定态微扰论

微扰方程：原方程：$(\hat{H}^{(0)}+\hat{H}')\psi_n = E_n\psi_n$；
零级方程：$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n\psi_n^{(0)}$；
一级方程：$(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -(\hat{H}'-E_n^{(1)})\psi_n^{(0)}$；
二级方程：$(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = -(\hat{H}'-E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$。

无简并的微扰论：能级一级修正：$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}\mathrm{d}\tau$；能级二级修正：$E_n^{(2)} = \sum_k \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}$；波函数一级修正：$\psi_n^{(1)}(x) = \sum_{k\neq n}\frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}\psi_k^{(0)}(x)$。

推导过程

带有简并的微扰论：
一级方程：$(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_{nl}^{(1)} = -(\hat{H}'-E_{nl}^{(1)})\psi_{nl}^{(0)}$；
零级波函数：$\psi_{nl}^{(0)} = \sum_{j=1}^{k} c_{jl}^{(0)}\phi_{nj}^{(0)}$；一级波函数：$\psi_{nl}^{(1)} = \sum_m c_{ml}^{(1)}\phi_m^{(0)}$，其中 $c_{ml}^{(1)} = \frac{\int \phi_m^{(0)*}\hat{H}'\psi_{nl}^{(0)}\mathrm{d}\tau}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}$
一级能级修正：$E_{nl}^{(1)}$ 为 H' 对应子阵的本征值；二级能级修正：$E_{nl}^{(2)} = \sum_m \frac{|\int \phi_m^{(0)*}\hat{H}'\psi_{nl}^{(0)}\mathrm{d}\tau|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}$。

zeeman 效应：
实验证明，在外磁场中原子的能级会发生分裂。理论解释：电子的磁矩和外磁场有附加的相互作用能。$U_m = -\vec{M}\cdot\vec{B} = -M_zB = \frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)$，能量本征值改为：$E_{nlm_lm_s} = E_n + \frac{eB\hbar}{2\mu}(m_l+2m_s)$，$(m_s=\pm\frac{1}{2})$。

量子跃迁

从一个能量本征态跃迁到另一个能量本征态，同时放出或吸收一定的能量。无扰动时无跃迁，有扰动时有跃迁。代入薛定谔方程：
$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0+\hat{H}'(t))\Psi(t)$
将 Ψ 按 $\hat{H}_0$ 本质函数系 $\{\phi_n\}$ 展开，$\Psi(x,t) = \sum_n c_n(t)\phi_n(x)$，$|c_m(t)|^2$ 是 $|k\rangle\to|m\rangle$ 的跃迁几率。设 $c_n(t) = a_n(t)\exp\{-\frac{iE_nt}{\hbar}\}$，可以得到严格方程：$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_m(t) = \sum_n H'_{mn}(t)e^{i\omega_{mn}t}a_n(t)$
其中 $\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar}(E_m-E_n)$ 为固有角频率。

严格方程推导过程

含时微扰法：$a_m^{(t)} = a_m^{(0)} + a_m^{(1)}(t) = \delta_{mk} + a_m^{(1)}(t)$，对 $m\neq k$，$a_m(t) = a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk}(t')e^{i\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t'$，跃迁几率（处于 m 态的几率）为 $W_{k\to m} = |a_m(t)|^2$，跃迁速率为 $w = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|a_m(t)|^2$ 决定了光谱线相对强度。玻尔理论只能给出谱线频率

跃迁几率推导过程

光驱动原子的电偶极跃迁
$H' = e\vec{E}(t)\cdot\vec{x} = -e\vec{x}\cdot\vec{E}_0\sin(\omega t)$，$a_m(t) = a_m^{(1)}(t) = \frac{e\vec{x}_{mk}\cdot\vec{E}_0}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}-1}{i(\omega_{mk}+\omega)} - \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{i(\omega_{mk}-\omega)}\right]$，共振条件为 $\omega_{mk}=\omega$ (吸收) 或 $\omega_{mk}=-\omega$ (受激辐射)。

