



# Time-Independent Perturbation Theory

## 11-1 ENERGY SHIFTS AND PERTURBED EIGENSTATES

There are few potentials  $V(r)$  for which the Schrödinger equation is exactly solvable, and we have already discussed most of them. We must therefore develop techniques for obtaining eigenvalues and eigenfunctions for all the other potentials. The general availability of computers would seem to render this effort as unnecessary, and indeed, if only numerical values of energy eigenvalues, for example, are needed, the techniques that we develop in this chapter cannot compete in accuracy with the simplest programs. The reason for discussing perturbation theory is that even at the lowest level of approximation we get insight into how energies shift and how eigenfunctions are changed by a change in the

Time-Independent Perturbation 是解能量本徵態問題的一個系統的近似方法：

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

$H$ 常常可以分解為一個主要的項，稱未微擾 $H_0$ ，加一個較小的微擾 $\lambda H_1$ ：

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad \lambda \ll 1。$$

時常， $H_0$ 比較簡單，因此已經解出本徵態了：

那麼可以期待 $H_0$ 的解會非常接近真實的解！

舉例來說：簡諧運動可以有一微小的Anharmonic Oscillator 非諧項。

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2 + \lambda x^4$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2$$

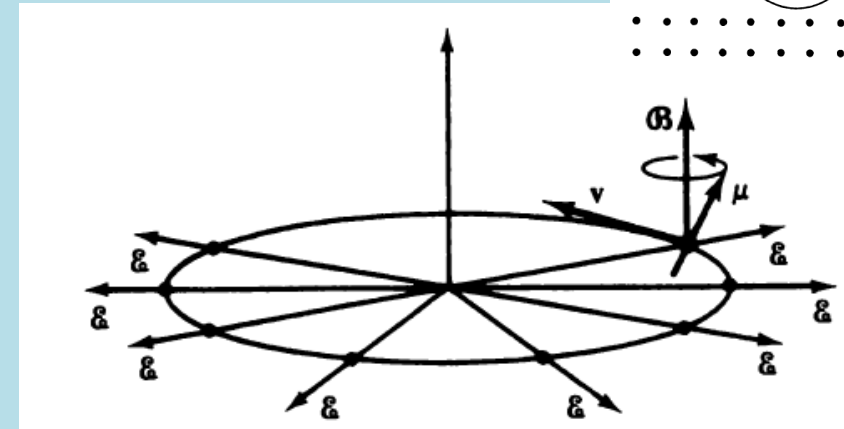
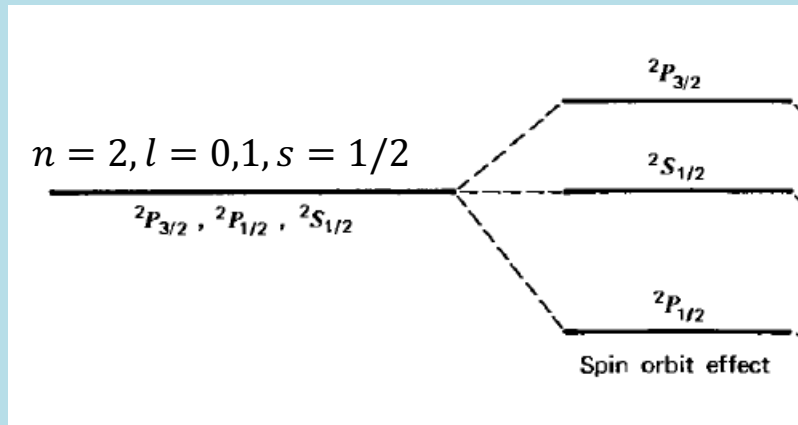
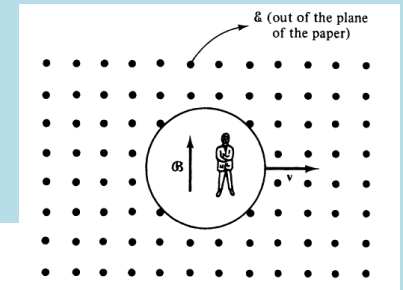
$$H_1 = x^4$$

Stark Effect 在氫原子上加上一個常數電場

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\lambda H_1 = e\vec{r} \cdot \vec{E}$$

微擾論最典型的用途就是描述氫原子簡併能階的細微分裂！



未微擾 $H_0$ 就是一般氫原子的電子動能與庫倫位能：

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

運動的電子會感受到原子核庫倫電場因相對論效應產生的磁場。

電子自旋的磁偶極矩會感受到此磁場的磁力。

於是能量要加上微擾項，稱為**Spin-Orbit Coupling**：

$$\lambda H_1 \sim \vec{L} \cdot \vec{S}$$

原來簡併的能階，精細的測量會發現細微的分裂：**精細結構 Fine Structure**。

計算這微擾造成的能量本徵值差距，就是微擾論的目標。

設 $H$ 可以分解為未微擾unperturbed  $H_0$ ，加一個較小的微擾 perturbation  $\lambda H_1$ ：

$$(H_0 + \lambda H_1)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad |\psi_n\rangle \text{是第} n \text{個本徵態。}$$

$H_0$ 比較簡單，通常已經解出所有本徵態 $\phi_n$ 了：

$$H_0|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n\rangle$$

假想我們讓參數 $\lambda$ 連續由0變化至真實的值，此時本徵值為 $E_n(\lambda)$ 本徵態為 $|\psi_n(\lambda)\rangle$ 。

注意 $\lambda = 0$ 時，本徵值 $E_n(0)$ 就是 $H_0$ 的本徵值 $E_n^{(0)}$ ， $|\psi_n(0)\rangle$ 就是 $|\phi_n\rangle$ 。

而 $\lambda$ 很小時，預期 $E_n(\lambda)$ 與 $E_n^{(0)}$ 差距很小， $|\psi_n(\lambda)\rangle$ 與 $|\phi_n\rangle$ 的差距也很小。

因此未微擾的結果會是真實結果的近似。

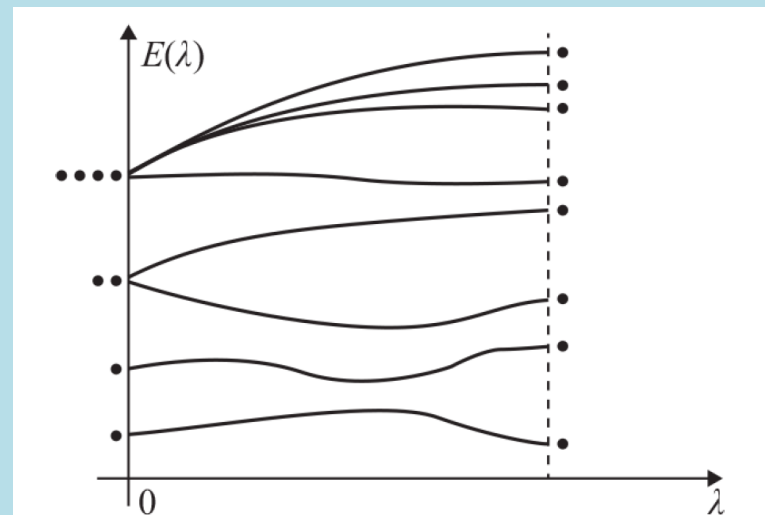


Figure 25.1

The energy eigenvalues of  $\hat{H}(\lambda)$  change as  $\lambda$  goes from zero to one. On the  $\lambda = 0$  vertical axis, the  $\hat{H}^{(0)}$  eigenstates are represented by heavy dots. For  $\lambda = 1$ , the dots have shifted.



# Time-Independent Perturbation Theory

## 11-1 ENERGY SHIFTS AND PERTURBED EIGENSTATES

There are few potentials  $V(r)$  for which the Schrödinger equation is exactly solvable, and we have already discussed most of them. We must therefore develop techniques for obtaining eigenvalues and eigenfunctions for all the other potentials. The general availability of computers would seem to render this effort as unnecessary, and indeed, if only numerical values of energy eigenvalues, for example, are needed, the techniques that we develop in this chapter cannot compete in accuracy with the simplest programs. The reason for discussing perturbation theory is that even at the lowest level of approximation we get insight into how energies shift and how eigenfunctions are changed by a change in the



張嘉泓

2天 · 🌐



我的日本朋友告訴我，日本文化的精髓是所謂「一期一會」，每一次相遇，都不會再發生，而值得一次的期待珍惜。每一個瞬間，都是獨特的、必得細細品味。其實西元前六世紀的希臘哲學家Heraclitus就有過這樣的想法：You can't step in the same river twice: 你無法踏進同一條河兩次。因為下一次你踏進去時，水溫已不同、水質已不同、水量已不同。這是希臘哲學強調自然世界的變，所採取的說法。





這條河本身的性質有一個穩定的本質，至於變化的水溫、水質是細節，物理上就稱這細節為微擾perturbation。可惜固定本質的部分沒有響亮的術語形容，就稱為未微擾或非微擾。所以一期一會是一個典型的物理微擾問題，自然與人的世界一樣，充滿細膩而隨時變化的細節。如果仔細追逐每一個細節，將無法了解這個世界。

但如果暫時忽略細節的微擾，而專注於非微擾的部分，自然的方程式得到了簡化，很可能就非常容易了解了。當然Heraclitus已經提醒我們了，既然忽略了細節，非微擾的解就只是自然的近似，而不是真實的自然。但這個近似的自然一般就抓住了真實自然的精髓，而使我們能以理性去掌握。至於微擾的細節部分，在我們了解了非微擾後，通常也能一步一步慢慢加回去。

