

第二章 双态系统

从微分方程的体系看,最简单的量子系统是一维系统,但双态系统却是更简单的量子系统。处理这类系统用不着微分方程,但要用矩阵代数。从氨分子翻转分裂到苯分子的共振能和染料分子的共轭双键,从氨分子钟到核磁共振,有那么多富有实际意义的双态系统例子。本书对具体量子系统的讨论从这里开始,这使我们能够较早地接触到量子物理里许多激动人心的新成果,学习的兴趣将油然而生。一般量子系统不会只有两个能级,不过往往在其中有两靠得很近的能级,它们到其它能级的间隔都要大几个数量级,在特定的问题中它们与其它能级之间的跃迁无需考虑。本章讨论的就是这类问题。

§ 1. 等价双态系统

1.1 能级离散系统中薛定谔方程的矩阵形式

量子系统的能级有时是连续的(自由粒子或散射态,见第三章 1.1 节),在更多的情况下是离散的。能级离散时用狄拉克符号和矩阵来表述很方便。

用右矢 $|\psi(t)\rangle$ 代表系统的量子态,将薛定谔方程写为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (2.1)$$

现取一套任意正交归一态基 $|j\rangle$ ($j = 1, 2, \dots$), 将 $|\psi(t)\rangle$ 在其上分解:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j |j\rangle \langle j | \psi(t)\rangle = \sum_j C_j |j\rangle,$$

式中

$$C_j = \langle j | \psi(t)\rangle.$$

代入(2.1)式右端,得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \sum_j \hat{H} |j\rangle \langle j | \psi(t)\rangle.$$

以左矢 $\langle i |$ 乘上式两端:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle i | \psi(t)\rangle = \sum_j \langle i | \hat{H} |j\rangle \langle j | \psi(t)\rangle,$$

即

$$i\hbar \frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_j H_{ij} C_j, \quad (2.2)$$

式中

$$H_{ij} = \langle i | \hat{H} |j\rangle. \quad (2.3)$$

这便是薛定谔方程在离散能级情况下的形式。上式可写成矩阵的形式。为了简单,我们假定只有两个能级 1 和 2, 上式的矩阵形式为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

向更多能级的情况推广是直截了当的。以上便是薛定谔方程的矩阵形式,在其中哈密顿算符变成了哈密顿矩阵。

如果我们所选的基矢 $|\beta\rangle$ ($\beta = \text{I}, \text{II}$) 刚好是哈密顿算符的本征矢:

$$\begin{cases} \hat{H} |\text{I}\rangle = E_{\text{I}} |\text{I}\rangle, \\ \hat{H} |\text{II}\rangle = E_{\text{II}} |\text{II}\rangle. \end{cases}$$

以这套态矢为基的表象是能量表象。由于本征矢的正交归一性,有

$$H_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{H} | \beta \rangle = E_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}, \quad (\alpha, \beta = \text{I}, \text{II}) \quad (2.5)$$

亦即在能量表象中哈密顿矩阵是对角的:

$$\begin{pmatrix} H_{\text{I}\text{I}} & H_{\text{I}\text{II}} \\ H_{\text{II}\text{I}} & H_{\text{II}\text{II}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{\text{I}} & 0 \\ 0 & E_{\text{II}} \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

在一般表象和能量表象之间哈密顿矩阵存在着如下转换关系:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{1\text{I}}^\dagger & T_{1\text{II}}^\dagger \\ T_{2\text{I}}^\dagger & T_{2\text{II}}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\text{I}} & 0 \\ 0 & E_{\text{II}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{1\text{I}} & T_{1\text{II}} \\ T_{2\text{I}} & T_{2\text{II}} \end{pmatrix},$$

其中

$$T_{\beta j} = \langle \beta | j \rangle, \quad T_{i\alpha}^\dagger = \langle i | \alpha \rangle = (T_{\alpha i})^*,$$

