$c_{k'}(t)$也写为$c_{k'k}(t)$, 称为跃迁几率幅, 目的是强调初态是k, 到t时刻系统以$c_{k'k}$的几率幅出现在$|k'\rangle$态(称为末态). $|c_{k'k}|^2$称为跃迁几率

$$|c_{k'k}|^2 = \frac{1}{\hbar^2}|\int_0^t e^{i\omega_{k'k}\tau} H'_{k'k}(\tau)d\tau|^2. \tag{8.24}$$

讨论:

1 若$H'_{k'k}=0$, 称为跃迁禁阻，这是选择定则的来源。更深层次的原因是守恒律的要求：如果从k到k'的跃迁违背了某种守恒律，那么$H'_{k'k}$肯定为0.

2 若初态为k', 末态为k, 我们发现

$$\begin{aligned} |c_{kk'}|^2 &= \frac{1}{\hbar^2}|\int_0^t H'_{kk'}e^{-i\omega_{k'k}\tau}d\tau|^2 \\ &= |c_{k'k}|^2 \end{aligned}$$

粒子从k到k'的跃迁几率等于逆过程的几率，这其实就是激光的原理：电子从低能级可以吸收光子跃迁到高能级，也可以以同样的几率从高能级放出光子回到低能级。

3 回看核磁共振

利用跃迁的微扰公式，从α到β的跃迁几率幅

$$c_{\beta\alpha} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_0\tau}H'_{\beta\alpha}(\tau)d\tau$$

$$H'_{\beta\alpha}(\tau) = \beta^+(-\hbar\delta\sigma_x\cos\omega\tau)\alpha = -\hbar\delta\cos\omega\tau$$

$\omega=\omega_0$时

$$c_{\beta\alpha} = -\frac{\hbar\delta}{i\hbar}\int_0^t \cos\omega_0\tau e^{i\omega_0\tau}d\tau \doteq \frac{-\delta t}{2i}$$

与$\chi(t)\approx i\frac{\delta t}{2}$一致，注意微扰公式适用于$t$很小！

例：无限深势阱中一个粒子处于基态ψ_1，受到一个脉冲势扰动

$$H' = \begin{cases} \lambda\delta(x-\frac{a}{2}) & 0<t<T \\ 0 & t>T \end{cases} \tag{8.25}$$

求t时刻之后，粒子处于ψ_2,ψ_3的几率

解：我们直接写出时间演化解

$$\psi(x,t) = \sum_n c_{n1}(t)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\psi_n \tag{8.26}$$

时刻t粒子跃迁到ψ_2的几率幅为

$$c_{21}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{21}\tau}H'_{21}d\tau \tag{8.27}$$

利用

$$E_n = \frac{\hbar^2n^2\pi^2}{2ma^2}, \text{我们算出}\omega_{21} = \frac{E_2-E_1}{\hbar} = \frac{3\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \tag{8.28}$$

再计算出跃迁矩阵元

$$H'_{21}(t) = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a}\lambda\delta(x-\frac{a}{2})\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}dx = 0$$

这就是跃迁禁阻! 导致$|c_{21}|^2 = 0$.

物理上的理解是：即使加上含时微扰，哈密顿量是偶宇称的(把坐标原点选在势阱中间). 因此宇称是守恒的(可以定义空间反射算符，亦即宇称算符，其本征值为±1，分别对应奇偶宇称. 该算符与H对易, 参考钱伯初书), 因此不可能发生偶宇称到奇宇称的跃迁.

我们再来计算粒子跃迁到ψ_3的几率幅

$$H'_{31}(t) \quad = \quad \int \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{3\pi x}{a} \lambda \delta(x - \frac{a}{2}) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} dx = -\frac{2}{a}\lambda$$

因此当$t > T$,

$$\begin{aligned} c_{31}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^T e^{i\omega_{31}\tau} (-\frac{2\lambda}{a}) d\tau \\ &= \frac{-2\lambda}{i\hbar a} \frac{e^{i\omega_{31}\tau}}{i\omega_{31}} |_0^T = \frac{2\lambda}{\hbar\omega_{31} a} (e^{i\omega_{31}T} - 1) \end{aligned} \tag{8.29}$$

其中$\omega_{31} = \frac{8\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$. 跃迁几率就是

$$|c_{31}|^2 = \frac{4\lambda^2}{\hbar^2 \omega_{31}^2 a^2} (2 - 2\cos\omega_{31} T) \tag{8.30}$$

注意此计算成立成立的条件是$\omega_{31} t \ll \frac{\pi}{2}$, 因为微扰成立的前提是$|c_{31}| \ll 1$.

