



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。

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 λH_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。

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

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

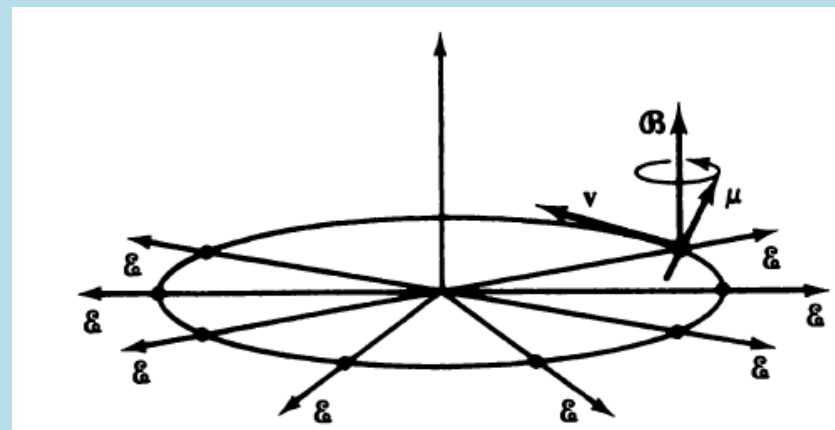
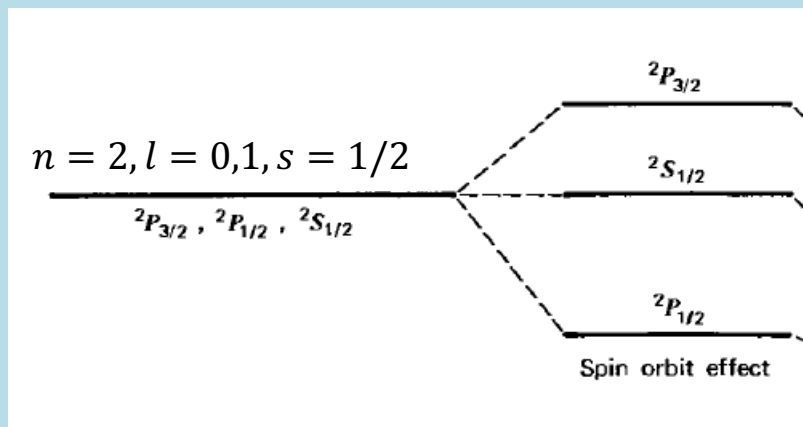
$$H_1 = x^4$$

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。

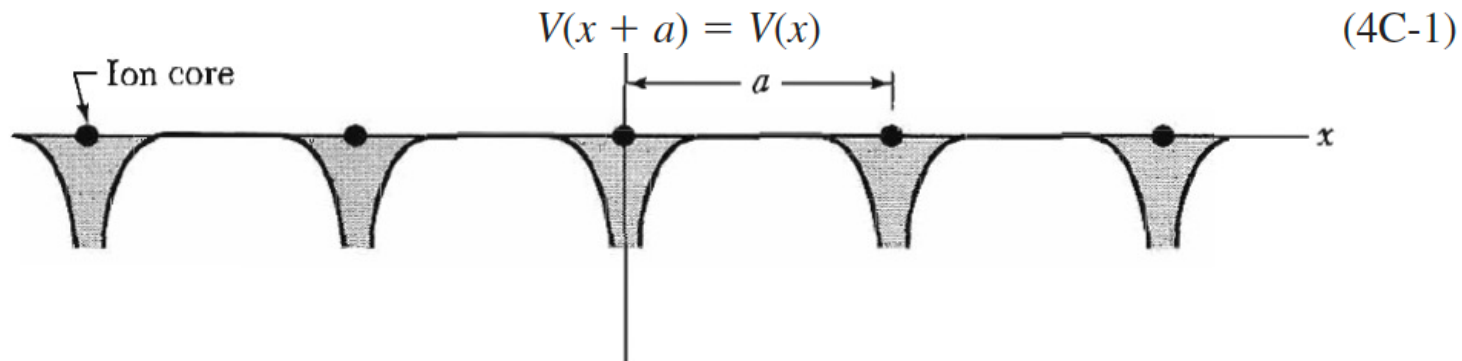
Supplement 4-C

Periodic Potentials

Metals generally have a crystalline structure; that is, the ions are arranged in a way that exhibits a spatial periodicity. In our one-dimensional discussion of this topic, we will see that this periodicity has two effects on the motion of the free electrons in the metal. One is that for a perfect *lattice*—that is, for ions spaced equally—the *electron propagates without reflection*; the other is that there are restrictions on the energies allowed for the electrons; that is, *there are allowed and forbidden energy “bands.”*

We begin with a discussion of the consequences of perfect periodicity.

The periodicity will be built into the potential, for which we require that

$$V(x + a) = V(x) \quad (4C-1)$$


The diagram illustrates a periodic potential $V(x)$ along the x -axis. The potential consists of a series of identical, shaded, rectangular wells (representing ion cores) separated by flat regions. The distance between the centers of two adjacent wells is labeled a . The equation $V(x + a) = V(x)$ is written above the diagram, indicating the periodicity of the potential. The x -axis is shown as a horizontal line with an arrow pointing to the right.

Nearly free electron model

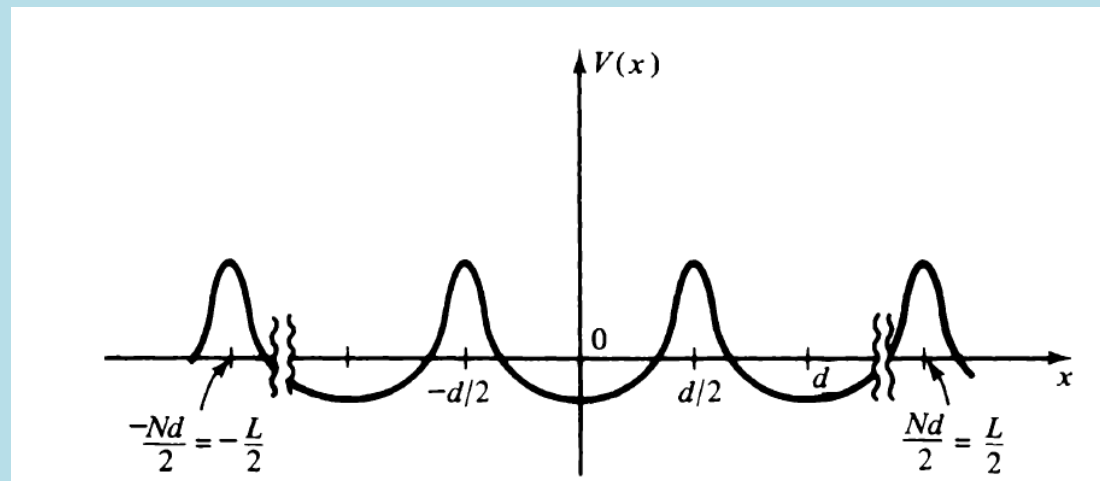
考慮一維空間，將自由電子視為未微擾模型，加入一週期性位能 $V(x)$ 作為微擾！

$$H_0 = \frac{p^2}{2m}$$

$$H_1 = V(x)$$

$$V(x + a) = V(x)$$

例如：



設 H 可以分解為未微擾unperturbed H_0 ，加一個較小的微擾 perturbation λH_1 ：
考慮 H 的特定第個本徵態 $|\psi_n\rangle$ （固定 n ）：

