第一章 引 论

激光首次出现于 1960 年，它的诞生标志着量子力学取得了一个重大成就。目前激光的应用已扩展到物理学、化学和生物学的许多方面，这些应用的基础是激光与原子和分子等量子力学体系的相互作用。有关这个领域的专著和教科书已有几种。例如，V. S. Letokhov and V. P. Chebotayev, Nonlinear Laser Spectroscopy, Springer－Verlag, 1977（有中译本，《激光光谱学》，沈乃澄译）；Demstroder, Laser Spectroscopy: Basic Concept and Instrumentation, Springer－Verlag, 1981（有中译本，《激光光谱学》），S. Stoekel, Foundation of Laser Spectroscopy, John Wiley & Sons 和 J. D. Macomber, The Dynamics of Spectroscopy, John Wiley & Sons 等等。

激光与原子和分子的相互作用的研究是一个迅速发展的领域，近年来又有许多重大进展。其中有以下两方面：

第一，在用量子力学描述微观物理体系的运动规律上取得了巨大的成功之后，科学家们已在设计如何借助激光的相干性制备具有确定相位的量子态，再利用物质波的干涉效应主动控制原子和分子的量子力学过程（“相干控制”）。例如化学家们想用激光来对化学键进行选择性的断裂——即“分子手术”或选键化学，但已做过的实验几乎都失败了，原因是分子内键与键间存在着快速的能量转移，它把激光加在目标键上的能量迅速转移到其他键上。因此，实现选键化学的关键是使能量在所加工的

需要全本请访问 www.ertongbook.com

键上保留足够长的时间而不转移，这种长寿命的单键振动态称为局域模振动态。过去的 10 年中,我们在分子局域模振动态的研究上走出了一条新路，不仅在实验上找到了一系列的长寿命局域模振动态，而且从理论上发现了分子的非谐性是产生这种特殊振动的机制。但是这种长寿命局域模振动态只能在特殊分子的特殊能区才能找到。最近我们的理论计算发现，选用适当的激光与分子耦合并利用物质波的干涉或斯塔克效应可以制止这种键与键之间的能量转移，即可以借助相干控制使振动能量停留在一个键上不转移，即制备长寿命局域模振动态。

第二,在 20 世纪即将结束之际，本世纪发展起来的几个重大科技领域出现了相同的发展趋势：无论是生物学的基因工程、化学的选键反应(“分子手术”),还是计算机和机器的微型化,都希望能进行单原子操纵。早在 1959 年,著名物理学家理查德－费曼曾作了一个有名的讲演，题目为：“There is plenty of room at the bottom—an invitation to enter a new field of physics”,其中他讲到：“我认为，物理学的原理并不排斥用一个一个地安排原子的方法来造东西。这样做不违反任何定理，因而在原则上是可以实现的。它在实践中迄今未实现是因为我们太大了。”“如果我们能按自己的愿望一个一个地安排原子，将会出现什么……这些物质将有什么性质？这是十分有趣的理论问题。虽然我不能精确回答它，但我绝不怀疑当我们能在如此小的尺度上进行操纵时，将得到具有大量独特性质的物质。”他的这个演讲被看作是纳米科技基本概念的起源。今天这个思想已不光是一种信念，而且有不断取得进展的科学依据。科学家们已经可以使用激光对原子进行某些操纵。这些操纵的物理基础是光对原子作用的辐射力。人们很早就认识到光对它所照到的物体有一作用力,但直到 1933年 Frisch 用钠灯的光照射到钠原子束上，

使它的运动方向偏折，才真正演示了它的存在。今天使用激光研究光辐射力已比较容易。

光辐射对原子和分子产生的作用力有两种类型：辐射压力和折射力。

辐射压力产生于原子吸收光子时从入射光子到原子的动量转移。事实上，当原子与激光共振并吸收一个能量为 $h\nu$ 的光子时，它不仅跃迁到激发态，而且得到一个在光的传播方向上的动量 $h\nu/c$。如果这个原子迅速通过自发辐射放出光子，回到基态，它又能重新吸收光子。由于一个原子朝各个方向自发辐射光子的几率相同，多次自发辐射产生的总动量为零。因此经过 N 次吸收一自发辐射后，原子从单色定向光源得到的总动量为 $Nh\nu/c$.