即 $T_{i\alpha}^\dagger$ 是 $T_{\alpha i}$ 的厄米共轭矩阵。作为能量的本征值, E_{I} 、 E_{II} 都是实数, 从上列矩阵转换公式的展开式读者自己可以验证, H_{11} 和 H_{22} 也是实数, 而 $H_{21} = (H_{12})^*$, 亦即, 此矩阵的厄米共轭等于自身。这种矩阵称为厄米的 (Hermitian), 上面的论述表明, 在任何表象中哈密顿矩阵总是厄米的, 其原因是能量本征值总为实数。

在能量表象中哈密顿矩阵是对角的, 薛定谔方程具有如下形式:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_{\text{I}} \\ C_{\text{II}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{\text{I}} & 0 \\ 0 & E_{\text{II}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\text{I}} \\ C_{\text{II}} \end{pmatrix},$$

即

$$i\hbar \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial t} = E_{\alpha} C_{\alpha}, \quad (\alpha = \text{I}, \text{II})$$

由此解得

$$C_{\alpha}(t) = C_{\alpha}(0) e^{-iE_{\alpha}t/\hbar}, \quad (\alpha = \text{I}, \text{II})$$

它们的模方(即概率) $|C_{\alpha}|^2$ 是不随时间变化的常量。若态矢 $|\psi(t=0)\rangle$ 是哈密顿矩阵的一个本征态 $|\alpha\rangle$, 则概率幅 $C_{\beta}(t=0) = \delta_{\alpha\beta}$, $C_{\beta}(t) = \delta_{\alpha\beta} e^{-iE_{\alpha}t/\hbar}$, 于是 $|\psi(t)\rangle = e^{-iE_{\alpha}t/\hbar} |\alpha\rangle$, 其模方也是不变的。如第一章 6.4 节所述, 这种态叫做定态, 能量的本征态都是定态。

1.2 氨分子概率幅的振荡与能级的分裂

下面我们将通过一些既有趣又简单的例子, 来展示如何用薛定谔方程来处理具体的物理问题。在讨论中我们将特别强调那些经典物理理论解释不了的现象和得不出来的结论。氨分子是我们选中的第一个例子。

氨分子的结构如图 2-1 所示, 三个氢原子和一个氮原子排列在四面体

的顶点上,整个分子呈金字塔形。相对于氢原子组成的平面,氮原子有一对镜像对称的可能位置。我们称这两种结构的量子态分别是 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$,它们是等价的,具有相同的能量 E_0 。这意味着,在哈密顿矩阵中的对角元 $H_{11} = H_{22} = E_0$ 。如果非对角元 H_{12} 、 H_{21} 等于0的话, $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 将是能量的本征态。但这不是氨分子的真实情况。实际上,虽然氮原子从氢原子平面的一侧跑到另一侧要穿过一定的势垒,即使从经典的观点能量不够,也会有不等于0的概率发生量子隧穿。所以我们假定矩阵元 H_{12} 、 H_{21} 不等于0。因为哈密顿矩阵是厄米的, $H_{21} = (H_{12})^*$,不失一般性,我们不妨假定它们是负的实数,即 $H_{12} = H_{21} = -A$ (A 是大于0的实数),于是我们得到氨分子翻转的薛定谔方程:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial t} C_1 \\ \frac{\partial}{\partial t} C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

或写成分量形式:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial C_1}{\partial t} = E_0 C_1 - A C_2, & (2.7a) \\ i\hbar \frac{\partial C_2}{\partial t} = E_0 C_2 - A C_1. & (2.7b) \end{cases}$$

解以上两个微分方程并不难,只需将它们相加和相减:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (C_1 \pm C_2) = (E_0 \mp A)(C_1 \pm C_2),$$

$$\text{令 } C_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(C_1 \pm C_2), \quad (2.8)$$

$$\text{则 } i\hbar \frac{\partial C_{\pm}}{\partial t} = (E_0 \mp A)C_{\pm}. \quad (2.9_{\pm})$$

$$\text{即 } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

由(2.9)式可见,哈密顿矩阵的本征值为 $E_0 \mp A$,由(2.8)式知,它相应的本征矢为

① 我们不妨试探一下,令 $H_{12} = Ae^{i\theta}$, $H_{21} = Ae^{-i\theta}$ (A 是大于0的实数),看看有什么不同的物理后果(见思考题2-1)。