8.3 绝热定理与Berry phase

量子跃迁发生在系统Hamitonian随时间变化的情况下。我们来研究两种极端情况.

1 突发过程: 瞬间外部参数改变，$T_e \to 0$.

例：一维无限深势阱，$t=0$时宽度突然由$a\to 2a$. 若粒子初态为基态（宽度为a），求$t>0$时系统处于什么态?

零时刻的基态为

$$\psi(x,0)=\{\begin{array}{cc}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}, & 0<x<a\\ 0, & x<0,x>a\end{array}$$

能量为$E_1=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$. $t>0$, H中$V\to V'$, 但是态来不及改变！态仍然是

$$\psi(x,0^+)=\{\begin{array}{cc}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a} & 0<x<a\\ 0 & x<0,x>a\end{array}\tag{8.31}$$

那么这个态显然不是“新”阱的基态，处于“新”基态的几率怎么计算?

“新”本征态应该是:

$$\phi_n(x)=\{\begin{array}{cc}\sqrt{\frac{1}{a}}sin\frac{n\pi}{2a}, & 0<x<2a\\ 0, & x<0,x>2a\end{array}$$

用ϕ_n去展开(8.31),

$$\begin{aligned}c_1 &= \langle\phi_1|\psi(0)\rangle=\int_0^a\sqrt{\frac{1}{a}}sin\frac{\pi x}{2a}\sqrt{\frac{2}{a}}sin\frac{\pi x}{a}dx\\ |c_1|^2 &= \frac{32}{9\pi^2}\end{aligned}$$

之后怎么演化?

$$\psi(x,t)=\sum_n c_n\phi_n e^{-i\frac{E'_n}{\hbar}t},\tag{8.32}$$

其中

$$E'_n=\frac{\hbar^2n^2\pi^2}{2m(2a)^2},\qquad c_n=\langle\phi_n|\psi(0)\rangle$$

现在我们来讨论另外一个极端情况:

2 绝热过程: 外部条件缓慢变化，$T_e\gg T_i, T_i$为‘内部时间’。

例：一维谐振子，荷电q，初始$t=-\infty$时处于基态ψ_0. 缓慢加上x方向电场,

$$H'=-q\epsilon x\mathrm{e}^{-\frac{t^2}{\tau^2}}$$

τ就是外部时间，计算$t=\infty$时，振子处于ψ_1的几率.

利用微扰方法

$$c_{10}(t=\infty)=\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}H'_{10}e^{i\omega_{10}t}\mathrm{d}t\tag{8.33}$$

其中跃迁矩阵元

$$\begin{aligned}H'_{10} &= -q\epsilon e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}\langle 1|x|0\rangle\\ &= -q\epsilon e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\end{aligned}$$

初末态能量差

$$\omega_{10}=\frac{E_1-E_0}{\hbar}=\omega\to\text{谐振子频率}$$

给出内部时间

$$T_i=\frac{1}{\omega}$$

(8.33)的计算结果为

$$\begin{aligned}c_{10} &= \frac{-q\epsilon}{i\hbar}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{t^2}{\tau^2}+i\omega t}dt\\ &= \frac{iq\epsilon}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\sqrt{\pi}\tau e^{-\frac{\omega^2\tau^2}{4}}\end{aligned}$$

积分利用了配方：$-\frac{t^2}{\tau^2}+i\omega t=-(\frac{t}{\tau}-\frac{i\omega\tau}{2})^2-\frac{\omega^2\tau^2}{4}$.