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

本徵值 $E_n(\lambda)$ 與本徵態 $|\psi_n(\lambda)\rangle$ 由參數 λ 決定，可以視為 λ 的函數。

讓 λ 連續由真實值變化至0， $E_n(0)$ 趨近 H_0 本徵值 $E_n^{(0)}$ ， $|\psi_n(0)\rangle$ 趨近本徵態 $|\phi_n\rangle$ 。

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

而 λ 很小時，預期未微擾的結果與真實結果的差距很小。

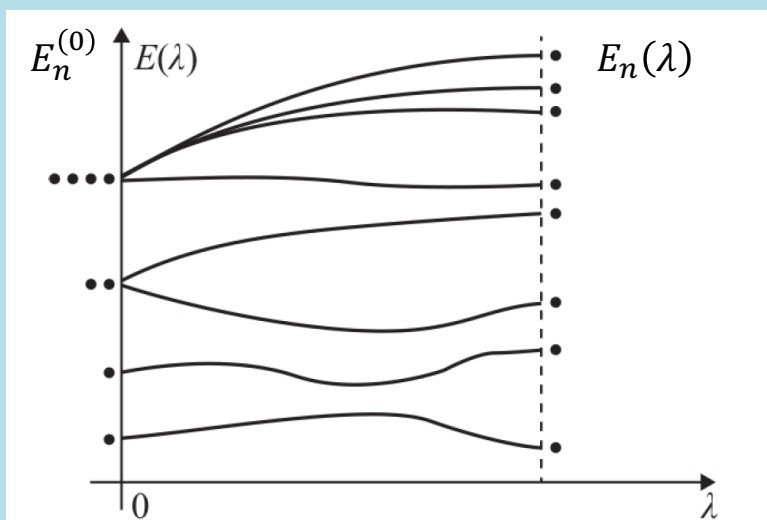
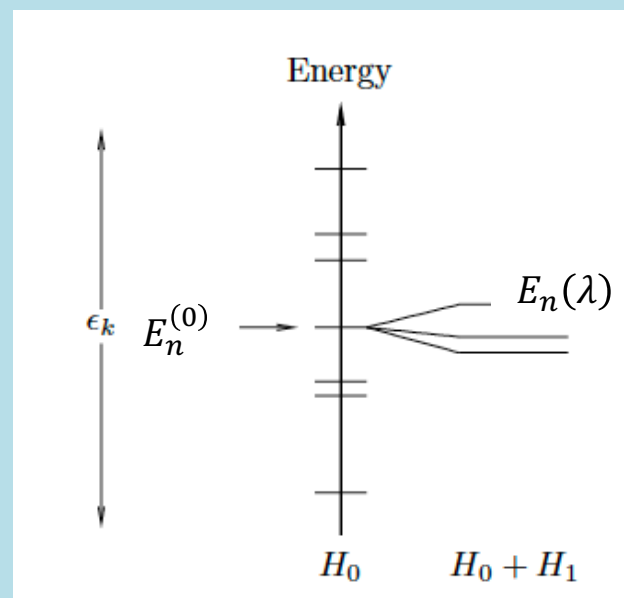


Figure 25.1
The energy eigenvalues of $\hat{H}(\lambda)$ change as λ goes from zero to one. On the $\lambda = 0$ vertical axis, the $\hat{H}^{(0)}$ eigenstates are represented by heavy dots. For $\lambda = 1$, the dots have shifted.



很合理的，我們假設差距可以如泰勒展開式，以參數 λ 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

未微擾 H_0 的第 n 個本徵態。 $|\phi_n\rangle$

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

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

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 ϕ_{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 λ 的係數都要相等，所以可以一階一階提出來，
若 λ 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， λ^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 λ^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 λ^1 的本徵態方程式，意思是完整方程式的近似、精確到 λ^1 。

此方程式中，除了精確到 λ 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。

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

這是一個函數(向量)方程式，我們可以將它投影在一組基底，得到一系列方程式。

選擇 $|\phi_n\rangle$ 為基底作投影，就能求解 $E_n^{(1)}$ 及 $|\phi_n^{(1)}\rangle$ 。

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 $E_n^{(1)}$ 。

記得 $|\phi_n\rangle$ 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。

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

記得bra就是該狀態函數的複數共軛。

$$\langle H_0 \phi_n | \sim [H_0(x) \phi_n(x)]^* = [E_0 \cdot \phi_n(x)]^* = E_0 [\phi_n(x)]^* \sim E_0 \langle\phi_n|$$

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

Energy Shift

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



微擾對能量本徵值的修正，等於微擾在該未微擾本徵態的期望值。

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 $|\phi_n\rangle$ 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：

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | H_1 | \phi_n \rangle = \langle H_1 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \phi_n^*(x) \cdot H_1 \phi_n(x)$$

$$\rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot u_n^*(x) \cdot x^4 u_n(x) \quad \text{以簡諧運動非諧項為例：}$$

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 δH 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

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

$$\lambda H_1 = \lambda \frac{1}{4} \hbar \omega \left(\frac{2m\omega}{\hbar} \right)^2 x^4$$

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

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

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

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

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

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

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

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

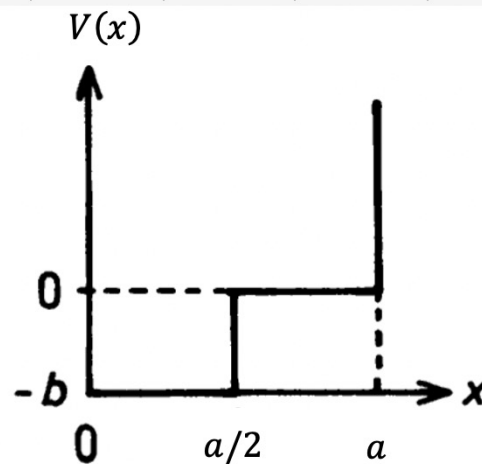
$$\langle 0 | (a + a^\dagger)^4 | 0 \rangle = \langle 0 | (a + \cancel{a^\dagger}) (a + a^\dagger) (a + a^\dagger) (\cancel{a + a^\dagger}) | 0 \rangle$$

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

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

2. Consider an infinite potential as discussed in class, with boundaries at $x = 0$ and $x = a$, while containing a small step potential:

$$\begin{aligned} V(x) &= \infty, x > a, x < 0 \\ &= 0, a/2 < x < a. \\ &= -b, 0 < x < a/2. \end{aligned}$$



The eigenfunction of an infinite box is known to be:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad 0 < x < a \\ &= 0 \quad x < 0, x > a \end{aligned}$$

with energy eigenvalues: $E_n^{(0)} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$.

