



全同粒子

# 粒子的可区分性

“凡物莫不相异” 莱布尼茨

经典物理的所有物体都是可以区分的。

- \* “空间”是物理对象“位置”的自然沿拓，  
是由占据它的粒子来定义的。

- \* 粒子（或质点）具有不可入性，  
可根据物理对象的空间位置来区分它们

量子力学中“轨道”没有物理意义，

- \* 波函数要涵盖整个坐标空间

- \* 多粒子体系，态叠加原理并没有要求两个粒子  
出现在空间同一点的几率密度为零

两个物体是否可以在同一时刻处于同一状态？

# 量子化的后果

量子化将导致全同粒子

定义为所有物理属性（质量、电荷、自旋等）完全相同的粒子。

自旋 ( $s$ ):  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

电荷 ( $e$ ):  $\pm 1, \pm 2, \pm \frac{2}{3}, \pm \frac{1}{3}, \dots$

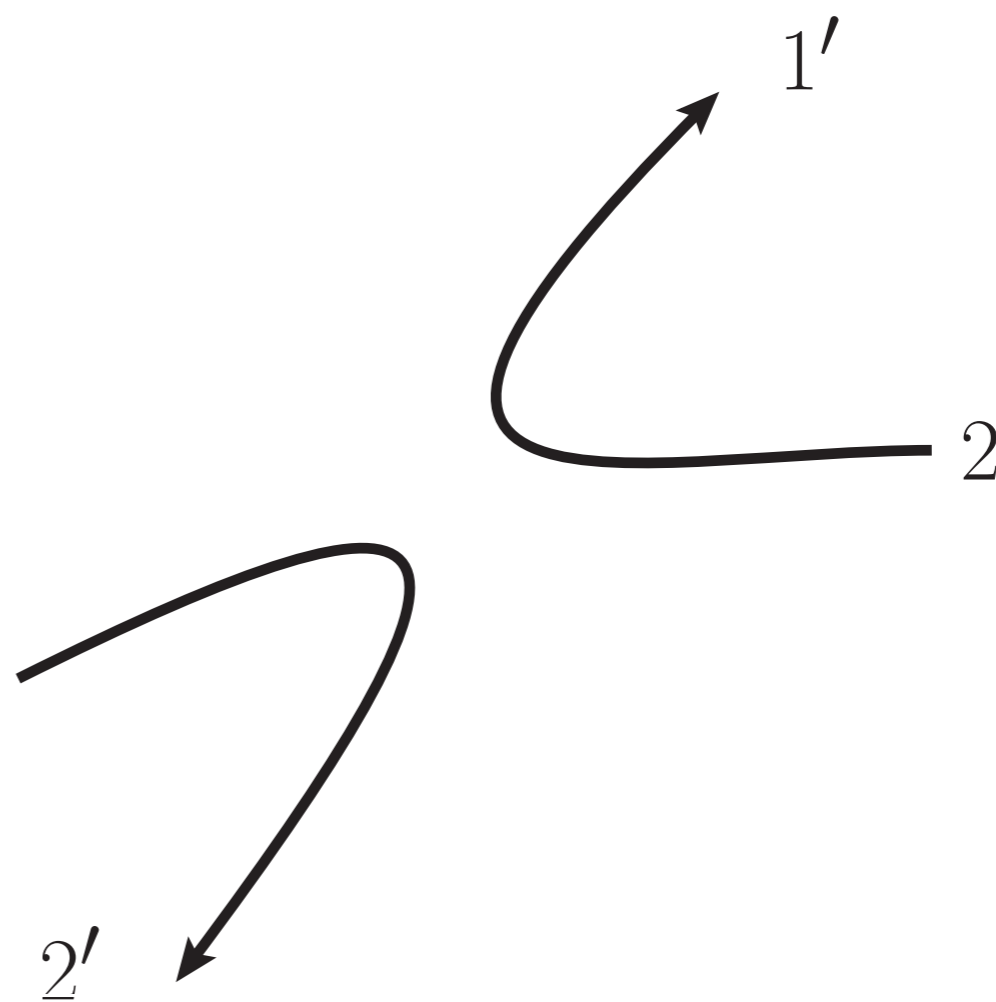
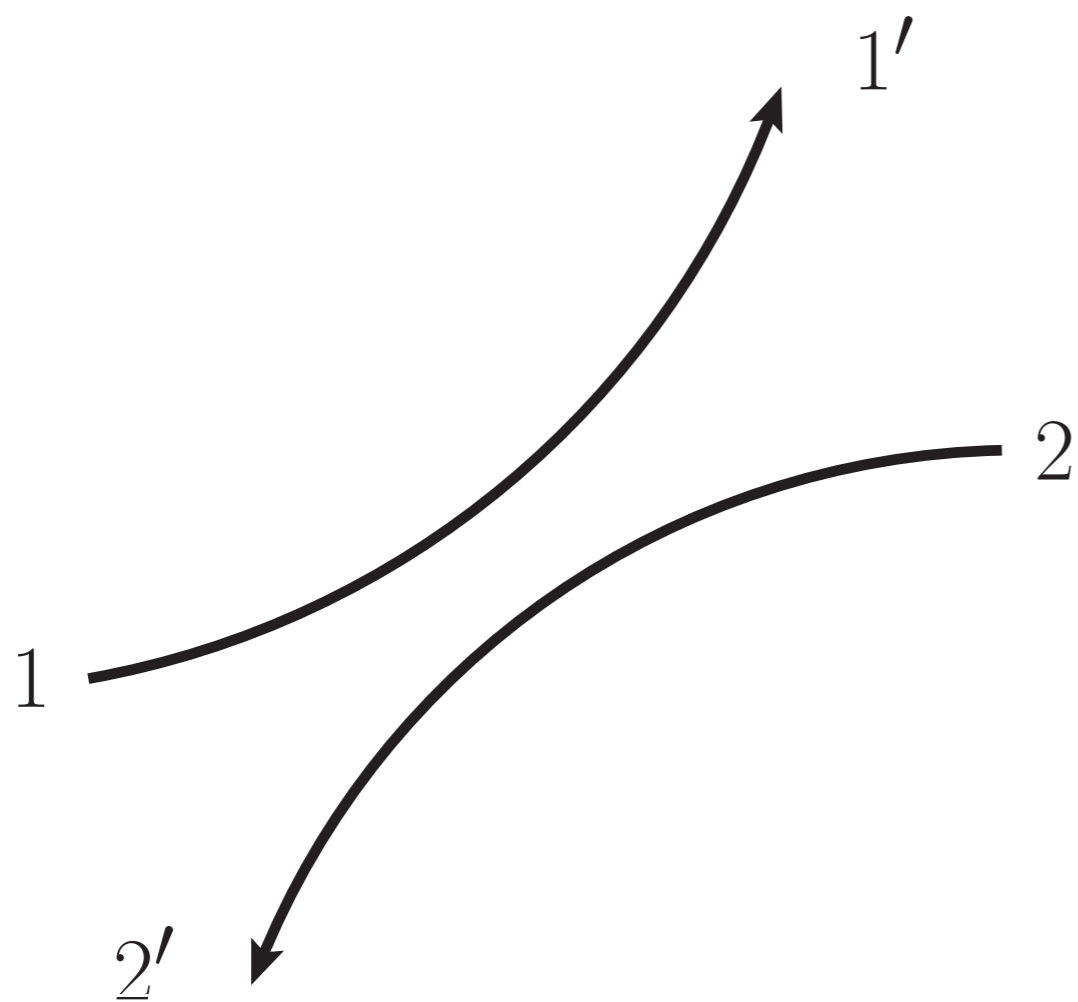
弱荷 ( $I$ ):  $\pm \frac{1}{2}$

