

核磁共振理论原理

黄永仁 编著

华东师范大学出版社

核磁共振理论原理

黄永仁 编著

华东师范大学出版社

(沪)新登字第201号

核磁共振理论原理

黄永仁 编著

华东师范大学出版社出版发行

(上海中山北路3663号)

新华书店上海发行所经销 上海宝隆印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 17 字数: 435千字

1992年7月第一版 1992年7月第一次印刷

印数: 001—1,000本

ISBN7—5617—0690—1/O·028 定价: 22.65元

前 言

核磁共振方法作为物质结构分析的手段，人们往往只注意它的实践方面。近年来由于新的核磁共振技术的不断发展和对物质结构的认识不断深入，越来越多的核磁共振工作者对理论发生兴趣。究其目的是为了发掘新的信息和进行信息的综合和分析。例如把仪器对信号的影响分离出来，将更突出物质内部的相互作用和运动；把物质内部不同的相互作用分离，将有利于更深入了解物质内部的情况；把频谱与弛豫综合考虑，则有助于核磁谱线的指配分析。从众多的核磁共振信息中分离出多量子相干以后，这些新信息可望成为物质结构分析中的一种新的“指纹”技术。这已经是众所周知的了。核磁共振工作者为了正确使用和选择适当的技术，必须懂得理论，否则他们将在色彩缤纷的新技术包围下目瞪口呆，或者错误地使用别人给出的方法，更不用说自己去创造新方法了。

核磁共振理论从本世纪30年代发展至今，仍然在不断改进中。自1937年I. Rabi^[149]和J. Schwinger^[163]给出最初的理论以来，40年代Bloch^[25]提出经典理论，比较全面地分析了连续波(CW)仪器对信号的影响。例如通过现象、调制效应以及信号的吸收和色散线型等问题均获得正确的解释。用这种理论还能说明自旋回波现象。但它不能揭示物质结构或分子运动与核磁共振信号的细致关系。Andrew等^[6]用量子力学及统计物理的方法揭示了固体中核磁共振线型与分子结构的关系。Bloembergen等^[26]结合经典统计的液体模型揭示了液体内部核磁弛豫和线宽变狭的本质。50年代虞福春先生和Proctor^[148]发现了化学位移后，量子力学已经成为解释高分辨核磁共振谱的重要手段。^[144; 145]。在那

时量子力学理论与经典理论相辅相成，但却在各自的领域内解决不同的问题。

这种各管各的理论方法在50年代便有人发现它的问题。因为核磁共振既然是一种揭示物质内部运动的重要手段，它总要一种统一的理论来解释核磁共振信号与物质内部结构和运动的关系。首先涉及这方面的问题是弛豫现象和与之相关的脉冲技术。这方面的理论是由Fano^[67]还有Wangsness和Bloch等^[184]发展起来的。以后有不少重要的结果都由A. Abragam发展并汇集到他的1960年的书中^[4]。60年代中期，脉冲傅里叶变换方法的发展^[62]以及随之而来的多脉冲方法的发展，使得这种以量子统计理论为基础的统一理论迅速发展起来。在对经典的Bloch方程提出修正的同时，Redfield^[152, 153]和Kubo^[100, 101]等用量子统计的密度矩阵以及马尔柯夫过程的统计理论发展了核磁弛豫理论。70年代末R. R. Ernst^[9, 126]等总结了经典理论并用于脉冲计算，发展了二维核磁共振的量子理论。J. Waugh^[60, 76, 77]等发展了多脉冲相干平均理论。Ernst小组^[170, 194]与Pines小组^[178]对密度算符的基算符理论奠定了基础。由于这些理论的发展，使得多脉冲技术和多量子检测技术得到越来越广泛的应用。这些理论最近已总结在R. R. Ernst的书中^[65]。

1981年以后，作者对研究生开设理论课。当时发现Abragam的书^[4]缺少新的内容，而Ernst^[64, 65]和Mehring^[124]的书过于专门且太浓缩不易懂。为此，把作者在苏黎世Ernst小组处的学习笔记整理成讲义，以后逐年删增修改，至1984年已基本是目前的样子。