选择定则
H' 矩阵元为零的跃迁被禁止，一般选择定则：$\hat{H}'_{mk}\neq 0$，电偶极选择定则：$\vec{x}_{mk} = \int\psi_m^*(\vec{x})\vec{x}\psi_k(\vec{x})d\tau\neq 0$，$|m\rangle$ 和 $|k\rangle$ 两态宇称相反，进一步考虑角动量选择准则得到 $\Delta l=\pm 1$，$\Delta m = 0,\pm 1$；$\Delta m_s = 0$
微扰法成立的必要条件：$|a_m^{(1)}(t)|^2 \ll 1$，尖锐共振 $\omega_{mk}-\omega=0$ 且 t 足够大时微扰法失效，需要严格求解（Rabi 震荡）；微扰法对于通常的弱光在非共振情况一般是适用的。

Rabi 震荡（非微扰理论）
考虑较强的激光与原子共振或近共振初始态条件：$a_1(0)=1$；$a_2(0)=0$，忽略非共振项：
由方程组：$i\frac{da_1}{dt} = \Omega a_2$，$i\frac{da_2}{dt} = \Omega^* a_1$，$\Omega = \frac{e\vec{E}_0\cdot\vec{x}_{12}}{2\hbar}$
得到：$\frac{d^2a_1}{dt^2} = |\Omega|^2 a_1 = 0$ 解得：$a_1(t) = \cos(|\Omega|t)$，$a_2(t) = -i\frac{|\Omega|}{\Omega}\sin(|\Omega|t)$
对比微扰法，$i\frac{da_2}{dt} = \Omega^* a_1 \approx \Omega^*$，得到 $a_2 = -i\Omega^* t$，非微扰退化为微扰的条件为：$|\Omega|t\ll 1$。

能量时间不确定关系
定义某个力学量 A 变化的特征时间为 $\tau\equiv\Delta A/|\frac{d\bar{A}}{dt}|$，由 $\Delta A\Delta E\geq\frac{1}{2}|\overline{[A,H]}|$ 及 $\frac{d\bar{A}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\overline{[A,H]}$ 可以导出：$\tau = \frac{\Delta A}{|\frac{d\bar{A}}{dt}|} = \frac{\Delta A}{\frac{1}{\hbar}|\overline{[A,H]}|}\geq\frac{\Delta A}{\frac{1}{\hbar}(2\Delta A\Delta E)} = \frac{\hbar}{2\Delta E}$
由此可得：$\Delta E\cdot\tau_A\geq\hbar/2$

全同粒子

微观粒子内部属性要么全同，要么显著不同，同一种粒子内部属性全同；量子力学中，在两个波包的重叠区域不能区分 2 个全同粒子；全同粒子处于同一个环境中时，需要考虑粒子的不可区别性（全同性）
典型例子：多电子原子中的电子、固体中的“公用”电子、原子核中的核子等
Bose 子与 Fermi 子 交换任意两个粒子的全部坐标（空间坐标 + 自旋坐标），$\Psi(\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots) = C\Psi(\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots)$，交换对称 $(C=+1)$ 称为 Bose 子，交换反对称 $(C=-1)$ 称为 Fermi 子。Bose 子自旋 s 为整数 (例如光子自旋 1、介子自旋 0)，Fermi 子自旋 s 为半整数 (例如电子、质子、中子自旋 1/2)。复合粒子取决于总自旋 (例如中性原子取决于中子数，偶为 Bose，奇为 Fermi)。

两个全同粒子系统
分离变量形式特解 $\psi(q_1,q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$ 不满足全同性要求，将其对称化 (反对称化) 处理：$\psi_\pm(q_1,q_2) = C[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\pm\psi_1(q_2)\psi_2(q_1)]$，这个形式是唯一的证明。

Pauli 不相容原理
不可能有两个或更多的费米子处于完全相同的单粒子态中
重要体现，如 - 元素周期表的物理根源（电子是费米子，每个壳层能够容纳的电子数有限）；-固体中的能带填充（存在满带和不满带）-电子束无法像激光那样输出-中子星（存在简并压强）。

Bose/Fermi 性质的不变性证明

全同粒子的性质
例子：一维无限深势阱中有两个电子 TODO
一般含时解由所有定态解叠加生成，自然也满足交换反对称性
例一：等效吸引和等效排斥作用
例二：两粒子占据两个正交单粒子态，有多少种可能情况