当原子处在与其不共振的聚焦激光场中时，由于在焦点附近激光场是非均匀的(极性以振荡形式存在),原子(或微粒子)将被诱发电极化，呈现出共振式的电偶极矩。电偶极子在光频电场中受到一个偶极力，它与光场强度梯度成正比（因此有时又称梯度力),与原子(或微粒子)的电极化率也成正比。美籍华人朱棣文教授和另外两位科学家发展了用光辐射力冷却和捕陷原子的方法,获得了 1997 年的诺贝尔物理奖，使这个领域受到了前所未有的重视。基于光梯度力的“光镊”技术也已经广泛用于操纵单细胞和大分子。

中国科学技术大学中的‘选键化学开放研究实验室’的主要研究领域就是使用单原子单分子和单细胞操纵方法研究化学物理和生物学的基本问题。这些操纵方法有两类：扫描隧道显微术和激光。近年来在引导研究生进入这个领域时，我们觉得需要一本这样的小册子来补充现在使用的正规教材的不足，以便帮助研究生读懂有关用激光操纵原子和分子的专业文献。

第二章　量子力学基础

量子力学是描述微观世界的基本理论,为了理解原子、分子在激光场中的运动，本章简要介绍有关量子力学的基础知识。

一、态矢和算符

首先我们回顾一下量子力学中的一些基本原理（或称基本假设)。

在量子力学中,一个量子系统(例如一个原子或分子)在某一时刻的特性完全由系统所处的状态（state)决定。一般地讲，一个量子系统可能处于很多种不同的状态。量子力学的任务就是考察我们感兴趣的这些状态，并讨论与之相联系的各种物理性质。

在这一节里,我们采用一条较数学化的道路,先从量子力学抽象的数学描述开始，简单地介绍一下其数学框架。

量子系统可能处于的每一个量子状态称为一个态矢。所有可能的态矢张成一个空间，称为 Hilbert 空间，系统的状态就由这个空间的矢量来表示。Hilbert 空间是一个复线性空间,即如果$|\Phi_1>$、$|\Phi_2>$是空间中的态矢，C_1、C_2 是两个复数，那么$C_1|\Phi_1>+C_2|\Phi_2>$也是 Hilbert 空间中的态矢。

系统的可观察量是和 Hilbert 空间中的一些线性算符$\hat{R}$相

联系的。算符 $\hat{R}$ 作用于一个态矢 $|a>$，把它变成另一个态矢 $|b>$：

$$\hat{R}|a>=|b> \qquad 2—1$$

所谓线性算符就是满足以下线性关系的算符：

$$\hat{R}(C_1|\Phi_1>+C_2|\Phi_2>)=C_1\hat{R}|\Phi_1>+C_2\hat{R}|\Phi_2> \qquad 2—2$$

对每个给定的算符 $\hat{R}$，存在一些特殊的态矢，它们满足：

$$\hat{R}|a>=|b>=r|a> \qquad 2—3$$

其中 r 是一个常数。满足 2—3 式的态矢 $|a>$ 称为算符 $\hat{R}$ 的本征矢量，r 称为相应的本征值。我们把算符 $\hat{R}$ 的本征矢量集合记为 $\{|r>\}$（有时为简单起见，在 $\{|r>\}$ 中认为只包含那些线性无关的矢量）。

本征值和本征矢量在量子力学中有着特别的重要性。如果一个量子系统处在力学量算符 $\hat{R}$ 的本征态 $|r>$，那么每次对此系统测量力学量 R 都能得到确定值 r。如果系统所处的状态不是 $\hat{R}$ 的本征态，每次对此系统测量力学量 R，只能按一定几率得到 $\hat{R}$ 的本征值中的一个，这个几率可由量子力学规律求得。

到此为止，我们的讨论都是在抽象的空间进行的，为了实现具体的运算，就需要讨论所谓的表象问题。在数学上，就是找到 Hilbert 空间的一组合适的基矢，将描述系统量子状态的态矢 $|\Psi>$ 按其展开，如图 2-1（见下页）。