本书的目的是使研究生和有一定经验的核磁共振工作者在较短时间内获得较系统的理论知识，并作为帮助他们过渡到阅读最新文献的桥梁。按照课程的安排，他们已经学习过高等量子力学、群论、统计物理以及核磁共振导论等科目。为了减少篇幅，本书在第一章和附录中对这些内容仅作了简单的阐述。本书与其说是

知识介绍，还不如说是核磁共振理论方法的探讨。所以在各章中介绍了不同的计算方法。第二章介绍谱的计算，第三章重点介绍了目前常用的几种弛豫计算理论。第四章介绍射频场作用的理论和现象。第五章作为这些理论的应用介绍了目前的各种新技术。

本书前两章和附录中部分文字曾由徐蕴玉同志整理过。另外，§3.6由她执笔，特此致谢。由于水平的限制，疏漏之处在所难免，希望读者指正。此外，文中不少图表没有专门给出引文，因为在相应的各节中均有，所以不再赘述。

作者 1989.9.

目 录

| | |
|---------------------------|----|
| 第一章 一般理论方法 | 1 |
| § 1.1 密度算符 | 1 |
| (一) 概述 | 1 |
| (二) 密度算符的绘景 | 6 |
| § 1.2 几种常用的基算符 | 11 |
| (一) 不可约张量算符 | 12 |
| (二) 单跃迁算符 | 13 |
| (三) 积算符 | 17 |
| § 1.3 von Neumann 方程 | 22 |
| (一) von Neumann 方程的绘景 | 22 |
| (二) 热力学的基本物理量 | 26 |
| § 1.4 von Neumann 方程的一般解法 | 28 |
| (一) 几种特殊表示 | 28 |
| (二) 因子定理 | 30 |
| (三) 微扰方法 | 31 |
| (四) 平均近似法 | 32 |
| 第二章 核磁共振谱 | 37 |
| § 2.1 自旋相互作用 | 37 |
| (一) 附加抗磁能 E_0 | 38 |
| (二) 磁相互作用 | 38 |
| (三) 电四极矩相互作用 | 44 |
| § 2.2 哈密顿的不可约表示 | 46 |
| (一) Zeeman 相互作用 | 47 |
| (二) 电四极相互作用 | 47 |
| (三) 磁偶极-偶极相互作用 | 49 |
| (四) 磁屏蔽(化学位移相互作用) | 51 |
| (五) J 耦合(标量耦合) | 53 |
| § 2.3 单晶谱 | 57 |
| (一) 偶极-偶极相互作用谱 | 59 |

| | | |
|-------|-------------------------------|-----|
| | (二) 电四极相互作用谱 | 62 |
| | (三) 化学位移 (磁屏蔽) | 68 |
| § 2.4 | 粉末谱 | 72 |
| | (一) 频域卷积法 | 73 |
| | (二) 时域 FID 与谱矩 | 79 |
| § 2.5 | 样品运动对谱的影响 | 86 |
| | (一) 样品整体运动时的有效磁场 | 87 |
| | (二) 内部旋转变狭效应 | 89 |
| | (三) 旋转对内部相互作用的影响 | 91 |
| | (四) 旋转回波与旋转边带 | 94 |
| § 2.6 | 液体谱 | 96 |
| | (一) 双自旋体系 ($I = 1/2$) | 97 |
| | (二) 三自旋体系 | 105 |
| | (三) 四自旋体系 | 116 |
| | (四) σ 和 J 的来源 | 118 |
| 第三章 | 动态核磁共振 | 125 |
| § 3.1 | 随机运动 | 125 |
| | (一) 概述 | 125 |
| | (二) 线型计算法 | 127 |
| | (三) Langevin 方程及其解 | 132 |
| § 3.2 | 经典与半经典弛豫理论 | 136 |
| | (一) Bloch 理论 | 136 |
| | (二) B. P. P. 理论 | 138 |
| | (三) 样品内部自旋运动对线型的影响 | 139 |
| | (四) T_1 计算 | 142 |
| | (五) T_2 计算 | 150 |
| § 3.3 | 自旋温度理论 | 154 |
| | (一) 一般概念 | 154 |
| | (二) 自旋温度的计算 | 157 |
| | (三) T_1 的计算 | 161 |
| | (四) 自旋温度概念的扩展 | 164 |
| § 3.4 | WBR 理论 | 166 |

