《高等量子力学》第 14 讲

第四章(Sakurai 书第 5 章)：近似方法

含时 Schroedinger 方程 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi,t\rangle=\hat{H}|\psi,t\rangle$ 和定态 Schroedinger 方程 $\hat{H}|\psi\rangle=E|\psi\rangle$，可以精确求解的物理问题太少，大部分实际问题由于 $\hat{H}$ 太复杂，不能严格求解，只能用近似方法。

不同的问题用不同的近似方法。我们分别讨论定态中束缚态的近似求解(定态微扰论，变分法，强耦合问题)，定态中散射态的近似求解（格林函数方法和分波法)，和含时问题的近似求解。

1. 定态微扰论思想

束缚态的 Schroedinger 方程 $\hat{H}|n\rangle=E_n|n\rangle$ 。令

$$\hat{H}=\hat{H}^{(0)}+\hat{H}^{(1)},$$

要求：1）$\hat{H}^{(0)}$ 包含 $\hat{H}$ 的主要部分，即 $\hat{H}^{(1)}$ 很小。由于 $\hat{H}^{(0)}$ 与 $\hat{H}^{(1)}$ 均为算符，比较大小可从经典对应来理解。严格来说，是比较两个算符的矩阵元，见下面讨论。2）要求 $\hat{H}^{(0)}$ 的定态方程 $\hat{H}^{(0)}|n\rangle^{(0)}=E_n^{(0)}|n\rangle^{(0)}$ 可严格求解。

将 E_n 和 $|n\rangle$ 展开：

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

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

代入定态 Schroedinger 方程

$$\left(\hat{H}^{(0)}+\hat{H}^{(1)}\right)\left(|n\rangle^{(0)}+|n\rangle^{(1)}+|n\rangle^{(2)}+\cdots\right)$$
$$=\left(E_n^{(0)}+E_n^{(1)}+E_n^{(2)}+\cdots\right)\left(|n\rangle^{(0)}+|n\rangle^{(1)}+|n\rangle^{(2)}+\cdots\right),$$

然后，逐级近似求解该方程。

零级近似：

$$\hat{H}^{(0)}|n\rangle^{(0)}=E_n^{(0)}|n\rangle^{(0)} \quad \rightarrow \quad E_n^{(0)},\ |n\rangle^{(0)}。$$

一级近似：

$$\hat{H}^{(0)}|n\rangle^{(1)}+\hat{H}^{(1)}|n\rangle^{(0)}=E_n^{(0)}|n\rangle^{(1)}+E_n^{(1)}|n\rangle^{(0)},$$

$$\left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)|n\rangle^{(1)}=-\left(\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)}\right)|n\rangle^{(0)} \quad \rightarrow \quad E_n^{(1)},\ |n\rangle^{(1)}。$$

二级近似：

$$\left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)|n\rangle^{(2)}=-\left(\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)}\right)|n\rangle^{(1)}+E_n^{(2)}|n\rangle^{(0)} \quad \rightarrow \quad E_n^{(2)},\ |n\rangle^{(2)}$$

……

一般情形，只求到第一个不为零的修正项。

微扰论的基础是$\hat{H}^{(0)}$的本征值和本征态。求高阶修正要考虑$\hat{H}^{(0)}$是否有简并。无简并时零级波函数知道，有简并时零级波函数是哪一个？

2. $E_n^{(0)}$无简并微扰论

1）一级近似。零级能量$E_n^{(0)}$和零级波函数$|n\rangle^{(0)}$已知。将一级近似方程

$$\left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)|n\rangle^{(1)}=-\left(\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)}\right)|n\rangle^{(0)}$$

进入$H^{(0)}$表象：

$$|n\rangle^{(1)}=\sum_i |i\rangle^{(0)}\ {}^{(0)}\langle i|n\rangle^{(1)}$$

$$\sum_i \left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)|i\rangle^{(0)}\ {}^{(0)}\langle i|n\rangle^{(1)}=-\left(\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)}\right)|n\rangle^{(0)}$$