未微擾 $H_0$ 的第 $n$ 個本徵態。  $|\phi_n\rangle$



因此、儘管每一次造訪，嵐山渡月橋細膩的溪水線條或許都會受到微擾，每一個瞬間都不同，但未微擾的桂川卻是近似的、永遠美麗而恆常的。



設 $H$ 可以分解為未微擾 $H_0$ ，加一個較小的微擾 $\lambda H_1$ ：

$$(H_0 + \lambda H_1)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad |\psi_n\rangle \text{是第} n \text{個本徵態。}$$

$H_0$ 已經解出所有本徵態 $\phi_n$ 了：

$$H_0|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n\rangle$$

$\lambda$ 很小時，預期 $E_n$ 與 $E_n^{(0)}$ 差距很小， $|\psi_n\rangle$ 與 $|\phi_n\rangle$ 的差距也很小。因此後者是近似。但科學家希望估計差距多少，因此計算兩者差距至某精確度，就是我們的目標。很合理的，我們假設差距可以如泰勒展開式，以小參數 $\lambda$ 展開為一無窮級數。

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

這些展開的係數 $E_n^{(i)}$ ，給出真實本徵值與非微擾值的差距，就是微擾計算的目標。

真實本徵態與未微擾本徵態的差距也假設可以展開。

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad \text{這就是} \quad \psi_n(x) \sim \phi_n(x) + \lambda \phi_n^{(1)}(x) + \dots$$

## 符號 Summary

$$H_0 \rightarrow \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2$$

$$H_1 \rightarrow \lambda x^4$$

未微擾 $H_0$ 的第 $n$ 個本徵態。  $|\phi_n\rangle \sim u_n(x)$

微擾能量 $H_1$ ，微擾後的第 $n$ 個本徵態。  $|\psi_n\rangle \sim \psi_n(x)$

兩者間的差距，稱修正，第 $n$ 個本徵態的修正展到第 $i$ 階： $|\phi_n^{(i)}\rangle \sim \phi_n^{(i)}(x)$

本徵值的差距，稱能量修正，第 $n$ 個本徵值的修正展到第 $i$ 階： $E_n^{(i)}$

舉例來說：Anharmonic Oscillator 非諧項

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2 + \lambda x^4$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2$$

$$H_1 = x^4$$

未微擾 $H_0$ 的本徵態就是量子SHO的本徵態： $|\phi_n\rangle = |n\rangle$

注意，我們假設真實本徵態 $|\psi_n\rangle$ 會以同樣的量子數標記！但 $|\psi_n\rangle \neq |n\rangle$ 。

Stark Effect 在氫原子上加上一個常數電場

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\lambda H_1 = e\vec{r} \cdot \vec{E}$$

未微擾 $H_0$ 就是一般氫原子中的電子能量。

未微擾 $H_0$ 的本徵態就是氫原子的定態 (但這裡採用新的符號 $\phi_{nlm}$ )：

$$|\phi_n\rangle = |n, l, m\rangle \sim \phi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot P_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$

微擾計算其實就是一個泰勒展開 expansion :

$$|\psi_n\rangle \sim |\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots$$

希望簡化以下完整方程式的解，因此第一步是把以上的展開代入此方程式：

$$(H_0 + \lambda H_1)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

$$(H_0 + \lambda H_1) \cdot (|\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots) \cdot (|\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots)$$

各階 $\lambda$ 的係數都要相等，所以可以一階一階提出來，  
若 $\lambda$ 很小，一般只要做到有限幾階就是很好的近似了。

首先收集到第零階， $\lambda^0$ ： $H_0|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n\rangle$

這是當然的。這是 $\lambda=0$ 未微擾的結果。

$$(H_0 + \lambda H_1) \cdot (|\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots) \cdot (|\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots)$$

接下來 收集到第一階 $\lambda^1$ ：收集交差項：

$$H_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + H_1 |\phi_n\rangle = E_n^{(1)} |\phi_n\rangle + E_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle$$

這是第一階 $\lambda^1$ 的本徵態方程式，意思是完整方程式的近似、精確到 $\lambda^1$ 。

此方程式中，除了精確到 $\lambda$ 的能量修正 $E_n^{(1)}$ 及狀態修正 $|\phi_n^{(1)}\rangle$ 未知，其他都是已知。

我們的討論會集中，以此第一階方程式求解 $E_n^{(1)}$ 及 $|\phi_n^{(1)}\rangle$ 。

更精確的、高階的方程式也可以系統性地繼續得出。

解能量的一階修正  $E_n^{(1)}$  :

$$H_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + H_1 |\phi_n\rangle = E_n^{(1)} |\phi_n\rangle + E_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle$$

第三項是  $|\phi_n\rangle$  ket，係數就是  $E_n^{(1)}$ ，取此式與  $\langle\phi_n|$  內積，即投影，第三項就得  $E_n^{(1)}$ 。

$|\phi_n\rangle$  已歸一化： $\langle\phi_n|\phi_n\rangle = 1$

$$\langle\phi_n|H_0|\phi_n^{(1)}\rangle + \langle\phi_n|H_1|\phi_n\rangle = E_n^{(1)} + E_n^{(0)} \langle\phi_n|\phi_n^{(1)}\rangle$$

乍看似乎很難解，因為還不知道  $|\phi_n^{(1)}\rangle$ 。

但細看才發現，很驚奇的，左邊第一項就與右邊第二項抵消。

$$\langle\phi_n|H_0|\phi_n^{(1)}\rangle = \langle H_0^\dagger \phi_n | \phi_n^{(1)}\rangle = \langle H_0 \phi_n | \phi_n^{(1)}\rangle = \langle E_n^{(0)} \phi_n | \phi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} \langle\phi_n|\phi_n^{(1)}\rangle$$

記得 bra 就是該狀態函數的複數共軛。 做部分積分！

$$\begin{aligned} \text{以簡諧運動為例：} & \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot u_n^*(x) \cdot \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \phi_n^{(1)}(x) \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) u_n \right]^* \cdot \phi_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot E_n^{(0)} u_n^* \cdot \phi_n^{(1)} \end{aligned}$$

因此餘下一項： $\langle\phi_n|H_1|\phi_n\rangle = E_n^{(1)}$        $E_n^{(1)} = \langle\phi_n|H_1|\phi_n\rangle$



$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | H_1 | \phi_n \rangle$$

微擾對能量本徵值的修正，等於微擾在該本徵態的期望值。

對未微擾定態 $|\phi_n\rangle$ 之能量的修正 $E_n^{(1)}$ ，等於能量微擾 $H_1$ 對該定態 $|\phi_n\rangle$ 的期望值。

如果狀態可以用波函數表示，此期望值可以簡單寫成波函數的積分：

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | H_1 | \phi_n \rangle = \langle H_1 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \phi_n^*(x) H_1(x) \phi_n(x) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot u_n^*(x) \cdot x^4 u_n(x) \quad \text{以簡諧運動非諧項為例：}$$

如果狀態是行向量，則寫成微擾項的矩陣夾在該行向量與對應的列向量間。

This is the *most famous* result in perturbation theory: the first correction to the energy of a nondegenerate energy eigenstate is simply the expectation value of the correction to the Hamiltonian in the *uncorrected* state. You need not know the correction to the state to determine the first correction to the energy! The Hermiticity of  $\delta H$  implies that, as required, the energy correction is a real number.

你不需要知道本徵態的一階修正，

只需要未微擾的零次解，就可以計算本徵值的一階修正了！

舉例來說：例一：Anharmonic Oscillator 非諧震盪器

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2$$

$$\lambda\hat{H}_1 = \lambda\frac{1}{4}\hbar\omega\left(\frac{2m\omega}{\hbar}\right)^2 x^4$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger)$$

計算基態能量  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$  的修正：

$$\lambda E_0^{(1)} = \lambda\langle 0|H_1|0\rangle$$

$$\rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot u_0^*(x) \cdot x^4 u_0(x)$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n} \cdot |n-1\rangle$$

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \cdot |n+1\rangle$$

$$[a, a^\dagger] = aa^\dagger - a^\dagger a = 1$$

$$E_0^{(1)} = \frac{1}{4}\hbar\omega\left(\frac{2m\omega}{\hbar}\right)^2 \langle 0|x^4|0\rangle = \frac{1}{4}\hbar\omega\langle 0|(a + a^\dagger)^4|0\rangle$$

$$\langle 0|(a + a^\dagger)^4|0\rangle = \langle 0|(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)|0\rangle$$

$$= \langle 0|a(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)a^\dagger|0\rangle = \langle 0|a(a^\dagger a + aa^\dagger)a^\dagger|0\rangle = \langle 0|a(2a^\dagger a + 1)a^\dagger|0\rangle = 3$$

$$E_0^{(1)} = \frac{3}{4}\hbar\omega$$



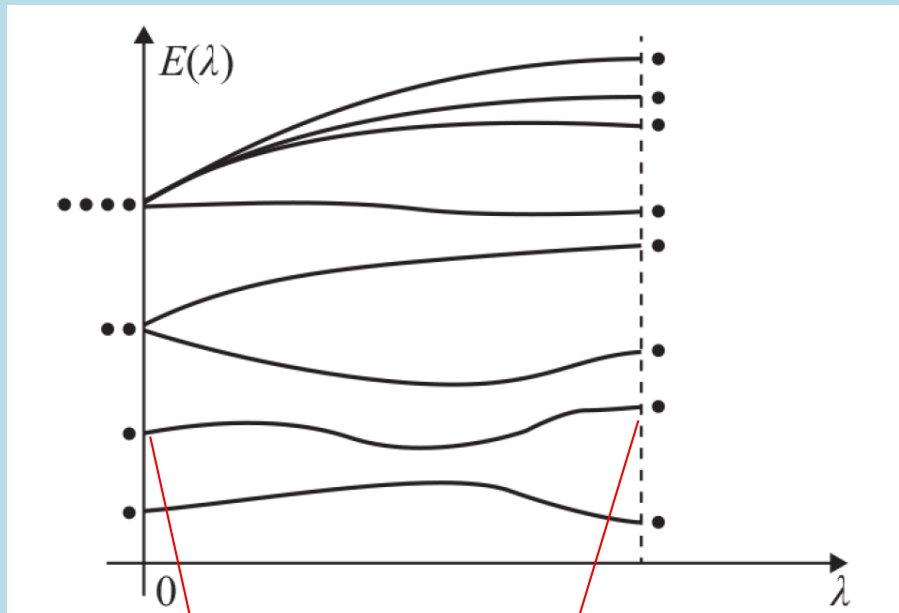
一階還有狀態的修正  $|\phi_n^{(1)}\rangle$  ,

$$|\psi_n\rangle \sim |\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots$$