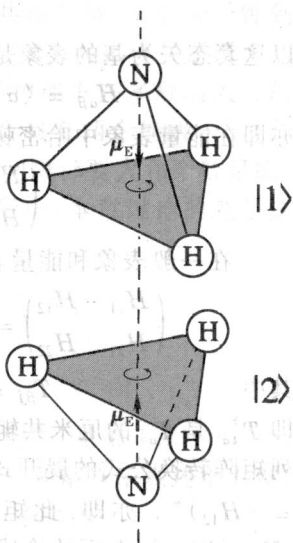


图 2-1 氨分子的两
种等价的几何构形

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle \pm |2\rangle), \quad (2.10)$$

这是因为(2.8)式中的概率幅 C_{\pm} 和 C_1 、 C_2 是任意态矢 $\langle\psi|$ 与新旧态基 $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ 的内积,即(2.8)式实际上是

$$\langle\psi|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle\psi|1\rangle \pm \langle\psi|2\rangle),$$

任意左矢 $\langle\psi|$ 可略去不写,上式就成了(2.10)式。

有时我们需要从(2.8)式将 C_1 、 C_2 反解出来:

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+ + C_-), \quad C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+ - C_-). \quad (2.11)$$

现在看概率幅的时间演化。(2.9 $_{\pm}$)式积分后得

$$C_{\pm}(t) = C_{\pm}(0) e^{-i(E_0 \mp A)t/\hbar}, \quad (2.12)$$

这里 $C_{\pm}(0)$ 是由初始条件决定的积分常量。代入(2.11)式,得

$$\begin{cases} C_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [C_+(0)e^{-i(E_0-A)t/\hbar} + C_-(0)e^{-i(E_0+A)t/\hbar}], \\ C_2(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [C_+(0)e^{-i(E_0-A)t/\hbar} - C_-(0)e^{-i(E_0+A)t/\hbar}]. \end{cases} \quad (2.13)$$

由以上各式可以看出, $C_{\pm}(t)$ 是定态概率幅,其模方不变,而 $C_1(t)$ 和 $C_2(t)$ 则不是。我们假定 $t=0$ 时系统处于纯 C_1 态,即

$$C_1(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[C_+(0) + C_-(0)] = 1, \quad C_2(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[C_+(0) - C_-(0)] = 0;$$

由此得

$$C_+(0) = C_-(0) = 1/\sqrt{2}.$$

代入(2.13)式,得

$$\begin{cases} C_1(t) = e^{-iE_0 t/\hbar} \cos \frac{At}{\hbar}, \\ C_2(t) = ie^{-iE_0 t/\hbar} \sin \frac{At}{\hbar}. \end{cases} \quad (2.14)$$

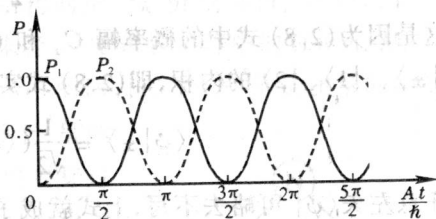
它们的模方,系统处于态1、2的概率分别为

$$\begin{cases} P_1(t) = |C_1(t)|^2 = \cos^2 \frac{At}{\hbar}, \\ P_2(t) = |C_2(t)|^2 = \sin^2 \frac{At}{\hbar}. \end{cases} \quad (2.15)$$

概率 P_1 、 P_2 随时间变化的曲线如图2-2所示,它们以 $2\pi\hbar/A$ 为周期在态1和态2之间交替振荡。

在经典物理中有一种复合振荡系统,叫耦合摆,即两个相同的摆1和2通过某种方式耦合在一起(譬如挂在同一根横线上的两个等长的单摆)。若

起初我们推动摆1使之摆动,摆2静止。我们发现,摆1的振幅会逐渐减小,而摆2逐渐摆动起来。过一定时间,摆1停止摆动,摆2的振幅达到最大。以后的情况反过来,摆2逐渐减幅而摆1增幅,直到摆2停下来,摆1振幅达到最大。如此周而复始,能量在两摆之间交互传递。上述概率在等效量子双态之间传递的情况,与经典物理中的耦合摆有些类似,

