(0)}\rangle$,因此$E_n^{(0)}$是属于H_0的能谱。这是我们曾经预期的,因为当$\lambda\to0$时,每个H(λ)都取未扰动的能谱中一个。如图1.1所示,H(λ)有一个或几个本征值$E_n(\lambda)$,当$\lambda\to0$时,则$E_n\to E_n^{(0)}$。

我们考虑$H(\lambda)$的许多本征值$E(\lambda)$,当$\lambda\to0$,$E(\lambda)\to E_n^{(0)}$;与这些本征值对应的一组本征态张成一矢量子空间,当λ在其零域变化时,空间的维数显然能连续地变化,且必然等于$E_n^{(0)}$的简并度g_n。尤其是,如果E_n^0不简并,则这个空间只可能产生非简并的单一能级$E(\lambda)$。

下面我们将分别就H_0的非简并情形和简并情形来讨论微扰$H^{(i)}$的影响。

1.2 非简并态的微扰理论

如果零级体系H_0是非简并的,即不同的本征态$\psi_n^{(0)}$的本征值$E_n^{(0)}$是不同的,那么$\lambda\to0$时,体系$H(\lambda)$本征值$E(\lambda)$趋于H_0的$E_n^{(0)}$。我们还假定λ足够小以保证非简并性,亦即唯一的本征矢$|\psi(\lambda)\rangle$与它相适应(在图1.1的$n=2$能级情形,若$\lambda<\lambda_1$,简并不会发生)。以下我们计算由于微扰$H^{(i)}$加到H_0上而引起未扰动能量以及对应的本征态的修正。

1.2.1　一级近似

利用函数组 $\psi_1^{(0)},\psi_2^{(0)},\cdots\psi_i^{(0)},\cdots$ 的完备性，将 $\psi_n^{(1)}$ 展开

$$|\psi_n^{(1)}\rangle=\sum_{i\neq n}|\psi_i^{(0)}\rangle\langle\psi_i^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle\equiv\sum_{i\neq n}a_{ni}^{(1)}|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{1}$$

式中系数 $a_{ni}^{(1)}$ 是未知的，一旦算出 $a_{ni}^{(1)}$，$|\psi_n^{(1)}\rangle$ 也就确定了。将式(1)代入上节式(10)，得：

$$\begin{aligned}(H^{(1)}-E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle&=(E_n^{(0)}-H_0)|\psi_n^{(1)}\rangle\\&=(E_n^{(0)}-H_0)\sum_i a_{ni}^{(1)}|\psi_i^{(0)}\rangle &(2a)\\&=\sum_i a_{ni}^{(1)}(E_n^{(0)}-E_i^{(0)})|\psi_i^{(0)}\rangle\\&\equiv\sum_{i\neq n}b_{ni}^{(1)}|\psi_i^{(0)}\rangle &(2b)\end{aligned}$$

显然

$$b_{nn}=0 \tag{3a}$$

$$a_{ni}^{(1)}=\frac{b_{ni}}{E_n^{(0)}-E_i^{(0)}},\qquad n\neq i \tag{3b}$$

$\langle\psi_m^{(0)}|$ 乘式(2a)两边，得

$$\sum_{i\neq n}\langle\psi_m^{(0)}|(H_0-E_n^{(0)})|\psi_i^{(0)}\rangle a_{ni}^{(1)}=\langle\psi_m^{(0)}|(E_n^{(1)}-H^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle$$

利用 H_0 的厄密性，$|\psi_k^{(0)}\rangle$ 的正交归一性，上式可以化简为

$$\sum_{i\neq n}(E_m^{(0)}-E_n^{(0)})a_{ni}^{(1)}\delta_{mi}=E_n^{(1)}\delta_{mn}-\langle\psi_m^{(0)}|H^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{4}$$

1. 能量修正

当 $m=n$ 时，式(4)变成

$$E_n^{(1)}=\langle\psi_n^{(0)}|H^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle\equiv H_{nn}^{(1)} \tag{5a}$$

对非简并态 $E_n^{(0)}$ 情形，在一级微扰近似下 $H(\lambda)$ 的本征值为

$$E_n(\lambda)=E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)} \tag{5b}$$

上式意味对非简并能量 $E_n^{(0)}$ 的一级修正量等于微扰项 $\lambda H^{(1)}$ 在未受扰动的态 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 中的平均值。

2. 本征矢的修正

当 $m\neq n$ 时，由式(4)有

$$(E_m^{(0)}-E_n^{(0)})a_{nm}^{(1)}=-\langle\psi_m^{(0)}|H^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$a_{nm}^{(1)}=\frac{\langle\psi_m^{(0)}|H^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\equiv\frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} \tag{6a}$$

除 $a_{nn}^{(1)}$ 外，出现在展开式(1)中的所有系数 $a_{nm}^{(1)}$ 可由上式完全确定，因为 $m=n$ 时，式(6a)的分母变为零，因而不能由该式定出 $a_{nn}^{(1)}$。但这可以用 $|\psi_n\rangle$ 的归一条件 $\langle\psi_n|\psi_n\rangle=1$ 来确