混合态

不能确切知道状态波函数的情况下，只能借助于统计方法描述系统的状态，不是叠加态 (叠加态有确定的波函数，混合态只能给出波函数的概率分布)。$\langle F\rangle = \sum_\psi P_\psi\langle F\rangle_\psi = \sum_\psi P_\psi\langle\psi|F|\psi\rangle$。
纯态例子 $|\psi\rangle = \sum_n c_n|\psi_n\rangle$
$\langle F\rangle = \langle\psi|F|\psi\rangle = \sum_{mn}c_m^*c_n\langle\psi_m|F|\psi_n\rangle = \sum_n|c_n|^2\langle\psi_n|F|\psi_n\rangle + \sum'_{mn}c_m^*c_n\langle\psi_m|F|\psi_n\rangle$

密度算符
纯态：$\rho\equiv|\psi\rangle\langle\psi|$，定义 $\mathrm{tr}(A)\equiv\sum_n\langle n|A|n\rangle$，则有 $\mathrm{tr}(F\rho) = \mathrm{tr}(\rho F) = \langle F\rangle$；混合态：$\rho\equiv\sum_\psi P_\psi|\psi\rangle\langle\psi|$，则有 $\langle F\rangle\equiv\mathrm{tr}(F\rho)$。运动学方程：$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho = \frac{1}{i\hbar}[H,\rho]$。

热力学公式

- 热力学第一定律：闭系：$\mathrm{d}E = \overline{\mathrm{d}Q}+\overline{\mathrm{d}W} = \overline{\mathrm{d}Q} - P\mathrm{d}V$；开系：$\mathrm{d}E = \overline{\mathrm{d}W}+\overline{\mathrm{d}Q}+\sum_i\mu_i\mathrm{d}n_i$。
- 热容量：$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$，$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$，其中 $H = E+PV$。
- 热力学第二定律：$\mathrm{d}S\geq\frac{\overline{\mathrm{d}Q}}{T}$，可逆过程时取等号。
Clausius 表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。Kelvin 表述：不可能从单一热源取得热量使之完全变成有用功而不引起其他变化。
- 热力学基本函数：$H = E+PV$，$F = E-TS$，$G = E+PV-TS$。
- 重要的微分式：$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$，$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$，$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V$，$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$。
- 麦克斯关系：$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$，$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$，$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$，$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$。
- 理想气体熵变计算公式：$S(f) - S(i) = C_V\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + Nk\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$。
- 化学势：$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$。

Language 乘子法
结合粒子数守恒 $(\sum_i n_i = N)$ 和能量守恒 $(\sum_i n_i\varepsilon_i = E)$，优化 $F = \ln W\{n_i\} + \alpha(N-\sum_i n_i) + \beta(E-\sum_i n_i\varepsilon_i)$ 可以得到最可几分布。$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$，$\beta = \frac{1}{kT}$。
$\ln W_B\{n_i\}\approx\sum_i[(n_i+g_i)\ln(n_i+g_i) - n_i\ln n_i - g_i\ln g_i]$ $\frac{\partial}{\partial n_i}\ln W_B\{n_i\}\approx\ln\left(\frac{g_i}{n_i}+1\right)$，
$\ln W_F\{n_i\}\approx\sum_i[g_i\ln g_i - n_i\ln n_i - (g_i-n_i)\ln(g_i-n_i)]$ $\frac{\partial}{\partial n_i}\ln W_F\{n_i\}\approx\ln\left(\frac{g_i}{n_i}-1\right)$，
进而由 $\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0$ 有 $\ln\left(1\pm\frac{g_i}{n_i}\right) - \alpha - \beta\varepsilon_i = 0$ 即得最可几分布。

四种统计
四种统计：$e^{\alpha+\beta\varepsilon_i\gg 1}$ 即 $e^\alpha\gg 1$ 时满足能级非简并条件，这等价于 $n\lambda^3\ll 1, \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$（代入单原子理想气体 $e^\alpha = \frac{z}{N}$ 即可证明），Bose/Fermi 统计退化为 Boltzmann 统计。

