量子跃迁、泡利矩阵、sl耦合的哈密顿量+本征值+本征态、stark zeeman 反常zeeman 耦合非耦合表象、能级图、选择定则、谐振子、角动量、球谐函数升降、朗道能级、二能级、二能级微扰外磁场微扰能级本征态、自旋本征态+微扰、全同性原理、波函数、费米组、单态三重态、平面转子跃迁选择定则

埃伦费斯特定理

$$\frac{\mathrm{d}\langle A\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle[A,H]\rangle+\left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle$$

薛定谔绘景和海森堡绘景

薛定谔绘景

薛定谔方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial|\alpha(t)\rangle}{\partial t}=H|\alpha(t)\rangle$$

海森堡绘景

海森堡运动方程：

$$\frac{\mathrm{d}A_H}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[A_H,H]$$

例1

海森堡绘景下对一维谐振子的描述

$$x_H=U^\dagger xU,\quad p_H=U^\dagger pU$$

$$\dot{x}_H=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[x_H,H]=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}U^\dagger[x,H]U=\frac{1}{m}U^\dagger pU=\frac{p_H}{m}$$

$$\dot{p}_H=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[p_H,H]=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}U^\dagger[p,H]U=-m\omega^2U^\dagger xU=-m\omega^2x_H$$

$$\begin{cases}\dot{x}_H=\dfrac{p_H}{m}\\ \dot{p}_H=-m\omega^2x_H\end{cases}$$

可得：

$$\ddot{x}_H+\omega^2x_H=0$$

形式解为：

$$x_H(t)=c_1\cos\omega t+c_2\sin\omega t$$

$$p_H(t)=-m\omega c_1\sin\omega t+m\omega c_2\cos\omega t$$

初始条件，$x_H(0)=x$，得 $c_1=x$；$p_H(0)=p$，得 $c_2=p/(m\omega)$

选择定则

设微扰 $H'(t)=\hat{A}\cos\omega t$ 从 $t=0$ 开始作用于体系。

令 $H'(t)=\hat{F}\cdot[\exp(\mathrm{i}\omega t)+\exp(-\mathrm{i}\omega t)]$，其中 $\hat{F}=\hat{A}/2$

跃迁速率：

$$w_{k\to n}=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{nk}|^2\delta(E_n-E_k\pm\hbar\omega)$$

其中，F_{nk} 是在 H_0 的第 n 个本征态和第 k 个本征态之间的微扰矩阵元。

一维谐振子简谐电场跃迁选择定则

设电场为：

$$\vec{\mathcal{E}}=\mathcal{E}_0\cos\omega t\vec{e}_x$$

谐振子的电偶极矩为：

$$\vec{D}=-ex\vec{e}_x$$

谐振子与电场的偶极作用能（视为微扰）：

$$H'(t)=-\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{D}=\mathcal{E}_0ex\cos\omega t$$

令 $H'(t)=\mathcal{E}_0ex\cos\omega t=\hat{A}\cos\omega t$，则

$$\hat{A}=\mathcal{E}_0ex$$

令 $H'(t)=\hat{A}\cos\omega t=\hat{F}\cdot[\exp(\mathrm{i}\omega t)+\exp(-\mathrm{i}\omega t)]$，则

$$\hat{F}=\frac{1}{2}\hat{A}=\frac{1}{2}\mathcal{E}_0ex$$

无微扰时谐振子 H_0 的本征函数用 $|n\rangle$ 表示，则微扰矩阵元：

$$\begin{aligned}
F_{mn}&=\langle m|F|n\rangle\\
&=\frac{1}{2}\mathcal{E}_0e\langle m|x|n\rangle\\
&=\frac{1}{2}\mathcal{E}_0e\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n}\langle m|n-1\rangle+\sqrt{n+1}\langle m|n+1\rangle\right]\\
&=\frac{1}{2}\mathcal{E}_0e\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\delta_{m,n-1}+\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1})
\end{aligned}$$

跃迁速率：

$$\omega_{n\to m}=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mn}|^2\delta(E_m-E_n\pm\hbar\omega)\propto|F_{mn}|^2$$

跃迁速率不为零，当且仅当 $m=n\pm1$，即

$$\Delta m=m-n=\pm1$$

平面转子恒电场跃迁选择定则

平面转子处于基态，其电矩为

$$D_x=D\cos\varphi,\quad D_y=D\sin\varphi$$

$t=0$ 时，沿 x 方向加电弱场 $\mathscr{E}$

$$H' = -D\mathscr{E}\cos\varphi$$

求跃迁选择定则，以及 $t>0$ 时的波函数和电矩平均值。

解:

$$H_0 = \frac{L_z^2}{2I}$$

H_0 本征能量和本征函数为:

$$E_m = \frac{m^2\hbar^2}{2I},\quad \psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},\quad m = 0,\pm1,\pm2,\cdots$$

将 $H'(t) = -D\mathscr{E}\cos\varphi$ 改写为:

$$H'(t) = -\frac{1}{2}D\mathscr{E}[\exp(\mathrm{i}\varphi)+\exp(-\mathrm{i}\varphi)] = -\frac{\sqrt{2\pi}}{2}D\mathscr{E}(\psi_1+\psi_{-1})$$

$$\begin{aligned}
H'_{m0}(t') &= \int_0^{2\pi}\psi_m^*(\varphi)H'(t')\psi_0(\varphi)\mathrm{d}\varphi \\
&= -\frac{\sqrt{2\pi}}{2}D\mathscr{E}\int_0^{2\pi}\psi_m^*(\varphi)(\psi_1+\psi_{-1})\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{d}\varphi \\
&= -\frac{1}{2}D\mathscr{E}(\delta_{m,1}+\delta_{m,-1})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_{0\to m}(t) &= \left|\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{t'=0}^{t'=t}H'_{m0}(t')\exp(\mathrm{i}\omega_{m0}t')\mathrm{d}t'\right|^2 \\
&= \frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{4}D^2\mathscr{E}^2\left|\int_{t'=0}^{t'=t}(\delta_{m,1}+\delta_{m,-1})\exp(\mathrm{i}\omega_{m0}t')\mathrm{d}t'\right|
\end{aligned}$$