| | |
|-------------------------|-----|
| (一) Master 方程 | 166 |
| (二) 弛豫算符 | 169 |
| (三) 弛豫超算符的矩阵表示 | 172 |
| (四) 弛豫方程的 Heisenberg 表示 | 178 |
| § 3.5 弛豫机构 | 181 |
| (一) 外部随机场弛豫(ERF) | 182 |
| (二) 磁屏蔽弛豫(CSA) | 190 |
| (三) 磁偶极、电四极和标量耦合弛豫 | 192 |
| (四) 其他 | 200 |
| § 3.6 化学交换对线型的影响 | 206 |
| (一) 经典交换线型理论 | 206 |
| (二) 交换线型的量子理论 | 211 |
| (三) 分子间的交换过程 | 214 |
| 第四章 射频场的作用 | 225 |
| § 4.1 连续波核磁共振 | 225 |
| (一) 时域信号 | 226 |
| (二) 频域信号 | 230 |
| (三) Bloch-Seigert 效应 | 237 |
| § 4.2 连续波多量子相干 | 239 |
| § 4.3 连续波双共振 | 253 |
| (一) 第二辐照场对频谱的影响 | 254 |
| (二) 辐照场对布居的影响 | 260 |
| (三) 弛豫的影响 | 264 |
| § 4.4 射频脉冲作用 | 270 |
| (一) 脉冲作用算符及其表示 | 271 |
| (二) 演变算符 | 275 |
| (三) 矢模型 | 278 |
| (四) PFT 谱与 CW 谱等价 | 282 |
| § 4.5 孤立体系的多脉冲现象 | 284 |
| (一) 重复脉冲问题 | 284 |
| (二) 自旋回波 | 287 |
| (三) 激发回波 | 294 |

| | | |
|------------|-------------------------------------|------------|
| | (四) 化学位移度标缩小 | 298 |
| § 4.6 | 耦合体系中的多脉冲现象 | 303 |
| | (一) 耦合调制 | 303 |
| | (二) 极化转移 | 307 |
| | (三) 自旋态转移 | 313 |
| | (四) 近似描述法 | 319 |
| § 4.7 | 固体中的脉冲现象 | 324 |
| | (一) 时间反演序列 | 326 |
| | (二) 偶极回波 | 329 |
| | (三) Jeener 回波 | 332 |
| | (四) 自旋锁定 | 335 |
| | (五) 电四极矩回波 | 338 |
| 第五章 | 脉冲技术及其应用 | 341 |
| § 5.1 | 一维动态测量及其应用 | 341 |
| | (一) 纵向弛豫时间测量 | 341 |
| | (二) 横向弛豫时间测量 | 344 |
| | (三) 扩散系数测量 | 348 |
| § 5.2 | 位相循环技术 | 357 |
| | (一) Scaling 因子 | 357 |
| | (二) 消除干扰 | 361 |
| | (三) 拟自旋锁定作用 | 365 |
| | (四) 有限脉冲宽度及二次平均效应 | 367 |
| § 5.3 | 一维去耦及信号抑制 | 374 |
| | (一) WHH-4 序列 | 374 |
| | (二) HW-8, MREV-8 和 BR-24 脉冲序列 | 378 |
| | (三) 组合脉冲去耦 | 382 |
| | (四) 选择激励与选择接收 | 388 |
| | (五) 利用弛豫抑制溶剂峰 | 394 |
| § 5.4 | 一维极化转移技术 | 399 |
| | (一) 固体双共振的基本原理 | 399 |
| | (二) INEPT | 410 |
| | (三) DEPT 与谱编辑 | 413 |