Calculate the correction in first order of b to the ground state energy $E_1^{(1)}$.

解答：

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= \frac{2}{a} \int_0^a dx \sin \frac{\pi x}{a} V(x) \sin \frac{\pi x}{a} = \frac{2}{a} \int_0^{\frac{a}{2}} dx (-b) \left(\sin \frac{\pi x}{a} \right)^2 \\ &= -\frac{b}{a} \int_0^{\frac{a}{2}} dx \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{a} \right) = -\frac{b}{2} \end{aligned}$$

一階還有狀態的修正 $|\phi_n^{(1)}\rangle$ ，

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

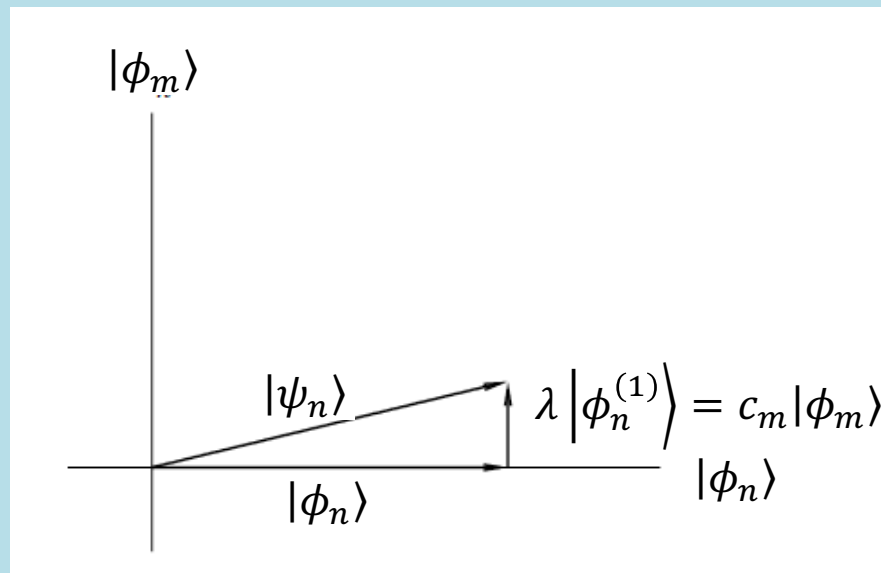
$$\psi_n(x) \sim \phi_n(x) + \lambda \phi_n^{(1)}(x) + \dots$$

預期此修正 $|\phi_n^{(1)}\rangle$ 可以 H_0 其他本徵態 $|\phi_m\rangle$ $m \neq n$ (這是一個基底)展開！

$$|\phi_n^{(1)}\rangle \sim \sum_{m \neq n} c_m \cdot |\phi_m\rangle = \sum_{m \neq n} \langle \phi_m | \phi_n^{(1)} \rangle \cdot |\phi_m\rangle$$

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

$$c_m = \langle \phi_m | \phi_n^{(1)} \rangle$$



我們從同樣的一階方程式出發：

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

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 $c_m = \langle\phi_m|\phi_n^{(1)}\rangle$ 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 c_m 。

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

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

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

把所有本徵態 $|\phi_m\rangle$ 視為一組基底。

$|\phi_m\rangle$ 在微擾後的 $|\psi_n\rangle$ 中佔的份量就是：

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

$|\phi_m\rangle$ 對真實本徵態 $|\psi_n\rangle$ 的第一階 λ^1 貢獻等於：

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

如果將未微擾的 $|\phi_n\rangle$ 視為 $|\psi_n\rangle$ 的主要成分，

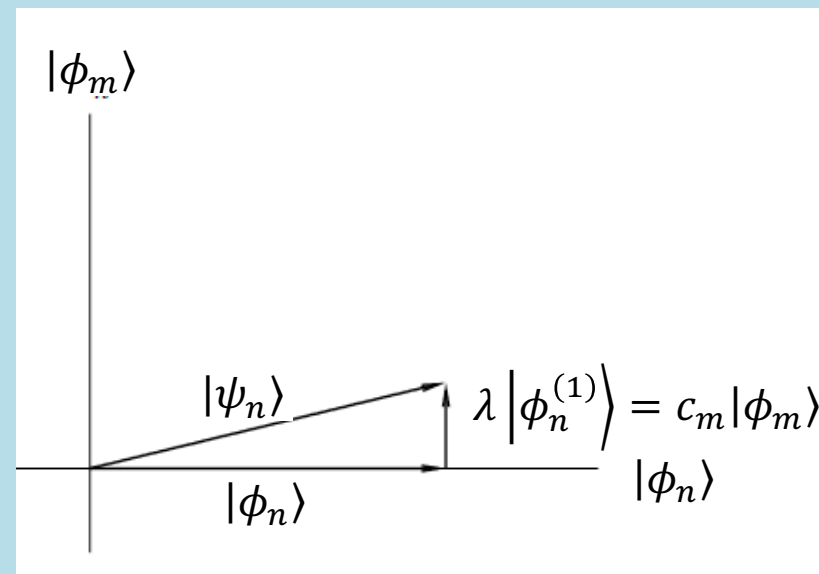
微擾可以說引發了 $|\phi_m\rangle$ 的混雜或mixing。

好似微擾在純粹的 $|\phi_n\rangle$ 中混雜了 $|\phi_m\rangle$ 這種配料ingredient。

就說 $|\phi_m\rangle$ 對 $|\phi_n\rangle$ 因微擾產生的一階修正。

這稱為與時間無關的微擾論，有時也叫束縛態微擾論，

因為束縛態的能階是離散的，上式才比較好用！

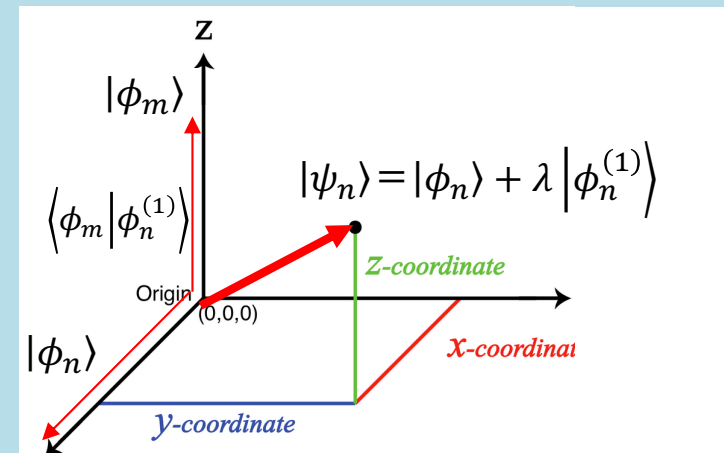


Perturbed Eigenstates

把所有可能混雜加總起來，我們就得到第一階of first order λ^1 對本徵態的完整修正：

$$|\phi_n\rangle \rightarrow |\psi_n\rangle \sim |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \cdot |\phi_m\rangle$$