只有当 $m=1$或-1 时，积分才不为零，因此跃迁选择定则为:

$$\Delta m = \pm1$$

平面转子偶极跃迁选择定则

哈密顿量:

$$H = H_0 + H'(t)$$

体系电偶极矩:

$$\vec{D} = D\cos\varphi\vec{e}_x + D\sin\varphi\vec{e}_y$$

假设弱电场方向沿 x 轴正向，且随时间作余弦振荡，即:

$$\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0\cos(\omega t)\vec{e}_x$$

含时微扰:

$$H'(t) = -\vec{D}\cdot\vec{\mathcal{E}} = -D\mathcal{E}_0\cos\varphi\cdot\cos\omega t$$

设 $H'(t)=\hat{A}\cos\omega t$，则

$$\hat{A}=-D\mathcal{E}_0\cos\varphi$$

设 $H'(t)=\hat{A}\cos\omega=\hat{F}\cdot[\exp(\mathrm{i}\omega t)+\exp(-\mathrm{i}\omega t)]$，则

$$\hat{F}=\frac{1}{2}\hat{A}=-\frac{1}{2}D\mathcal{E}_0\cos\varphi$$

无微扰时是个平面转子，

$$H_0=\frac{L_z^2}{2I}=-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

其本征方程：

$$H_0\psi=E^{(0)}\psi$$

即：

$$\psi''(\varphi)+\frac{2IE^{(0)}}{\hbar^2}\psi(\varphi)=0$$

令 $m^2=\dfrac{2IE^{(0)}}{\hbar^2}$，有：

$$\psi''(\varphi)+m^2\psi(\varphi)=0$$

可以看出其解：

$$\psi(\varphi)=C\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}$$

$$\psi(\varphi+2\pi)=\psi(\varphi)\Longrightarrow m=0,1,2,\cdots$$

于是本征能量：

$$E_m^{(0)}=\frac{m^2\hbar^2}{2I},\ \ m=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

归一化本征函数：

$$\psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}$$

跃迁速率：

$$w_{k\to n}=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{nk}|^2\delta(E_n-E_k\pm\hbar\omega)\propto|F_{nk}|^2$$

$$\begin{aligned}F_{nk}&=\int_0^{2\pi}\psi_n^*(\varphi)\hat{F}\psi_k(\varphi)\mathrm{d}\varphi\\&=\frac{1}{2\pi}\cdot(-\frac{1}{2}\mathcal{E}_0D)\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(k-n)\varphi}\cdot\cos\varphi\mathrm{d}\varphi\end{aligned}$$

由三角函数系的正交性可知，$F_{nk}\neq0$ 当且仅当 $k-n=\pm1$

即跃迁选择定则为：

$$\Delta n = \pm 1$$

泡利矩阵

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \ \ \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{bmatrix}, \ \ \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

泡利矩阵的性质

$$[\sigma_l, \sigma_m] = 2\mathrm{i}\varepsilon_{lmn}\sigma_n$$

$$\{\sigma_l, \sigma_m\} = \sigma_l\sigma_m + \sigma_m\sigma_l = 2\delta_{lm}$$

$$\sigma_l\sigma_m = \mathrm{i}\varepsilon_{lmn}\sigma_n + \delta_{lm}$$

$$\vec{\sigma} \times \vec{\sigma} = 2\mathrm{i}\vec{\sigma}$$

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z = \mathrm{i}$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + \mathrm{i}\vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{L})(\vec{\sigma} \cdot \vec{L}) = \vec{L}^2 - \hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{L}$$

$$\sigma_x\sigma_x + \sigma_y\sigma_y + \sigma_z\sigma_z = 3$$

$\vec{\sigma} \cdot \vec{n}$ 算符的本征解

$$\vec{n}(\theta, \varphi) = \sin\theta\cos\varphi\vec{e}_x + \sin\theta\sin\varphi\vec{e}_y + \cos\theta\vec{e}_z$$

$$\begin{aligned} \vec{\sigma} \cdot \vec{n} &= \sin\theta\cos\varphi\sigma_x + \sin\theta\sin\varphi\sigma_y + \cos\theta\sigma_z \\ &\overset{\sigma_z}{=} \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi} \\ \sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta \end{bmatrix} \end{aligned}$$

本征解：

$$\begin{vmatrix} \cos\theta - \lambda & \sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi} \\ \sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

解得本征值：

$$\lambda = \pm 1$$

将本征值依次代回：

$$\begin{bmatrix} \cos\theta - 1 & \sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi} \\ \sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta - 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0$$

解得归一化的本征向量：

$$c_1 = \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}, \ \ c_2 = \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}$$

$$\begin{bmatrix} \cos\theta + 1 & \sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi} \\ \sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta + 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0$$

解得归一化的本征向量：

$$c_1 = -\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}},\ \ c_2 = \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}$$

综上，算符 $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$ 的本征解为：

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})\left|\vec{n},+\right\rangle = 1\cdot\left|\vec{n},+\right\rangle,\ \ \left|\vec{n},+\right\rangle \overset{\sigma_z}{=} \begin{bmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}\\ \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}\end{bmatrix}$$