| | | |
|-------|---------------------------------------|-----|
| | (四) 一维相关谱 | 418 |
| § 5.5 | 二维核磁共振技术 | 423 |
| | (一) 一般概念 | 423 |
| | (二) 异核相关谱 | 433 |
| | (三) 同核相关谱 | 440 |
| | (四) 自旋回波类的同核相关谱 | 448 |
| | (五) 固体二维谱 | 453 |
| § 5.6 | 动态二维谱 | 458 |
| | (一) 概述 | 458 |
| | (二) 交叉峰的信息 | 465 |
| | (三) “手风琴”实验 | 471 |
| | (四) 弛豫矩阵的间接测量 | 473 |
| § 5.7 | PFT 多量子相干检测 | 476 |
| | (一) 各种量子相干的同时激励 | 476 |
| | (二) 多量子相干的选择激励 | 481 |
| | (三) 各阶量子相干的分离 | 485 |
| | (四) 多量子相干的检测 | 490 |
| | (五) 多量子弛豫与双共振 | 492 |
| 附录一 | 超算符 | 497 |
| 附录二 | 张量及张量算符 | 502 |
| 附录三 | 双 $I=1/2$ 体系 Liouville 空间中的演变矩阵 | 518 |
| | 参考文献 | 523 |

第一章 一般理论方法

§ 1.1 密度算符^[9; 67; 124; 128; 166; 171, 201]

(一) 概述

核磁共振所研究的体系是大量的原子核体系。在统计物理中称为量子系综。系综按其性质可分为两类。在第一类系综中，如对某一力学量 A 进行多次测量，其结果可以看作是对这个系综的个别样品作同样测量的结果。这类系综称为纯粹系综。例如对气态氢原子进行激励所得到的氢原子光谱，可以认为是某个氢原子受激后可能发射的光谱。这样的气态氢原子体系组成一个纯粹系综。在第二类系综中，多次独立测量某力学量 A 以后，发现体系内各样本处于不同的状态，在这些状态中力学量 A 呈现不同的值，各值具有固定的几率出现。这种系综称为混合系综。例如在磁场中的氢原子束，对它的磁矩进行测量时就会发现，体系的磁矩处于平行和反平行两种状态。在热平衡的条件下，两种磁矩的数目不同，每种态出现的几率有差别。而每个氢原子的磁矩只能是两个态中的一个。所以在磁场中的氢原子束体系组成的是混合系综。有时我们把纯粹系综内的粒子所处的状态称为纯态，混合系综内的状态称为混合态。由此可见，纯粹系综内个别粒子的行为表达了整个系综的行为。个别粒子给出的信息代表着整个系综给出的信息。所以纯态也称为“最大信息状态”。而混合系综内个别粒子的行为不能表达整个系综的行为，它们给出的信息只能是系综内的局部信息。所以混合态是“非最大信息状态”。大家知道，量子力学中可测的力学量 A 满足 $\Delta A = 0$ 以及 $\overline{\Delta A^2} = 0$ ，所

以个别样本的测量值等于在整个系综上的测量值。这样量子力学所描述的是纯粹系综。但是这样的系综却不能完全正确地描述核磁共振体系，也就是说量子力学不能从根本上解决核磁共振的问题。

例如 $I = \frac{1}{2}$ 的自旋体系在磁场中的磁化问题。设核的磁旋比为 γ ，在静磁场中处于两种状态 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 。根据量子力学的叠加原理，自旋所处的状态为

$$|\psi\rangle = a_1|+\rangle + a_2|-\rangle \quad (1.1.1)$$

而且 $|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1$ 。 (1.1.2)

设系综内有 N 个核，则根据量子力学角动量算符的平均值可求出系综上磁矩的测量值：

$$\begin{cases} M_x = \gamma \hbar \frac{N}{2} (a_1^* a_2 + a_1 a_2^*) \\ M_y = \gamma \hbar \frac{N}{2i} (a_1^* a_2 - a_1 a_2^*) \\ M_z = \gamma \hbar \frac{N}{2} (|a_1|^2 - |a_2|^2) \end{cases} \quad (1.1.3)$$