这样跃迁几率为

$$P_{10}(\infty)=\frac{q^2\epsilon^2\pi^2\tau^2}{2m\hbar\omega}e^{-\frac{\omega^2\tau^2}{2}} \tag{8.34}$$

讨论:

1．$\tau\omega\to\infty, P_{10}\to 0$, 这就是绝热过程，跃迁不发生。

2．中间任意时间t,比如$t=0$, 情况怎样？我们需要绝热定理

绝热定理：假设$H(0)$ 到$H(t)$的过程无限缓慢．如果粒子开始处于$H(0)$的第n个本征态ψ_n，要演化到$H(t)$的第n个本征态(假设能级分立且不简并，在可以‘跟踪’本征态时，也适用于简并情形）．

证明：设$H(t)$的本征态与本征值已知

$$H(t)\psi_n^{(t)}=E_n^{(t)}\psi_n^{(t)} \tag{8.35}$$

这里我用上指标表示$H(t)$的‘瞬时’本征态和相应本征值。态本身并不含时间。它们仍然构成正交归一基矢

$$\langle\psi_n^{(t)}|\psi_m^{(t)}\rangle=\delta_{nm}.$$

因此，薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)=H(t)\psi(t) \tag{8.36}$$

的解$\psi(t)$可假设成

$$\psi(t)=\sum_n c_n(t)\psi_n^{(t)}e^{i\theta_n(t)} \tag{8.37}$$

的形式，其中

$$\theta_n(t)=-\frac{1}{\hbar}\int_0^t E_n^{(t')}dt' \tag{8.38}$$

如果$H(t)$实际不变，上式其实就是$\psi(t)=\sum\limits_n c_n\psi_n e^{i\frac{E_n}{\hbar}t}$。

代回(8.36)

$$i\hbar\sum_n[\dot{c_n}\psi_n^{(t)}+c_n\dot{\psi}_n^{(t)}+ic_n\psi_n^{(t)}\dot{\theta}_n]e^{i\theta_n}=\sum_n c_nH\psi_n^{(t)}e^{i\theta_n} \tag{8.39}$$

其中利用(8.35)和(8.38),

$$\sum_n\dot{c_n}\psi_n^{(t)}\mathrm{e}^{i\theta_n}=-\sum_n c_n\dot{\psi}_n^{(t)}\mathrm{e}^{i\theta_n} \tag{8.40}$$

与$\langle\psi_m^{(t)}|$内积:

$$\dot{c_m}=-\sum_n c_n\langle\psi_m^{(t)}|\dot{\psi}_n^{(t)}\rangle\mathrm{e}^{i(\theta_n-\theta_m)} \tag{8.41}$$

利用(8.35)式的时间导数

$$\dot{H}\psi_n^{(t)} + H\dot{\psi}_n^{(t)} = \dot{E}_n^{(t)}\psi_n^{(t)} + E_n^{(t)}\dot{\psi}_n^{(t)} \tag{8.42}$$

我们有

$$\langle\psi_m^{(t)}|\dot{H}|\psi_n^{(t)}\rangle + \langle\psi_m^{(t)}|H|\dot{\psi}_n^{(t)}\rangle = \dot{E}_n^{(t)}\delta_{mn} + E_n^{(t)}\langle\psi_m^{(t)}|\dot{\psi}_n^{(t)}\rangle \tag{8.43}$$

对于$m \neq n$,

$$\langle\psi_m^{(t)}|\dot{H}|\psi_n^{(t)}\rangle = (E_n^{(t)} - E_m^{(t)})\langle\psi_m^{(t)}|\dot{\psi_n^{(t)}}\rangle \tag{8.44}$$

能级非简并（假设），代入(8.41)

$$\dot{c_m}(t) = -c_m(t)\langle\psi_m^{(t)}|\dot{\psi_m^{(t)}}\rangle - \sum_{n\neq m} c_n(t)\frac{\dot{H}_{mn}}{E_n^{(t)} - E_m^{(t)}}e^{i(\theta_n-\theta_m)} \tag{8.45}$$