左乘${}^{(0)}\langle m|$，得

$$\sum_i \left(E_i^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\delta_{mi}\ {}^{(0)}\langle i|n\rangle^{(1)}=-\ {}^{(0)}\langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle^{(0)}+E_n^{(1)}\delta_{mn}$$

$$\left(E_m^{(0)}-E_n^{(0)}\right){}^{(0)}\langle m|n\rangle^{(1)}=-H_{mn}^{(1)}+E_n^{(1)}\delta_{mn}$$

其中，$H_{mn}^{(1)}={}^{(0)}\langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle^{(0)}$是$\hat{H}^{(1)}$在$H^{(0)}$表象的矩阵元。上面已经考虑了$\hat{H}^{(0)}$的本征态的正交归一化。

当$m=n$时，　$E_n^{(1)}=H_{nn}^{(1)}$，

当$m\neq n$时，　${}^{(0)}\langle m|n\rangle^{(1)}=\dfrac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}$。

为了求得完整的$|n\rangle^{(1)}=\sum_m |m\rangle^{(0)(0)}\langle m|n\rangle^{(1)}$，还需知道${}^{(0)}\langle n|n\rangle^{(1)}$。由近似到一级的归一化（忽略二级及二级以上高级修正）：

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

由于　${}^{(0)}\langle n|n\rangle^{(0)}=1$，

有　${}^{(0)}\langle n|n\rangle^{(1)}+{}^{(1)}\langle n|n\rangle^{(0)}=0$，　${}^{(0)}\langle n|n\rangle^{(1)}+\left({}^{(0)}\langle n|n\rangle^{(1)}\right)^*=0$，

要求${}^{(0)}\langle n|n\rangle^{(1)}$的实部为零，只有虚部，即

$${}^{(0)}\langle n|n\rangle^{(1)}=i\alpha$$

故近似到一级有

$$\begin{aligned}|n\rangle&=|n\rangle^{(0)}+\sum_m |m\rangle^{(0)(0)}\langle m|n\rangle^{(1)}=|n\rangle^{(0)}+i\alpha|n\rangle^{(0)}+\sum_{m\neq n}\frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}|m\rangle^{(0)}\\&=e^{i\alpha}|n\rangle^{(0)}+\sum_{m\neq n}\frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}|m\rangle^{(0)}=e^{i\alpha}\left(|n\rangle^{(0)}+\sum_{m\neq n}\frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}|m\rangle^{(0)}\right)\end{aligned}$$

说明：${}^{(0)}\langle n|n\rangle^{(1)}=i\alpha$的贡献对于一级修正只是增加一个相因子，不影响几率分布。可取$\alpha=0$，近似到一级的定态 Schroedinger 方程的解是

$$\begin{cases}E_n=E_n^{(0)}+H_{nn}^{(1)}\\|n\rangle=|n\rangle^{(0)}+\sum\limits_{m\neq n}\dfrac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}|m\rangle^{(0)}\end{cases}\quad。$$

2）二级近似。将二级近似方程

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

进入 $\hat{H}^{(0)}$ 表象： $|n\rangle^{(2)}=\sum_i |i\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle i|n\rangle^{(2)}$

$$\sum_i\left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)|i\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle i|n\rangle^{(2)}=-\sum_{i\neq n}\left(\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)}\right)|i\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle i|n\rangle^{(1)}+E_n^{(2)}|n\rangle^{(0)}$$

左乘 ${}^{(0)}\langle m|$，得

$$\sum_i\left(E_i^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\delta_{mi}\,{}^{(0)}\langle i|n\rangle^{(2)}=-\sum_{i\neq n}\left(H_{mi}^{(1)}-E_n^{(1)}\delta_{mi}\right){}^{(0)}\langle i|n\rangle^{(1)}+E_n^{(2)}\delta_{mn}\,,$$

$$\left(E_m^{(0)}-E_n^{(0)}\right){}^{(0)}\langle m|n\rangle^{(2)}=-\sum_{i\neq n}H_{mi}^{(1)}\,{}^{(0)}\langle i|n\rangle^{(1)}+E_n^{(1)}\,{}^{(0)}\langle m|n\rangle^{(1)}+E_n^{(2)}\delta_{mn}$$