质量 ( $M$ ):  $m_e, m_p, \dots$

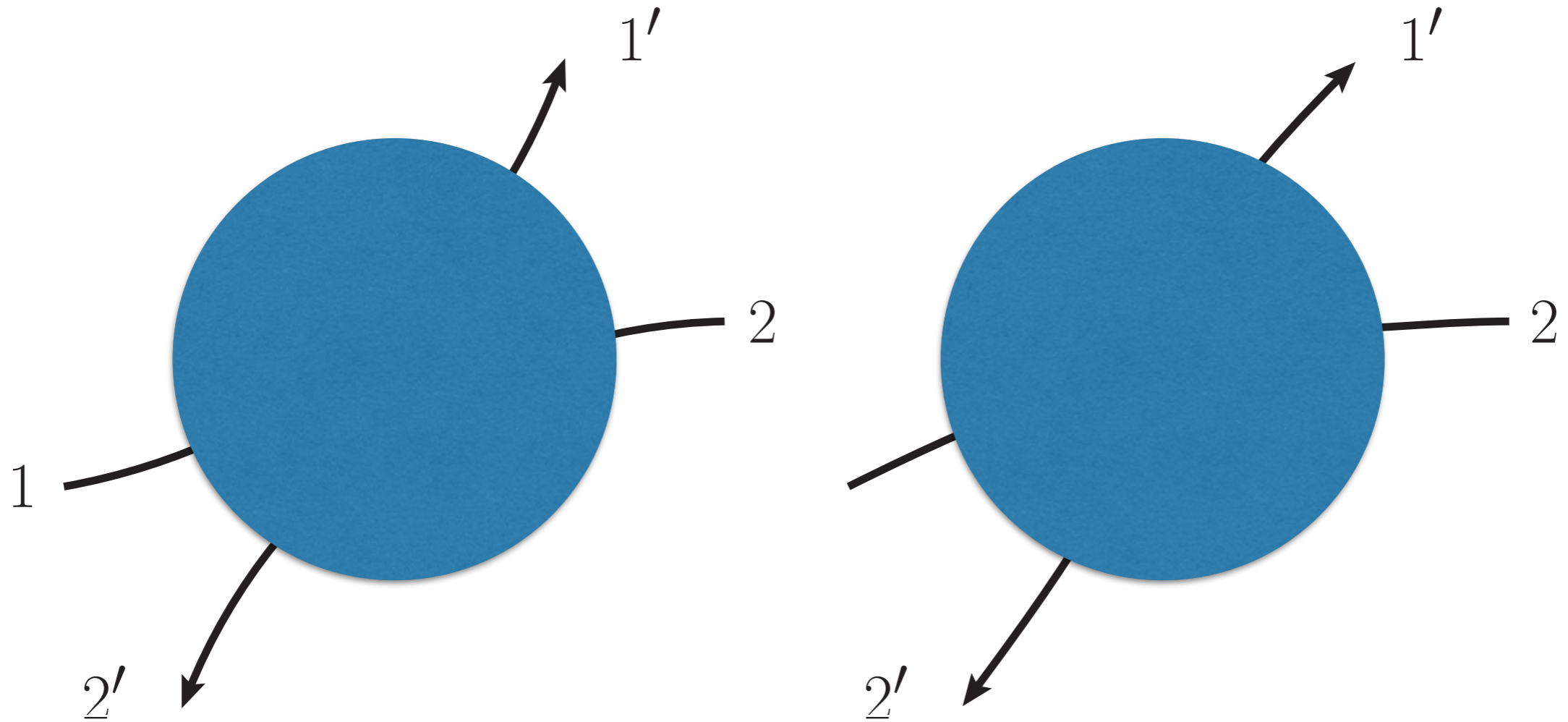
宇宙中所有电子的质量、自旋和电荷等诸般属性完全相同。

内禀属性完全相同的粒子是否可以处于相同状态？

# 全同粒子的不可区分性

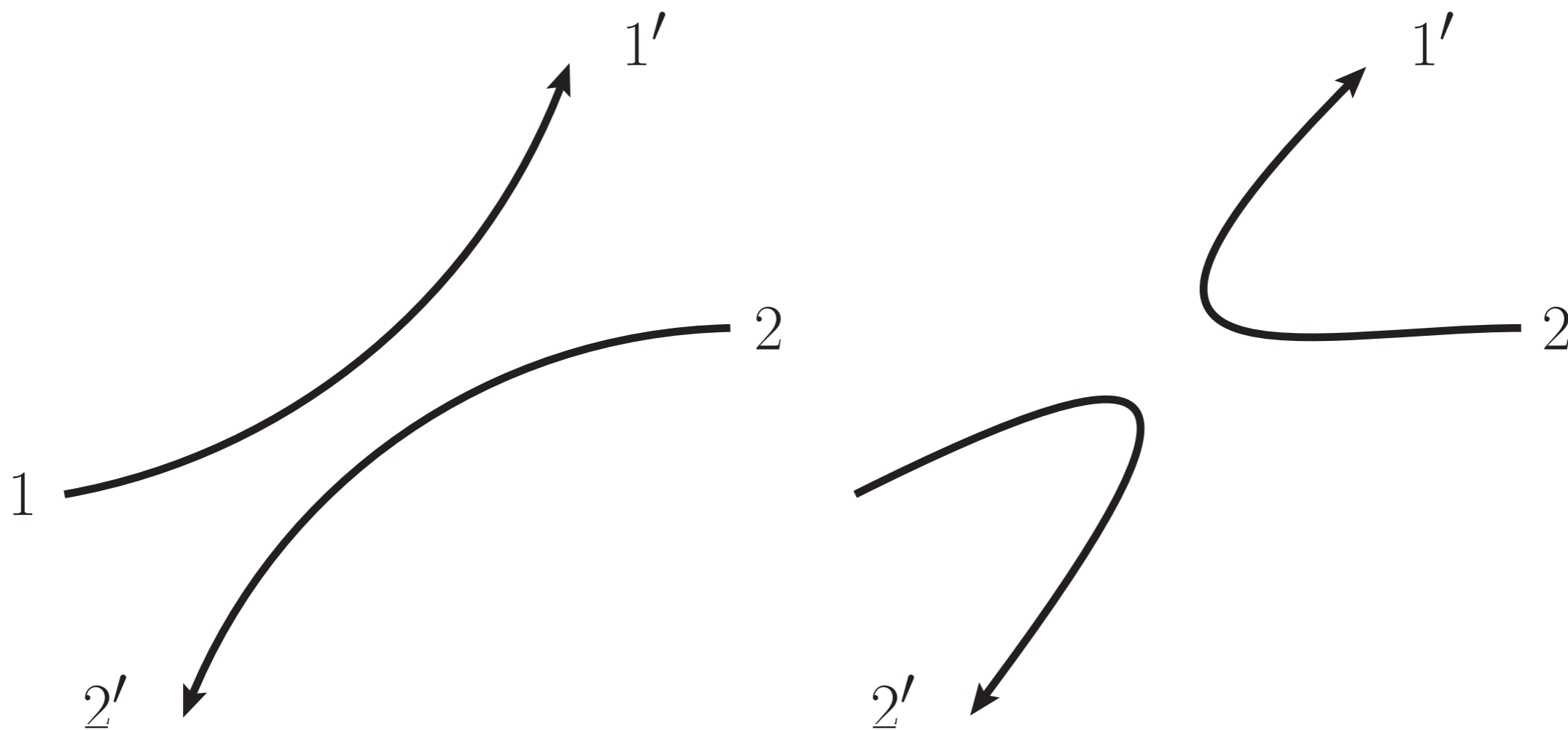


# 全同粒子的不可区分性



两粒子的德布罗意波重叠区域，我们无法区分

# 全同粒子的不可区分性



两个粒子间距远大于它们各自的德布罗意波长

# 全同粒子体系的波函数

量子理论预言的不确定性

例子：一维谐振子势中运动的两个全同粒子

$$\hat{H} = \hat{h}^{(1)} + \hat{h}^{(2)} \equiv \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_1^2 + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_2^2$$

$$\hat{h}\phi_n(x) = \varepsilon_n(x)\phi_n(x) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\phi_n(x)$$

两粒子都处于基态时  $E_0 = \hbar\omega$

$$\Phi_0(x_1, x_2) = \phi_0(x_1)\phi_0(x_2)$$

两粒子体系处于第一激发态时  $E_1 = 2\hbar\omega$

$$\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) \text{ or } \phi_0(x_1)\phi_1(x_2).$$

# 全同粒子体系的波函数

量子理论预言的不确定性

例子：一维谐振子势中运动的两个全同粒子

$$\hat{H} = \hat{h}^{(1)} + \hat{h}^{(2)} \equiv \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_1^2 + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_2^2$$

态叠加原理

$$\Phi(x_1, x_2) = \lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) + \mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2)$$