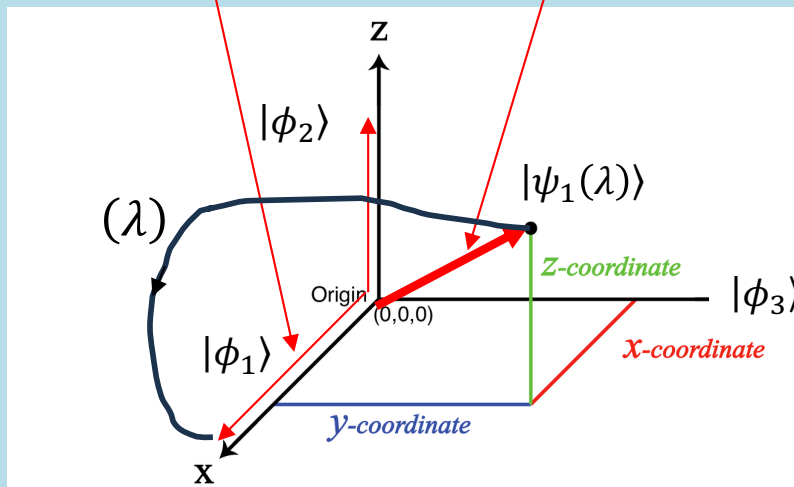
$$\psi_n(x) \sim \phi_n(x) + \lambda \phi_n^{(1)}(x) + \dots$$

我們預期此修正可以其他本徵態  $|\phi_m\rangle, m \neq n$  展開！

$$\phi_n^{(1)}(x) \sim \sum_m c_m \cdot \phi_m(x)$$



**Figure 25.1**  
The energy eigenvalues of  $\hat{H}(\lambda)$  change as  $\lambda$  goes from zero to one. On the  $\lambda = 0$  vertical axis, the  $\hat{H}^{(0)}$  eigenstates are represented by heavy dots. For  $\lambda = 1$ , the dots have shifted.



$|\phi_n\rangle$  組成一組正交基底

以空間來比論，可以單位向量  $\hat{e}_x, \hat{e}_z$  類比未微擾本徵態  $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ 。

$\lambda \rightarrow 0$  會趨近  $|\phi_1\rangle$  的真實本徵態  $|\psi_1(\lambda)\rangle$  含有修正，

此修正可以其他本徵態  $|\phi_m\rangle, m \neq n$ ，類比於其他軸的單位向量展開！

$|\phi_n\rangle$  組成一組正交基底。

它們雖不是真實本徵態，但數學上是成立的！

用這一內積符號：
$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \psi(x)^* \cdot \phi(x) \equiv \langle \psi | \phi \rangle$$

未微擾  $H_0$  的本徵態  $|\phi_n\rangle$  滿足正交定理：

$$\int_0^a dx \cdot \phi_n^*(x) \phi_m(x) = \delta_{mn}$$



$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{mn}$$

$$\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j = \delta_{ij}$$

任一狀態  $|\psi\rangle$  以未微擾  $H_0$  的本徵態  $|\phi_n\rangle$  展開：

$$\psi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x)$$



$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$$

分量可寫成：如向量沿軸的投影一般。

$$c_n = \int_0^a dx \cdot \phi_n^*(x) \psi(x)$$

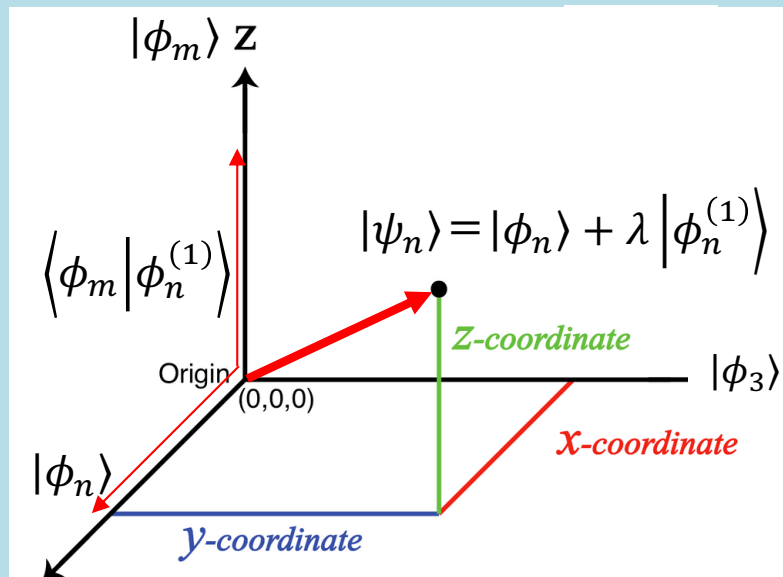


$$c_n = \langle \phi_n | \psi \rangle$$

$$V_x = \vec{V} \cdot \hat{e}_x$$

預期一階狀態的修正  $|\phi_n^{(1)}\rangle$ ，可以其他本徵態  $|\phi_m\rangle, m \neq n$  展開，

所以希望計算  $|\phi_n^{(1)}\rangle$  沿第  $m$  本徵態  $|\phi_m\rangle$  的投影分量： $\langle \phi_m | \phi_n^{(1)} \rangle$



我們從同樣的一階方程式出發：

$$H_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + H_1 |\phi_n\rangle = E_n^{(1)} |\phi_n\rangle + E_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle$$

$$H_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + H_1 |\phi_n\rangle = E_n^{(1)} |\phi_n\rangle + E_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle$$

同樣的一階方程式，這次取此式與 $\langle\phi_m|, m \neq n$ 的內積，

$$\langle\phi_m|H_0|\phi_n^{(1)}\rangle + \langle\phi_m|H_1|\phi_n\rangle = E_n^{(1)} \langle\phi_m|\phi_n\rangle + E_n^{(0)} \langle\phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle$$

想計算的投影分量 $\langle\phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle$ 立刻出現在第四項。

代入 $\phi_{m,n}$ 的正交關係後，第三項為零：

第一項同樣代入bra的本徵態關係來化簡，其實它也正比於想計算的投影分量。

$$\langle\phi_m|H_0|\phi_n^{(1)}\rangle = \langle H_0^\dagger \phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle = \langle H_0 \phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle = \langle E_m^{(0)} \phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle = E_m^{(0)} \langle\phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle$$

$$E_m^{(0)} \langle\phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle + \langle\phi_m|H_1|\phi_n\rangle = E_n^{(0)} \langle\phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle$$

$$\langle\phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle\phi_m|H_1|\phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

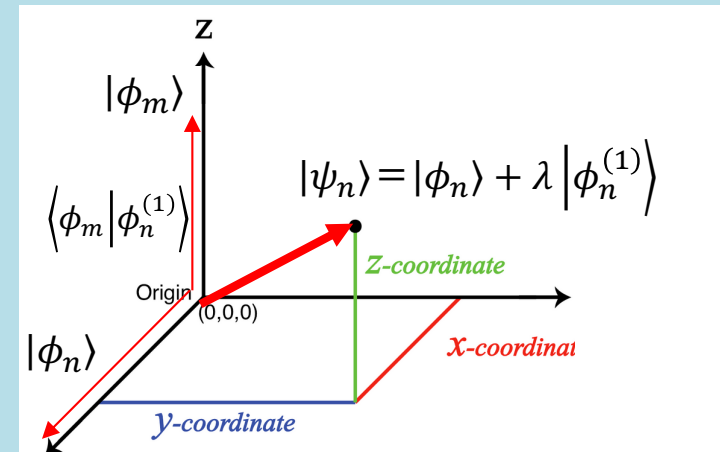
左手的內積就是 $|\phi_n^{(1)}\rangle$ 沿 $|\phi_m\rangle$ 的投影分量了！

把所有本徵態 $|\phi_m\rangle$ 視為一組基底。

$\langle\phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle$ 就是 $|\phi_n^{(1)}\rangle$ 沿 $|\phi_m\rangle$ 方向的展開的分量！

$$\langle\phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle\phi_m|H_1|\phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

就是 $|\phi_m\rangle$ 在微擾後的 $|\psi_n\rangle$ 中佔的分量或說投影。



第一階 $\lambda^1$ ， $|\phi_m\rangle$ 對本徵態 $|\phi_n\rangle$ 的修正：

$$\frac{\langle\phi_m|H_1|\phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle$$

把所有可能的修正加總起來，我們就得到完整第一階 $\lambda^1$ 對本徵態的修正：

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle\phi_m|H_1|\phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle$$

分量

單位向量

$$|\psi_n\rangle \sim |\phi_n\rangle + \lambda \frac{\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle + \dots$$

如果將未微擾的 $|\phi_n\rangle$ 視為純粹的主要成分，修正就常稱為微擾造成的 $|\phi_m\rangle$ 混雜、混合或mixing。好似微擾在 $|\phi_n\rangle$ 混雜了 $|\phi_m\rangle$ 的配料ingredient。