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})\left|\vec{n},-\right\rangle = -1\cdot\left|\vec{n},-\right\rangle,\ \ \left|\vec{n},-\right\rangle \overset{\sigma_z}{=} \begin{bmatrix}-\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}\\ \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}\end{bmatrix}$$

但一般只知道归一化的 $\vec{n} = n_x\vec{e}_x + n_y\vec{e}_y + n_z\vec{e}_z$

θ,φ 由下式确定：

$$\tan\theta = \sqrt{\frac{1}{n_z^2} - 1}$$

$$\tan\varphi = \frac{n_y}{n_x}$$

量子力学基本原理

表象理论

表象变换的矩阵表示

能量表象

坐标表象

动量表象

粒子数（谐振子）表象

角动量表象

定态微扰论

非简并微扰

能量近似：

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle\psi_n^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n}\frac{|\langle\psi_k^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}}$$

能量一级近似：

$$E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle$$

能量二级近似：

$$E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n}\frac{|\langle\psi_k^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

波函数近似：

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n}\frac{\langle\psi_k^{(0)}|V|\psi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}|\psi_k^{(0)}\rangle$$

简并微扰

朗道能级

精细结构

自旋轨道耦合

设原子核原子序数为 Z

$$H = H_0 + H'$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$H' = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2}\frac{\vec{L}\cdot\vec{S}}{r^3}$$

力学量完全集：

$$\{H_0, J^2, L^2, S^2\}$$

$$\{H', J^2, L^2, S^2\}$$

能量一阶修正：

$$E_n^{(1)} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2 a_0^3}\frac{[j(j+1)-l(l+1)-3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{Z^2\hbar^2}{2ma_0^2 n^2} + \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2 a_0^3}\frac{[j(j+1)-l(l+1)-3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

特别地，对于氢原子，$Z=1$，

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2 n^2} + \frac{e^2 \hbar^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2 a_0^3}\frac{[j(j+1)-l(l+1)-3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

Stark 效应

考虑处于匀强电场中的氢原子，取 z 轴正方向为匀强电场 $\mathscr{E}$ 的方向，不考虑自旋耦合能。

哈密顿量：

$$H = H_0 + H_1,$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$H_1 = -\mathscr{E}\vec{e}_z\cdot(-e\vec{r}) = e\mathscr{E}r\cos\theta = e\mathscr{E}z$$

视 H_1 为微扰，

H_0 本征解：$E_{nlm}^{(0)}$，$\psi_{nlm}^{(0)} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

H_0 基态无简并，非简并微扰，

基态能量一级修正：

$$E_1^{(1)} = \langle 100|H'|100\rangle = 0$$

基态能量二级修正：

$$E_1^{(2)} = \sum_{nlm\neq 1,0,0} \frac{|e\mathcal{E}\langle n,l,m|r\cos\theta|1,0,0\rangle|^2}{E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}} < 0$$

可见，加上电场后，基态能量降低。

若不考虑自旋，在不加电场时，第一激发态能级 $E_2^{(0)}$ 有四重简并，对应波函数为 $\psi_{200}^{(0)}, \psi_{210}^{(0)}, \psi_{211}^{(0)}, \psi_{21-1}^{(0)}$

加入电场后，能量一级修正由下面的行列式给出：

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

解得第一激发态的能量一级修正：

$$\Delta E_2^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a_0,\ \ 0,\ \ 0$$

简并部分消除。

$$E_2^{(1)} = 3e\mathcal{E}a_0 \longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210})$$

$$E_2^{(1)} = -3e\mathcal{E}a_0 \longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$$

$$E_2^{(1)} = 0 \longleftrightarrow \psi_{211},\ \ \psi_{21-1}$$

能级图：

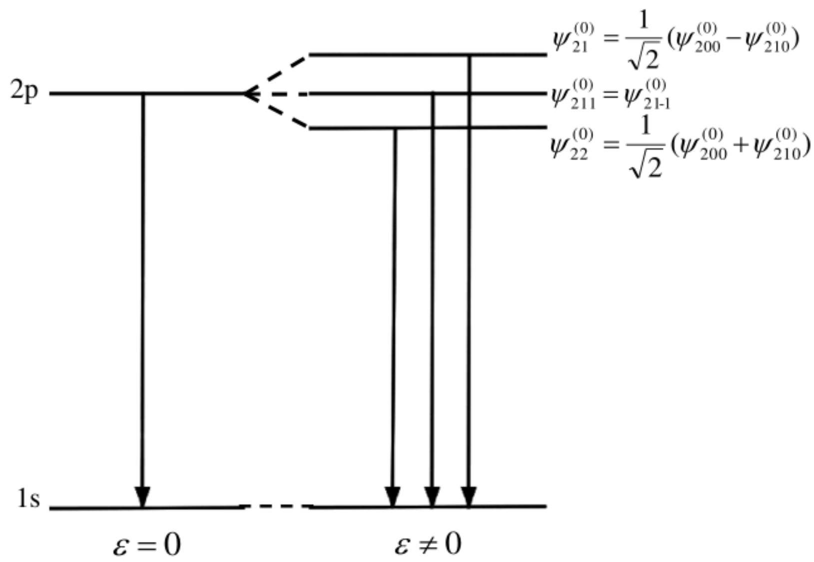

图 6-6: 氢原子的斯塔克效应.