存在多个态函数对应于同一个物理状态，  
我们无法确定何种线性组合形式  
才是描述物理体系的正确形式



# 全同粒子体系的波函数

## 量子理论预言的不确定性

在  $\Phi_1(x_1, x_2)$  波函数中测量两粒子的坐标位置  $\hat{x}_1 \otimes \hat{x}_2$

$$\begin{aligned} & \langle \hat{x}_1 \otimes \hat{x}_2 \rangle \\ = & \langle \lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) + \mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2) | \hat{x}_1\hat{x}_2 | \lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) + \mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2) \rangle \\ = & \langle \lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) | \hat{x}_1\hat{x}_2 | \lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) \rangle + \langle \mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2) | \hat{x}_1\hat{x}_2 | \mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2) \rangle \\ + & \langle \lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) | \hat{x}_1\hat{x}_2 | \mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2) \rangle + \langle \mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2) | \hat{x}_1\hat{x}_2 | \lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) \rangle \\ = & \lambda^*\mu \langle \phi_1(x_1) | \hat{x}_1 | \phi_0(x_1) \rangle \langle \phi_0(x_2) | \hat{x}_2 | \phi_1(x_2) \rangle \\ & + \lambda\mu^* \langle \phi_0(x_1) | \hat{x}_1 | \phi_1(x_1) \rangle \langle \phi_1(x_2) | \hat{x}_2 | \phi_0(x_2) \rangle \end{aligned}$$

$$\hat{x}\phi_n(x) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n}\phi_{n-1} + \sqrt{n+1}\phi_{n+1})$$

$$\langle \hat{x}_1 \otimes \hat{x}_2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (\lambda^*\mu + \lambda\mu^*) = \frac{\hbar}{m\omega} \Re(\lambda^*\mu)$$

$\lambda$  和  $\mu$   
可观测量  
并非  
任意

# 全同粒子体系的波函数

量子理论预言的不确定性

在 $\Phi_1(x_1, x_2)$ 波函数中测量两粒子的坐标位置 $\hat{x}_1 \otimes \hat{x}_2$

$$\langle \hat{x}_1 \otimes \hat{x}_2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (\lambda^* \mu + \lambda \mu^*) = \frac{\hbar}{m\omega} \Re(\lambda^* \mu)$$

但量子理论没有提供 $\lambda$ 和 $\mu$ 的任何信息

理论具有不确定性或不完备，  
我们只有在固定 $\lambda$ 和 $\mu$ 后才能做理论预言。

非常幸运地是，自然界仅仅允许 $\lambda = \pm \mu$ ，  
这里正负号取决于粒子的属性

# 置换算符

为了描述两粒子体系，即使它们是不可区分的全同粒子，我们仍然需要对粒子进行编号，例如称之为粒子1和粒子2。当然这个编号没有任何物理意义，任何可观测物理量都不应该依赖于粒子编号。

定义  $\{|k\rangle\}$  为  $\mathcal{H}_1$  空间基矢， $\{|n\rangle\}$  是  $\mathcal{H}_2$  空间基矢，


双粒子体系的希尔伯特空间是  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$

两粒子波函数是

$$|\psi\rangle = \sum_{k,n} C_{k,n} |k\rangle \otimes |n\rangle \equiv \sum_{k,n} C_{k,n} |1:k; 2:n\rangle$$

# 置换算符

定义交换算符  $\hat{P}_{12}$ ，它作用在全同粒子体系波函数上会将粒子编号1和2交换 ( $1 \leftrightarrow 2$ )

$$\hat{P}_{12} |1 : k; 2 : n\rangle = |2 : k; 1 : n\rangle$$


因为任何实验结果都不依赖于具体粒子编号，交换操作后的波函数应该和交换之前波函数等价，最多仅仅差一个相位因子

$$|2 : k; 1 : n\rangle = e^{i\delta} |1 : k; 2 : n\rangle$$

态叠加原理要求这个相位因子和具体波函数无关，对物理体系进行两次连续置换操作后就会回到物理体系原始状态

$$\hat{P}_{12}^2 = \hat{I} \quad e^{i\delta} = \pm 1$$

$$\hat{P}_{12} |1 : k; 2 : n\rangle = \pm |1 : k; 2 : n\rangle$$

# 置换算符是运动常数

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_2, t) &= \hat{H}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t)\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_2, t) \\ &= \hat{H}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t)\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)\end{aligned}$$

$$\rightarrow \hat{P}_{12}\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \hat{H}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t)\hat{P}_{12}$$