能量 $E_m^{(0)}$ 與 $E_n^{(0)}$ 接近的態 $|\phi_m\rangle$ ，能量差較小，混雜較大。

$\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle$ 矩陣元matrix element不為零的態 $|\phi_m\rangle$ ，微擾就會混雜 $|\phi_m\rangle$ 與 $|\phi_n\rangle$ ！  
 $H_1 | \phi_n \rangle$ 投影於 $|\phi_m\rangle$ 方向分量不為零的態 $|\phi_m\rangle$ ，才有混雜。

$$\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \phi_m^*(x) H_1 \phi_n(x)$$

$H_1 \phi_n(x)$ 與 $\phi_m^*(x)$ 波函數的重疊大，混雜也會較大。

第一階 $\lambda^1$ ， $|\phi_m\rangle$ 對本徵態 $|\phi_n\rangle$ 的修正：

這個結果有時會出問題：
$$\frac{\langle\phi_m|H_1|\phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle$$

如果 $\phi_m$ 與 $\phi_n$ 是能量相等的簡併態degenerate states，

分母能量差 $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ 為零，

$|\phi_m\rangle$ 對本徵態 $|\phi_n\rangle$ 的修正的會是無限大！

$$\frac{\langle\phi_m|H_1|\phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \rightarrow \infty$$

若有本徵值相等的多個簡併態，以一般微擾計算，彼此的混雜會是無限大！

簡併微擾計算必須對簡併態有前置處理，再放入一般微擾計算！



計算 Anharmonic Oscillator 基態的一階修正：

$$a|n\rangle = \sqrt{n} \cdot |n-1\rangle$$

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \cdot |n+1\rangle$$

$$|\psi_0\rangle = |0\rangle + \lambda \sum_{k \neq 0} \frac{\langle k|H_1|0\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k\rangle$$

$$\langle k|(a + a^\dagger)^4|0\rangle = \langle k|(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)|0\rangle$$

$$= \langle k|(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)a^\dagger|0\rangle$$

零個  $a$  ,  $k = 4$

$$\langle 4|a^\dagger a^\dagger a^\dagger a^\dagger|0\rangle = \sqrt{4}\sqrt{3}\sqrt{2}\sqrt{1} = 2\sqrt{6}$$

一個  $a$  ,  $k = 2$

$$\langle 2|aa^\dagger a^\dagger a^\dagger|0\rangle + \langle 2|a^\dagger aa^\dagger a^\dagger|0\rangle + \langle 2|a^\dagger a^\dagger aa^\dagger|0\rangle = \sqrt{18} + \sqrt{8} + \sqrt{2} = 6\sqrt{2}$$

~~二個  $a$  ,  $k = 0$~~

~~三個  $a$  ,  $k = -2$~~

$$\langle 4|H_1|0\rangle = \frac{1}{4} \hbar\omega 2\sqrt{6} = \frac{\sqrt{6}}{2} \hbar\omega$$

$$\langle 2|H_1|0\rangle = \frac{3\sqrt{2}}{2} \hbar\omega$$

$$|\psi_0\rangle = |0\rangle - \frac{1}{2\hbar\omega} \frac{3\sqrt{2}}{2} \hbar\omega |2\rangle - \frac{1}{4\hbar\omega} \frac{\sqrt{6}}{2} \hbar\omega |4\rangle = |0\rangle - \frac{3\sqrt{2}}{4} |2\rangle - \frac{\sqrt{6}}{8} |4\rangle$$

$$(H_0 + \lambda H_1) \left\{ |\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots \right\} = \left( E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots \right) \left\{ |\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots \right\}$$

把 $\lambda H_1$ 移到右邊， $E_n^{(0)}$ 移到左邊，對更高階微擾運算更加方便。

$$\left( H_0 - E_n^{(0)} \right) \left\{ |\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots \right\}$$

補充材料

$$= \left( -\lambda H_1 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left\{ |\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots \right\}$$

現在收集到**第二階**， $\lambda^2$ ：左手邊還是只有一項，右手邊有三項：

$$\lambda^2 \left( \hat{H}_0 - E_n^{(0)} \right) |\phi_n^{(2)}\rangle = \lambda^2 E_n^{(2)} |\phi_n\rangle + \lambda^2 E_n^{(1)} |\phi_n^{(1)}\rangle - \lambda^2 \hat{H}_1 |\phi_n^{(1)}\rangle$$

事實上更高階的展開，方程式都有非常類似的架構，

$$\lambda^0: (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) |n^{(0)}\rangle = 0,$$

$$\lambda^1: (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \delta H) |n^{(0)}\rangle,$$

$$\lambda^2: (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) |n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - \delta H) |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle,$$

$$\lambda^3: (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) |n^{(3)}\rangle = (E_n^{(1)} - \delta H) |n^{(2)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(3)} |n^{(0)}\rangle,$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$\lambda^k: (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) |n^{(k)}\rangle = (E_n^{(1)} - \delta H) |n^{(k-1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(k-2)}\rangle + \dots + E_n^{(k)} |n^{(0)}\rangle.$$

$$\hat{H}_0 \left| \phi_n^{(2)} \right\rangle - E_n^{(0)} \left| \phi_n^{(2)} \right\rangle = E_n^{(2)} \left| \phi_n \right\rangle + E_n^{(1)} \left| \phi_n^{(1)} \right\rangle - \hat{H}_1 \left| \phi_n^{(1)} \right\rangle \quad \langle \phi_n | \hat{H}_0 = \langle \phi_n | E_n^{(0)}$$

如同第一階，取此式與 $\langle \phi_n |$ 的內積，左手邊如同第一階，依舊又為零：

$$0 = E_n^{(2)} \langle \phi_n | \phi_n \rangle + E_n^{(1)} \langle \phi_n | \phi_n^{(1)} \rangle - \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_n^{(1)} \rangle \quad \langle \phi_n | \phi_n^{(1)} \rangle = 0$$

已安排所有修正 $\left| \phi_n^{(i)} \right\rangle$ 都與被修正的 $\left| \phi_n \right\rangle$ 正交，因此第二項為零！

可以得到：

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_n^{(1)} \rangle$$

從第一階微擾計算，已經解出 $\left| \phi_n^{(1)} \right\rangle$ ：代入即可！

$$\left| \phi_n^{(1)} \right\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left| \phi_k \right\rangle$$

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n | \hat{H}_1 \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left| \phi_k \right\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_k \rangle$$

$$= \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle^* = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

## 補充材料

還有一個有用的公式：

$$\langle \phi | \hat{A} \psi \rangle \equiv \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle$$

此內積或 $\hat{A}$ 矩陣元取複數共軛，可以表示為 $\hat{A}^\dagger$ 的矩陣元，兩邊態對調。

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle^* = \langle \phi | \hat{A} \psi \rangle^* = (\langle \hat{A} \psi |) \cdot | \phi \rangle = (\langle \psi | \cdot \hat{A}^\dagger | \phi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

這是第二階 $\lambda^2$ 對能量本徵值的修正。與一階本徵態修正相關聯！

$E_n^{(2)}$ 等於能量微擾 $H_1$ 的矩陣元，夾在 $|\phi_n\rangle$ 與任一其他定態，絕對值平方後，以 $|\phi_n\rangle$ 與此其他定態的能量差的倒數為權重，對所有其他定態求和！

1.  $\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle$ 矩陣元matrix element不為零的態 $|\phi_k\rangle$ ，才有貢獻。
2. 能量與 $|\phi_n\rangle$ 越靠近的其他定態 $|\phi_k\rangle$ ，貢獻會越大！

一般來說，能量差距越大的態，越不重要。

$$\langle \phi_n | H_1 | \phi_k \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \phi_n^*(x) \hat{H}_1(x) \phi_k(x)$$

若是波函數描述的系統，能量差距越大，波函數的重疊越少，矩陣元也較小。

3. 絕對值平方恆正，未微擾 $E_k^{(0)}$ 高於 $E_n^{(0)}$ 的定態，對修正的貢獻永遠是向下的。

未微擾能量 $E_k^{(0)}$ 低於 $E_n^{(0)}$ 的定態，對修正的貢獻永遠是向上的。

微擾永遠擴大兩個態的能量差距，擴大不均！Inequality is always enlarged.

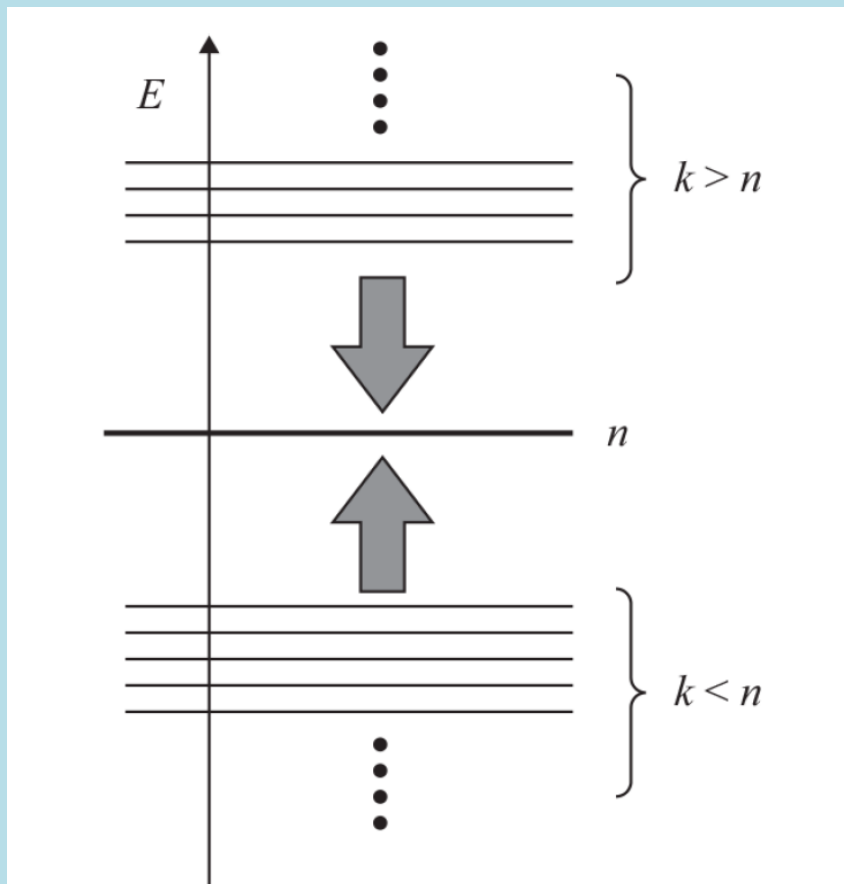


Figure 25.2

The second-order correction to the energy of the state  $|n^{(0)}\rangle$  receives negative contributions from the higher-energy states and positive contributions from the lower-energy states. Visualizing states on the energy scale, we have an effective repulsion preventing the state  $|n^{(0)}\rangle$  from approaching the neighboring states.

