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

含时间微扰法：$a_m^{(t)}=a_m^{(0)}+a_m^{(1)}(t)=\delta_{mk}+a_m^{(1)}(t)$，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 $\Delta l=\pm1$，$\Delta m=0,\pm1$；$\Delta m_s=0$

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：$\frac{d^2a_1}{dt^2}=|\Omega|^2a_1=0$ 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 $\tau\equiv\Delta A/|\frac{d\overline{A}}{dt}|$，由 $\Delta A\Delta E\geq\frac{1}{2}|\overline{[A,H]}|$ 及 $\frac{d\overline{A}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[A,H]}$ 可以导出：$\tau=\frac{\Delta A}{|\frac{d\overline{A}}{dt}|}=\frac{\Delta A}{\frac{1}{\hbar}|\overline{[A,H]}|}\geq\frac{\Delta A}{\frac{1}{\hbar}(2\Delta A\Delta E)}=\frac{\hbar}{2\Delta E}$

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)。