塞曼效应

正常塞曼效应

考虑氢原子放置在均匀外磁场中，磁场很强，可以忽略自旋轨道耦合能。

哈密顿量：

$$H = H_0 + H'$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$H_1 = \frac{eB}{2m_e}(L_z + 2S_z)$$

力学量完全集：

$$\{L^2, S^2, J^2, J_z\}$$

r 老师讲义：

$$\boxed{E = E_{nl}^{(0)} + (m \pm 1)\mu_B B}$$

其中，$\mu_B \equiv \dfrac{e\hbar}{2m_e}$ 是玻尔磁子；$\pm$ 中的 $+$ 对应 $S_z = \hbar/2$ 的电子，$\pm$ 中的 $-$ 对应 $S_z = -\hbar/2$ 的电子。

或者：

$$\boxed{E_{nlm,1/2} = E_{nl}^{(0)} + (m+1)\mu_B B}$$

$$\boxed{E_{nlm,-1/2} = E_{nl}^{(0)} + (m-1)\mu_B B}$$

1s，$n=1, l=0, m=0$，对于 $S_z=\hbar/2$ 的电子，

$$E_{000,1/2}=E_{00}^{(0)}+\mu_B B$$

即能级在原来的基础上上升了 $\mu_B B$

1s，$n=1, l=0, m=0$，对于 $S_z=-\hbar/2$ 的电子，

$$E_{000,-1/2}=E_{00}^{(0)}-\mu_B B$$

即能级在原来的基础上下降了 $\mu_B B$

2p，$n=2, l=1, m=-1,0,1$，对于 $S_z=\hbar/2$ 的电子，

$$E_{2,1,-1,1/2}=E_{21}^{(0)}$$

$$E_{2,1,0,1/2}=E_{21}^{(0)}+\mu_B B$$

$$E_{2,1,1,1/2}=E_{21}^{(0)}+2\mu_B B$$

2p，$n=2, l=1, m=-1,0,1$，对于 $S_z=-\hbar/2$ 的电子，

$$E_{2,1,-1,-1/2}=E_{21}^{(0)}-2\mu_B B$$

$$E_{2,1,0,1/2}=E_{21}^{(0)}-\mu_B B$$

$$E_{2,1,1,1/2}=E_{21}^{(0)}$$

对于 $2p$ 自旋向上的电子，能级一分为三，对于 $2p$ 自旋向下的电子也是这样。

考虑到跃迁选择定则，可能的跃迁要满足：

$$\Delta l=\pm 1,\ \ \Delta m=0,\pm 1,\ \ \Delta S_z=0$$

可以根据能级和跃迁选择定则画出谱线。

能级图：

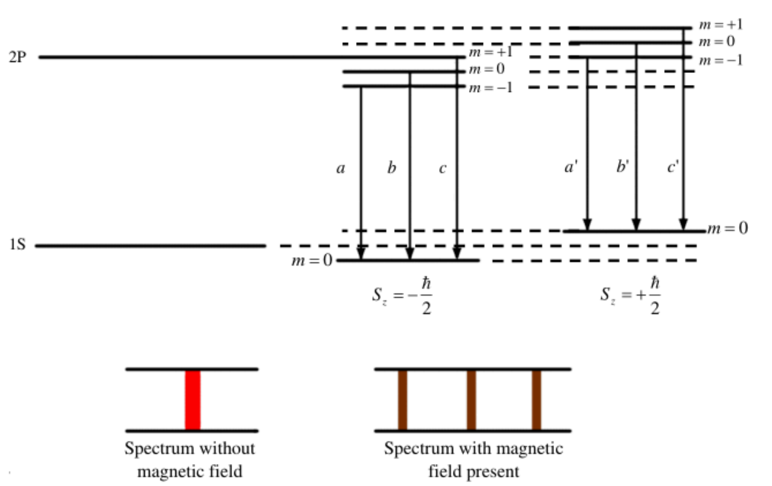

图 6-4: Normal Zeman effect: 磁场导致的能级分裂

j 老师ppt：

$$\Delta E_{l,1/2,j,m_j}=\frac{eB}{2m_e}\left(m_j\hbar+\langle l,\frac{1}{2},j,m_j|S_z|l,\frac{1}{2},j,m_j\rangle\right)$$

$$\langle l,\frac{1}{2},j,m_j|S_z|l,\frac{1}{2},j,m_j\rangle=\pm\frac{m_j\hbar}{2l+1}$$

$$\Delta E_{l,1/2,j,m_j}=\frac{eB}{2m_e}\cdot m_j\hbar\left(1\pm\frac{1}{2l+1}\right)=\mu_B B m_j\left[1\pm\frac{1}{2l+1}\right]$$

其中，玻尔磁子 $\mu_B\equiv\dfrac{e\hbar}{2m_e}$

$$\boxed{\Delta E_{l,1/2,j,m_j}=\mu_B B m_j\left[1\pm\frac{1}{2l+1}\right]}$$

反常塞曼效应

氢原子置于弱磁场中，不可以忽略自旋轨道耦合能。

哈密顿量：

$$H=H_0+H'$$

$$H_0=\frac{p^2}{2m}+V(r)+\xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L}$$

$$\xi(r)=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2c^2}\cdot\frac{1}{r^3}$$

H_0 中包含了自旋轨道耦合能，H_0 的本征值和量子数 nlj 有关，与 m_j 无关，可以记为 $E^{(0)}_{nlj}$，能级简并度 $(2j+1)$

$$H'=\frac{eB}{2m_e}(L_z+2S_z)$$

$$E^{(1)}_{nljm_j}=gm_jB\mu_B$$

其中，朗德因子：

$$g=\begin{cases}1+\dfrac{1}{2j} & ,\quad j=l+\dfrac{1}{2}\\[2ex] 1-\dfrac{1}{2(j+1)} & ,\quad j=l-\dfrac{1}{2}\end{cases}$$