分量 單位向量



混雜的份量有兩大特徵：

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

只有能量靠近的態會有較明顯的混雜，能量差距大的 $|\phi_m\rangle$ 可以忽略。

以上的無限級數應該會收斂！

$\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle$ 矩陣元 matrix element 不為零的態 $|\phi_m\rangle$ ，微擾 H_1 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。

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

$H_1 \phi_n(x)$ 與 $\phi_m^*(x)$ 兩個波函數的重疊越大，混雜也會越大。

計算 Anharmonic Oscillator 基態的一階修正：

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

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

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

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

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

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 , $k = 2$

$$\begin{aligned} & \langle 2 | a a^\dagger a^\dagger a^\dagger | 0 \rangle + \langle 2 | a^\dagger a a^\dagger a^\dagger | 0 \rangle + \langle 2 | a^\dagger a^\dagger a a^\dagger | 0 \rangle \\ &= \sqrt{18} + \sqrt{8} + \sqrt{2} = 6\sqrt{2} \end{aligned}$$

~~二個 a , $k = 0$~~

~~三個 a , $k = -2$~~

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

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

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

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

把 λH_1 移到右邊， $E_n^{(0)}$ 移到左邊，對更高階微擾運算更加方便。

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

補充材料

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

現在收集到**第二階**， λ^2 ：左手邊還是只有一項，右手邊有三項：

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

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：

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

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！

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

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

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

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 λ^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.

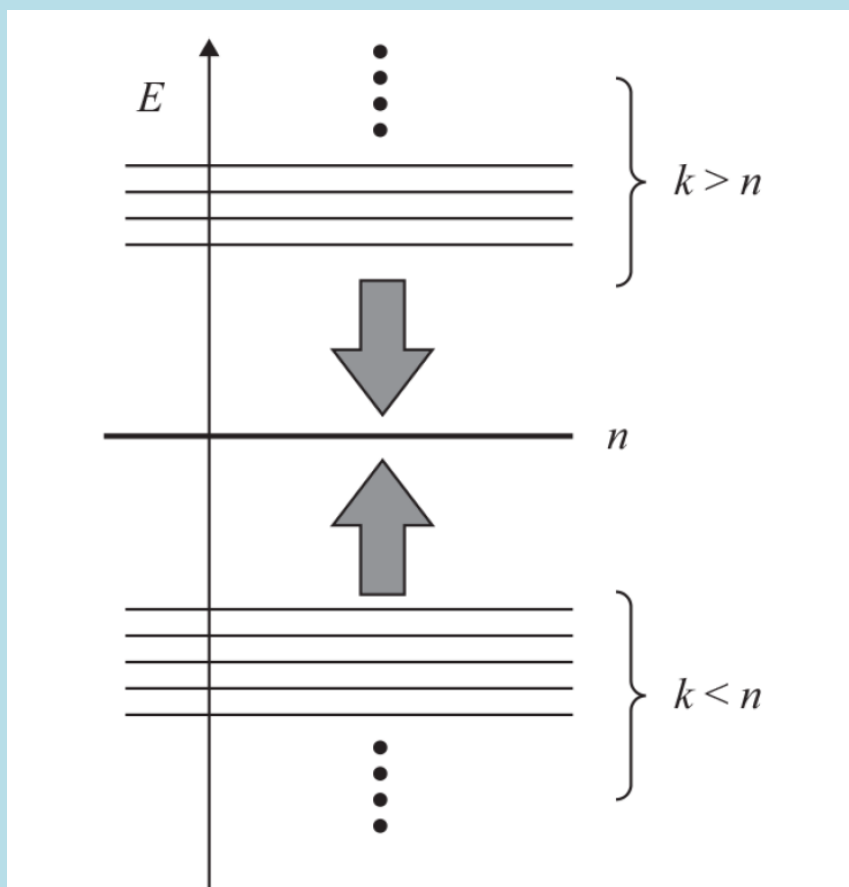


Figure 25.2

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.

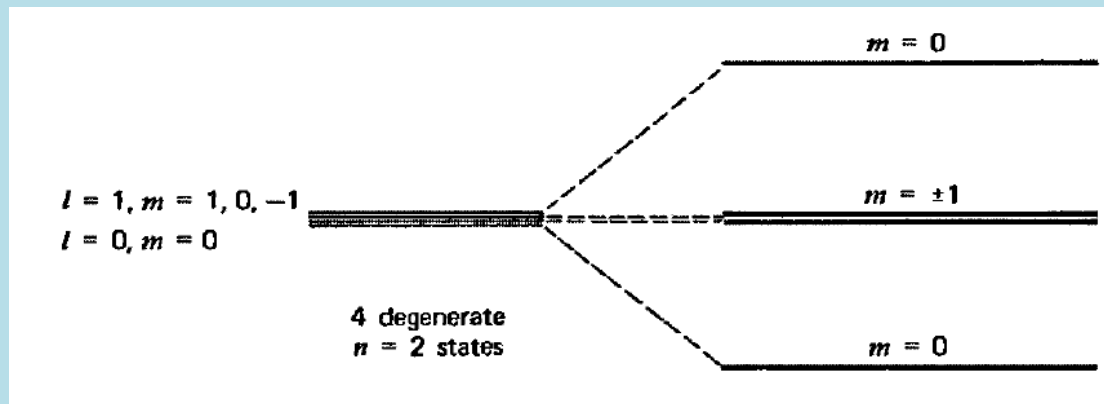
$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

補充材料

Stark Effect

在氫原子加上一個均勻電場 E 沿 z 方向，將電場視為一微擾！

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



考慮 $n=2$ ，有四個定態 $2s, 2p$ 能量相等，稱為簡併degenerate。

觀察得知，加了電場後，有兩個能態會分別提高與降低同一個能差。

能差與電場大小成正比。

其餘能態，應該是兩個，能量不變。

微擾計算：

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

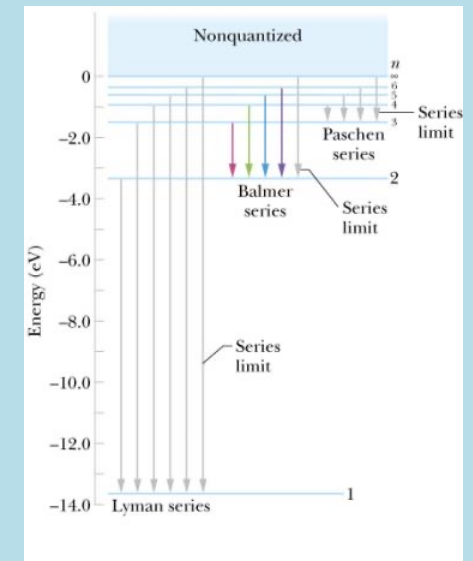
$$\lambda H_1 = e\vec{r} \cdot \vec{E} = eEz$$