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

補充材料

例二：Stark Effect 在氫原子上加上一個常數電場沿z方向，

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

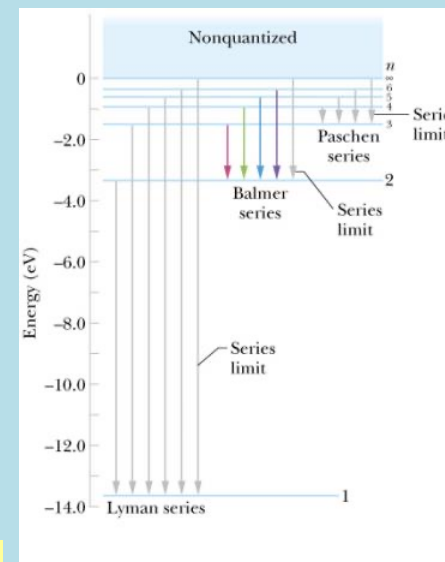
$$\lambda H_1 = e\vec{r} \cdot \vec{E} = eEz$$

未微擾 $H_0$ 就是一般氫原子能階計算。

$H_0$ 的本徵值與本徵態：

$$E_n^{(0)} = (-13.6\text{eV}) \left( \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\phi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot P_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$



計算基態本徵值的第一階修正：

$$\lambda E_n^{(1)} = \lambda \langle \phi_{100} | H_1 | \phi_{100} \rangle = eE \langle \phi_{100} | z | \phi_{100} \rangle$$

$$= eE \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}^3 \cdot \phi_{100}^*(\vec{r}) z \phi_{100}(\vec{r}) = eE \langle z \rangle = 0$$

基態的z座標期望值為零！

必須計算基態本徵值的第二階修正：

$$E_1^{(2)} = \sum_{lm, k \neq 1} \frac{|\langle \phi_{100} | z | \phi_{klm} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

能量差距越大的態，越不重要。

而且波函數的重疊少，矩陣元也較小。

Stark Effect：外加電場，計算激發態2s  $\phi_{200}$ 的狀態修正，

$$\lambda \hat{H}_1 = ezE$$

能量 $E_m^{(0)}$ 與 $E_2^{(0)}$ 接近的態 $|\phi_m\rangle$ ，混雜較大。

自然猜測其他 $n = 2$ 的定態貢獻最大，

$n = 2$ 的定態有四個： $\phi_{200}(2s), \phi_{210}, \phi_{211}, \phi_{21-1}(2p)$

$\langle \phi_m | H_1 | \phi_n = 200 \rangle$ 若不為零，電場微擾位能就會在 $|\phi_n = 200\rangle$ ，混雜 $|\phi_m\rangle$ ！

可以證明： $\phi_{200}$ 不會與 $\phi_{21\pm 1}$ 混雜！ $\langle \phi_{211} | z | \phi_{200} \rangle = \langle \phi_{21-1} | z | \phi_{200} \rangle = 0$

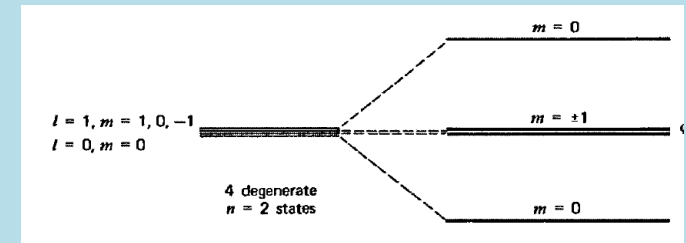
$$\langle \phi_{211} | z | \phi_{200} \rangle = \int r^2 \cos \theta dr d\theta d\phi \cdot \phi_{211}^* \cdot r \cos \theta \cdot \phi_{200}$$

$$\Rightarrow \int d\phi \cdot \Phi_1^* \cdot \Phi_0 \sim \int d\phi \cdot e^{-i\phi} = 0$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$z$ 與 $\phi$ 角無關，以上結果可推廣到任意兩個 $m_z$ 不相等的態，在此是不混雜的。

$\phi_{200}(2s)$ 只會與 $m_z$ 相等的態： $\phi_{210}(2p)$ 混雜！





$\phi_{200}(2s)$  只會與  $\phi_{210}(2p)$  混雜！

但因為分母能量差  $E_{200}^{(0)} - E_{210}^{(0)}$  為零，

$|\phi_{210}\rangle$  對本徵態  $2s$  的一階修正的貢獻會是無限大！

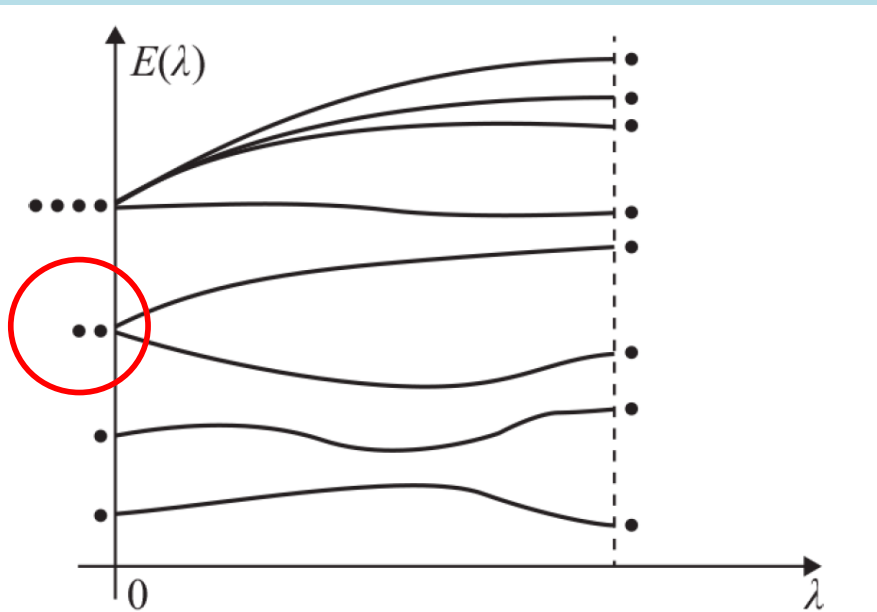
$$\frac{\langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{200} \rangle}{E_{200}^{(0)} - E_{210}^{(0)}} |\phi_{210}\rangle \rightarrow \infty$$

$|\phi_{210}\rangle$  對二階能量修正  $E_n^{(2)}$  的貢獻也是無限大！

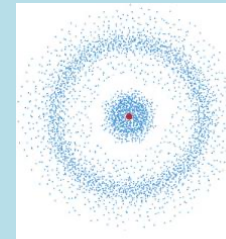
$$E_n^{(2)} = \frac{|\langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{200} \rangle|^2}{E_{200}^{(0)} - E_{210}^{(0)}}$$

很明顯的，問題來自  $\phi_{200}(2s)$  與  $\phi_{210}(2p)$  是能量相等的兩個簡併態 degenerate！

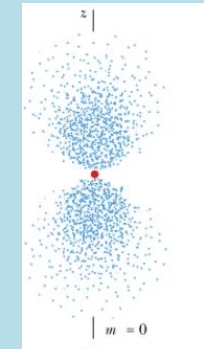
若有本徵值相等的多個簡併態，以一般微擾計算，彼此的混雜會是無限大！



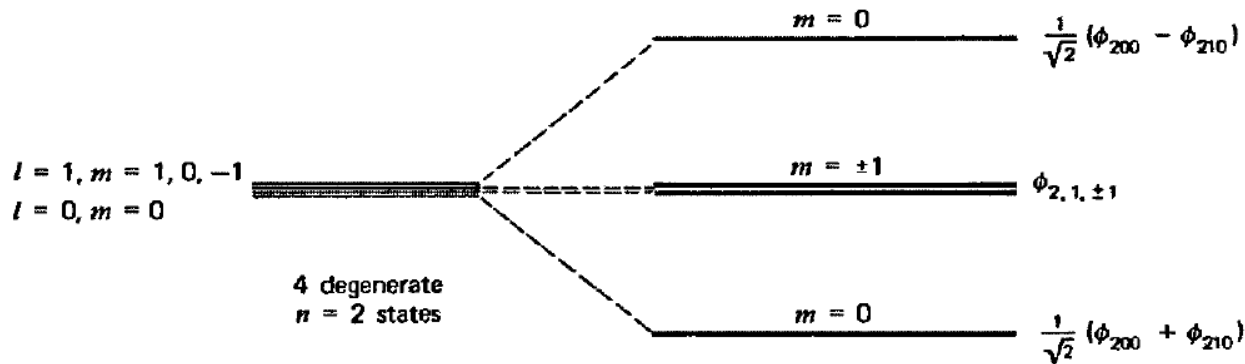
**Figure 25.1**  
The energy eigenvalues of  $\hat{H}(\lambda)$  change as  $\lambda$  goes from zero to one. On the  $\lambda = 0$  vertical axis, the  $\hat{H}^{(0)}$  eigenstates are represented by heavy dots. For  $\lambda = 1$ , the dots have shifted.



