

Andrzej Raczyński

Mechanika kwantowa cz. 2

1 Przejścia w układach kwantowych

Niech hamiltonian układu ma postać $H = H_0 + V(t)$, gdzie H_0 jest niezależnym od czasu hamiltonianem swobodnym, a $V(t)$ jest zaburzeniem. Znane są wektory własne H_0 , tzn.

$$H_0\psi_n = E_n\psi_n. \quad (1)$$

Układ w chwili początkowej $t = 0$ znajdował się w stanie własnym ψ_i operatora H_0 . Od tej chwili podlega ewolucji zgodnie z równaniem Schrödingera

$$i\hbar \frac{d}{dt}\psi(t) = H\psi(t). \quad (2)$$

Po czasie t układ może znaleźć się w różnych stanach własnych ψ_f , a odpowiednie amplitudy prawdopodobieństwa są dane jako rzuty $\langle\psi_f(t)|\psi(t)\rangle$. Ich obliczenie jest zasadniczym celem teorii.

1.1 Rachunek zaburzeń zależny od czasu

W obrazie oddziaływania wektory ψ_n nie zależą od czasu, a wektor stanu spełnia równanie

$$i\hbar \frac{d}{dt}\psi_I(t) = V_I\psi_I(t). \quad (3)$$

Wprowadzając operator ewolucji $U(t)$, tzn. taki, że $\psi_I(t) = U(t)\psi_I(0) = U(t)\psi_i$, otrzymuje się, że operator ten spełnia równanie

$$i\hbar \frac{d}{dt}U(t) = V_I(t)U(t) \quad (4)$$

z warunkiem początkowym $U(0) = I$ (operator jednostkowy), a poszukiwanie amplitudy prawdopodobieństwa są elementami macierzowymi tego operatora.

$$c_{fi}(t) = \langle\psi_f|U(t)|\psi_i\rangle. \quad (5)$$

Równanie różniczkowe dla operatora ewolucji można zamienić na całkowe

$$U(t) = I + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_I(t_1)U(t_1)dt_1. \quad (6)$$

Istotą rachunku zaburzeń zależnego od czasu jest rozwiązanie powyższego równania całkowego przez iterację, tzn. rozwiązanie w n -tym rzędzie otrzymuje się wstawiając pod całkę rozwiązanie uzyskane w rzędzie $n-1$. Zamiast równania całkowego pozostają całki do wykonania. Nie ma gwarancji, że procedura jest zbieżna, ale na podstawie zachowania się poszczególnych wyrazów oraz intuicji fizycznej często można wierzyć w uzyskane wyniki.

$$U^{(n)}(t) = I + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_I(t_1)U^{(n-1)}(t_1)dt_1, \quad (7)$$

gdzie $U^{(0)}=I$.

Wielokrotna iteracja równania całkowego prowadzi do szeregu

$$U(t) = I + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^k} \int_0^t V_I(t_1)dt_1 \int_0^{t_1} V_I(t_2)dt_2 \dots \int_0^{t_{k-1}} V_I t_k dt_k. \quad (8)$$

Dla funkcji można by w każdym składniku granice wszystkich całek wziąć od 0 do t , a wynik podzielić przez $k!$. W przypadku operatorów V_I to nie jest dozwolone. Można natomiast zastosować operator chronologiczny, porządkujący operatory A, B, \dots

$$\begin{aligned} T(A(t_1)B(t_2)) &= A(t_1)B(t_2), \text{ dla } t_1 > t_2, \\ T(A(t_1)B(t_2)) &= B(t_2)A(t_1), \text{ dla } t_2 > t_1. \end{aligned} \quad (9)$$

Wtedy można zwinąć szereg

$$U(t) = I + T \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!(i\hbar)^k} \left[\int_0^t V_I(t_1)dt_1 \right]^k = T \exp\left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_I(t_1)dt_1 \right]. \quad (10)$$

W najniższym nietrywialnym przybliżeniu otrzymujemy

$$U^{(1)}(t) = I + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_I(t_1)I dt_1. \quad (11)$$