跃迁选择定则：

$$\Delta l=\pm1,\ \ \Delta j=0,\pm1,\ \ \Delta m_j=0,\pm1$$

$3\mathrm{s}_{1/2}$，$n=3,l=0,j=1/2$，$g=1+1/(2j)=2$，$m_j=-1/2,1/2$，

$$E^{(1)}_{3,0,1/2,-1/2}=-B\mu_B$$

$$E^{(1)}_{3,0,1/2,1/2}=B\mu_B$$

对于 3p 能级，$n=3,l=1$，j 分为两支，$j=l+1/2=3/2$ 支记为 $3\mathrm{p}_{3/2}$；$j=l-1/2=1/2$ 支记为 $3\mathrm{p}_{1/2}$

$3\mathrm{p}_{1/2}$，$n=3, l=1, j=1/2$，对应 $j=l-1/2$ 支，朗德因子 $g=1-1/2(j+1)=2/3$，$m_j=-1/2, 1/2$

$$E^{(1)}_{3,1,1/2,-1/2}=-\frac{1}{3}B\mu_B$$

$$E^{(1)}_{3,1,1/2,1/2}=\frac{1}{3}B\mu_B$$

$3\mathrm{p}_{3/2}$，$n=3, l=1, j=3/2$，对应 $j=l+1/2$ 支，朗德因子 $g=1+1/(2j)=4/3$，$m_j=-3/2,-1/2,1/2,3/2$

$$E^{(1)}_{3,1,3/2,-3/2}=-2B\mu_B$$

$$E^{(1)}_{3,1,3/2,-1/2}=-\frac{2}{3}B\mu_B$$

$$E^{(1)}_{3,1,3/2,1/2}=\frac{2}{3}B\mu_B$$

$$E^{(1)}_{3,1,3/2,3/2}=2B\mu_B$$

结合跃迁选择定则

$$\Delta l=\pm 1,\ \ \Delta j=0,\pm 1,\ \ \Delta m_j=0,\pm 1$$

可画出能级图：

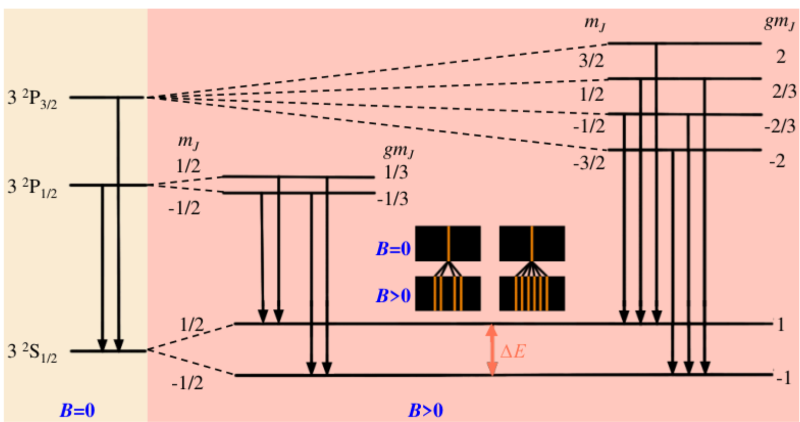

图 6-5: Anomalous Zeman effect: 磁场导致的能级分裂

耦合表象和分离表象的转化

$j=l+\frac{1}{2}, m_j=m_l+m_s=m_l+\frac{1}{2}$:

$$\psi_{j=l+\frac{1}{2},m_j=m_l+\frac{1}{2}}=\sqrt{\frac{l+m_l+1}{2l+1}}Y_{l,m_l}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}+\sqrt{\frac{l-m_l}{2l+1}}Y_{l,m_l+1}\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$$

$j=l-\frac{1}{2}, m_j=m_l+m_s=m_l+\frac{1}{2}$

$$\psi_{j=l-\frac{1}{2},m_j=m_l+\frac{1}{2}}=-\sqrt{\frac{l-m_l}{2l+1}}Y_{l,m_l}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}+\sqrt{\frac{l+m_l+1}{2l+1}}Y_{l,m_l+1}\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$$

一维谐振子

一维谐振子哈密顿量：

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

升降算符：

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{\mathrm{i}}{m\omega}p\right)$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{\mathrm{i}}{m\omega}p\right)$$

升降算符对易关系：

$$[a, a^\dagger] = 1$$

$$a^\dagger a = \frac{H}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

定义：

$$N \equiv a^\dagger a$$

哈密顿算符可写为：

$$H = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}) = \hbar\omega(N + \frac{1}{2})$$

哈密顿量与 N 对易关系：

$$[H, N] = 0$$

H, N 有共同本征态，

$$N\left|n\right\rangle = n\left|n\right\rangle$$

N 与 $a, a^\dagger$ 对易关系：

$$[N, a] = -a, \ \ [N, a^\dagger] = a^\dagger$$

降算符 a：

$$a\left|n\right\rangle = \sqrt{n}\left|n-1\right\rangle$$

升算符 $a^\dagger$：

$$a^\dagger\left|n\right\rangle = \sqrt{n+1}\left|n+1\right\rangle$$

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

矩阵表示：

$$\langle n'|a|n\rangle = \sqrt{n}\left\langle n'|n-1\right\rangle = \sqrt{n}\delta_{n',n-1}$$

$$\langle n'|a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\left\langle n'|n+1\right\rangle = \sqrt{n+1}\delta_{n',n+1}$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger)$$

$$p = \mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(-a + a^\dagger)$$

$$x\left|n\right\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\left|n-1\right\rangle + \sqrt{n+1}\left|n+1\right\rangle)$$

$$p\left|n\right\rangle = \mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(\sqrt{n+1}\left|n+1\right\rangle - \sqrt{n}\left|n-1\right\rangle)$$

$$\langle n'|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left\langle n'|a + a^\dagger|n\right\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\delta_{n',n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{n',n+1})$$

$$\langle n'|p|n\rangle = \mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left\langle n'|-a + a^\dagger|n\right\rangle = \mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left\langle -\sqrt{n}\delta_{n',n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{n',n+1}\right\rangle$$