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：

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

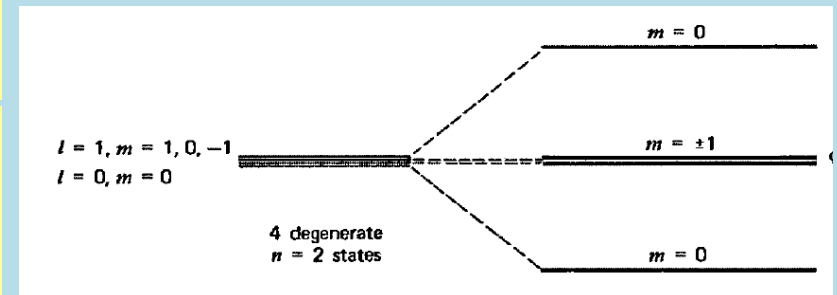
$$\phi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot P_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$



計算 $n = 2$ 激發態 $2s$ ϕ_{200} 本徵值的第一階修正：

$$\lambda E_2^{(1)} = \lambda \langle \phi_{200} | H_1 | \phi_{200} \rangle = eE \langle \phi_{200} | z | \phi_{200} \rangle$$

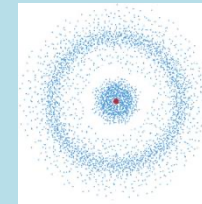
$$= eE \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}^3 \cdot \phi_{200}^*(\vec{r}) z \phi_{200}(\vec{r}) = eE \langle z \rangle = 0$$



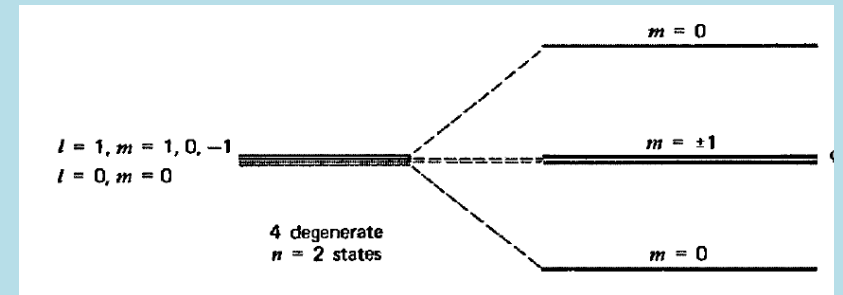
恰好是 z 座標期望值，因波函數是球狀對稱，期望值為零！

其餘 $\phi_{210}, \phi_{211}, \phi_{21-1}$ ($2p$) z 座標期望值也是零。

必須計算基態本徵值的第二階修正，但正常的計算結果是無限大！



先考慮激發態 ϕ_{200} 的一階微擾狀態修正：
 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 $n = 2$ 的四個定態貢獻最大，



$$\phi_{200}(2s), \phi_{210}, \phi_{211}\phi_{21-1}(2p)$$

$\langle\phi_m|H_1|\phi_{200}\rangle$ 若不為零，電場微擾位能就會在 $|\phi_{200}\rangle$ 中，混雜 $|\phi_m\rangle$ ！

可以證明： ϕ_{200} 不會與 $\phi_{21\pm1}$ 混雜！ $\langle\phi_{211}|z|\phi_{200}\rangle = \langle\phi_{21-1}|z|\phi_{200}\rangle = 0$

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

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

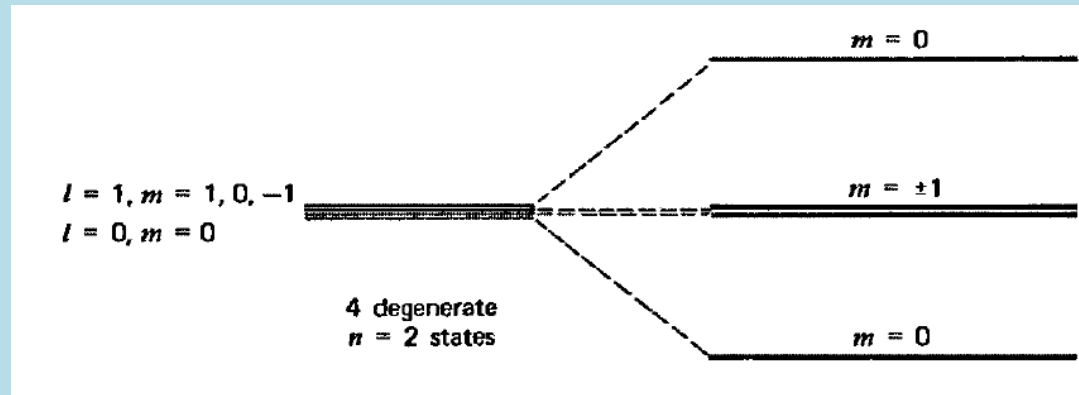
$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

z 與 ϕ 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 $\phi_{210}(2p)$ 混雜！這是典型的兩態混雜！

$\phi_{211}\phi_{21-1}$ 不參與混雜，因此能量沒有改變，二階計算也確認此事。

這與實驗吻合，有兩個能態未因電場而改變能量。



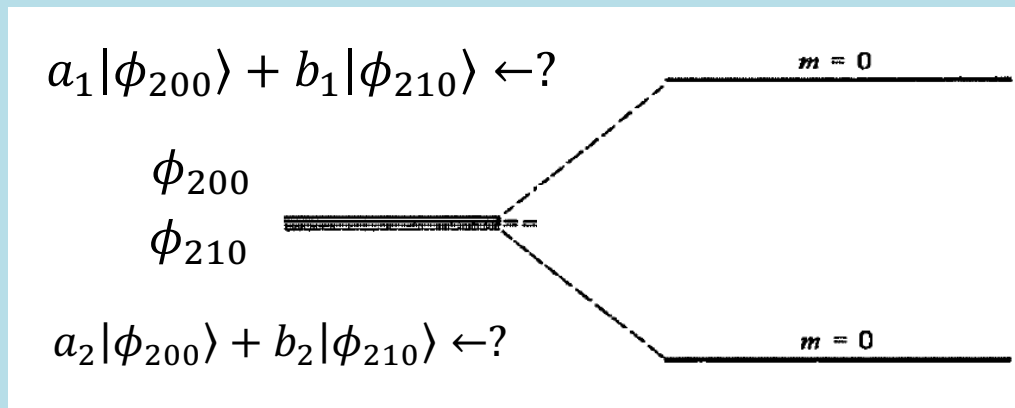
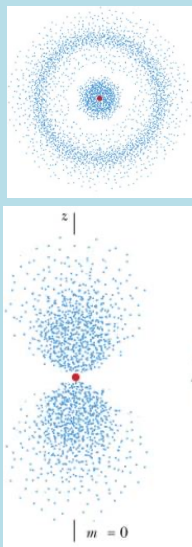
$\phi_{200}(2s)$ 只會與 m_z 相等 $\phi_{210}(2p)$ 混雜！這是典型的兩態混雜！