Oznacza to, że amplituda przejścia ma postać

$$c_{fi}^{(1)}(t) = \delta_{fi} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{fi}(t_1) \exp\left[\frac{it_1}{\hbar} (E_f - E_i) \right] dt_1, \quad (12)$$

gdzie $V_{fi} = \langle \psi_f | V(t) | \psi_i \rangle$, a V jest już w obrazie Schrödingera. Jeśli V nie zależy od czasu, całkę można wykonać, otrzymując dla $f \neq i$

$$c_{fi}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} V_{fi} \exp\left[\frac{it}{2\hbar}(E_f - E_i)\right] \frac{\sin \frac{E_f - E_i}{2\hbar} t}{\frac{E_f - E_i}{2\hbar}}. \quad (13)$$

Funkcja $\frac{\sin \alpha t}{\alpha}$ oscyluje i maleje dla rosnących α . Jej wysokość dla $\alpha \rightarrow 0$ wynosi t , a miejsce zerowe najbliższe centralnego maksimum to $\frac{\pi}{t}$. Oznacza to, że niepewność energii stanów końcowych może być szacowana jako $\Delta E_f \approx \frac{2\hbar}{t}$. Zbadanie tej funkcji po całką po α z regularną funkcją f prowadzi dla dużych wartości t do

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin \alpha t}{\alpha} f(\alpha) d\alpha = \int \frac{\sin \beta}{\beta} f\left(\frac{\beta}{t}\right) d\beta \approx f(0)\pi = \pi \int f(\alpha) \delta(\alpha) d\alpha, \quad (14)$$

gdzie dokonano zamiany zmiennych $\alpha t = \beta$, skorzystano z tego, że $\int_{-\infty}^{\infty} \sin(x)/x dx = \pi$ oraz wprowadzono deltę Diraca. To pozwala utożsamić $\frac{\sin \alpha t}{\alpha}$ z $\pi \delta(\alpha)$ dla dostatecznie dużych t . Amplituda przejścia przybiera postać

$$c_{fi}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} V_{fi} \pi \delta\left(\frac{E_f - E_i}{2\hbar}\right) = -i V_{fi} 2\pi \delta(E_f - E_i) \quad (15)$$

Obliczenie prawdopodobieństwa przejścia wymaga ostrożności i komentarza. Można napisać (dla dużych t)

$$|c_{fi}^{(1)}(t)|^2 = |V_{fi}|^2 4\pi^2 \delta(E_f - E_i) \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp\left[i \frac{E_f - E_i}{\hbar} t_1\right] dt_1, \quad (16)$$

gdzie jedną z delt Diraca przedstawiono jako całkę po długim przedziale czasu. Całka ta z uwagi na pierwszą deltę daje długość t tego przedziału. Oznacza to, że prawdopodobieństwo dla dostatecznie długich czasów jest proporcjonalne do czasu (nie można brać za długich czasów, bo prawdopodobieństwo straci sens). Ostatecznie można podzielić obie strony przez t i otrzymać prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu jako

$$\frac{1}{t} |c_{fi}^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (17)$$

Jest to tzw. złota reguła Fermiego.

Wyrażenie to jest osobliwe ze względu na deltę Diraca, ale najczęściej stany końcowe tworzą widmo ciągłe i wielkość porównywana z doświadczeniem

jest całką z uzyskanego prawdopodobieństwa przejścia na jednostkę czasu po stanach końcowych o pewnej gęstości $\rho(E_f)$.

$$\int \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) \rho(E_f) dE_f = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \rho(E_i), \quad (18)$$

co daje już wartość skończoną.

Gdy prawdopodobieństwo przejścia w pierwszym rzędzie jest równe zero, trzeba zastosować rachunek w drugim rzędzie. Otrzymuje się wtedy

$$c_{fi}^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \langle \psi_f | \int_0^t dt_1 V_I(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 V_I(t_2) dt_2 | \psi_i \rangle. \quad (19)$$

Należy teraz wstawić między operatory V_I jedynkę w postaci $I = \sum_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|$ i wrócić do obrazu Schrödingera. Otrzymuje się wtedy

$$c_{fi}^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_k \int_0^t dt_1 \exp\left[\frac{it_1}{\hbar}(E_f - E_k)\right] V_{fk}(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 \exp\left[\frac{it_2}{\hbar}(E_k - E_i)\right] V_{ki}(t_2). \quad (20)$$