我们看下面一个例子 考察 1 个粒子在自由空间或外场中的运动，粒子在空间的位置可以用 3 个坐标 $x、y、z$ 来描述。

在量子力学中，这 3 个坐标对应于 3 个算符 $\hat{X}、\hat{Y}、\hat{Z}$。为简单起见，我们只考虑算符 $\hat{X}$，它的本征值是测量粒子的 x 坐标

需要全本请访问 www.ertongbook.com

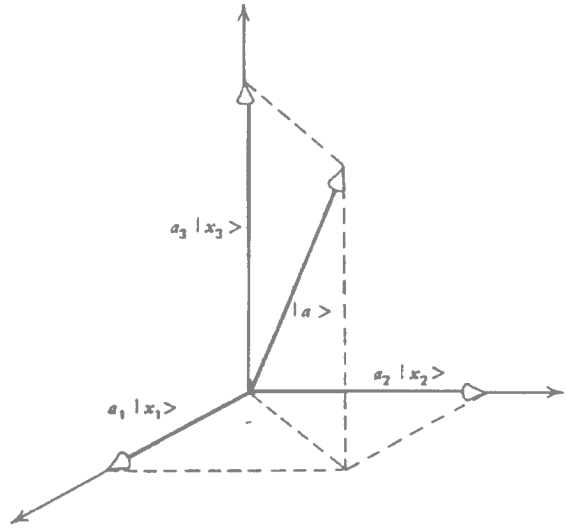


图 2-1 表象概念图示,将态矢 $|a>$ 投影到选定的基矢系上,变成基矢 $|x_1>$、$|x_2>$和$|x_3>$的线性叠加。

的结果:

$$\hat{X}|x>=x|x> \qquad 2—4$$

量子力学假设,有物理意义的可观测量的本征矢构成 Hilbert 空间的一个完备集,即任意一个态矢都可以写成其中一组本征矢量的线性组合:

$$|a>=a_1|x_1>+a_2|x_2>+\cdots+a_n|x_n> \qquad 2—5$$

在 2—5 中,我们把态矢的展开写成分立的求和形式,事实上,在我们所考虑的例子中,$\hat{X}$ 的本征值形成从 $-L$ 到 L 的区间内的连续值,因此 2—5 式更合适的形式是对连续变量 x 求积分。

如果在区间 $[-L,L]$ 中取许多离散的 x_j 值,每个 x_j 之间的间隔 $\Delta x=x_{j+1}-x_j$ 很小,一般地讲,a_j 的变化 $(\Delta a)_j=a_{j+1}$