但如果用公式計算 ϕ_{200} 與 ϕ_{210} 的混雜分量，

因為 $E_{200}^{(0)} = E_{210}^{(0)}$ ， $|\phi_{210}\rangle$ 對本徵態 $|\phi_{200}\rangle$ 的一階修正的貢獻會是無限大！

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

微擾計算必須對簡併態有前置處理，否則公式是錯誤的！



Stark Effect 可以將微擾電場慢慢打開後，簡併的 $n = 2$ 定態能階會漸分開。
 反過來，這兩個不簡併 $m = 0$ 真實的本態態 $\psi_{1,2}$ ，在 $\lambda \rightarrow 0$ 後漸漸趨向簡併。
 但它們會趨近 ϕ_{200} 及 ϕ_{210} 呢？或者可能是兩者的線性組合？

$$|\psi_1\rangle \rightarrow a_1|\phi_{200}\rangle + b_1|\phi_{210}\rangle$$

$$|\psi_2\rangle \rightarrow a_2|\phi_{200}\rangle + b_2|\phi_{210}\rangle$$

我們先入為主認定 ϕ_{200} 及 ϕ_{210} 是真實本徵態近似的零次項，可能不正確。

若真實定態在 $\lambda \rightarrow 0$ 趨近某兩個線性組合，這才是合理的零次項。

微擾計算， H_1 矩陣元要取在這兩個被趨近的未微擾態間，有機會可為零。

$$(a_1\langle\phi_{200}| + a_1\langle\phi_{200}|)H_1(a_2|\phi_{200}\rangle + b_2|\phi_{210}\rangle) = 0$$

如此計算混雜就可能不是無限大。

Degenerate Perturbation Theory 簡併微擾

如果有兩個簡併degenerate的本徵態 $|\phi_{n1}\rangle, |\phi_{n2}\rangle$ ，例如Stark Effect的 ϕ_{200} 及 ϕ_{210} 。

$$H_0|\phi_1\rangle - E^{(0)}|\phi_1\rangle = 0 \quad H_0|\phi_2\rangle - E^{(0)}|\phi_2\rangle = 0 \quad \text{暫時隱藏量子數}n!$$

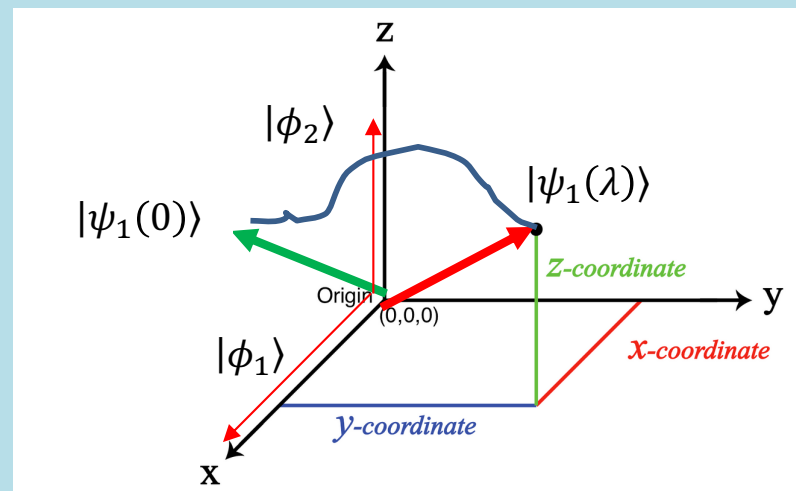
兩個態的線性組合 $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ 依舊是同一本徵值的本徵態：

所以簡併態組成二維的線性空間。

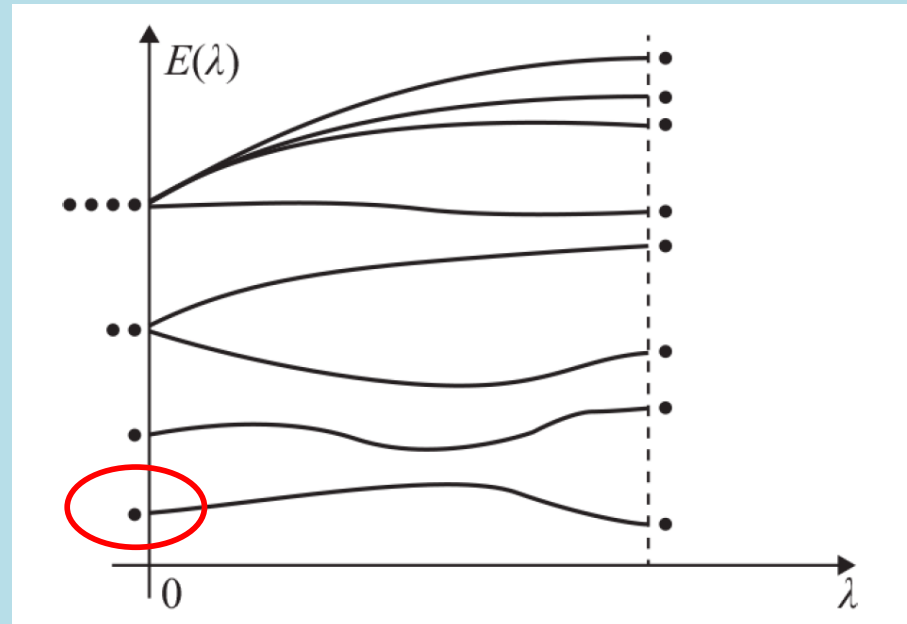
或許 $\lambda \rightarrow 0$ 時，真實的能量本徵態可能不會趨近於原來的選擇 $|\phi_1\rangle$ 或 $|\phi_2\rangle$ ，而是趨近 $|\phi_{1,2}\rangle$ 的線性組合，這才是被趨近與近似的未微擾零次項。