- Bose 子：微观状态数：$W_B\{n_i\} = \prod_i\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}$，
  最可几分布：$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1}$（Bose 分布）。
- Fermi 子：微观状态数：$W_F\{n_i\} = \prod_i\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!)}$，
  最可几分布：$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1}$（Fermi 分布）。
- 半经典近似：微观状态数：$W_S\{n_i\} = \prod_i\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$，
  最可几分布：$n_i = g_ie^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$（Boltzmann 分布）。
- 定域或可区分粒子：微观状态数：$W_1\{n_i\} = N!\prod_i\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$；
  最可几分布：$n_i = g_ie^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$（Boltzmann 分布）。

配分函数：定义配分函数 $z = \sum_i g_ie^{-\beta\varepsilon_i}$

计算 α：$\sum_i g_ie^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} = N$，进而有 $e^{-\alpha} = \frac{N}{z}$，由此 $\alpha = \ln\frac{z}{N}$；
计算能量平均值、压强与物态方程：用最可几分布代替平均分布，

$$
\begin{aligned}
\bar{E} &= \sum_i\varepsilon_n\bar{n_i}\approx\sum_i\varepsilon_in_i = e^{-\alpha}\left(\sum_i -\frac{\partial}{\partial\beta}e^{-\beta\varepsilon_i}g_i\right)\\
&= \sum_i\varepsilon_ig_ie^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} = -\frac{N}{z}\frac{\partial}{\partial\beta}z = -N\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\\
P &= \sum_i -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_i}{\mathrm{d}V}n_i = -\sum_i g_i\frac{\mathrm{d}\varepsilon_i}{\mathrm{d}V}e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}\\
&= -e^{-\alpha}\left(\sum_i g_i\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}e^{-\beta\varepsilon_i}\right)\right) = \frac{N}{z}\frac{1}{\beta}\frac{\partial z}{\partial V} = \frac{N}{\beta}\frac{\partial\ln z}{\partial V}
\end{aligned}
$$

计算热量、β 和熵：利用配分函数和热力学第一定律计算热量变化：

$$
\begin{aligned}
\bar{\mathrm{d}}Q &= -N\mathrm{d}\left(\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right) + \frac{N}{\beta}\left(\frac{\partial\ln z}{\partial V}\right)\mathrm{d}V\\
&= \frac{N}{\beta}\left[\left(\frac{\partial\ln z}{\partial V}\right)\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)\mathrm{d}\beta - \left(\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)\mathrm{d}\beta - \beta\mathrm{d}\left(\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)\right]\\
&= \frac{N}{\beta}\left[\mathrm{d}\ln z - \mathrm{d}\left(\beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)\right] = \frac{N}{\beta}\mathrm{d}\left(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)
\end{aligned}
$$

代入 $\mathrm{d}S = \frac{\bar{\mathrm{d}}Q}{T}$ 得 $\mathrm{d}S = Nk\mathrm{d}\left(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}\right)$。半经典 $S = k\ln W\{n_i\} = Nk(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}) + Nk\ln\frac{e}{N}$，定域粒子 $S = k\ln W\{n_i\} = Nk(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta})$。
计算自由能和 α 值：利用开系 $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$ 有 $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$、$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$、$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$
半经典 $F = -NkT\ln\frac{ez}{N}$；定域粒子 $F = -NkT\ln z$。

熵统计意义：$\mathrm{d}S = k\mathrm{d}(\ln W_{sm}\{n_i\})$，$S = k\ln W_s\{n_i\}$
推导过程：先有 $\overline{\mathrm{d}Q} = \frac{N}{\beta}\mathrm{d}(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta})$，再根据 $\ln W_{sm}\{n_i\} = \sum_i(n_i\ln g_i - \ln n_i!)|_{n_i=g_i\exp\{-\alpha-\beta\varepsilon_i\}}\approx\sum_i[n_i\ln g_i - n_i(\ln n_i - 1)]\approx\sum_i[n_i\ln\frac{g_i}{n_i}+n_i]|_{\frac{g_i}{n_i}=\exp\{\alpha+\beta\varepsilon_i\}} = \sum_i n_i(\alpha+\beta\varepsilon_i+1) = N\alpha+\beta E+N = N(\ln z - \beta\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}) + N(1-\ln N)$，两边乘 k 对比即得。