

定态微扰论

微扰方程：原方程：

(
H
̂

(0)

+
H
̂
′

)

ψ

n

=

E

n

ψ

n

;

零级方程：

H
̂

(0)

ψ

n

(0)

=

E

n

ψ

n

(0)

;

一级方程：

(
H
̂

(0)

−

E

n

(0)

)

ψ

n

(1)

=
−
(
H
̂
′
−

E

n

(1)

)

ψ

n

(0)

;

二级方程：

(
H
̂

(0)

−

E

n

(0)

)

ψ

n

(2)

=
−
(
H
̂
′
−

E

n

(1)

)

ψ

n

(1)

+

E

n

(2)

ψ

n

(0)

.

无简并的微扰论：能级一级修正：

E

n

(1)

=

H

′

n
n

=

∫

ψ

n

(0)

∗
H
̂
′

ψ

n

(0)

d
τ; 能级二级修正：

E

n

(2)

=

∑

k

k
≠
n

|

H

′

k
n

E

n

(0)

−

E

k

(0)

|

2

; 波函数一级修正：

ψ

n

(1)

(
x
)
=

∑

k

k
≠
n

H

′

k
n

E

n

(0)

−

E

k

(0)

ψ

k

(0)

(
x
).

推导过程

带有简并的微扰论：

一级方程：

(
H
̂

(0)

−

E

n

(0)

)

ψ

n
l

(1)

=
−
(
H
̂
′
−

E

n
l

(1)

)

ψ

n
l

(0)

;

零级波函数：

ψ

n
l

(0)

=

∑

j
=
1

k

c

j
l

(0)

ϕ

n
j

(0)

; 一级波函数：

ψ

n
l

(1)

=

∑

m

c

m
l

(1)

ϕ

m

(0)

, 其中

c

m
l

(1)

=

∫

ϕ

m

(0)

∗
H
̂
′

ψ

n
l

(0)

d
τ

E

n

(0)

−

E

m

(0)

;

一级能级修正：

E

n
l

(1)

为

H
′
对应子阵的本征值；二级

能级修正：

E

n
l

(2)

=

∑

m

|

∫

ϕ

m

(0)

∗
H
̂
′

ψ

n
l

(0)

d
τ

|

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

=
−
M
→
⋅
B
→
=
−

M

z

B
=

e
B

2
μ

(
L

z

+
2
S

z

), 能量本征值改为：

E

n
l
m

l

m

s

=

E

n

+

e
B
ℏ

2
μ

(

m

l

+
2

m

s

),
(

m

s

=
±

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
ℏ

∂
Ψ

∂
t

=
(
H
̂

0

+
H
̂
′
(
t
)
)
Ψ
(
t
)

将

Ψ
按

H
̂

0

本质函数系

{

ϕ

n

}

展开，

Ψ
(
x
,
t
)
=

∑

n

c

n

(
t
)

ϕ

n

(
x
),
|

c

m

(
t
)

|

2

是

|
k
⟩
→

|
m
⟩
的跃迁几率。设

c

n

(
t
)
=

a

n

(
t
)
exp
⁡
{
−

i

E

n

t
ℏ

}
,可以得到严格方程：

i
ℏ

d
a

m

(
t
)

d
t

=

∑

n

H

′

m
n

(
t
)

e

i

ω

m
n

t

a

n

(
t
)

其中

ω

m
n

=

1
ℏ

(

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
)
=

δ

m
k

+

a

m

(
1
)

(
t
),对

m
≠
k
,

a

m

(
t
)
=

a

m

(
1
)

(
t
)
=

1
i
ℏ

∫

0

t

H

′

m
k

(
t
′
)

e

i

ω

m
k

t
′

d
t
′,跃迁几率（处于

m

态的几率）为

W

k
→
m

=

|

a

m

(
t
)

|

2

,跃迁速率为

w
=

d

a

m

(
t
)

|

2

d
t

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
E
→
(
t
)
⋅
x
→
=
−
e
x
→
⋅
E
→

0

sin
⁡
(
ω
t
),

a

m

(
t
)
=

a

m

(
1
)

(
t
)
=

e

x
→

m
k

⋅
E
→

0

2
ℏ

[

e

i
(

ω

m
k

+
ω
)
t
−
1

i
(

ω

m
k

+
ω
)

−

e

i
(

ω

m
k

−
ω
)
t
−
1

i
(

ω

m
k

−
ω
)

]
,共振条件为

ω

m
k

=
ω
（吸收）或

ω

m
k

=
−
ω
（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：

H
̂

′

m
k

≠
0
,电偶极选择定则：

x
→

m
k

=

∫

ψ

m

∗

(
x
)
x
→

ψ

k

(
x
)
d
τ
≠
0
,

|
m
⟩
和

|
k
⟩
两态宇称相反，进一步考虑角动量选择准则得到

Δ
l
=
±
1
,

Δ
m
=
0
,
±
1
;

Δ

m

s

=
0

微扰法成立的必要条件：

|

a

n

(1)

(
t
)

|

2

≪
1
,尖锐共振

ω

m
k

−
ω
=
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

d

a

1

d
t

=
Ω

a

2

,
i

d

a

2

d
t

=
Ω

∗

a

1

,
Ω
=

e

E
→

0

⋅
x
→

12

2
ℏ
得到：

d

2

a

1

d

t

2

=
|
Ω

|

2

a

1

=
0

解得：

a

1

(
t
)
=
cos
⁡
(
|
Ω

|
t
),

a

2

(
t
)
=
−
i

|
Ω

|

Ω

sin
⁡
(
|
Ω

|
t
)

对比微扰法，

i

d

a

2

d
t

=
Ω

∗

a

1

≈
Ω

∗

,得到

a

2

=
−
i
Ω

∗

t
,非微扰退化为微扰的条件为：

|
Ω

|
t
≪
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

τ
≡
Δ
A

/

|

d
A

d
t

|
,

由

Δ
A
Δ
E
≥

1
2

|
[
A
,
H
]
|

及

d
A

d
t

=

1
i
ℏ

[
A
,
H
]

可以导出：

τ
=

Δ
A

|

d
A

d
t

|

=

1
ℏ

Δ
A

|
[
A
,
H
]
|

≥

1
ℏ

Δ
A

(
2
Δ
A
Δ
E
)

=

ℏ

2
Δ
E

由此可得：

Δ
E
⋅
τ

A

≥
ℏ

/

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），

Ψ
(
⋯
,

q

i

,
⋯
,

q

j

,
⋯
)
=
C
Ψ
(
⋯
,

q

j

,
⋯
,

q

i

,
⋯
),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）。