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

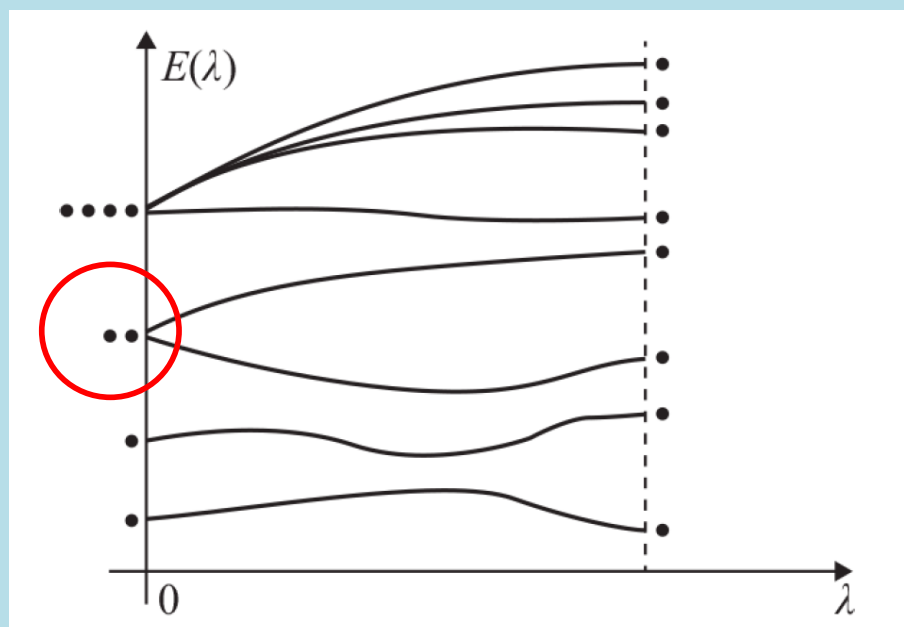
微擾計算必須容許這樣的選擇！以 $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ 為零階本徵態。



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 $|\phi_1\rangle$ 。



若無簡併，真實本徵態在 $\lambda \rightarrow 0$ 時，趨近的零階態只能有一個選擇。



若有簡併，真實的本徵態在 $\lambda \rightarrow 0$ 時，趨近的零階態可能是 $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ 。

若有簡併，真實的本徵態近似的可能是一個線性組合： $a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$ 。

之前推導少了一步：決定正確的、真實本徵態趨近的、近似的零階非微擾態。

找出兩個適當的配方，來取代原來的選擇，作為微擾的零次起點。

設 $\lambda \rightarrow 0$ 時，真實第 n 個本徵態 $|\psi_n\rangle$ 趨近於 $a|\phi_{n1}\rangle + b|\phi_{n2}\rangle$ 。

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，把能階足標 n 隱藏起來： $|\phi_{n1}\rangle \rightarrow |\phi_1\rangle, |\phi_{n2}\rangle \rightarrow |\phi_2\rangle$

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

更新版的一階方程式：

$$H_0|\phi^{(1)}\rangle + aH_1|\phi_1\rangle + bH_1|\phi_2\rangle = E^{(1)}a|\phi_1\rangle + E^{(1)}b|\phi_2\rangle + E^{(0)}|\phi^{(1)}\rangle$$

與一般微擾進行同樣取內積的操作，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 2×2 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。

矩陣元素 $\langle\phi_i|H_1|\phi_j\rangle \equiv h_{ij}$ 是微擾能量 H_1 夾在兩個態 ϕ_i, ϕ_j 間的矩陣元。

微擾能量 H_1 會決定微擾時適當的第零階未微擾本徵態！

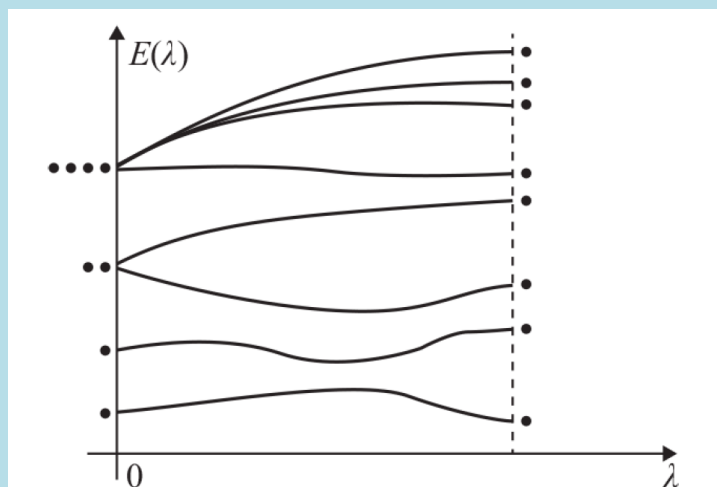


Figure 25.1

The energy eigenvalues of $\hat{H}(\lambda)$ change as λ 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.

1. 2×2 微擾項矩陣一般會有兩個本徵向量。

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

$\lambda \rightarrow 0$ 時，真實解會趨近以兩個本徵向量為配方的狀態。

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

圖中這兩個狀態的配方就近似找到了！

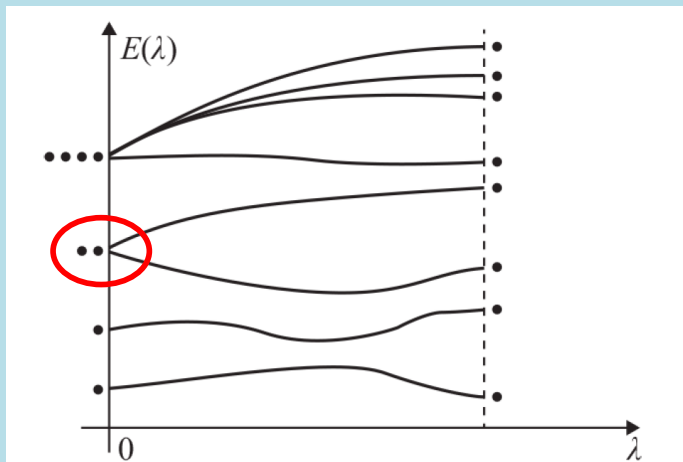


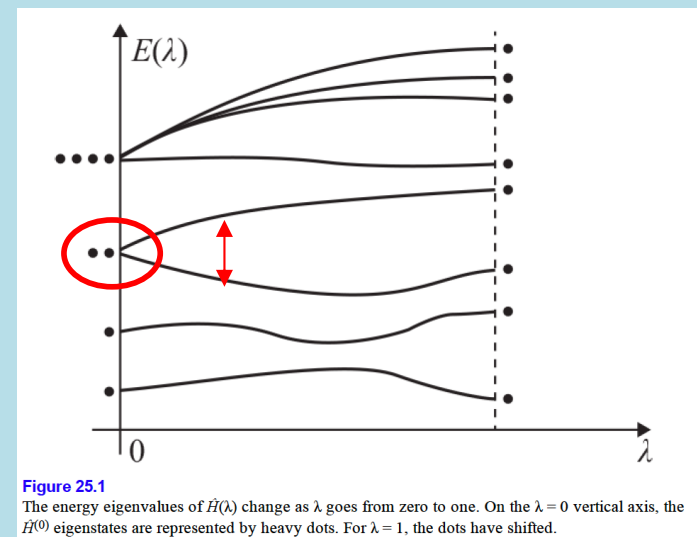
Figure 25.1

The energy eigenvalues of $\hat{H}(\lambda)$ change as λ 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.