当 $m=n$ 时，

$${}^{(0)}\langle n|n\rangle^{(1)}=i\alpha=0\,,$$

$$E_n^{(2)}=\sum_{i\neq n}H_{ni}^{(1)}\,{}^{(0)}\langle i|n\rangle^{(1)}=\sum_{i\neq n}\frac{H_{ni}^{(1)}H_{in}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_i^{(0)}}=\sum_{i\neq n}\frac{\left|H_{in}^{(1)}\right|^2}{E_n^{(0)}-E_i^{(0)}}$$

当 $m\neq n$ 时，可以得到波函数修正 ${}^{(0)}\langle m|n\rangle^{(2)}$（自己看书，计算）。

于是，近似到二级的定态 Schroedinger 方程的解是

$$\begin{cases} E_n=E_n^{(0)}+H_{nn}^{(1)}+\sum_{i\neq n}\dfrac{\left|H_{in}^{(1)}\right|^2}{E_n^{(0)}-E_i^{(0)}} \\ |n\rangle=|n\rangle^{(0)}+\sum_{i\neq n}\dfrac{H_{in}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_i^{(0)}}|i\rangle^{(0)}+|n\rangle^{(2)} \end{cases}$$

3）收敛性讨论。

微扰论能实际应用的条件是收敛性。如果

$$\left|\frac{H_{in}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_i^{(0)}}\right|<<1,$$

即 $$\left|H_{in}^{(1)}\right| << \left|E_n^{(0)} - E_i^{(0)}\right|,$$

则可能收敛，这就是 $\hat{H}^{(1)}$ 远小于 $\hat{H}^{(0)}$ 的意义：在 $H^{(0)}$ 表象，$\hat{H}^{(1)}$ 的矩阵元远小于两个对应能级之差。由此可知：

（1）上述方法只适用于 $\hat{H}^{(0)}$ 有分离谱。对于连续谱，$\left|E_n^{(0)} - E_i^{(0)}\right| \to 0$，上述不等式不可能存立。

（2）$\hat{H}^{(0)}$ 有简并时也不能用。有简并时，对态求和 $\sum_i$ 包含了与 $|n\rangle^{(0)}$ 有相同能量 $E_n^{(0)}$ 的简并态，此时 $\left|E_n^{(0)} - E_i^{(0)}\right| = 0$，上述不等式也不可能存立。

例 1：带电谐振子在外电场中的运动。

设电荷为 q，场强 ε，

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 - q\varepsilon\hat{x}$$

对于弱电场 ε，取

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}, \qquad \hat{H}^{(0)} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2, \qquad \hat{H}^{(1)} = -q\varepsilon\hat{x}$$

零级近似：

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

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad \langle x|n\rangle^{(0)} = \psi_n(x)$$，厄米多项式。

由于能级无简并，又是分离谱，可以用上面的微扰论。一级近似：

$$E_n^{(1)} = H_{nn}^{(1)} = -q\varepsilon x_{nn},$$

由 $$x_{mn} = {}^{(0)}\langle m|\hat{x}|n\rangle^{(0)} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\left(\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m,n-1}\right),$$

有 $$x_{nn} = 0, \qquad E_n^{(1)} = 0。$$

$$\begin{aligned}|n\rangle^{(1)} &= \sum_{m\neq n}\frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}|m\rangle^{(0)} = -q\varepsilon\sum_{m\neq n}\frac{x_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}|m\rangle^{(0)} \\ &= -q\varepsilon\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\frac{\sqrt{n+1}}{E_n^{(0)}-E_{n+1}^{(0)}}|n+1\rangle^{(0)}+\frac{\sqrt{n}}{E_n^{(0)}-E_{n-1}^{(0)}}|n-1\rangle^{(0)}\right) \\ &= \frac{q\varepsilon}{\sqrt{2m\hbar\omega^3}}\left(\sqrt{n+1}\,|n+1\rangle^{(0)}-\sqrt{n}\,|n-1\rangle^{(0)}\right)\end{aligned}$$