绝热近似$\dot{H} \ll 1$:

$$\dot{c}_m(t) = -c_m(t)\langle\psi_m^{(t)}|\dot{\psi}_m^{(t)}\rangle \tag{8.46}$$

两边除以$c_m(t)$, 积分

$$c_m(t) = c_m(0)e^{i\gamma_m(t)} \tag{8.47}$$

其中

$$\gamma_m(t) = i\int_0^t \langle\psi_m^{(t')}|\dot{\psi}_m^{(t')}\rangle dt' \tag{8.48}$$

利用波函数归一性和$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle^*$, 可以证明$\gamma$为实数。

考虑到初态为$\psi_n = \psi_n^{(0)}$, 所以$c_n(0) = 1, c_{m\neq n}(0) = 0$, 我们有

$$\psi(t) = \psi_n^{(t)}e^{i\theta_n(t)}e^{i\gamma_n(t)} \tag{8.49}$$

仍然在第n个瞬时本征态，θ_n称动力学相因子，对$E_n^{(t)}$不随时间变化的情况，$\theta_n(t) = -i\frac{E_n}{\hbar}t$. 请注意多了一个相因子$\gamma_n(t)$. $\gamma_n(t)$所有人都认为没意义，直到1984.

几个例题。

例：考虑一个自旋$\frac{1}{2}$粒子, 磁矩为μ, 处于z向磁场B_0中, 初始时刻$(t=0)\sigma_z=-1$（自旋向下）. 后加上x方向磁场$B_1 \ll B_0$，求$t>0$时刻自旋向上的几率.（设$\vec{\mu}=\frac{-e}{mc}\vec{s}$）

$$t<0, \quad H_0=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}_0=\frac{eB_0\hbar}{2mc}\hat{\sigma_z}=\frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\sigma_z}$$
$$t\geq 0, \quad \text{加上}H'=-\vec{\mu}\vec{B}_1=\frac{eB_1}{2mc}\hat{\sigma_x}=\hbar\delta\hat{\sigma_x}$$

s_z表象下

$$H_0=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\omega_0 & 0\\ 0 & -\omega_0\end{pmatrix}, H'=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 2\delta\\ 2\delta & 0\end{pmatrix}$$

首先，我们利用含时微扰计算。其实是在H_0的表象看问题. 初始时刻$\chi(0)=\beta$, 由于B_1很小，粒子呆在β态的几率约等于1,但是有小概率跃迁到α态.

若不加上H', $\chi(t)=\beta e^{-i\frac{E_\beta}{\hbar}t}=\beta e^{i\frac{\omega_0}{2}t}$,定态. 现在加上$H'$,

$$\chi(t)=c_\alpha(t)\alpha e^{-i\frac{\omega_0}{2}t}+c_\beta(t)\beta e^{i\frac{\omega_0}{2}t}. \tag{8.50}$$

套公式

$$c_\alpha(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{\alpha\beta}e^{i\omega_{\alpha\beta}\tau}d\tau \tag{8.51}$$

其中$\omega_{\alpha\beta}=\omega_0$, $H'_{\alpha\beta}=\alpha^+H'\beta=\hbar\delta$. 得到

$$c_\alpha(t)=-i\delta\int_0^t e^{i\omega_0\tau}d\tau=-\frac{\delta}{\omega_0}(e^{i\omega_0}t-1) \tag{8.52}$$

几率

$$|c_\alpha(t)|^2=\frac{4\delta^2}{\omega_0^2}sin^2\frac{\omega_0}{2}t \tag{8.53}$$

结果只适用于短时间t.

我们还可以考虑以上过程实际上是瞬时完成的：突然$H_0\to H=H_0+H'$. 然后在H表象中看问题。为此先求$H=H_0+H'$的本征态. 由久期方程:

$$\begin{vmatrix}\frac{\omega_0}{2}-\lambda & \delta\\ \delta & \frac{-\omega_0}{2}-\lambda\end{vmatrix}=0,$$

得到两个本征值

$$\lambda_{1,2}=\pm\sqrt{\frac{\omega_0^2}{4}+\delta^2}\approx\pm\frac{\omega_0}{2}(1+\frac{2\delta^2}{\omega_0^2}) \tag{8.54}$$