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \hat{H}(\vec{r}_2, \vec{r}_2, t) \rightarrow \left[ \hat{P}_{12}, \hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \right] = 0$$

在初始时刻全同粒子构成的物理体系处于某个置换对称态，在此后任意时刻，物理体系都将处于此置换对称态中——量子动力学遵从全同原理

# 对称或反对称的波函数

含有两个全同粒子的系统，当置换两全同粒子时，系统的波函数是对称的或反对称的，

$$|\psi\rangle = \sum_{k,n} C_{k,n} |1:k;2:n\rangle, \quad C_{k,n} = \pm C_{n,k}$$

对称波函数：

$$|\psi_S\rangle \propto \sum_{k,n} C_{k,n} (|1:k;2:n\rangle + |2:k;1:n\rangle),$$

$$\hat{P}_{12} |\psi_S\rangle = |\psi_S\rangle$$

反对称波函数：

$$|\psi_A\rangle \propto \sum_{k,n} C_{k,n} (|1:k;2:n\rangle - |2:k;1:n\rangle),$$

$$\hat{P}_{12} |\psi_A\rangle = -|\psi_A\rangle$$

# 泡利不相容原理

为了解释原子周期结构，泡利提出“不相容原理”

(物理学中最简单、最基本的物理规律)

“没有两个电子可以占据同一个量子态”。

费米和狄拉克进而给出了更一般的形式：

自然界中所有粒子都可以归于如下两类粒子：

- (1) 自旋为整数的玻色子，  
其波函数在置换操作下是对称的；
- (2) 自旋为半整数的费米子，  
其波函数在置换操作下是反对称的。

考虑两个全同粒子构成的量子系统。忽略两者之间的相互作用，则此两粒子系统的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2)$$

$$\hat{h}(q)\phi_k(q) = \epsilon_k\phi_k(q)$$

设一个粒子处于  $\phi_{k_1}$  而另一个粒子处于  $\phi_{k_2}$ ，则  $\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)$  和  $\phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)$  两种波函数组会都对应于能量  $\epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2}$ 。

I) 玻色子情况：波函数是对称的

$k_1 \neq k_2$  时，

$$\begin{aligned}\psi_{k_1 k_2}^{(S)}(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) + \phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + \hat{P}_{12}) \phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)\end{aligned}$$

$k_1 = k_2 = k$  时， $\phi_{kk}^{(S)}(q_1, q_2) = \phi_k(q_1)\phi_k(q_2)$



考虑两个全同粒子构成的量子系统。忽略两者之间的相互作用，则此两粒子系统的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2)$$

$$\hat{h}(q)\phi_k(q) = \epsilon_k\phi_k(q)$$

设一个粒子处于  $\phi_{k_1}$  而另一个粒子处于  $\phi_{k_2}$ ，则  $\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)$  和  $\phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)$  两种波函数组会都对应于能量  $\epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2}$ 。

1) 费米子情况：波函数是反对称的

$$\psi_{k_1 k_2}^{(A)}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) - \phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)]$$

$$\begin{aligned} k_1 \neq k_2 \text{ 时,} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2) \\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \hat{P}_{12}) \phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) \end{aligned}$$

$$k_1 = k_2 = k \text{ 时, } \psi_{kk}^{(A)} = 0$$

# 示例

两个全同自由粒子，令其动量分别为  $\hbar\vec{k}_\alpha$  和  $\hbar\vec{k}_\beta$   
下面讨论它们的空间相对位置的几率分布。

$$\phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

a) 没有置换对称性（非全同粒子）

在一个粒子周围，半径在  $(r, r + dr)$  的球壳内找到另一个粒子的几率为

$$r^2 dr \int |\phi_k(\vec{r})|^2 d\Omega = \frac{4\pi r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3} = 4\pi r^2 P(r) dr$$