进入坐标表象：

$$\begin{aligned}\psi_n^{(1)}(x) = \langle x|n\rangle^{(1)} &= \frac{q\varepsilon}{\sqrt{2m\hbar\omega^3}}\left(\sqrt{n+1}\,\langle x|n+1\rangle^{(0)}-\sqrt{n}\,\langle x|n-1\rangle^{(0)}\right) \\ &= \frac{q\varepsilon}{\sqrt{2m\hbar\omega^3}}\left(\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)}(x)-\sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)}(x)\right)\end{aligned}$$ 。

二级近似：

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n}\frac{\left|H_{mn}^{(1)}\right|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} = \frac{\varepsilon^2 q^2\hbar}{m\omega}\sum_{m\neq n}\frac{\left(\sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m,n+1}+\sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m,n-1}\right)^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} = -\frac{\varepsilon^2 q^2}{2m\omega^2},$$

故精确到第一个不为零的修正项，有

$$\begin{cases} E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega-\frac{\varepsilon^2 q^2}{2m\omega^2} \\ \psi_n(x) = \psi_n^{(0)}(x)+\frac{q\varepsilon}{\sqrt{2m\hbar\omega^3}}\left(\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)}(x)-\sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)}(x)\right)\end{cases}$$ 。

能否有精确解？

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2-q\varepsilon x\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

配平方： $$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2\left(x-\frac{q\varepsilon}{m\omega^2}\right)^2\right)\psi(x) = \left(E+\frac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}\right)\psi(x)$$

令 $$\xi = x-\frac{q\varepsilon}{m\omega^2},$$

有 $$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d\xi^2}+\frac{1}{2}m\omega^2\xi^2\right)\psi(\xi)=\left(E+\frac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}\right)\psi(\xi)$$

解为 $$\begin{cases} E_n+\dfrac{\varepsilon^2q^2}{2m\omega^2}=\left(n+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \to \quad E_n=\left(n+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega-\dfrac{\varepsilon^2q^2}{2m\omega^2} \\ \psi_n(\xi)=\psi_n\left(x-\dfrac{q\varepsilon}{m\omega^2}\right), \quad \text{厄米多项式} \end{cases}$$

说明：能量近似到二级已是精确解。

3. $E_n^{(0)}$ 有简并微扰论

$$\hat{H}^{(0)}|n,i\rangle^{(0)}=E_n^{(0)}|n,i\rangle^{(0)}, \qquad i=1,2,\cdots,g\ ,$$

零级能量有 g 重简并，通过 Schmidt 方法或力学量组保证互相之间的正交归一，

$${}^{(0)}\langle n,i|n,j\rangle^{(0)}=\delta_{ij}\ 。$$

问题：如何选取正确的零级波函数 $|n\rangle^{(0)}$?

取一般形式，

$$|n\rangle^{(0)}=\sum_{i=1}^{g}c_i|n,i\rangle^{(0)}\ ,$$

它仍是 $\hat{H}^{(0)}$ 的属于 $E_n^{(0)}$ 的本征态。问题：c_i 怎样取？

将 $|n\rangle^{(0)}$ 代入一级近似方程：

$$\left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)|n\rangle^{(1)}=-\left(\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)}\right)|n\rangle^{(0)}\ ,$$

有 $$\left(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)|n\rangle^{(1)}=-\sum_{i=1}^{g}c_i\left(\hat{H}^{(1)}-E_n^{(1)}\right)|n,i\rangle^{(0)}\ ,$$

左乘 ${}^{(0)}\langle n,j|$:

$$0=\sum_{i=1}^{g}c_i\left(H_{ji}^{(1)}-E_n^{(1)}\delta_{ji}\right), \qquad H_{ji}^{(1)}={}^{(0)}\langle n,j|\hat{H}^{(1)}|n,i\rangle^{(0)}$$