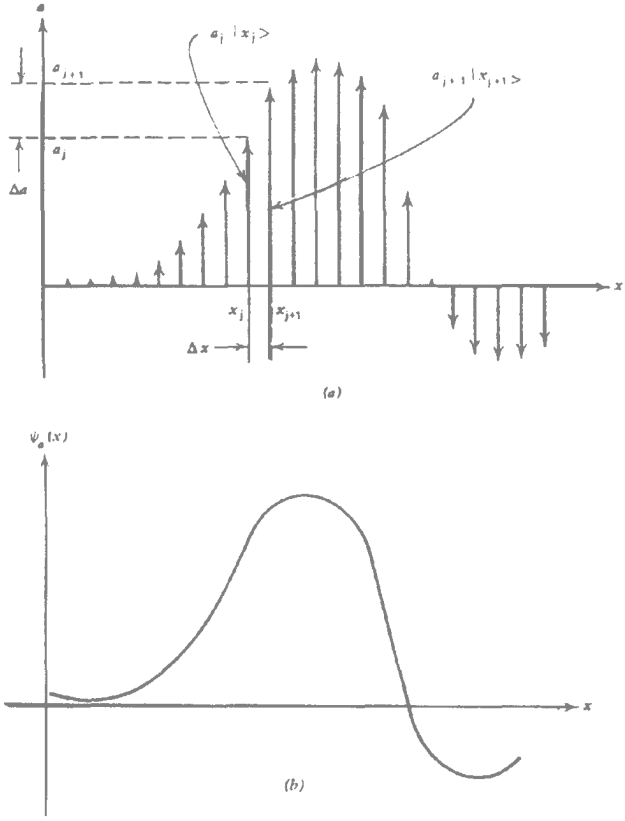


图 2-2 将态矢投影到一组连续的基矢系上，得到相应的波函数。在上图中量子系统的状态是用一组具有离散本征值 x_j 的本征矢 $|x_j>$ 展开，展开系数为 a_j；在下图中离散本征值 x_j 被连续本征值代替，同时系数 a_j 变为波函数 Ψ。

$-a_j$ 也应该很小。用数学分析的语言来讲就是，应该存在定义在 $[-L,L]$ 上的 x 的连续函数 $\Psi_a(x)$ 与态矢 $|a>$ 对应，满足 $\Psi_a(x_j)=a_j$，这样态矢 $|a>$ 就可以用一个 x 的连续函数

$\Psi_a(x)$描述，$|a>=\int_{-L}^{+L}\Psi_a(x)|x>\mathrm{d}x$。系统的状态完全由$\Psi_a(x)$决定，这时我们称选择了一个表象，$\Psi_a(x)$就称为波函数。如图 2-2(见上页)。

引入波函数的概念之后，就可以定义 Hilbert 空间两个态矢[我们把积分限扩展为$(-\infty,+\infty)$]$|a>$和$|b>$的内积：

$$<a|b>=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi_a^*(x)\Psi_b(x)\mathrm{d}x \qquad 2—6$$

2—6 式左边是内积的形式记号，有时为了方便引入左矢(bra)的概念：

$$<a|=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi_a^*(x)<x| \qquad 2—7$$

通常的态矢$|a>$称为右矢(kat)，这两种记号是 Dirac 最早引入的，常称为 Dirac 符号。

在量子力学的讨论中，常常提到波函数正交归一性。所谓正交，就是指两个波函数的内积为零，即$<a|b>=0$，而归一性则指波函数"长度的平方等于 1"，即$<a|a>=1$。

下面我们继续讨论力学量算符。选定波函数的表象后，Hilbert 空间的线性算符就可表示为一个矩阵。当我们写出 2—1 式中的态矢$|a>$、$|b>$所对应的波函数$\Psi_a(x)$、$\Psi_b(x')$时，算符$\hat{R}$的作用就可以用作用在连续函数空间上的算符$R(x',x)$来表示，它满足方程：

$$R(x',x)\Psi_a(x)=\Psi_b(x') \qquad 2—8$$

而算符$\hat{R}$的本征矢量方程 2—2 就对应于方程：

$$R(x',x)\Psi_a(x)=r\Psi_a(x') \qquad 2—9$$

其中$\Psi_a(x)$称为算符$R(x',x)$的本征函数。

作为可观测量的量子力学算符，还必须满足一些其他的条

件。为此我们介绍一个算符的共轭(conjugate)算符的概念。一个算符 $\hat{R}$ 的共轭算符 $\hat{R}^+$ 定义为：对任意的态矢 $|\Psi>$、$|\Phi>$，$\hat{R}^+$ 满足

$$<\Psi|\hat{R}^+|\Phi>=<(\hat{R}\Psi)|\Phi> \qquad 2—10$$

式中 $<(\hat{R}\Psi)|$ 表示右矢 $\hat{R}|\Psi>$ 所对应的左矢。这是一个较抽象的定义，实际上如果取定一个表象，而将算符 $\hat{R}$ 写为矩阵 R，态矢 $|\Psi>$、$|\Phi>$ 写为向量 Ψ、Φ，有：

$$<(\hat{R}\Psi)|\Phi>=(R\Psi)^+\Phi=\Psi^+R^+\Phi \qquad 2—11$$

R^+ 是 R 的复共轭转置矩阵，由定义可知 R^+ 就是算符 $\hat{R}^+$ 所对应的矩阵。量子力学要求可观测力学量必须是厄米(Hermit)算符，所谓厄米算符，也就是说它的共轭算符等于它本身：

$$\hat{R}^+=\hat{R} \qquad 2—12$$

从矩阵的角度看，厄米算符的矩阵就是厄米矩阵($R^+=R$)。

厄米算符有一些重要的性质，设态矢 $|r>$ 是厄米算符 $\hat{R}$ 的归一化本征矢量，本征值为 r，那么：

$$\begin{aligned} r &=<r|(\hat{R}|r>) \\ &=<r|\hat{R}^+|r> \\ &=<\hat{R}r|r> \\ &=r^*<r|r> \\ &=r^* \end{aligned} \qquad 2—13$$