由此可见，除非 a_1 或 a_2 为零， M_x 和 M_y 不可能为零。当 $a_1 = 0$ 或 $a_2 = 0$ 时，系综的原子核只有一个方向的磁矩 $+\frac{1}{2}$ （或 $-\frac{1}{2}$ ）。这个结论显然与实际不符。所以只用量子力学方法不能解决这类问题。其原因主要是磁场中的自旋体系同时受两种作用相制约：一是原子核的波动性，它由量子力学波函数来描述。二是原子核受热运动的影响而产生的统计起伏。这种起伏使得原子核在各状态上产生一定的几率分布。由于原子核的质量较重，波动性可以略去，而且由于核磁共振中被吸收的光子数很多， $\Delta n \rightarrow \infty$ ，根据测不准关系，相互作用后光子位相 $\Delta\phi \rightarrow 0$ ，结果比较简单，因而可用一般量子统计的方法来解决。这是核磁共振理论可以用密度算符理论取得重大结果的原因。

在热平衡条件下，原子核在能级上的几率分布可以用 Boltzmann-

ann 定律表示:

$$p_m = \frac{1}{Z} \exp(-E_m/kT), \quad (1.1.4)$$

式中 E_m 为第 m 个态的能量, k 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度, 而 $Z = \sum_m \exp(-E_m/kT)$ 。在这样的原子核系综内, 对某一力学量 Q 进行测量时, 如果只在其中一个量子力学状态 $|\psi_m\rangle$ 上求平均, 则有

$$\langle Q \rangle_m = \langle \psi_m | Q | \psi_m \rangle = \sum_{kl} \langle \psi_m | k \rangle \langle k | Q | l \rangle \langle l | \psi_m \rangle. \quad (1.1.5)$$

但它还不是在整个系综上的测量值, 因为体系的原子核还要按几率 p_m 分布。测量的结果是: 各个 $\langle Q \rangle_m$ 的出现对应于一定的几率 p_m 。所以在磁场中的原子核体系是一个混合系综。在混合系综内力学量 Q 的测量值应为:

$$\langle Q \rangle = \sum_m p_m \langle Q \rangle_m, \quad (1.1.6)$$

把 (1.1.5) 式代入 (1.1.6) 式可得

$$\langle Q \rangle = \sum_{kl} \langle k | Q | l \rangle \langle l | \{ \sum_m |\psi_m\rangle p_m \langle \psi_m| \} | k \rangle. \quad (1.1.7)$$

把上式中 $\{ \}$ 内的量表示为算符 $\hat{\rho}$ 则

$$\hat{\rho} = \sum_m |\psi_m\rangle p_m \langle \psi_m|, \quad (1.1.8)$$

这样, 任意力学量的平均值为:

$$\langle Q \rangle = \sum_{kl} \langle k | Q | l \rangle \langle l | \hat{\rho} | k \rangle = \sum_{kl} Q_{kl} \rho_{lk}, \quad (1.1.9)$$

或者写成

$$\langle Q \rangle = \sum_k \langle k | Q \hat{\rho} | k \rangle = \text{Tr}(Q \hat{\rho}) = \text{Tr}(\hat{\rho} Q). \quad (1.1.10)$$

由此可见, 算符 $\hat{\rho}$ 具有几率密度的性质, 故称为几率密度算符, 简称为密度算符。上述例子由于磁场中的自旋体系是混合系综, 所以要用密度算符来求平均值。也就是说 (1.1.3) 式给出的结果只相当于 (1.1.5) 式的结果, 还要用 (1.1.6) 式对系综求平均的办法才能得到测量值:

$$\langle M_x \rangle = \overline{M_x}, \quad \langle M_y \rangle = \overline{M_y}, \quad \langle M_z \rangle = \overline{M_z}.$$