$\phi_{200}$



$\phi_{210}$



**Figure 11-1** Pattern of Stark splitting of hydrogen atom in  $n = 2$  state. The fourfold degeneracy is partly lifted by the perturbation. The  $m = \pm 1$  states remain degenerate and are not shifted in the Stark effect.

Perturbation lifts the degeneracy.微擾破壞了簡併。

兩個真實的本態必不簡併， $\lambda \rightarrow 0$ 後趨向簡併。

但哪一個的零階對應到 $\phi_{200}$ 及 $\phi_{210}$ ?或者可能兩者的混合?

## Degenerate Perturbation Theory

如果未微擾能量有兩個本徵值 $E^{(0)}$ 相同的、簡併degenerate的本徵態 $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ 。

那麼 $|\phi_2\rangle$ 對 $|\phi_1\rangle$ 的微擾一階本徵態修正貢獻：

$$\frac{\langle\phi_2|H_1|\phi_1\rangle}{E^{(0)} - E^{(0)}} |\phi_2\rangle = \infty$$

上式分母能量差 $E^{(0)} - E^{(0)}$ 為零， $|\phi_2\rangle$ 對 $|\phi_1\rangle$ 的一階混雜會是無限大！

除非分子的矩陣元 $\langle\phi_2|H_1|\phi_1\rangle$ 也是零。

如果不是零，

我們可不可以要找到適當的 $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ 使分子的矩陣元 $\langle\phi_2|H_1|\phi_1\rangle$ 也是零。

這真的可能嗎？這是可能的，原因是 $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ 並不是未微擾態的唯一選擇。

對簡併態自由度較大！

如果兩個簡併degenerate的本徵態 $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ 。

$$H_0|\phi_1\rangle - E^{(0)}|\phi_1\rangle = 0$$

$$H_0|\phi_2\rangle - E^{(0)}|\phi_2\rangle = 0$$

兩個態的線性組合 $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ 依舊是同一本徵值的本徵態，稱簡併態空間。

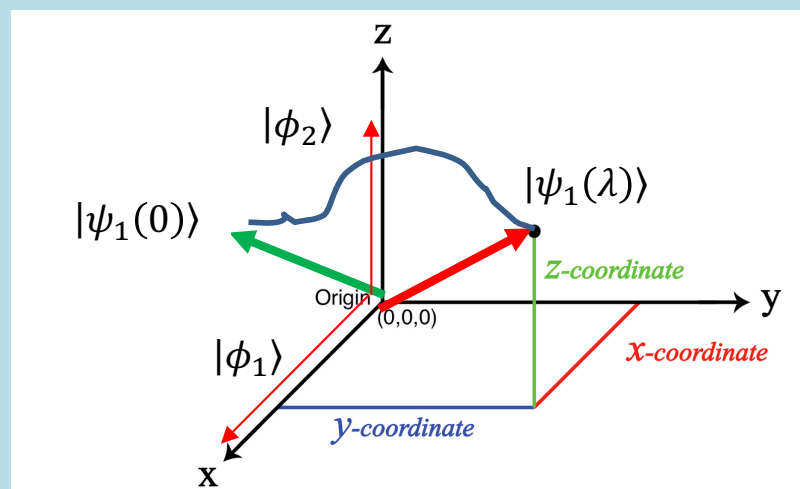
或許 $\lambda \rightarrow 0$ 時，一個真實的能量本徵態可能不會趨近於原來的選擇 $|\phi_{1,2}\rangle$ ，

而是趨近某一個 $|\phi_i\rangle$ 的線性組合，這才是正確的未微擾零次項。

$$\lambda \rightarrow 0 \text{ 時, } |\psi(\lambda)\rangle \rightarrow |\psi(0)\rangle = a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$$

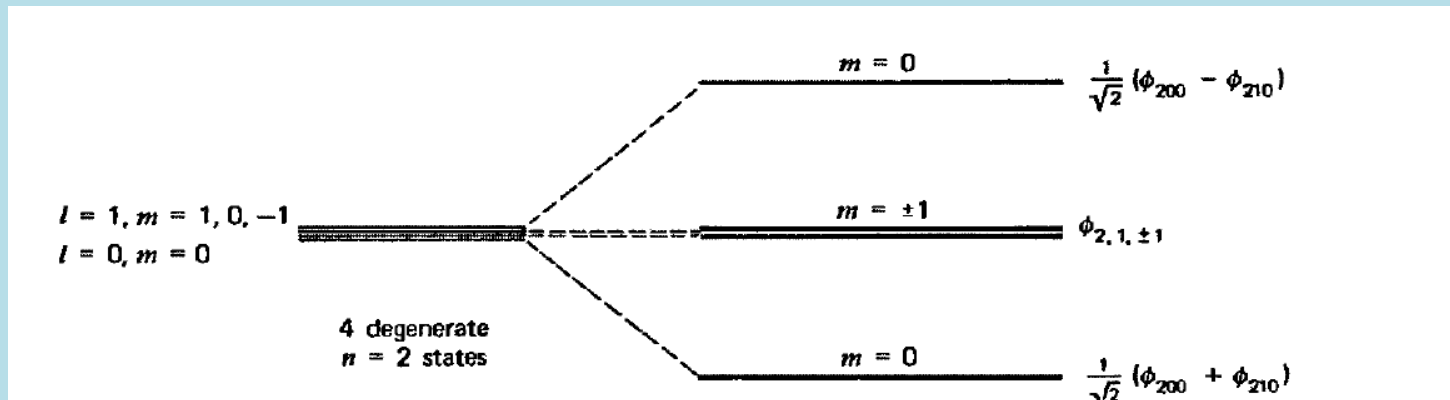
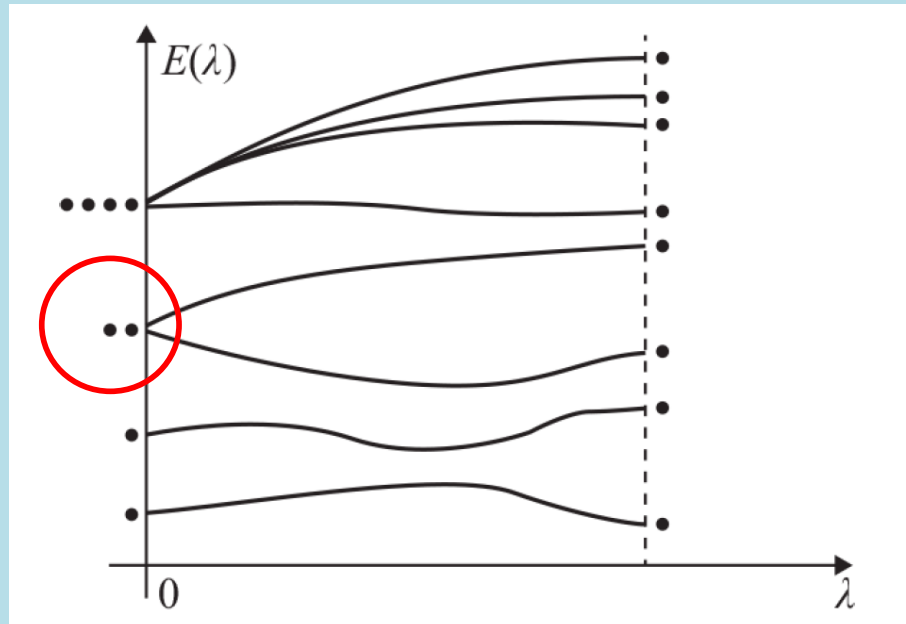
策略是：微擾計算必須容許這樣的選擇！以 $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ 為零階本徵態。

找出兩個適當的 $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ ，取代原來的 $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ ，作為微擾的零次起點。



以空間來比論，設 $\hat{e}_x, \hat{e}_y$ 類比簡併態 $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ ，簡併態空間就是 $x - z$ 平面。

一個真實本徵態 $|\psi_1(\lambda)\rangle$ ，可能趨近 $xz$ 平面的另一狀態 $|\psi_1(0)\rangle$ 而不是 $|\phi_1\rangle$ 。



兩個真實的本態，在零階的  $\lambda \rightarrow 0$   
 可能是對應到  $\phi_{200}$  及  $\phi_{210}$  兩者的混合。

設  $\lambda \rightarrow 0$  一真實本徵態趨近於  $|\psi_n(\lambda = 0)\rangle \equiv a|\phi_{n1}\rangle + b|\phi_{n2}\rangle$ 。

那它的微擾展開應該改為：

$$|\psi_n\rangle = (a|\phi_{n1}\rangle + b|\phi_{n2}\rangle) + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots$$

之前已經推導出一階的本徵態方程式，

$$H_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + H_1 |\phi_n\rangle = E_n^{(1)} |\phi_n\rangle + E_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle$$

只要零階的  $|\phi_n\rangle$  代入更新的  $a|\phi_{n1}\rangle + b|\phi_{n2}\rangle$  即可。

$$|\phi_n\rangle \rightarrow a|\phi_{n1}\rangle + b|\phi_{n2}\rangle$$

簡化符號，請容許： $|\phi_{n1}\rangle \rightarrow |\phi_1\rangle, |\phi_{n2}\rangle \rightarrow |\phi_2\rangle$

$$H_0 |\phi^{(1)}\rangle + H_1 (a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle) = E^{(1)} (a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle) + E^{(0)} |\phi^{(1)}\rangle$$

$$H_0|\phi^{(1)}\rangle + H_1(a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle) = E^{(1)}(a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle) + E^{(0)}|\phi^{(1)}\rangle$$