Jeśli V nie zależy od czasu, całki po czasie można wykonać, otrzymując

$$c_{fi}^{(2)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \frac{V_{fk} V_{ki}}{E_i - E_k} \left\{ \frac{\exp\left[\frac{it}{\hbar}(E_f - E_i)\right] - 1}{\frac{i(E_f - E_i)}{\hbar}} - \frac{\exp\left[\frac{it}{\hbar}(E_f - E_k)\right] - 1}{\frac{i(E_f - E_k)}{\hbar}} \right\}. \quad (21)$$

Mamy więc do czynienia z przejściem od stanu początkowego i do stanu końcowego f poprzez każdy ze stanów pośrednich k . Przejścia przez stany k nie są bezpośrednio obserwowane, nie jest określona chwila, w której zachodzą i nie muszą zachowywać energii. Nazywa się je wirtualnymi, w odróżnieniu od przejść rzeczywistych $f \leftarrow i$. Podobnie jak wyjaśniono wyżej, dla dostatecznie długich czasów t pierwszy z wyrazów w nawiasie klamrowym daje wkład rosnący w czasie, podczas gdy drugi, ze względu na brak rezonansu dla przejścia $f \leftarrow k$ daje wkład ograniczony. Zatem po dostatecznie długim czasie istotny pozostaje tylko pierwszy wyraz, prowadząc do prawdopodobieństwa przejścia na jednostkę czasu

$$\frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_k \frac{V_{fk} V_{ki}}{E_i - E_k} \right|^2 \rho(E_i) \quad (22)$$

Podobnie, w n -tym rzędzie otrzyma się kaskadę przejść przez $n - 1$ stanów pośrednich. Dla oddziaływania zależnego harmonicznie od czasu $V(t) =$

$2V \cos \omega t$ wyniki przyjmują podobną postać, z tym że pojawiają się kwanty energii $\hbar\omega$. Dla absorpcji (emisji) energii, tzn. gdy $E_f \approx E_i \pm \hbar\omega$ w pierwszym rzędzie otrzymuje się prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu

$$\frac{1}{t} |c_{fi}^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega). \quad (23)$$

W przypadku przejść wirtualnych w drugim i wyższych rzędach nie można z góry powiedzieć, że któreś wyrazów odpowiedzialnych za emisję lub absorpcję są do pominięcia. Otrzymuje się wtedy prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu w postaci

$$\frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_k \left[\frac{V_{fk}V_{ki}}{E_i - E_k + \hbar\omega} + \frac{V_{fk}V_{ki}}{E_i - E_k - \hbar\omega} \right] \right|^2 \delta(E_f - E_i + j\hbar\omega), \quad (24)$$

gdzie $j = -2$ (absorpcja 2 kwantów energii), $j = 2$ (emisja 2 kwantów energii) lub $j = 0$ (nie ma zmiany energii).

1.2 Układy dwupoziomowe

Równania Schrödingera zależne od czasu z niezależnym od czasu oddziaływaniem V daje się rozwiązać ściśle, jeśli z fizycznych powodów układ może znaleźć się tylko w jednym z dwóch stanów, np. 1 lub 2. Może to się zdarzyć, np. jeśli przejścia do innych stanów energetycznie odległych są mało prawdopodobne. W równaniu ruchu

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (H_0 + V) |\psi(t)\rangle \quad (25)$$

należy podstawić rozwinięcie $|\psi(t)\rangle = a(t)|\psi_1\rangle + b(t)|\psi_2\rangle$, gdzie cała zależność od czasu zachodzi przez współczynniki rozwinięcia. Rzutowanie obu stron równania na $|\psi_j\rangle$ (tzn. wzięcie iloczynu skalarnego z $\langle\psi_j|$) daje

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}(t) &= (E_1 + V_{11})a(t) + V_{12}b(t), \\ i\hbar \dot{b}(t) &= (E_2 + V_{22})b(t) + V_{21}a(t). \end{aligned} \quad (26)$$

Różniczkując drugie równanie względem czasu i korzystając z obu równań otrzymuje się

$$\ddot{b} + \frac{i}{\hbar} (E_1 + V_{11} + E_2 + V_{22}) \dot{b} - \frac{1}{\hbar^2} [(E_1 + V_{11})(E_2 + V_{22}) - |V_{12}|^2] b = 0. \quad (27)$$