↓  
常数

# 示例

(b) 交换反对称：当粒子  $1 \leftrightarrow 2$  交换时， $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ，反对称波函数为

$$\phi_k^{(A)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - \hat{P}_{12}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \frac{i\sqrt{2}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \sin(\vec{k}\cdot\vec{r}),$$

由此计算可得

$$\begin{aligned} 4\pi r^2 P^{(A)}(r) dr &= r^2 dr \int |\phi_k^{(A)}(r)|^2 d\Omega = \frac{2r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3} \int \sin^2(\vec{k}\cdot\vec{r}) d\Omega \\ &= \frac{2r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin^2(kr \cos\theta) \sin\theta d\theta \\ &= \frac{4\pi r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3} \left[ 1 - \frac{\sin(2kr)}{2kr} \right], \end{aligned}$$

即

$$P^{(A)}(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \left[ 1 - \frac{\sin(2kr)}{2kr} \right].$$

# 示例

a) 无置换对称性 (非全同粒子)

$$P_k(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}$$

b) 置换反对称 (全同费米子)

$$P_k^{(s)}(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \left[ 1 - \frac{\sin(2kr)}{2kr} \right]$$

c) 置换对称 (全同玻色子)

$$P_k^{(s)}(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \left[ 1 + \frac{\sin(2kr)}{2kr} \right]$$

当  $r \rightarrow \infty$  时, 三者没有差别。

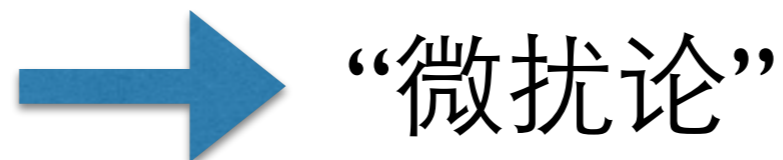


# 微扰论

现实中大部分物理问题都是无法解析求解的，我们通常采用近似方法来处理。

根据物理实验仪器具体性质，我们可以使用类似于或接近待求解物理问题的已知理论模型来研究这些不可求解的问题。

如果这些理论模型是简单并且可解析求解时，我们可以将实验设备和已知理论模型之间的差异视作为对已知理论模型的微扰，利用已知理论模型的解析解来**逐级逼近**待求解的物理问题。



# 具体处理方法

设所研究的量子体系的薛定谔方程是无法求解的或难以得到精确解

- 1) 若总哈密顿算符的各部分具有不同的数量级，其主要部分可精确求解，我们便可先略去次要部分，对主要部分求出其薛定谔方程的精确解
- 2) 再从主要部分的精确解出发，把略去的次要部分对系统的影响逐级考虑进去，从而得出逐步接近于原来问题精确解的各级近似解。

在量子力学诞生之前，在经典物理中人们已经采用微扰论来求解太阳系的多体动力学问题。经典物理中人们常忽视微扰论，但在量子力学中微扰论却是占有异常重要的地位。

这是因为

- 1) 量子力学中可求解的模型比经典物理中少很多；
- 2) 量子力学中微扰论更加简单强大。

# 微扰展开

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

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

未受微扰体系的  
哈密顿算符

微扰作用项

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

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



# 微扰展开

我们猜测  $\psi_k$  和  $E_k$  都是  $\lambda$  的连续函数

→ 将它们展开为  $\lambda$  的幂级数形式

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

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

$$\psi_k \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} \psi_k^{(0)}, \quad E_k \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} E_k^{(0)}$$

将  $\psi_k$  和  $E_k$  代入到薛定谔方程

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

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

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

$$\lambda^1 \quad : \quad \hat{H}_0 \psi_k^{(1)} + \hat{W} \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(0)}$$

$$\text{or} \quad \left( \hat{H}_0 - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(1)} = \left( E_k^{(1)} - \hat{W} \right) \psi_k^{(0)}$$

$$\lambda^2 \quad : \quad \hat{H}_0 \psi_k^{(2)} + \hat{W} \psi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)}$$