只要 $\overline{M_x} = \overline{M_y} = 0$, 则结果与实际相符合了。而这个结果可以根据磁矩位相的均匀分布得到。

(1.1.8)式是密度算符的定义, 它也可以用来描述纯粹系综。如果体系中 $p_m = \delta_{mn}$ 时, 则实际上只存在一种必然出现的状态 $|\psi_n\rangle$, 其他状态均不出现。这时力学量的平均值为:

$$\langle Q \rangle = \sum_m \langle Q \rangle_m p_m = \langle Q \rangle_n,$$

这是量子力学所描述的纯粹系综。它对应的密度算符有如下形式:

$$\hat{\rho} = |\psi_n\rangle\langle\psi_n|. \quad (1.1.11)$$

如果系综内的粒子可以分成几个部分, 相互间的作用比较弱, 甚至没有相互作用, 则各部分可以看作是独立的系综, 称为体系的子系综。假设体系可以分成两个子系综, 它们的状态函数和几率分布分别为 $|\phi_L\rangle, p_L$ 和 $|\phi_S\rangle, p_S$ 。由于相互作用很弱, 从整个系综的角度看来, 两个子系综出现的事件可以看作是独立的。显然, 整个系综的状态函数和分布几率为:

$$|\theta\rangle = |\phi_L\rangle|\phi_S\rangle; \quad p_\theta = p_L p_S,$$

描写整体的密度算符可以写成:

$$\rho = \sum_\theta |\theta\rangle p_\theta \langle\theta| = \sum_{L,S} |\phi_L\rangle p_L \langle\phi_L| \phi_S\rangle p_S \langle\phi_S|,$$

各子系综的密度算符为

$$\rho_L = \sum_L |\phi_L\rangle p_L \langle\phi_L|; \quad \sigma = \sum_S |\phi_S\rangle p_S \langle\phi_S|,$$

由此得出

$$\rho = \rho_L \sigma. \quad (1.1.12a)$$

因此, 可以根据下面说明的归一化性质, 求出子系综的密度算符

$$\sigma = \text{Tr}_L(\rho). \quad (1.1.12b)$$

密度算符有四个基本特性:

(1) 厄米性 $\rho^* = \rho$, 这是几率为实数的必然结果。

[证明] $\because p^* = p,$

$$\begin{aligned} \therefore [\langle n|\rho|m\rangle]^* &= \sum_k \langle m|\psi_k\rangle p_k^* \langle\psi_k|n\rangle \\ &= \sum_k \langle m|\psi_k\rangle p \langle\psi_k|n\rangle = \langle m|\rho|n\rangle, \end{aligned}$$

$$\therefore \rho^* = \rho. \quad (1.1.13)$$

(2) 非负性 $\langle n | \rho | n \rangle = \bar{\rho} \geq 0$, 这是几率为非负数的结果。

$$\begin{aligned} \text{[证明]} \quad \langle n | \rho | n \rangle &= \sum_m \langle n | \psi_m \rangle p_m \langle \psi_m | n \rangle \\ &= \sum_m |\langle \psi_m | n \rangle|^2 p_m, \end{aligned}$$

$$\because 1 \geq p_m \geq 0 \text{ 以及 } |\langle \psi_m | n \rangle|^2 \geq 0,$$

$$\therefore \langle n | \rho | n \rangle \geq 0. \quad (1.1.14)$$

(3) 幂等性 $\rho^2 \leq \rho$.

$$\begin{aligned} \text{[证明]} \quad \rho^2 &= \left(\sum_m |\psi_m\rangle p_m \langle \psi_m| \right) \left(\sum_k |\psi_k\rangle p_k \langle \psi_k| \right) \\ &= \sum_k |\psi_k\rangle p_k^2 \langle \psi_k|, \end{aligned}$$

$$\because 1 \geq p_k \geq 0, \quad \therefore p_k^2 \leq p_k,$$

$$\therefore \rho^2 \leq \rho. \quad (1.1.15)$$

当 $p_k = \delta_{mk}$ 时, $p_k^2 = p_k = \delta_{mk}$, 则 $\rho^2 = \rho$. 这就是说在纯态中密度算符具有幂等性, 在混合态中则不存在, 即