Poszukując rozwiązań w postaci $b(t) = \exp(\lambda t)$ otrzymuje się

$$\lambda_{1,2} = \frac{-i(E_1 + V_{11} + E_2 + V_{22})}{2\hbar} \pm \sqrt{\frac{(E_1 + V_{11} - E_2 - V_{22})^2}{4\hbar^2} + \frac{|V_{12}|^2}{\hbar^2}}. \quad (28)$$

Rozwiązanie ogólne ma postać

$$b(t) = c_1 \exp(\lambda_1 t) + c_2 \exp(\lambda_2 t), \quad (29)$$

gdzie stałe $c_{1,2}$ należy wyznaczyć z warunków początkowych. Jeśli, np. układ w chwili początkowej znajdował się w stanie 1, tzn. $a(0) = 1$, $b(0) = 0$, to

$$\begin{aligned} c_1 + c_2 &= 0, \\ c_1 \lambda_1 + c_2 \lambda_2 &= \frac{-i}{\hbar} V_{21}. \end{aligned} \quad (30)$$

Po rozwiązaniu układu równań otrzymujemy prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie 2

$$|b(t)|^2 = \frac{|V_{12}|^2}{\frac{(E_1 + V_{11} - E_2 - V_{22})^2}{4} + |V_{12}|^2} \sin^2 \sqrt{\frac{(E_1 + V_{11} - E_2 - V_{22})^2}{4\hbar^2} + \frac{|V_{12}|^2}{\hbar^2}} t. \quad (31)$$

Elementy macierzowe V_{jj} mają charakter poprawek do energii E_j ; często są równe zero. W warunkach rezonansu $E_1 + V_{11} = E_2 + V_{22}$ i

$$|b(t)|^2 = \sin^2 \frac{|V_{12}|t}{\hbar}. \quad (32)$$

Układ oscyluje więc między stanami 1 i 2 z częścią $\frac{|V_{12}|}{\hbar}$ zwaną częstością Rabięgo. Gdy nie ma rezonansu, amplituda oscylacji maleje (przy powyższych warunkach początkowych stan początkowy 1 nigdy nie opróżnia się całkowicie, a stan 2 nigdy nie zapełnia się całkowicie), a częstość oscylacji wzrasta.

Dla układów z 3- lub więcej stanami otrzymuje się wyniki jakościowo podobne: oscylacje obsadzeń stanów są złożeniami 2,3 ..oscylacji o określonych częstościach.

1.3 Stan dyskretny i kontinuum

Ewolucję układu kwantowego, który może znaleźć się jedynie w stanie dyskretnym lub w kontinuum można opisać nieperturbacyjnie w przybliżony sposób.

Wektory własne H_0 spełniają równania

$$\begin{aligned} H_0\psi_1 &= E_1\psi_1, \\ H_0\psi_E &= E\psi_E, \end{aligned} \quad (33)$$

gdzie E są liczbami rzeczywistymi od jakiegoś E_0 w górę.

Wektor stanu można rozwinąć w postaci

$$\psi(t) = c_1(t) \exp(-\frac{it}{\hbar}E_1)\psi_1 + \int dE' c_{E'}(t) \exp(\frac{-it}{\hbar}E')\psi_{E'}, \quad (34)$$

gdzie dla wygody we współczynnikach rozwinięcia wyodrębniono czynniki zależne od czasu. Podstawienie rozwinięcia do równania Schrödingera i zrzurowanie go na wektory ψ_1 i ψ_E prowadzi do równań

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_1(t) &= \int dE \exp[\frac{it}{\hbar}(E_1 - E)]V_{1E}c_E(t), \\ i\hbar\dot{c}_E(t) &= \exp[\frac{-it}{\hbar}(E_1 - E)]V_{E1}c_1(t) + \int dE' \exp[\frac{it}{\hbar}(E - E')]V_{EE'}c_{E'}(t). \end{aligned} \quad (35)$$