期望值

$$x^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}(a^2 + a^\dagger + a^\dagger a + aa^\dagger)$$

$$p^2 = \frac{\hbar m\omega}{2}(-a^2 - a^{\dagger 2} + a^\dagger a + aa^\dagger)$$

n 本征态下平均值:

$$\langle x\rangle_n = 0$$

$$\langle p\rangle_n = 0$$

$$\langle x^2\rangle_n = (2n+1)\frac{\hbar}{2m\omega}$$

$$\langle p^2\rangle_n = (2n+1)\frac{m\hbar\omega}{2}$$

$$(\Delta x)_n(\Delta p)_n = (n + \frac{1}{2})\hbar$$

角动量升降算符

任意角动量 $\vec{J}$

$$\vec{J}\times\vec{J} = \mathrm{i}\hbar\vec{J}$$

可以得到:

$$[J_\alpha, J^2] = 0, \quad \alpha = x, y, z$$

角动量升降算符:

$$J_+ \equiv J_x + \mathrm{i}J_y$$

$$J_- \equiv J_x - \mathrm{i}J_y$$

$$J_\pm\left|j,m\right\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}\left|j, m\pm 1\right\rangle$$

变分原理

变分原理

若 $|\psi_n\rangle$ 满足定态薛定谔方程，即

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

则 $|\psi_n\rangle$ 态下体系能量期望值取极值，即

$$\delta\bar{H}[\psi]\Big|_{\psi=\psi_n} = 0$$

其中，δ 是变分算符，

$$\bar{H}[\psi] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

由变分原理近似求体系本征能量

设尝试态矢为

$$|\phi(c_1, c_2, \cdots)\rangle$$

其中，

可以计算尝试态矢下体系的能量期望值：

$$\bar{H}(c_1, c_2, \cdots) = \frac{\langle\phi(c_1, c_2, \cdots)|H|\phi(c_1, c_2, \cdots)\rangle}{\langle\phi(c_1, c_2, \cdots)|\phi(c_1, c_2, \cdots)\rangle}$$

设参数 $c_1, c_2, \cdots$ 有小变化 $\delta c_1, \delta c_2, \cdots$，因此导致 ϕ 有小变化 $\delta\phi$，接着导致哈密顿量期望值有小变化 $\delta\bar{H}$

若尝试态矢 $|\phi(c_1, c_2, \cdots)\rangle$ 恰好与 H 算符的本征态矢形式一致，则变分原理告诉我们，$\delta\bar{H} = 0$，即 $\displaystyle\sum_i \frac{\partial\bar{H}}{\partial c_i}\delta c_i = 0$，由于 $\delta c_1, \delta c_2, \cdots$ 相互独立，于是得到 $\dfrac{\partial\bar{H}}{\partial c_i} = 0$，$i = 1, 2, \cdots$ 由此可以解出参数 $c_1, c_2, \cdots$，于是可以得到本征函数，于是可以得到本征能量

然而，若尝试态矢 $|\phi(c_1, c_2, \cdots)\rangle$ 与 H 算符的本征态矢形式不一致，那么 $\delta\bar{H} = 0$ 给出的 $c_1, c_2, \cdots$ 只能给出近似的本征态和近似的本征能级。

全同粒子

全同粒子不可分辨，因此：

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)| = |\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|$$

$$c\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1),\ \ |c| = 1$$

交换算符

$$P_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

$$P_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = c\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$P_{12}^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

$$P_{12}^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=c^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

对比可得：

$$c^2=1$$

两种可能：

$$c=\begin{cases}1, & \text{Bosons} \quad , \ \psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2), \ \text{交换对称} \\ -1, & \text{Fermions} \quad , \ \psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2), \ \text{交换反对称}\end{cases}$$

就是说，全同粒子体系波函数必须满足：

$$\boxed{\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\pm\psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)}$$

所有自旋为 $\hbar$ **整数倍**的粒子为玻色子

所有自旋为 $\hbar$ **半整数倍**的粒子为费米子

设

$$H(1,2)\psi(1,2)=E\psi(1,2)$$

两边用交换算符 P_{12} 作用：

$$H(2,1)\psi(2,1)=E\psi(2,1)$$

H 满足交换对称性：

$$H(2,1)=H(1,2)$$

可得：

$$H(1,2)\psi(2,1)=E\psi(2,1)$$

这就是说，对于满足交换对称性的哈密顿量 H，若 $\psi(1,2)$ 是 H 属于本征值 E 的本征态，则 $\psi(2,1)$ 也是属于本征值 E 的本征态。

进一步，若体系是全同粒子体系，则体系的波函数应满足交换对称性（玻色子）或交换反对称性（费米子）。然而， $\psi(1,2)$ 不一定满足交换对称性或交换反对称性，这样的本征态不好，所以重新构造：

对于玻色子系统，构造本征态：

$$\psi_+(1,2)=\psi(1,2)+\psi(2,1)$$

对于费米子，构造本征态：

$$\psi(1,2)=\psi(1,2)-\psi(2,1)$$

可以验证：

$$\psi_+(2,1)=\psi(2,1)+\psi(1,2)=\psi_+(1,2)$$

这就是说，$\psi_+(1,2)$ 满足交换对称性，作为全同玻色子体系的本征态挺好的。

$$\psi_-(2,1)=\psi(2,1)-\psi(1,2)=-\psi(1,2)$$

这就是说，$\psi_-(1,2)$ 满足交换反对称性，作为全同费米子体系的本征态挺好的。

例：若不考虑两粒子相互作用，$H(1,2)=H_0(1)+H_0(2)$，求 $H\psi(1,2)=E\psi(1,2)$

解：

设

$$H_0\varphi_n(i)=\varepsilon_n\varphi_n(i),\ \ i=1,2$$

分离变量法：

$$E=\varepsilon_n\varepsilon_m$$

$$\psi(1,2)=\varphi_n(1)\varphi_m(2)$$

若体系为玻色子体系，为使本征态满足交换对称性，构造：

$$\psi_+(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_n(1)\varphi_m(2)+\varphi_n(2)\varphi_m(1)]$$