$$\rho^2 = \rho, \quad (\text{纯态})$$

$$\rho^2 < \rho. \quad (\text{混合态}) \quad (1.1.16)$$

这是数学上判定混合态还是纯态的判别定理之一。

(4) 矩阵迹

$$\text{Tr}(\rho) = 1,$$

$$\text{Tr}(\rho^2) \leq 1.$$

$$\begin{aligned} \text{[证明]} \quad \text{Tr}(\rho) &= \sum_{k,m} \langle k | \psi_m \rangle p_m \langle \psi_m | k \rangle \\ &= \sum_{k,m} |\langle k | \psi_m \rangle|^2 p_m, \end{aligned}$$

这是体系的总的平均几率, 当然是 $100\% = 1$, 所以密度算符是归一化的,

$$\therefore \text{Tr}(\rho) = 1. \quad (1.1.17)$$

$$\text{又:} \quad \text{Tr}(\rho^2) = \sum_{m,n} \langle n | \psi_m \rangle p_m^2 \langle \psi_m | n \rangle = \sum_{m,n} |\langle n | \psi_m \rangle|^2 p_m^2,$$

$$\because p_m^2 \leq p_m,$$

$$\therefore \text{Tr}(\rho^2) \leq \sum_{m,n} |\langle n | \psi_m \rangle|^2 p_m = \sum_{m,n} \langle n | \psi_m \rangle p_m \langle \psi_m | n \rangle$$

$$= \text{Tr}(\rho),$$

当纯态时 $p_m = \delta_{mk}$ 而 $p_m^2 = p_m = \delta_{mk}$,

$$\begin{aligned} \therefore \text{Tr}(\rho^2) &= \sum_{mn} \langle n | \psi_m \rangle \langle \psi_m | n \rangle \delta_{mn} \\ &= \sum_n \langle n | \psi_n \rangle \langle \psi_n | n \rangle = \text{Tr}(\rho) = 1, \end{aligned}$$

这样可得:

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho^2) &= 1, & (\text{纯态}) \\ \text{Tr}(\rho^2) &< 1. & (\text{混合态}) \end{aligned} \quad (1.1.18)$$

(二) 密度算符的绘景

从上述可知密度算符是一个二阶张量。根据群论可知二阶张量可以: (1) 用数组(矢量)为基。这时二阶张量为线性变换, 它可以表示为 $n \times n$ 矩阵。在量子力学中称为基函数表示或 Schrödinger 表示(绘景)。(2) 基张量表示。在量子力学中称为基算符表示或 Heisenberg 表示(绘景)。

(1) 基函数表示

在量子力学中, 哈密顿的本征函数集合 $\{|n\rangle\} (n=1, 2, \dots)$ 组成一个完全正交的集合, 它可以用作线性空间的基。由这些基组成的空间称为 Hilbert 空间。这个函数集也称为基函数集。任何波函数 $|\psi_k\rangle$ 都可以表示为 Hilbert 空间的一个矢量。它与基函数之间存在叠加原理所给出的关系:

$$|\psi_k\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi_k \rangle$$

这就是说波函数在 Hilbert 空间中表示为一个矢量, 或称为波函数的基函数表示。同理在 Hilbert 空间中也可以表示密度算符 ρ 。

令
$$\langle \psi_k | = \sum_m \langle \psi_k | m \rangle \langle m |,$$

根据定义 (1.1.8) 式有

$$\hat{\rho} = \sum_k |\psi_k\rangle p_k \langle \psi_k| = \sum_{mnk} |n\rangle \langle n | \psi_k \rangle p_k \langle \psi_k | m \rangle \langle m|, \quad (1.1.19)$$

这样, 密度算符可以表示为矩阵, 称为密度矩阵, 它的矩阵元为

$$\rho_{ij} = \langle i | \hat{\rho} | j \rangle = \sum_k \langle i | \psi_k \rangle p_k \langle \psi_k | j \rangle. \quad (1.1.20)$$

如果 Hilbert 空间具有 r 维, 则 $i=1, 2, \dots, r; j=1, 2, \dots, r$, 这样密