所以厄米算符的本征值是实数。

如果 $|r_1>$ 和 $|r_2>$ 分别是厄米算符 $\hat{R}$ 的本征值为 r_1 和 r_2 的本征态，并且 $r_1\neq r_2$，那么：

$$<r_2|\hat{R}|r_1>=r_1<r_2|r_1> \qquad 2—14$$

另一方面

$$\begin{aligned}<r_2|\hat{R}|r_1>&=<r_2|\hat{R}^+|r_1>\\&=<(\hat{R}r_2)|r_1>\\&=r_2^*<r_2|r_1>\\&=r_2<r_2|r_1>\end{aligned} \qquad 2—15$$

由 2—14 和 2—15 得到

$$(r_1-r_2)<r_1|r_2>=0$$

再由 $r_1\neq r_2$,得出

$$<r_1|r_2>=0 \qquad 2—16$$

即厄米算符的两个属于不同本征值的本征矢量是正交的，这是经常要用到的一个结论。

前面已经讲过，测量量子系统的力学量 $\hat{R}$只能得到 $\hat{R}$ 的一些本征值，在实际应用中定义算符 $\hat{R}$ 的平均值还是有意义的。设 $|a>$是一个态矢,则在 $|a>$所描述的量子系统中，算符 $\hat{R}$的平均值定义为

$$<\hat{R}>=<a|\hat{R}|a> \qquad 2—17$$

将$|a>$用$\hat{R}$的一组正交归一的本征矢量$\{|r_i>,i=1,\cdots,M\}$展开：

$$|a>=a_1|r_1>+a_2|r_2>+\cdots+a_M|r_M> \qquad 2—18$$

那么 2—17 式成为：

$$<a|\hat{R}|a>=|a_1|^2r_1+|a_2|^2r_2+\cdots+|a_M|^2r_M \qquad 2—19$$

按照量子力学的观点，$|a_i|^2$ 就是在测量力学量 R 时出现值 r_i 的几率,2—19 式就是把 R 的取值按系统处在算符$\hat{R}$的各本征态的几率的加权平均。为了区别于经典力学中平均值的概

念，$<\hat{R}>$称为力学量算符 $\hat{R}$的期望值。

二、薛定谔方程

在上一节中，我们介绍了量子力学如何描述系统的状态和力学量，将系统的态矢投影到某一个坐标系上，这个系统的状态就由一个波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$表示，其中 $\boldsymbol{r}$ 代表量子力学系统中所有粒子的坐标。

系统的状态（或波函数）需要满足如下的运动方程，即薛定谔(Shrodinger)方程：

$$i\hbar\frac{\partial|\Psi>}{\partial t}=\hat{H}|\Psi>$$

或者

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=\hat{H}(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},t) \qquad 2—20$$

其中 $\hat{H}$是量子系统的哈密顿量，t 是时间，薛定谔方程描述系统的状态是如何随时间演化的，它是讨论各种量子系统运动的出发点。

在很多情况下，系统的哈密顿量仅是坐标 $\boldsymbol{r}$ 的函数，不含时间 t，我们记为 $H_0(\boldsymbol{r})$。这时方程 2—20 的解有如下形式：

$$\Psi_i(\boldsymbol{r},t)=u_i(\boldsymbol{r})e^{-iE_it/\hbar} \qquad 2—21$$

其中 $u_i(\boldsymbol{r})$和 E_i 是算符 $H(\boldsymbol{r})$的本征函数和本征值，它们可以通过解方程

$$H(\boldsymbol{r})u_i(\boldsymbol{r})=E_iu_i(\boldsymbol{r}) \qquad 2—22$$

得出。根据上一节的讨论，考虑测量系统中各粒子的坐标，当系统处于状态 $\Psi_i(\boldsymbol{r},t)$时，在时刻 t 位于区域 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 内的几率是：

$$P_{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{r},t)=\Psi_i^*(\boldsymbol{r},t)\Psi_i(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