这样构造出来的 $\psi_+(1,2)$ 满足交换对称性，也满足 H 的本征方程，于是 $\psi_+(1,2)$ 可作为玻色子体系能量本征态

若体系为费米子体系，为使本征态满足交换反对称性，构造：

$$\psi_-(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_n(1)\varphi_m(2)-\varphi_n(2)\varphi_m(1)]$$

这样构造出来的 $\psi_-(1,2)$ 满足交换反对称性，也满足 H 的本征方程，于是 $\psi_-(1,2)$ 可作为费米子体系能量本征态

自旋单态和自旋三重态

电子 $1,2$ 各有两种独立自旋态 $\chi_{1/2},\chi_{-1/2}$，记为 α,β

$$\chi_{00}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$$

$$\chi_{1,-1}=\beta(1)\beta(2)$$

$$\chi_{10}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)]$$

$$\chi_{11}=\alpha(1)\alpha(2)$$

另一种写法：

$$|0,0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$|1,-1\rangle=|\downarrow\downarrow\rangle$$

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

例题

在一维无限深方势阱 $V(x) = \begin{cases} 0 & ,0 < x < a \\ +\infty & ,\text{其他} \end{cases}$ 中两个全同粒子，分别在下面三种情况下写出体系最低的两个能级，指出简并度，并给出相应的波函数。

（1）粒子之间不存在相互作用，且两个粒子自旋均为零。

（2）粒子之间不存在相互租用，两个粒子自旋均为 $s = 1/2$

（3）两个粒子自旋均为 $s = 1/2$，且存在与自旋有关的相互作用力势 $V = A\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$

解:

（1）

一维 无限深势阱中单粒子本征能量和本征函数为：

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \ \ \psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a} & , \ 0 < x < a \\ 0 & , \ \text{其他} \end{cases}, \ \ n = 1, 2, \cdots$$

$$E_{\mathrm{I}} = 2E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}$$

$$\psi_{\mathrm{I}} = \psi_1(x_1)\psi_1(x_2)$$

$$E_{\mathrm{II}} = E_1 + E_2 = \frac{5\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

$$\psi_{\mathrm{II}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]$$

（2）

费米子波函数应具有交换反对称性。自旋单态具有交换反对称性，自旋三重态具有交换对称性。

$$E_{\mathrm{I}} = 2E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}$$

$$\psi_{\mathrm{I}} = \psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\,|00\rangle$$

$$E_{\mathrm{II}} = E_1 + E_2 = \frac{5\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

$$\psi_{\mathrm{II}}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]\,|00\rangle$$

$$\psi_{\mathrm{II}}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]\,|11\rangle$$

$$\psi_{\mathrm{II}}^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]\,|10\rangle$$

$$\psi_{\mathrm{II}}^{(4)}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)-\psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]\left|1-1\right\rangle$$

（3）

$$\begin{aligned}V&=A\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2\\&=A\frac{S^2-S_1^2-S_2^2}{2}\\&=\frac{A}{2}(S^2-\frac{3}{2}\hbar^2)\end{aligned}$$

$$E_{\mathrm{I}}=2E_1-\frac{3}{4}A\hbar^2=\frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}-\frac{3}{4}A^2\hbar^2$$

$$\psi_{\mathrm{I}}=\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\left|00\right\rangle$$

$$E_{\mathrm{II}}=E_1+E_2-\frac{3}{4}\hbar^2=\frac{5\pi^2\hbar^2}{2ma^2}-\frac{3}{4}A\hbar^2$$

$$\psi_{\mathrm{II}}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)+\psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]\left|00\right\rangle$$

氦原子

含时微扰论

二能级系统

> 请看例题

某二能级系统哈密顿量在自身表象下的矩阵形式为

$$H_0\overset{H_0}{=}\begin{bmatrix}\varepsilon_a&0\\0&\varepsilon_b\end{bmatrix}$$

设有扰动

$$H'\overset{H_0}{=}\begin{bmatrix}0&V\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\\V\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}&0\end{bmatrix}$$

将加上扰动后体系的哈密顿量记为 H

1）求加上扰动后体系的本征能量与本征态

2）求H_0 表象过渡到 H 表象的变换矩阵

3）设初态粒子能量为 ε_a，求能量转变至 ε_b 的概率

解:

（1）

$$H=H_0+H'=\begin{bmatrix}\varepsilon_a & V\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\\ V\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & \varepsilon_b\end{bmatrix}$$

$$\begin{vmatrix}\varepsilon_a-E & V\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\\ V\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & \varepsilon_b-E\end{vmatrix}=0$$

解得加上扰动后的本征能量：

$$E_+=\frac{\varepsilon_a+\varepsilon_b}{2}+\frac{\sqrt{(\varepsilon_a-\varepsilon_b)^2+4V^2}}{2}$$

$$E_-=\frac{\varepsilon_a+\varepsilon_b}{2}-\frac{\sqrt{(\varepsilon_a-\varepsilon_b)^2+4V^2}}{2}$$