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

2. 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！



3. 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 會破壞兩個態的簡併。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

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

H_1 矩陣元若取在這兩個被趨近的未微擾態間，矩陣元為零。

$$(a_1 \langle \phi_1 | + b_1 \langle \phi_2 |) H_1 (a_2 | \phi_1 \rangle + b_2 | \phi_2 \rangle) =$$

$$(a_2 \quad b_2) \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} = E_1^{(1)} (a_2 \quad b_2) \begin{pmatrix} a_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = 0$$

右方是 H_1 本徵向量。
正交

找到適當的零階項後： $a_1 | \phi_1 \rangle + b_1 | \phi_2 \rangle, a_2 | \phi_1 \rangle + b_2 | \phi_2 \rangle$ ，

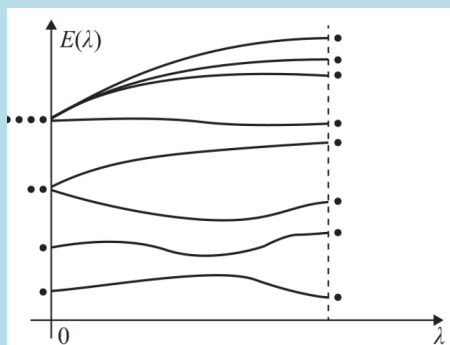
這兩個態因微擾而產生的混雜就不再是無限大了。

可以進一步證明此時微擾公式略加修改後就會成立！



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。

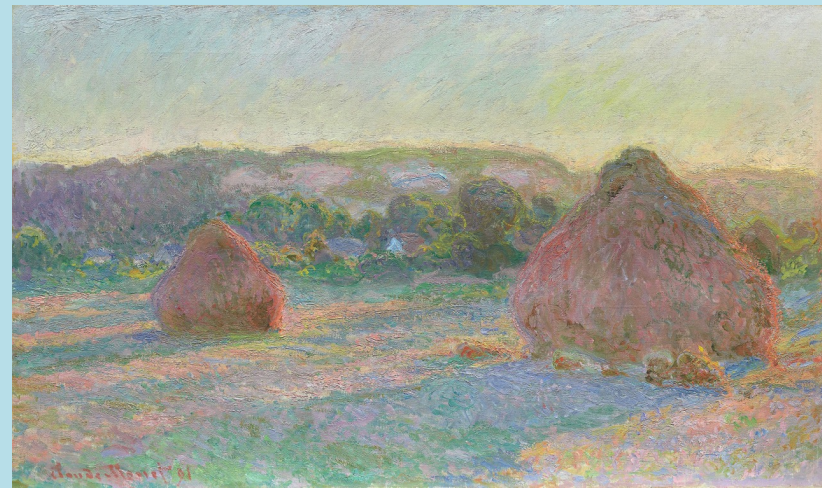
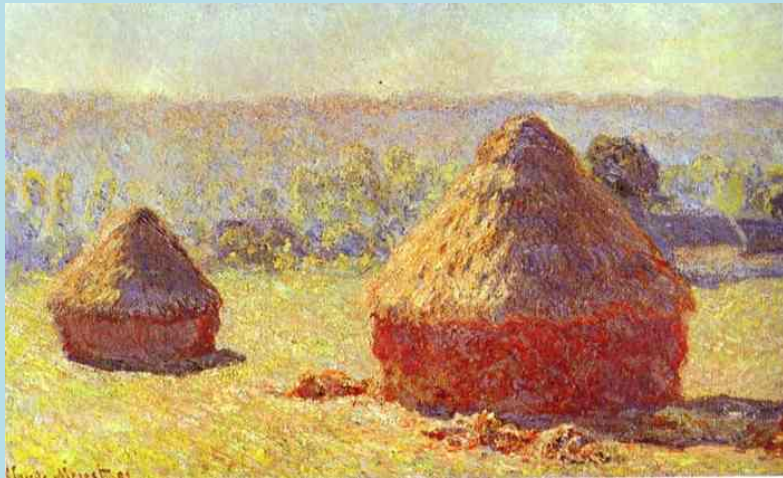


簡併態的微擾卻會破壞簡併，完全改變系統的外在性質。

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。

Haystacks (Monet series)



同樣的稻草堆，如未微擾的系統。

光線如微擾，影響雖微小，竟改變了整幅畫的感覺！

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：

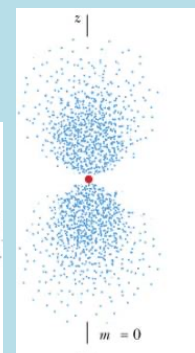
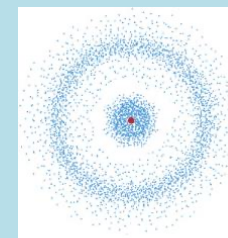
僅 $\phi_{200}(2s)$ 與 $\phi_{210}(2p)$ 混雜！考慮二維簡併空間： $a|\phi_{200}\rangle + b|\phi_{210}\rangle \sim \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$

H_1 本徵向量方程式；

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

$$\lambda H_1 = ezE$$

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



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

矩陣的對角元素皆為零。

$$\langle \phi_{200} | z | \phi_{210} \rangle = \int_0^\infty r^2 dr (2a_0)^{-3} e^{-r/a_0} \frac{2r}{\sqrt{3}a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) r \cdot \int d\Omega Y_{00}^* (\cos \theta) Y_{10} = -3a_0$$

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

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

這就是已經解過： σ_x 的本徵態問題。

S_x 的本徵態，推想這就是找 S_x 矩陣的本徵向量！

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -c & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & -c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

此式要有非零解，矩陣的行列式必須為零！

$$\begin{vmatrix} -c & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & -c \end{vmatrix} = 0$$

$$c = \pm \frac{\hbar}{2}$$

本徵值，代表測量 x 方向自旋，結果可為 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 。

$$c = \frac{\hbar}{2}$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \equiv |x, \uparrow\rangle$$

$$\hbar \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

$$-a + b = 0$$

$$|x, \uparrow\rangle = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

複數常數 a 還沒有被決定！

引入歸一化條件：

$$\langle x, \uparrow | x, \uparrow \rangle = 1 = (a^*, a^*) \times \begin{pmatrix} a \\ a \end{pmatrix} = 2|a|^2$$

$$|a| = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$|x, \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

本徵值與本徵向量如預期有兩組，

$$E_n^{(1)} = -3eEa_0 \quad \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

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

$$E_n^{(1)} = 3eEa_0 \quad \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

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

真實定態一直都是近似於 $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{200}\rangle + |\phi_{210}\rangle)$ 及 $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{200}\rangle - |\phi_{210}\rangle)$ 。

這個結果與電場微擾 $\lambda \sim E$ 大小無關，即使電場很小，零次解都是如上。

能量本徵值為正負同一能差 $\Delta E = 3eEa_0$ ，此能差正比於電場微擾 $\lambda \sim E$ 。

微擾項在一階修正移除了簡併。

微擾計算預測與實驗結果吻合。

Perturbation lifts the degeneracy.