需要全本请访问 www.ertongbook.com

$$= u_i^*(\boldsymbol{r})\, u_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$= P_{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{r}) \qquad 2\text{—}23$$

它与时间无关。通常把这种状态称为定态，E_i 是它具有的能量。

定态薛定谔方程 2—22 的解是哈密顿量 $H(\boldsymbol{r})$的本征函数集，它们构成一个正交归一的完备集 $\{u_i(\boldsymbol{r})\}$，在讨论量子力学问题时，我们常常把量子系统的状态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 按其展开，用 Dirac 符号写出来就是：

$$|\Psi> = \sum C_i(t)\,|u_i> \qquad 2\text{—}24$$

表 2-1 薛定谔方程的可解情况

系 统	哈密顿量 H	能级	波函数
自由粒子	$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(x,y,z)$	连续	平面波
刚性转子	$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2(R,\theta,\varphi)$①	$\frac{\hbar^2}{2I_A}J(J+1)+\frac{\hbar^2}{2}(\frac{1}{I_C}-\frac{1}{I_A})K^2$ （对称陀螺） $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}J(J+1)$ （线性分子）	（略）
谐振子	$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}kx^2$	$(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ $\omega=\sqrt{\frac{k}{m}}$	（略）
氢原子	$\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2(R,\theta,\varphi)-\frac{Ze^2}{R}$	$-\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$	（略）

① 式中取 $R=$ 常数，这实际上是双原子分子的情形。一般刚性转子哈密顿量的具体形式较复杂，可参看有关分子光谱学的教科学。

如果要求态矢 $|\Psi>$ 是归一的，系数 $C_i(t)$ 满足条件

$$\sum_i |C_i(t)|^2 = 1 \qquad 2—25$$

对于各种各样的量子力学系统，定态薛定谔方程 2—22 只在少数场合下可以精确求解，如表 2-1 所示(见上页)。

在其他情况下都要做不同程度的近似处理，微扰论是一种最常用的近似方法。若体系的哈密顿量 H 可以分解为：

$$H = H_0 + H' \qquad 2—26$$

其中 H_0 的本征函数 $\Psi_n^0 = u_n$ 和本征值 E_n^0 已知，H' 是一个“微扰项”，那么就可以用 E_n^0 和 Ψ_n^0 来估计 H' 产生的修正值，作为体系的近似解。能量和波函数的一级修正是：

$$\begin{aligned} E_n^1 &= H_{nn}' \\ &= <\Psi_n^0|H'|\Psi_n^0> \end{aligned} \qquad 2—27a$$

$$\Psi_n^1 = \sum_m a_m \Psi_m^0, a_m = \frac{H_{mn}'}{E_n^0 - E_m^0} \qquad 2—27b$$

其中 $H_{mn}' = <\Psi_m^0|H'|\Psi_n^0>$。

能量的二级修正值是：

$$\begin{aligned} E_n^2 &= <\Psi_n^0|H'|\Psi_n^1> \\ &= \sum_{k\neq n} \frac{|H_{kn}'|^2}{E_n^0 - E_k^0} \end{aligned} \qquad 2—28$$

对于 n 重简并的能级，不能按上面的方法处理，这时需要解方程组：

$$\sum_{i=1}^{n} (H_{mi}' - S_{mi}E_j')C_{ji} = 0, m = 1,2,\cdots,n \qquad 2—29$$