與一般微擾進行同樣的操作，現在有兩個態可以取內積：

取此式與 $\langle\phi_1|$ 內積，左邊第一項就與右邊最後一項還是抵消。

$$\langle\phi_1|H_0|\phi^{(1)}\rangle + a\langle\phi_1|H_1|\phi_1\rangle + b\langle\phi_1|H_1|\phi_2\rangle = E^{(1)}a\langle\phi_1|\phi_1\rangle + E^{(1)}b\langle\phi_1|\phi_2\rangle + E^{(0)}\langle\phi_1|\phi_1\rangle$$

抵消 可得：

$$a\langle\phi_1|H_1|\phi_1\rangle + b\langle\phi_1|H_1|\phi_2\rangle = E^{(1)}a$$

多了一項。

正交

抵消

與另一簡併態 $\langle\phi_2|$ 的內積，可得：

$$a\langle\phi_2|H_1|\phi_1\rangle + b\langle\phi_2|H_1|\phi_2\rangle = E^{(1)}b$$

將上兩式中的矩陣元 $\langle\phi_j|H_1|\phi_i\rangle \equiv h_{ij}$ 收集為一矩陣，係數 $a, b$ 收集為行向量後，

這兩式可以以一個矩陣方程式表示：

$$\begin{pmatrix} \langle\phi_1|H_1|\phi_1\rangle & \langle\phi_1|H_1|\phi_2\rangle \\ \langle\phi_2|H_1|\phi_1\rangle & \langle\phi_2|H_1|\phi_2\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

此式即是這個矩陣  $\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix}$  的本徵向量方程式！

一個真實本徵態所趨近的零階項  $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ ，必須滿足以下矩陣方程式：

$$\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$
 此式即是這個矩陣  $\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix}$  的本徵向量方程式。

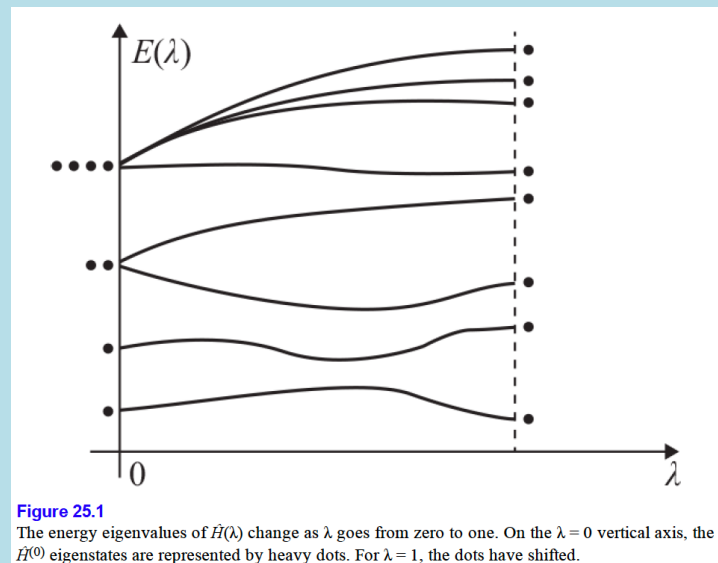
一階能量修正  $E^{(1)}$  就是本徵值。

零階本徵態  $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ ，就是此矩陣的本徵向量。

微擾能量  $H_1$  會決定微擾時適當的第零階未微擾本徵態！真令人驚訝！

如果把  $\lambda$  比喻為時間，這有點是未來  $\lambda \neq 0$  可以決定過去  $\lambda = 0$  ！

但應該說是未來，決定了過去  $\lambda = 0$  跨向未來  $\lambda \neq 0$  的第一步。





1.  $\lambda \rightarrow 0$ 時，真實解會趨近微擾項矩陣的本徵向量所代表的狀態，本徵向量有兩個。

$$\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} = E_i^{(1)} \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} \quad i = 1, 2$$

$$|\psi_i(\lambda \rightarrow 0)\rangle \rightarrow |\phi_i^{(0)}\rangle = a_i|\phi_1\rangle + b_i|\phi_2\rangle \quad i = 1, 2$$

圖中這兩個狀態的身份就近似找到了！

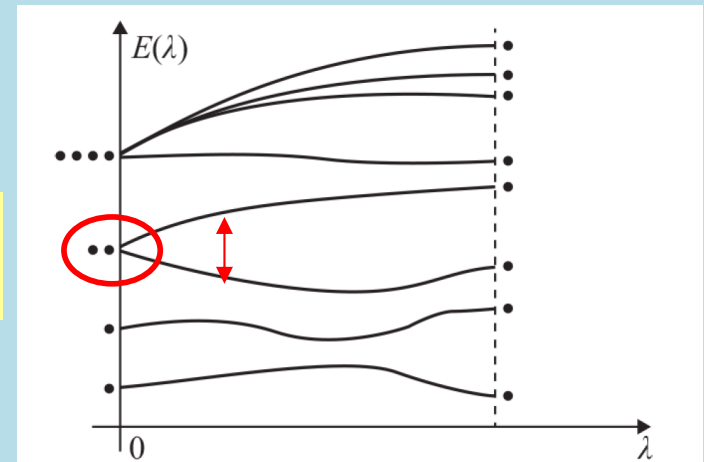


Figure 25.1  
The energy eigenvalues of  $\hat{H}(\lambda)$  change as  $\lambda$  goes from zero to one. On the  $\lambda=0$  vertical axis, the  $\hat{H}^{(0)}$  eigenstates are represented by heavy dots. For  $\lambda=1$ , the dots have shifted.

2. 在簡併空間，若以上述本徵向量  $\begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix}$  為基底，矩陣  $\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix}$  要做線性變換，

變換後，矩陣  $\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix}$  會是對角的。

The matrix of  $\hat{H}'$  calculated in this basis appears as

$$\hat{H}' = \begin{pmatrix} H'_{11} & & & & H'_{1,q+1} & \cdots \\ & H'_{22} & & & & \\ & & 0 & & & \\ & 0 & & \cdots & & \\ & & & & H'_{qq} & \\ \hline & & & & & H'_{q+1,1} \\ \vdots & & & & & \vdots \end{pmatrix}$$

$$\frac{\langle \phi_2 | H_1 | \phi_1 \rangle}{E^{(0)} - E^{(0)}} |\phi_2\rangle = \infty$$

可以證明以本徵向量重新選零階項後，微擾的無限大就可以避免了。

這是因為若以上述本徵向量 $\begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix}$ 為基底，矩陣 $\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix}$ 自然是對角的。

取此基底為新的零階項，在微擾公式中分子的矩陣元 $\langle \phi_1^{(0)} | H_1 | \phi_2^{(0)} \rangle$ 會为零。

$$\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} = E_i^{(1)} \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} \quad i = 1, 2$$

3. 兩個本徵值就是 $|\psi_{1,2}\rangle$ 的能量一階修正 $E_{1,2}^{(1)}$ ！  
 這兩個狀態分裂的能隙就找到了！

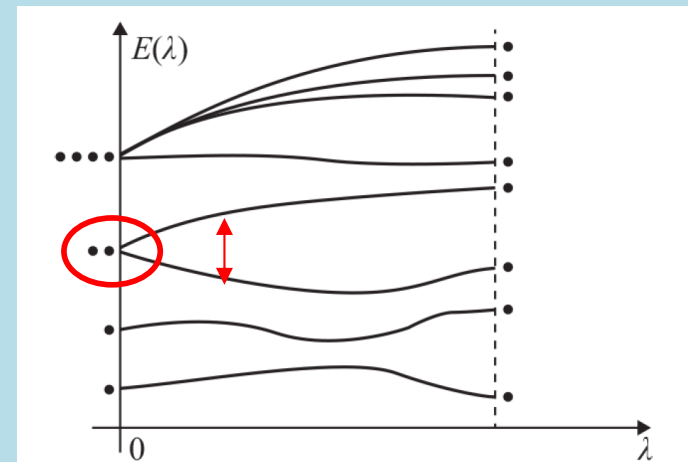


Figure 25.1  
 The energy eigenvalues of  $\hat{H}(\lambda)$  change as  $\lambda$  goes from zero to one. On the  $\lambda=0$  vertical axis, the  $\hat{H}^{(0)}$  eigenstates are represented by heavy dots. For  $\lambda=1$ , the dots have shifted.

4. 兩本徵值通常不同，因此能量的一階修正 $E_{1,2}^{(1)}$ 不相等，兩個態的簡併就被破壞了。  
 一般就說：微擾 $H_1$ 破壞了這兩個態的簡併。Lift the degeneracies.