这是关于系数 c_i 的齐次方程组，共有 g 个方程（$j=1,\ldots\ldots,g$），确定 g 个系数 c_i（$i=1,\ldots\ldots,g$）。c_i 不全为零的条件是系数行列式等于零：

$$\begin{vmatrix} H_{11}^{(1)}-E_n^{(1)} & H_{12}^{(1)} & \cdots & H_{1g}^{(1)} \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)}-E_n^{(1)} & \cdots & H_{2g}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{g1}^{(1)} & H_{g2}^{(1)} & \cdots & H_{gg}^{(1)}-E_n^{(1)} \end{vmatrix}=0\text{。}$$

由此方程决定能量的一级修正 $E_n^{(1)}$ 的 g 个根 $E_{ni}^{(1)}$，$i=1,\ldots g$。注意：如果 $\hat{H}^{(1)}$ 在简并子空间中是对角矩阵，则 $E_{ni}^{(1)}=H_{ii}^{(1)}$。

$$E_n^{(0)} \;\rightarrow\; E_{ni}=E_n^{(0)}+E_{ni}^{(1)}$$

如果久期方程的 g 个根互不相等，简并完全消去，如果有重根，简并部分消去。

将每一个 $E_{ni}^{(1)}$ 代回齐次方程组，可以得到一组系数 $\{c_{i1},c_{i2},\cdots,c_{ig}\}$，则得到一个与 E_{ni} 相应的 $\hat{H}$ 的零级波函数：

$$E_{ni}=E_n^{(0)}+E_{ni}^{(1)}\,,\qquad |n\rangle_i^{(0)}=\sum_{j=1}^{g}c_{ij}\,|n,j\rangle^{(0)}\text{。}$$

例 2：二重简并体系。 $E^{(0)}$ 对应 $|1\rangle^{(0)}$，$|2\rangle^{(0)}$。

在 2 维简并子空间中的久期方程为

$$\begin{vmatrix} H_{11}^{(1)}-E^{(1)} & H_{12}^{(1)} \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)}-E^{(1)} \end{vmatrix}=0,\qquad H_{ij}^{(1)}={}^{(0)}\langle i|\hat{H}^{(1)}|j\rangle^{(0)},\qquad i,j,=1,2\,,$$

即
$$\left(E^{(1)}\right)^2-\left(H_{11}^{(1)}+H_{22}^{(1)}\right)E^{(1)}+H_{11}^{(1)}H_{22}^{(1)}-\left|H_{12}^{(1)}\right|^2=0\,,$$

$$E_{\pm}^{(1)}=\frac{1}{2}\left[\left(H_{11}^{(1)}+H_{22}^{(1)}\right)\pm\sqrt{\left(H_{11}^{(1)}-H_{22}^{(1)}\right)^2+4\left|H_{12}^{(1)}\right|^2}\right]$$

若 $H^{(1)}$ 是对角矩阵，$H_{12}^{(1)}=H_{21}^{(1)}=0$，则

$$E_+^{(1)}=H_{11}^{(1)},\qquad E_-^{(1)}=H_{22}^{(1)},$$
$$E_1=E^{(0)}+H_{11}^{(1)},\qquad E_2=E^{(0)}+H_{22}^{(1)}\text{。}$$

例 3：外电场中的氢原子（Stark Effect）。 选外电场 $\mathcal{E}$ 的方向为 Z 轴，

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{r} + e\vec{\varepsilon}\cdot\vec{r} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{r} + e\varepsilon r\cos\theta$$

对于弱电场 ε， $\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{r}$， $\hat{H}^{(1)} = e\varepsilon r\cos\theta$，

零级近似： $E_n^{(0)} = -\frac{\mu e^4}{2n^2\hbar^2}$， $\psi_{nlm}(\vec{r})$，

$l = 0,\ldots n-1,\quad m = -l,\ldots l$，间并度 $g = \sum_{l=0}^{n-1} 2l+1 = n^2$.