式中 $S_{mi} = <u_m|u_i>, i = 1,2,\cdots,n$。它有解的条件是：

$$\det(H_{mi}' - S_{mi}E_j') = 0 \qquad 2—30$$

这是 E_j' 的 n 次方程，它的根 $E_1', E_2', \cdots, E_n'$ 就是能量一级修

正后的值,从方程 2—29 解出的 n 组系数给出零级波函数：

$$\Psi_j^0 = \sum_{i=1}^{n} C_{ji} u_i, \quad j = 1, 2, \cdots, n \qquad 2—31$$

由于在微扰论中要求微扰项 H' 是小量,所以它的适用范围比较有限。随着计算机技术的发展，求解方程 2—22 可以采用直接对角化哈密顿量的方法：取零级近似哈密顿量 H^0 的本征函数系 $\{u_i\}$ 作为基函数,求出哈密顿量 H 的矩阵元：

$$H_{ij} = \langle u_i | H | u_j \rangle \qquad 2—32$$

将 H 矩阵对角化，就能得到本征值和本征函数。

近似求解方程 2—22 的方法还很多，常用的还有变分法以及处理连续态问题的散射理论等等。

在一般的场合，系统的哈密顿量不仅是坐标 r 的函数,还是时间 t 的函数。特别是存在光辐射场时，哈密顿量中系统与电磁场相互作用项就与时间有关。这时把哈密顿量写为

$$H = H_0(\boldsymbol{r}) + H'(\boldsymbol{r}, t) \qquad 2—33$$

为了求解薛定谔方程 2—20 ,可以用 H_0 的本征函数系将系统的波函数展开：

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_n C_n(t) \Psi_n(\boldsymbol{r}, t) \qquad 2—34$$

$\Psi_n(\boldsymbol{r}, t)$ 是定态波函数：

$$\Psi_n(\boldsymbol{r}, t) = u_n(\boldsymbol{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \qquad 2—35$$

将 2—35 代入 2—20

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\left[\sum_n C_n(t) \Psi_n(\boldsymbol{r}, t)\right] = (H_0 + H') \sum_n C_n(t) \Psi_n(\boldsymbol{r}, t)$$

$$i\hbar \sum_n \left\{\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} C_n(t)\right] \Psi_n(\boldsymbol{r}, t) + C_n(t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n(\boldsymbol{r}, t)\right\}$$
$$= H_0 \sum_n C_n \Psi_n(\boldsymbol{r}, t) + H' \sum_n C_n(t) \Psi_n(\boldsymbol{r}, t)$$

左边第二项和右边第一项相消，再用 Ψ_m^* 乘两边并积分,利用

$\{u_n\}$ 的正交归一性，得：

$$i\hbar \frac{dC_m(t)}{dt} = \sum_n C_n(t) e^{-i(E_n - E_m)t/\hbar} < u_m | H' | u_n > \quad 2—36$$

若 H_0 的本征值和本征函数已知，解方程组 2—36 求得展开式 2—34 中的系数，就得到了系统在 $H(r,t)$作用下随时间的演化。

当然如果所讨论的体系中包含很多个本征态的叠加，那么 2—36 就变成一个很复杂的耦合微分方程组，通过解这个方程组来讨论一些动力学过程就不是一个好的方法。这时人们常常直接去解位形空间中的薛定谔方程 2—20 ,这种方法在讨论一些小分子体系用得较多，本书后面还要提到。

三、量子力学的密度矩阵形式

在前两节中，我们介绍了可用于描述单个原子或分子的量子力学理论。在大量实际场合中处理的体系往往是由大量的原子或分子组成，它们的性质可以看作所有这些单个原子或分子性质的统计平均。密度矩阵理论就是描述这些宏观统计系综的量子力学行为的数学工具。

所谓系综就是把整个体系看作是许多单个系统组成的集合。我们首先来看一下系综中力学量的期望值是什么。

按照量子力学的基本假设，任一力学量算符 $\hat{A}$在系统的状态 $|\Psi>$中的期望值是：

$$<\hat{A}> = <\Psi|\hat{A}|\Psi> \quad 2—37$$

若用一组给定的基矢 $\{u_i\}$把 $|\Psi>$展开为：

$$|\Psi>=\sum_i C_i(t)|u_i>$$

代入上式得：

$$<\hat{A}>=\sum_{nm} C_m^{*} C_n <u_m|\hat{A}|u_n>$$
$$=\sum_{nm} C_m^{*} C_n A_{mn} \qquad 2—38$$