和对应的两个本征态: 由λ_1

$$\frac{c_1}{c_2}=\frac{\delta}{\lambda_1-\frac{\omega_0}{2}}\approx\frac{\omega_0}{\delta} \tag{8.55}$$

得

$$\phi_+=\frac{1}{\sqrt{\omega_0^2+\delta^2}}\begin{pmatrix}\omega_0\\ \delta\end{pmatrix}\approx\alpha+\frac{\delta}{\omega_0}\beta.(\delta\text{的一阶})$$

注意：如果考虑$B_1/B_0\approx\theta$, 总磁场与z轴的夹角，那么上式其实就是σ_n的本征矢.

类似地：

$$\phi_-=\frac{1}{\sqrt{\omega_0^2+\delta^2}}\begin{pmatrix}-\delta\\ \omega_0\end{pmatrix}\approx-\frac{\delta}{\omega_0}\alpha+\beta$$

物理是这样的：$t=0, \chi(0)=\beta$，突然加上H', 将初态在新哈密顿量本征态下展开：

$$\chi(0)=\beta \overset{\text{展开}}{=} c_1\phi_+ + c_2\phi_- \tag{8.56}$$

然后开始演化

$$\chi(t)=c_1\phi_+e^{-i\frac{\lambda_1 t}{\hbar}}+c_2\phi_-e^{i\frac{\lambda_2 t}{\hbar}}$$

$$\begin{aligned} c_1 &= \phi_+^\dagger\beta=\frac{\delta}{\sqrt{\omega_0^2+\delta^2}}\approx\frac{\delta}{\omega_0} \\ c_2 &= \phi_-^\dagger\beta=\frac{\omega_0}{\sqrt{\omega_0^2+\delta^2}}\approx 1 \end{aligned}$$

处于α的几率幅

$$\begin{aligned} c_\alpha=\alpha^\dagger\chi(t) &= c_1e^{-\frac{i\lambda_1 t}{\hbar}}+c_2(\frac{-\delta}{\omega_0})e^{\frac{i\lambda_1 t}{\hbar}} \\ &\approx \frac{2\delta}{\omega_0}isin\frac{\omega_0}{2}t \end{aligned} \tag{8.57}$$

$$|c_\alpha|^2=\frac{4\delta^2}{\omega_0^2}sin^2\frac{\omega_0}{2}t \quad (\text{准确到}\delta^2)$$

与含时微扰结果是一致的！

从(8.57)严格地求解c_α：

$$c_\alpha=\frac{-2\delta i}{\sqrt{\omega_0^2+\delta^2}}sin\sqrt{\frac{\omega_0^2}{4}+\delta^2 t} \quad (\text{本征态有近似})$$

现在我们考虑如果是缓慢加上H', 情况会怎样?

$$H'(t)=H'e^{\frac{t}{\tau}}(-\infty<t<0)\text{从}-\infty\text{起}$$

$$\begin{aligned} c_\alpha(t') &= -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t'}H'_{\alpha\beta}e^{\frac{t}{\tau}+i\omega_0 t}\mathrm{d}t \\ &= -\frac{i}{\hbar}\hbar\delta\frac{e^{(\frac{1}{\tau}+i\omega_0)t}}{\frac{1}{\tau}+i\omega_0}|_{-\infty}^{t'} \\ &= -\frac{\delta}{\omega_0}e^{i\omega_0 t'}(\tau\to\infty) \\ \chi(t') &= \beta e^{\frac{i\omega_0 t'}{2}}+(-\frac{\delta}{\omega_0})e^{i\omega_0 t'}\alpha e^{-\frac{i\omega_0 t'}{2}} \\ &= [\beta+(-\frac{\delta}{\omega_0})\alpha]e^{\frac{i\omega_0 t'}{2}} \end{aligned}$$

括号内的态刚好是t'时刻的瞬时本征态.

与绝热定理公式对比: $\theta_n(t)$（在忽略δ^2时）$=\frac{\omega_0 t'}{2}$，只差一个$i\gamma_n(t')$相因子，它是多大呢?