对于 $n=2$，零级能量和态：

$E_2^{(0)}$，4 重简并态 $\varphi_1 = \psi_{200}$，$\varphi_2 = \psi_{210}$，$\varphi_3 = \psi_{211}$，$\varphi_4 = \psi_{21-1}$。

为求解久期方程，先计算微扰矩阵元

$$\begin{aligned} H_{ij}^{(1)} &= \langle 2,i|\hat{H}^{(1)}|2,j\rangle \qquad\qquad i,j = 1,2,3,4 \\ &= \int d^3\vec{r}d^3\vec{r}\,'\langle 2,i|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\hat{H}^{(1)}|\vec{r}\,'\rangle\langle\vec{r}\,'|2,j\rangle \\ &= \int d^3\vec{r}d^3\vec{r}\,'\varphi_i^*(\vec{r})\hat{H}^{(1)}(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')\varphi_j(\vec{r}\,') \\ &= \int d^3\vec{r}\varphi_i^*(\vec{r})\hat{H}^{(1)}(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}), \end{aligned}$$

有 $H_{12}^{(1)} = H_{21}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0$，其他矩阵元都为零。

在 4 维简并子空间中的久期方程为

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

有 $E_{2,1}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0$，$E_{2,2}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0$，$E_{2,3}^{(1)} = E$ 。

$$\begin{array}{lll} & & --- \ E_2^{(0)}+3e\varepsilon a_0 \\ --- \ E_2^{(0)}(4\text{重间并}) & \rightarrow & --- \ E_2^{(0)}\ (2\text{重间并}) \\ & & --- \ E_2^{(0)}-3e\varepsilon a_0 \end{array}$$

零级能量 $E_2^{(0)}$ 的 4 重简并部分消除。

例 4：氢原子的相对论修正。相对论动能

$$T=\sqrt{p^2c^2+m^2c^4}-mc^2=mc^2\sqrt{1+\frac{p^2}{m^2c^2}}-mc^2=\frac{p^2}{2m}-\frac{p^4}{8m^3c^2}+\cdots,$$

只保留 p^4 项，有相对论哈密顿量

$$\hat{H}=\sqrt{\hat{p}^2c^2+m^2c^4}-mc^2-\frac{e^2}{r}=\frac{\hat{p}^2}{2m}-\frac{e^2}{r}-\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}。$$

取 $$\hat{H}^{(0)}=\frac{\hat{p}^2}{2m}-\frac{e^2}{r},\qquad \hat{H}^{(1)}=-\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2},$$

零级近似：　　能量 $E_n^{(0)}$，n^2 重简并态 $\langle\vec{r}|nlm\rangle=\psi_{nlm}(\vec{r})=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$。

在 n^2 维简并子空间中的微扰矩阵元

$$H^{(1)}_{nlm,nl'm'}=\langle nlm|\hat{H}^{(1)}|nl'm'\rangle=-\frac{1}{8m^3c^2}\langle nlm|\hat{p}^4|nl'm'\rangle。$$

由 $\hat{H}^{(0)}$ 的定态 Schroedinger 方程

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(r)\right)|nlm\rangle=E_n^{(0)}|nlm\rangle,$$

$$\hat{p}^2|nlm\rangle=2m\left(E_n^{(0)}-V(r)\right)|nlm\rangle,\qquad \langle nlm|\hat{p}^2=2m\langle nlm|\left(E_n^{(0)}-V(r)\right),$$

故 $$H^{(1)}_{nlm,nl'm'}=-\frac{1}{2mc^2}\langle nlm|\left(E_n^{(0)}-V(r)\right)^2|nl'm'\rangle。$$

由于 $V(r)$ 与 θ，φ 无关，矩阵元 $H^{(1)}_{nlm,nl'm'}$ 在简并子空间中是对角的

$$H^{(1)}_{nlm,nl'm'}=H^{(1)}_{nl}\delta_{ll'}\delta_{mm'},$$

$$H^{(1)}_{nl}=-\frac{1}{2mc^2}\left[\left(E_n^{(0)}\right)^2-2E_n^{(0)}\langle nlm|V(r)|nlm\rangle+\langle nlm|V^2(r)|nlm\rangle\right],$$

$$\langle nlm|V(r)|nlm\rangle=\int drr^2R_{nl}(r)\frac{e^2}{r}R_{nl}(r)=-\frac{e^2}{n^2a}$$

$$\langle nlm|V^2(r)|nlm\rangle=\frac{e^4}{(l+1/2)n^3a^2}$$

故 $$H_{nl}^{(1)}=-\frac{1}{2mc^2}\left(\left(E_n^{(0)}\right)^2+\frac{2e^2}{n^2a}E_n^{(0)}+\frac{e^4}{(l+1/2)n^3a^2}\right)。$$