不难看出，若在另一个不同的状态 $|\Psi'>$ 中计算同一个算符 $\hat{A}$ 的期望值，2—38 式中仅系数 $C_m^{*} C_n$ 改变，A_{mn} 不变 若在同一状态 $|\Psi>$ 中计算另一力学量算符 $\hat{A}'$ 的期望值，则仅矩阵元 A_{mn} 改变，系数 $C_m^{*} C_n$ 不变。

如果研究的系统是大量原子或分子构成的统计系综，其中每个原子或分子所处的状态 Ψ 不一定相同，因而各系数 C_i 也不一定相同，则算符 $\hat{A}$ 在这个统计系综中的期望值是：

$$<\overline{\hat{A}}>=\sum_{nm}\overline{C_m^{*} C_n}A_{mn} \qquad 2—39$$

这里 $\overline{C_m^{*} C_n}$ 指对系综中所有的原子或分子的系数取平均。若定义算符：

$$\hat{\rho}=\frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N}(|\Psi^{(\alpha)}><\Psi^{(\alpha)}|) \qquad 2—40$$

式中 N 是系综中单体的总数。它在基矢 $\{u_i\}$ 中的矩阵是：

$$\rho_{mn}=\frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N}<u_m|\Psi^{(\alpha)}><\Psi^{(\alpha)}|u_n>$$
$$=\frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N}C_m^{(\alpha)}C_n^{(\alpha)*}$$
$$=\overline{C_m C_n^{*}} \qquad 2—41$$

它们就是 2—39 式中的平均系数，取决于系综中状态的统计分布。$\hat{\rho}$ 称为密度矩阵算符，ρ_{mn} 称为密度矩阵元。2—39 式可以改写作：

$$\langle \overline{\hat{A}} \rangle = \sum_{n,m} \rho_{nm} A_{mn} \qquad 2—42$$

右边是矩阵 ρ 和 A 的乘积矩阵对角元之和，即矩阵(ρA)的迹，我们记为：

$$\begin{aligned} \langle \overline{\hat{A}} \rangle &= Tr(\rho A) \\ &= Tr(A\rho) \end{aligned} \qquad 2—43$$

密度矩阵的对角元 ρ_{nn} 有一个重要的物理意义：对于单体 α，其状态 $\Psi^{(\alpha)} = \sum_n C_n^{(\alpha)} u_n$，$\rho_{nn} = C_n^{(\alpha)} C_n^{(\alpha)*}$ 是在本征态 u_n 中找到它的几率；对于系综来说，ρ_{nn} 是每个单体在态 u_n 中出现的平均几率。由于波函数 $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ 及展开系数 $C_n(t)$ 一般是时间的函数，ρ_{nn} 也是时间的函数。$\rho_{nn}(t)$ 是系综中单体在 u_n 态上 t 时刻的瞬时布居几率。

由于 ρ_{nn} 的上述物理含义，密度矩阵应该是归一化的，即 $\sum_n \rho_{nn} = 1$。可以证明，若 $\Psi^{(\alpha)}$ 已归一化，则密度矩阵也是归一化的：

$$\begin{aligned} \sum_n \rho_{nn} &= \sum_n \overline{C_n C_n^*} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{n,l} C_n^{(\alpha)*} C_l^{(\alpha)} \langle u_n | u_l \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} \langle \Psi^{(\alpha)} | \Psi^{(\alpha)} \rangle \\ &= 1 \end{aligned} \qquad 2—44$$

在一个统计系综中，算符的期望值是一个物理量的（平均）测量值，它必须与表象的选择无关，因此密度矩阵在所有的表象中必须是等价的。下面证明它们正是这样。设 ρ'、A' 和 ρ、A 分别是在两个不同表象中的密度矩阵和算符的矩阵，这两个表象之间通过么正变换 U 联系着，ρ'、A' 和 ρ、A 之间有关系：

$$\rho' = U^{-1} \rho U, \quad A' = U^{-1} A U \qquad 2—45$$

需要全本请访问 www.ertongbook.com