为快速求本征矢，将哈密顿量改写为：

$$\begin{aligned}H&\doteq\frac{\varepsilon_a+\varepsilon_b}{2}I+V\cos\varphi\sigma_x+V\sin\varphi\sigma_y+\frac{\varepsilon_a-\varepsilon_b}{2}\sigma_z\\&=\frac{\varepsilon_a+\varepsilon_b}{2}I+\frac{\sqrt{(\varepsilon_a-\varepsilon_b)^2+4V^2}}{2}\left[\frac{2V\cos\varphi}{\sqrt{(\varepsilon_a-\varepsilon_b)^2+4V^2}}\sigma_x+\frac{2V\sin\varphi}{\sqrt{(\varepsilon_a-\varepsilon_b)^2+4V^2}}\sigma_y+\frac{\varepsilon_a-\varepsilon_b}{\sqrt{(\varepsilon_a-\varepsilon_b)^2+4V^2}}\sigma_z\right]\\&\equiv\frac{\varepsilon_a+\varepsilon_b}{2}I+\frac{\sqrt{(\varepsilon_a-\varepsilon_b)^2+4V^2}}{2}\vec{\sigma}\cdot\vec{n}\end{aligned}$$

其中，$\vec{n}=\sin\theta\cos\phi\vec{e}_x+\sin\theta\sin\phi\vec{e}_y+\cos\theta\vec{e}_z$

对比可得：

$$\tan\theta=\frac{2V}{\varepsilon_a-\varepsilon_b},\ \ \phi=\varphi$$

注意利用以下几个结论：

$$A\vec{x}=\lambda\vec{x}\Longrightarrow(cA)\vec{x}=(c\lambda)\vec{x}$$

$$A\vec{x}=\lambda\vec{x}\Longrightarrow(A+I)\vec{x}=(\lambda+1)\vec{x}$$

当 $\vec{n}(\theta,\phi)=\sin\theta\cos\phi\vec{e}_x+\sin\theta\sin\phi\vec{e}_y+\cos\theta\vec{e}_z$ 时，$\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$ 的本征解为：

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})\left|\vec{n},+\right\rangle=1\cdot\left|\vec{n},+\right\rangle,\ \ \left|\vec{n},+\right\rangle\overset{\sigma_z}{=}\begin{bmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\\ \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}$$

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})\left|\vec{n},-\right\rangle=-1\cdot\left|\vec{n},-\right\rangle,\ \ \left|\vec{n},-\right\rangle\overset{\sigma_z}{=}\begin{bmatrix}-\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\\ \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}$$

利用上面几个结论，可以得到 H 的本征解：

$$\left|\psi_+\right\rangle=\begin{bmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\\ \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}$$

$$\left|\psi_-\right\rangle=\begin{bmatrix}-\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\\ \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}$$

其中，

$$\tan\theta = \frac{2V}{\varepsilon_a - \varepsilon_b}, \ \ \phi = \varphi$$

（2）

从 H_0 表象变换到 H 表象的变换矩阵元：

$$S_{11} = \langle\psi_+|\psi_a\rangle \overset{H_0}{=} \begin{bmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix} = \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}$$

$$S_{12} = \langle\psi_+|\psi_b\rangle \overset{H_0}{=} \begin{bmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix} = \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}$$

$$S_{21} = \langle\psi_-|\psi_a\rangle \overset{H_0}{=} \begin{bmatrix}-\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix} = -\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}$$

$$S_{22} = \langle\psi_-|\psi_b\rangle \overset{H_0}{=} \begin{bmatrix}-\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix} = \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}$$

综上，从 H_0 表象到 H 表象的变换矩阵为：

$$S_{H_0\to H} = \begin{bmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\\ -\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}$$

其中，

$$\tan\theta = \frac{2V}{\varepsilon_a - \varepsilon_b}, \ \ \phi = \varphi$$

（3）

初态为 $|\psi(t=0)\rangle = |\psi_a\rangle$，利用变换矩阵，将其变换到 H 表象：

$$\begin{aligned}|\psi(t=0)\rangle &\overset{H_0}{=} \begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}\\ &\overset{H}{=} S_{H_0\to H}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}\\ &\overset{H}{=} \begin{bmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\\ -\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}\\ &\overset{H}{=} \begin{bmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\\ -\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}}\end{bmatrix}\end{aligned}$$

t 时刻波函数：

$$|\psi(t)\rangle = \begin{bmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\frac{\phi}{2}-E_+t/\hbar)}\\ -\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\frac{\phi}{2}-E_-t/\hbar)}\end{bmatrix}$$

t 时刻观测到粒子处于 $|\psi_b\rangle$ 态的概率：

$$P_{a\to b} = |\langle\psi_b|\psi(t)\rangle|^2$$

$$
\begin{aligned}
|\psi_b\rangle &\overset{H_0}{=} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\
&\overset{H}{=} S_{H_0\to H} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\
&\overset{H}{=} \begin{bmatrix} \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} \\ -\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\
&\overset{H}{=} \begin{bmatrix} \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} \\ \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} \end{bmatrix}
\end{aligned}
$$

于是：

$$
\begin{aligned}
P_{a\to b} &= |\langle\psi_b|\psi(t)\rangle|^2 \\
&= \left| \begin{bmatrix} \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} & \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\frac{\phi}{2}-E_+t/\hbar)} \\ -\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\frac{\phi}{2}-E_-t/\hbar)} \end{bmatrix} \right|^2 \\
&= \frac{\sin^2\theta}{4}\left(2-2\cos\frac{E_+-E_-}{\hbar}t\right) \\
&= \frac{4V^2}{(\varepsilon_a-\varepsilon_b)^2+4V^2}\sin^2\left(\frac{\sqrt{(\varepsilon_a-\varepsilon_b)^2+4V^2}}{2\hbar}t\right)
\end{aligned}
$$