能量的一级修正是 $E_{nlm}^{(1)}=H_{nl}^{(1)}$，

$$E_n^{(0)}\ (n^2\text{重简并})\to E_{nl}=E_n^{(0)}+H_{nl}^{(1)}\ (2l+1\text{ 重简并})。$$

例 5：光谱的精细结构。

考虑氢原子的自旋-轨道耦合

$$\hat{H}=\hat{H}^{(0)}+\hat{H}^{(1)},$$

$$\hat{H}^{(0)}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2+V(r),\quad \hat{H}^{(1)}=-\frac{1}{2\mu^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{s}}=\xi(r)\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{s}}。$$

零级近似： 本征值 $E_n^{(0)}$，考虑自旋以后，$2n^2$ 重简并态。

简并子空间可用力学量组 $\left\{\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_z,\hat{S}_z\right\}$ 构成的无耦合表象中的 $|lm_lm_s\rangle$ 描述，也可用力学量组 $\left\{\hat{\vec{L}}^2,\hat{\vec{J}}^2,\hat{\vec{J}}_z\right\}$ 构成的有耦合表象中的 $|ljm_j\rangle$ 描述。若在无耦合表象考虑久期方程，由于 $\left[\hat{H}^{(1)},\hat{L}_z\right]\neq 0$，$\left[\hat{H}^{(1)},\hat{S}_z\right]\neq 0$，态 $|lm_lm_s\rangle$ 不是 $\hat{H}^{(1)}$ 的本征态，那么矩阵 $\hat{H}^{(1)}$ 在简并子空间有非对角元 $\langle lm_lm_s|\hat{H}^{(1)}|l'm_l'm_s'\rangle$，久期方程结构会很复杂。若在有耦合表象考虑久期方程，由于 $\left[\hat{H}^{(1)},\hat{\vec{J}}^2\right]=\left[\hat{H}^{(1)},\hat{\vec{L}}^2\right]=\left[\hat{H}^{(1)},\hat{\vec{J}}_z\right]=0$，$|ljm_j\rangle$ 是 $\hat{H}^{(1)}$ 的本征态，故 $H^{(1)}$ 矩阵是对角矩阵，能量的一级修正就是对角元

$$\begin{aligned}E_{nlj}^{(1)}&=\langle nljm_j|\hat{H}^{(1)}|nljm_j\rangle \qquad\qquad n\text{ 固定}\\&=\langle nljm_j|\xi(r)\hat{\vec{L}}\bullet\hat{\vec{S}}|nljm_j\rangle\\&=\langle nljm_j|\frac{\xi(r)}{2}\left(\hat{\vec{J}}^2-\hat{\vec{L}}^2-\hat{\vec{S}}^2\right)|nljm_j\rangle\\&=\frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)\right]\int_0^\infty R_{nl}^2(r)\xi(r)r^2dr\end{aligned}$$

$$E_n^{(0)}\ (2n^2\text{重简并})\rightarrow E_{nlj}=E_n^{(0)}+E_{nlj}^{(1)}\quad (2j+1\text{ 重简并})。$$

例如取 $n=2$，

$$E_2^{(0)}\ (8\text{重简并})\rightarrow E_{nlj}=\begin{cases} E_2^{(0)}+E_{21\frac{3}{2}}^{(1)}(4\text{重简并}) \\ E_2^{(0)}+E_{21\frac{1}{2}}^{(1)}(2\text{重简并}) \\ E_2^{(0)}+E_{20\frac{1}{2}}^{(1)}(2\text{重简并}) \end{cases}。$$

注意：$l=0$ 时， $j=s$， $E_{20\frac{1}{2}}^{(1)}=0$。