Wprowadzono oznaczenia $\langle\psi_1|V|\psi_E\rangle = V_{1E}$, $\langle\psi_E|V|\psi_{E'}\rangle = V_{EE'}$ i opuszczono wyraz V_{11} . Ostatni wyraz w drugim równaniu opisuje przejścia wewnątrz kontinuum; jeśli oddziaływanie nie jest bardzo silne lub elementy macier-zowe $V_{EE'}$ nie są zbyt duże dla pewnych energii, te przejścia są mało prawdopodobne i będą tu zignorowane. Drugie równanie można scałkować z warunkiem początkowym $c_E(0) = 0$

$$c_E(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \exp[\frac{-it'}{\hbar}(E_1 - E)]V_{E1}c_1(t'). \quad (36)$$

Po wstawieniu do pierwszego z równań otrzymuje się

$$\dot{c}_1(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int dE \exp[\frac{i(t-t')}{\hbar}(E_1 - E)]|V_{1E}|^2 c_1(t'). \quad (37)$$

Przybliżenie opiera się na obserwacji, że istotny wkład do całki daje przedział energii w pobliżu E_1 . Jeśli V_{1E} jest wolnozmienną funkcją, można ją zastąpić przez jej wartość V_{1E_1} i wynieść przed całkę. Drugim przybliżeniem jest rozciągnięcie dolnej granicy całkowania po energiach do $-\infty$, bo tam funkcja podcałkowa szybko oscyluje i daje znikomy wkład do całki. Przybliżenie to

nazywane jest przybliżenie Weisskopfa-Wignera. Wtedy całka do dE daje $2\pi\hbar\delta(t-t')$, a otrzymana δ Diraca wykonuje całkę po t' (wyrzuca połowę wartości funkcji podcałkowej w $t' = t$, bo ten punkt leży na brzegu obszaru całkowania). W rezultacie otrzymuje się równanie

$$\dot{c}_1(t) = -\frac{\Gamma}{2}c_1(t), \quad (38)$$

gdzie $\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{1E_1}|^2$. Rozwiązaniem jest funkcja wykładnicza, a

$$|c_1(t)|^2 = \exp[-\Gamma t]. \quad (39)$$

Populacja przechodzi więc bezpowrotnie ze stanu dyskretnego do kontinuum, zanikając wykładniczo. Rozwiązania zachowują się jak dla stanów stacjonarnych ale tak, jakby do energii dodano poprawkę urojoną $\frac{-i\hbar\Gamma}{2}$.

Rozkład stanów końcowych w kontinuum można obliczyć

$$c_E(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \exp\left[\frac{-it'}{\hbar}(E_1 - E)\right] V_{E_1} \exp\left[-\frac{\Gamma}{2}t'\right] = \\ -\frac{i}{\hbar} V_{E_1} \frac{1}{\frac{-i}{\hbar}(E_1 - E) - \frac{\hbar\Gamma}{2}} \left[\exp\left(\frac{-it}{\hbar}(E_1 - E - i\frac{\hbar\Gamma}{2})\right) - 1 \right] \quad (40)$$

Po dostatecznie długim czasie rozkład stanów końcowych jest Lorentzowski

$$|c_E(\infty)|^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar\Gamma}{(E - E_1)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}. \quad (41)$$

Iloczyn szerokości $\hbar\Gamma$ rozkładu energii stanów końcowych i niepewności $\frac{1}{\Gamma}$ znalezienia układu w stanie 1 jest rzędu stałej Plancka.

1.4 Ewolucja adiabaticzna

Można znaleźć przybliżone rozwiązania równania Schrödingera, gdy hamiltonian jest wolnozmienną funkcją czasu. Hamiltonian ten ma wektory własne i funkcje własne, też zależne od czasu

$$H(t)\psi_n(t) = E_n(t)\psi_n(t), \quad (42)$$

przy czym zakładamy, że wartości własne są niezdegenerowane. Rozwiązania równania Schrödingera zależnego od czasu można rozwinąć w bazie ψ_n

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n c_n(t) |\psi_n(t)\rangle = H(t) \sum_n c_n(t) |\psi_n(t)\rangle = \sum_n c_n(t) E_n(t) |\psi_n(t)\rangle. \quad (43)$$

Wykonując pochodną po prawej stronie otrzymuje się

$$i\hbar \sum_n [\dot{c}_n |\psi_n\rangle + c_n \dot{|\psi_n\rangle}] = \sum_n c_n(t) E_n(t) |\psi_n(t)\rangle. \quad (44)$$