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

# 一级微扰

为求解  $E_k^{(1)}$ ，我们用  $\langle \psi_k^{(0)} |$  标记  $\lambda^1$  系数方程得

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

利用  $\hat{H}_0$  的厄米性和能量本征方程，上式左方为零，所以

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

能量的一级微扰修正是微扰项在未受微扰系统的本征态中的平均值

# 一级微扰

在一些物理问题中，由于对称性要求，一级微扰可以是零。例如无限深势阱中的带电粒子，当施加一个微弱外电场

( $E$ ) 时，带电粒子获得静电势能  $V(x) = -qEx$ 。

将这个微弱势能看作为微扰，我们可以计算其一级微扰贡献。因为无限深势阱的能量本征函数具有特定的宇称，所以在一级微扰水平上，能量的修正为0，

$$E_k^{(1)} = -qE \left\langle u_k^{(\pm)} \left| x \right| u_k^{(\pm)} \right\rangle = 0$$

原则上我们可以计算无穷级的微扰贡献，实际研究工作中计算量随着微扰展开阶数而迅速增加。具体要算到哪一个微扰阶数是取决于实验精度。如果理论计算精度已经超出实验探测水平，那么我们就没有必要在计算更高阶数的贡献了。当一级微扰为零时，我们需要计算二阶能量修正。

# 一级微扰的波函数

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

?

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

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

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

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



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

# 一级微扰的波函数

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

$n \neq k$

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

$n = k$  上式恒成立  $\rightarrow a_k^{(1)}$  无法确定

通过要求微扰修正后的波函数的归一化条件来确定

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

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

## 微扰后波函数的归一化条件

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_k | \psi_k \rangle = \left\langle \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + O(\lambda^2) \left| \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + O(\lambda^2) \right. \right\rangle \\ &= 1 + \lambda \left( \left\langle \psi_k^{(0)} \left| \psi_k^{(1)} \right. \right\rangle + \left\langle \psi_k^{(1)} \left| \psi_k^{(0)} \right. \right\rangle \right) + O(\lambda^2) \end{aligned}$$

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

$$\longrightarrow \left\langle \psi_k^{(0)} \left| \psi_k^{(1)} \right. \right\rangle \text{ 是纯虚数}$$

因为  $|\psi_k\rangle$  具有总体的相位不确定性，我们可以定义

$$|\psi'_k\rangle = e^{i\alpha\lambda} |\psi_k\rangle \quad \alpha \text{ 是实常数}$$

↙ 完全等价 ↘

将  $|\psi'_k\rangle$  按照  $\lambda$  展开

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

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

→  $a_k'^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k'^{(1)} \rangle = i\alpha + \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle$

选取  $\alpha$  使得  $a_k'^{(1)} = 0$



波函数的一级微扰修正始终和零级波函数正交



# 相位自由度的起源

按照微扰论，

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

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

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

对微扰波函数做如下变换  $\psi_k^{(m)} \rightarrow \psi_k^{(m)} + \varepsilon \psi_k^{(0)}$  并不改变上方程

$$\lambda^1 : \left( \hat{H}_0 - E_k^{(0)} \right) \left( \psi_k^{(1)} + \varepsilon \phi_k^{(0)} \right) = \left( \hat{H}_0 - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(1)}$$

$$\lambda^2 : \left( \hat{H}_0 - E_k^{(0)} \right) \left( \psi_k^{(2)} + \varepsilon \phi_k^{(0)} \right) = \left( \hat{H}_0 - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(2)}$$

微扰波函数总存在自由度  $\varepsilon$ ，选择  $\left\langle \psi_k^{(m)} \left| \psi_k^{(0)} \right. \right\rangle = 0$

# 一级微扰修正

当  $\hat{H}_0$  的本征函数  $\psi_k^{(0)}$  没有简并时，一级微扰贡献为

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


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

# 二阶修正


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

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

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


$$E_k^{(1)} \left\langle\phi_k^{(0)}\right| \phi_k^{(1)}\rangle - \left\langle\phi_k^{(0)}\right| \hat{W} \left|\phi_k^{(1)}\right\rangle + E_k^{(2)} = 0$$

*Note: In the original image, a diagonal arrow points from the top right towards the first term of the equation, and the term  $\left\langle\phi_k^{(0)}\right| \phi_k^{(1)}\rangle$  is crossed out with a diagonal line.*


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

# 二阶修正

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

基态的二级能量修正总是负值，

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

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