知乎

首页

知学堂

会员

发现

等你来答

东航坠机事故调查进展发布

英语

物理学

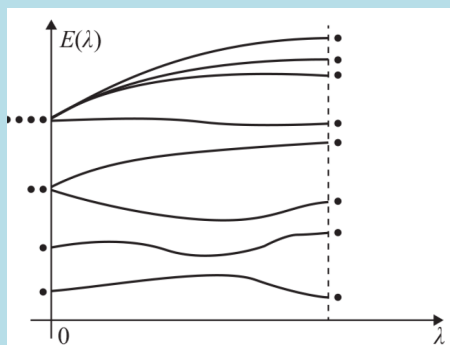
为什么“lift the degeneracy”是“破坏简并”而不是“提高简并度”呢？

“lift”在 The New Oxford Dictionary of English 中的释义有 1. raise to a higher posit... 显示全部



一般來說，微擾不會改變定性的樣貌，畢竟是微小的效應。

因此、儘管每一次造訪，嵐山渡月橋細膩的溪水線條或許都會受到微擾，每一個瞬間都不同，但未微擾的桂川卻是近似的、永遠美麗而恆常的。



簡併態的微擾卻會破壞簡併，完全改變系統的外在性質。

或許當你造訪桂川的那一天，微風特別涼爽，溪水特別溫柔。

你會發現那一天嵐山分外怡人。真是一期一會。

**Stark Effect** 計算激發態2s的修正， $n = 2$ 有四個本徵值相等的簡併態：

僅 $\phi_{200}(2s)$ 與 $\phi_{210}(2p)$ 混雜！考慮二維簡併空間：

$$a|\phi_{200}\rangle + b|\phi_{210}\rangle \sim \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

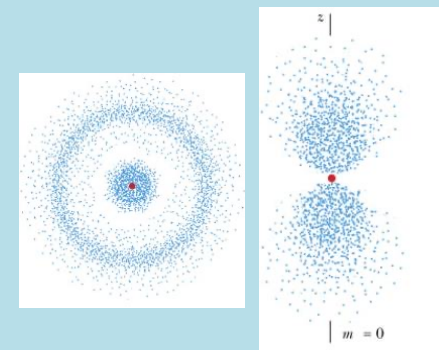
$H_1$ 本徵向量方程式：

$$\lambda \begin{pmatrix} \langle \phi_{200} | H_1 | \phi_{200} \rangle & \langle \phi_{200} | H_1 | \phi_{210} \rangle \\ \langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{200} \rangle & \langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{210} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\lambda \hat{H}_1 = ezE$$

$$eE \begin{pmatrix} \langle \phi_{200} | z | \phi_{200} \rangle & \langle \phi_{200} | z | \phi_{210} \rangle \\ \langle \phi_{210} | z | \phi_{200} \rangle & \langle \phi_{210} | z | \phi_{210} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$\langle \phi_{200} | z | \phi_{200} \rangle = \langle \phi_{210} | z | \phi_{210} \rangle = 0$  激發態的z座標期望值為零！



$$\begin{aligned} \langle \phi_{200} | z | \phi_{210} \rangle &= \int_0^\infty r^2 dr (2a_0)^{-3} e^{-r/a_0} \frac{2r}{\sqrt{3}a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) r \\ &\quad \cdot \int d\Omega Y_{00}^* (\sqrt{4\pi/3} Y_{10}) Y_{10} \quad (11-44) \\ &= -3a_0 \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{200} | z | \phi_{210} \rangle = \langle \phi_{210} | z | \phi_{200} \rangle^* = -3a_0$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -3eEa_0 \\ -3eEa_0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = -3eEa_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

這就是已經解過： $\sigma_x$ 的本徵態問題。

$$-3eEa_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} E_n^{(1)} & 3eEa_0 \\ 3eEa_0 & E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

本徵值與本徵態如預期有兩組。

$$E_n^{(1)} = 3eEa_0$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$|\psi_{2-}\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{200}\rangle - |\phi_{210}\rangle)$$

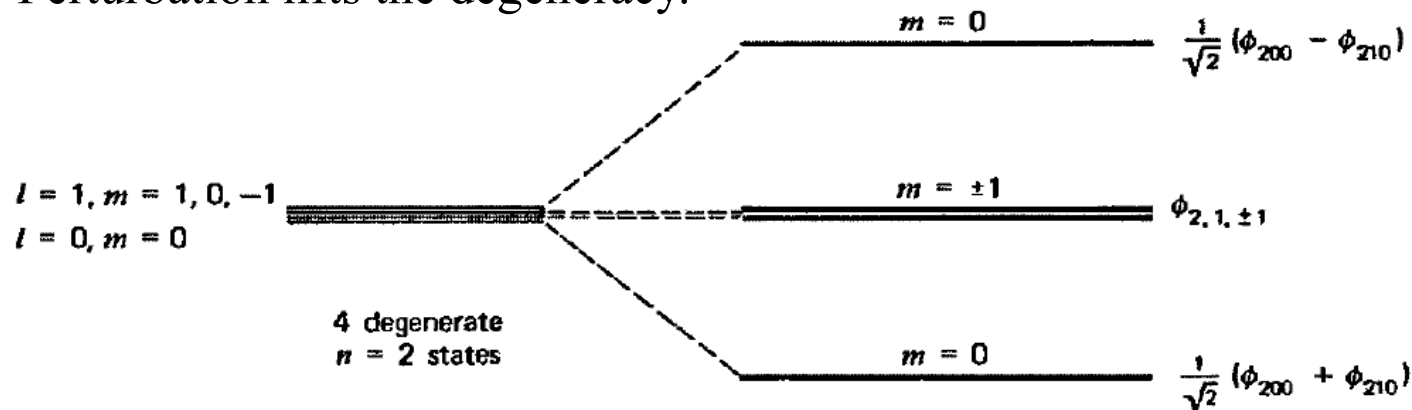
$$E_n^{(1)} = -3eEa_0$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$|\psi_{2+}\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{200}\rangle + |\phi_{210}\rangle)$$

注意：現在能量本徵值已不同，微擾項在一階修正將簡併部分移除。

Perturbation lifts the degeneracy.



**Figure 11-1** Pattern of Stark splitting of hydrogen atom in  $n = 2$  state. The fourfold degeneracy is partly lifted by the perturbation. The  $m = \pm 1$  states remain degenerate and are not shifted in the Stark effect.

找到適當的零階項後，微擾展開就可以繼續展開！以第一本徵態的修正 $|\phi_{n1}^{(1)}\rangle$ 為例：

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |\phi_{n1}^{(1)}\rangle + H_1 |\phi_{n1}^{(0)}\rangle = E_n^{(1)} |\phi_{n1}^{(0)}\rangle$$

現在取此式與 $\langle\phi_m|, m \neq n$ 的內積，代入正交關係： $\langle\phi_m|\phi_n\rangle = 0$

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle\phi_m|\phi_{n1}^{(1)}\rangle = \lambda \langle\phi_m|\hat{H}_1|\phi_{n1}\rangle$$

$$\langle\phi_m|\phi_{n1}^{(1)}\rangle = \frac{\langle\phi_m|H_1|\phi_{n1}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

一階狀態修正 $|\phi_{n1}^{(1)}\rangle$ ，與其他不同能量狀態的內積，公式與非簡併微擾完全相同！

$$|\psi_n\rangle \sim |\phi_{n1}^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle\phi_m|H_1|\phi_{n1}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle + d |\phi_{n2}^{(0)}\rangle$$

但此時，一階狀態修正 $|\phi_{n1}^{(1)}\rangle$ 內，還有其他簡併態 $|\phi_{n2}^{(0)}\rangle$ 的貢獻，比較複雜，

必須用到二階能量修正才可以計算！我們略過。可以見Zweibach。

以上推導很容易推廣到  $N > 2$  時：

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_i |\phi_{ni}\rangle + o(\lambda)$$

代入本徵態方程式：

$$\left( H_0 - E_n^{(0)} \right) \left\{ \sum_{i=1}^N \alpha_i |\phi_{ni}\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots \right\}$$

取到一階：

$$= \left( -\lambda H_1 + \lambda E_n^{(1)} + \dots \right) \left\{ \sum_{i=1}^N \alpha_i |\phi_{ni}\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \dots \right\}$$

$$\left( H_0 - E_n^{(0)} + \lambda H_1 \right) \sum_{i=1}^N \alpha_i |\phi_{ni}\rangle = \lambda E_n^{(1)} \sum_{i=1}^N \alpha_i |\phi_{ni}\rangle$$

$$\hat{H}_1 \sum_{i=1}^N \alpha_i |\phi_{ni}\rangle = E_n^{(1)} \sum_{i=1}^N \alpha_i |\phi_{ni}\rangle$$

取此式與  $\langle \phi_{nj} |$  的內積，可得：

$$\sum_{i=1}^N \langle \phi_{nj} | H_1 | \phi_{ni} \rangle \alpha_i = E_n^{(1)} \alpha_i$$

可見：零階項  $\sum_{i=1}^N \alpha_i |\phi_{ni}\rangle$  在簡併的  $N$  維子空間內是  $\hat{H}_1$  的本徵態！



找到 $H_0$ 的 $N$ 個簡併態，

在以它們為基底的 $N$ 維線性空間，寫下 $H_1$ 的矩陣 $\langle \phi_{nj} | H_1 | \phi_{ni} \rangle \equiv h_{ij}$ 。

將矩陣對角化，即是求此矩陣的本徵向量與本徵值！本徵向量即零次項。

$$\text{The basis } |\psi_I^{(0)}\rangle, I=1, \dots, N \text{ makes } \delta H \text{ diagonal in the space } \mathbb{V}_N. \quad (25.4.31)$$

Going back to (25.4.18), we see that

$$E_{nl}(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda \delta H_{ll} + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (25.4.32)$$

若以本徵態為基底， $\hat{H}_1$ 矩陣將是對角的。

$$\hat{H}' = \begin{pmatrix} H'_{11} & & & 0 & & H'_{1,q+1} & \dots \\ & H'_{22} & & & & & \\ & & \dots & & & & \\ & & & H'_{qq} & & & \\ \hline & & & & & H'_{q+1,1} & \\ \vdots & & & & & & \end{pmatrix}$$

對角的element，也就是本徵值，就是能量一階微擾修正Energy Shift。

We have therefore determined the good basis and the leading energy corrections: *the good basis is that composed by the eigenvectors of  $[\delta H]$ , with energy corrections given by the associated eigenvalues.*