Rzutuując obie strony równania na $|\psi_k\rangle$ i korzystając z ortonormalności wektorów $\langle \psi_k(t) | \psi_n(t) \rangle = \delta_{kn}$ otrzymuje się

$$i\hbar [\dot{c}_k + \sum_n \langle \psi_k(t) | \dot{|\psi_n\rangle} \rangle c_n(t)] = E_k(t) c_k(t). \quad (45)$$

Zróżniczkujemy teraz równanie własne dla ψ_n

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} |\psi_n(t)\rangle + H(t) \dot{|\psi_n\rangle} = \dot{E}_n(t) |\psi_n(t)\rangle + E_n(t) \dot{|\psi_n\rangle}. \quad (46)$$

Rzutuując obie strony równania na $|\psi_k\rangle$, korzystając z tego, że ψ_k jest wektorem własnym H otrzymuje się

$$\langle \psi_k | \frac{\partial H(t)}{\partial t} | \psi_n \rangle = (E_n - E_k) \langle \psi_k | \dot{|\psi_n\rangle} \rangle + \dot{E}_n \delta_{nk}. \quad (47)$$

Wolna zmienna hamiltonianu w czasie implikuje, że pominąć można wyraz z pochodną H . W konsekwencji dla $n \neq k$ i przy braku degeneracji można zauważyć, że $\langle \psi_k | \dot{|\psi_n\rangle} \rangle = 0$ dla $n \neq k$. Równanie na c_k przybiera postać

$$i\hbar [\dot{c}_k + \langle \psi_k(t) | \dot{|\psi_k\rangle} \rangle c_k(t)] = E_k(t) c_k(t). \quad (48)$$

Równanie to daje się rozwiązać przez rozdzielenie zmiennych

$$c_k(t) = c_k(0) \exp\left[\frac{-i}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt' - \int_0^t \langle \psi_k(t') | \dot{|\psi_k\rangle} \rangle dt'\right] \quad (49)$$

Wynika stąd, że jeśli układ jest na początku w stanie własnym ψ_k , będzie pozostawał w tym stanie przez cały czas. Dozna jednak zmiany fazy. Pierwszy składnik fazy nosi nazwę fazy dynamicznej; gdyby energia własna nie zależała od czasu miałby postać $\frac{-E_n}{\hbar}$, jak dla zwykłych stanów stacjonarnych. Drugi składnik jest fazą geometryczną lub fazą Berry'ego. Należy zauważyć, że $\langle \psi_k(t) | \dot{|\psi_k\rangle} \rangle$ jest funkcją urojoną. Można to pokazać różniczkując tożsamość $\langle \psi_k | \psi_k \rangle = 1$

$$\langle \dot{|\psi_k\rangle} | \psi_k \rangle + \langle \psi_k | \dot{|\psi_k\rangle} \rangle = 0 \quad (50)$$

i zauważając, że pierwszy składnik jest sprzężeniem zespolonym drugiego.

Fazę Berry'ego można zapisać inaczej, jeśli hamiltonian i jego wektory własne zależą od czasu poprzez pewne parametry, tzn. $H = H(\mathbf{R}(t))$ i $\psi_n = \psi_n(\mathbf{R}(t))$. Wtedy całkę po czasie można zamienić na całkę krzywoliniową w przestrzeni parametrów \mathbf{R} ($\dot{\mathbf{R}}dt = d\mathbf{R}$)

$$\int_0^t \langle \psi_k(t') | \dot{\psi}_k(t') \rangle dt' = \int \langle \psi_k(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_k(\mathbf{R}) \rangle d\mathbf{R}. \quad (51)$$

W szczególności, gdy parametry zmieniają się okresowo, faza

$$- \oint \langle \psi_k(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_k(\mathbf{R}) \rangle d\mathbf{R}. \quad (52)$$

jest w ogólności różna od zera.

Jako przykład rozpatrzmy cząstkę o spinie 1/2 w polu magnetycznym, którego indukcja wolno zmienia kierunek \mathbf{n} , nie zmieniając wartości bezwzględnej B . Hamiltonian $H = -\vec{\mu}\mathbf{B} = \frac{e\hbar B}{2m} g \vec{\sigma}\mathbf{n} \equiv \gamma \vec{\sigma}\mathbf{n}$, gdzie g jest współczynnikiem giromagnetycznym, a $\vec{\sigma}$ - wektorem, którego składowymi są macierze Pauliego.

Wektor \mathbf{n} ma składowe $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$. Hamiltonian ma więc postać

$$\gamma[\sin \theta \cos \phi \sigma_x + \sin \theta \sin \phi \sigma_y + \cos \theta \sigma_z] = \gamma \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \exp(-i\phi) \\ \sin \theta \exp(i\phi) & -\cos \theta \end{pmatrix}. \quad (53)$$

Wektory własne odpowiadające odpowiednio wartościom własnym $\pm\gamma$ mają postać

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \exp(-i\phi) \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} \exp(-i\phi) \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}. \quad (54)$$

Dla pierwszego z nich $\langle \psi | \dot{\psi} \rangle = -i \cos^2 \frac{\theta}{2} \dot{\phi}$. Niech wektor \mathbf{n} zakreśli krzywą zamkniętą na sferze złożoną z odcinków:

- równoleżnika o danej wartości θ o łuku $d\phi$,
- południka (oczywiście o stałym kącie ϕ) do równoleżnika $\theta + d\theta$,
- równoleżnika o danej wartości $\theta + d\theta$ o łuku $-d\phi$,
- południka z powrotem do równoleżnika θ . Całka krzywoliniowa z funkcji $\cos^2 \frac{\theta}{2}$ po tej krzywej wynosi

$$\cos^2 \frac{\theta}{2} d\phi - \cos^2 \frac{\theta + d\theta}{2} d\phi = -\frac{1}{2} \sin \theta d\theta d\phi = -\frac{1}{2} d\Omega, \quad (55)$$

gdzie skorzystano z rozwinięcia funkcji \cos^2 na szereg, a $d\Omega$ jest kątem bryłowym odpowiadającym powierzchni zamkniętej przez krzywą. Wynik ten pozostaje w mocy dla krzywych o skończonych rozmiarach, bo można je złożyć z infinytesymalnych krzywych.

Inny przykład dotyczy układu trójstanowego. Każdy ze stanów ma tę samą energię przyjętą jako zero. Może to być atom o dwóch stanach dolnych ψ_b i ψ_c i jednym stanie górnym ψ_a . Atom jest oświetlony dwoma laserami o częstościach ω_1 i ω_2 , tak, że $E_b + \hbar\omega_1 = E_c + \hbar\omega_2 = E_a = 0$. Stan ψ_1 to stan ψ_a oraz 1 foton o częstości ω_1 , stan ψ_2 to stan ψ_a i brak fotonów, stan 3 to stan ψ_c i 1 foton o częstości ω_2 . Stan górny ma urojoną poprawkę do energii równą $-\frac{i\hbar\Gamma}{2}$ z powodu możliwej emisji spontanicznej (o czym w dalszej części wykładu). Macierz hamiltonianu $\langle\psi_j|H|\psi_k\rangle$ ma postać

$$\begin{pmatrix} 0 & U & 0 \\ U^* & -\frac{i\hbar\Gamma}{2} & W \\ 0 & W^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (56)$$

gdzie $U = \langle\psi_1|V|\psi_2\rangle$, $W = \langle\psi_2|V|\psi_3\rangle$ są elementami macierzowymi oddziaływania atom-laser, zależnymi wolno od czasu. Jeden ze wektorów własnych tej macierzy ma postać

$$\frac{1}{\sqrt{|U(t)|^2 + |W(t)|^2}} [W(t)|\psi_1\rangle - U^*(t)|\psi_3\rangle. \quad (57)$$

Jeśli układ był początkowo w stanie ψ_1 (atom w stanie ψ_b) przy $U(t) = W(t) = 0$, później włączono najpierw $W(t)$, potem $U(t)$, dalej wyłącznie najpierw $W(t)$, a potem $U(t)$, to płynnie przeszedł on ze stanu ψ_1 do ψ_3 (czyli atom w stanie ψ_c), bez strat z powodu urojonej poprawki do energii stanu górnego. Technika ta jest znana jako STIRAP (stimulated Raman adiabatic passage) i stosowana w fizyce atomowej.