图 2-2 P_1 和 P_2 的振荡曲线

但统一的能级分裂为二($E_0 \rightarrow E_0 \mp A$)的情况是量子物理里独有的现象。诚然,从(2.10)式看 $|\pm\rangle$ 两量子态可类比于经典物理中耦合摆以同相位和反相位运动的情况,但这种类比并没有反映出量子物理中定态的特点。在量子物理中统一能级分裂为两个定态的现象,比概率在两等效量子态之间振荡的现象更为典型。

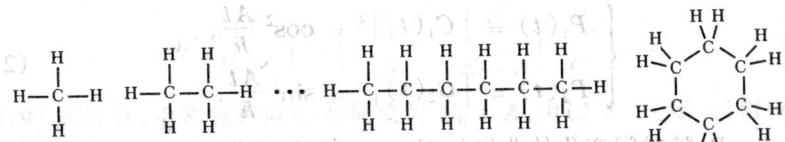
最后我们看看哈密顿矩阵中非对角元 A 的意义。如果把(2.15)式中的概率表达式取短时间的近似,则有

$$\begin{cases} P_1(t) \approx 1 - \left(\frac{At}{\hbar}\right)^2, \\ P_2(t) \approx \left(\frac{At}{\hbar}\right)^2. \end{cases} \quad (2.16)$$

此式表明, $(At/\hbar)^2$ 是量子系统从状态 1 转出的概率,也是它转入状态 2 的概率。或者说, At/\hbar 是在量子态 1、2 之间转移的概率幅, A/\hbar 是单位时间量子跃迁的概率幅。

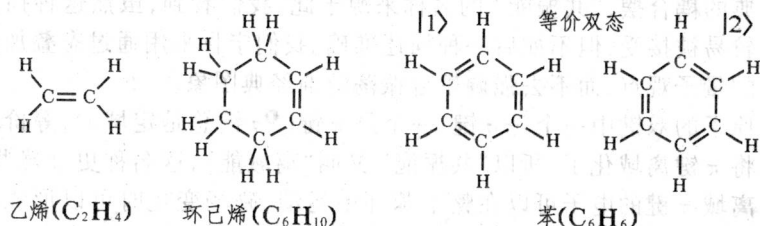
1.3 苯分子的“共振能”

本节讨论的是等价双态系统,氢分子是第一个例子,下面我们提供另一个有趣的例子,它也是化学中的例子。碳氢化合物是最基本的有机化合物之一,在碳与氢和碳与碳原子之间都靠共价键结合。下面是烷烃属化合物的分子结构式:

甲烷(CH_4) 乙烷(C_2H_6) ... 己烷(C_6H_{14}) 环己烷(C_6H_{12})

烷烃链的分子通式是 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 其中碳原子之间都是单键,它们最大限度地与氢原子结合,故称为“饱和碳氢化合物”。平面碳键倾向于成 120° 角,如果

$n = 6$ 的己烷首尾相接,连成六角环状,此化合物叫做环己烷(C_6H_{12})。碳原子之间除单键结合外,还可以双键结合。典型的例子是乙烯(C_2H_4),其结构式如下:



由于碳原子间是双键,它比乙烷(C_2H_6)就少了两个氢,属不饱和碳氢化合物。如果在环己烷的六个单键中有一个替换成双键,就成了环己烯(C_6H_{10}),比环己烷也少了两个氢。如果环己烷碳原子间 6 个单键中 3 个换成双键,就成了苯(C_6H_6)。苯相对来说是最稳定的分子,我们通过一系列数据来说明。

化合物	分子式	燃烧热(实验值)/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
环己烷	C_6H_{12}	3953.0
环己烯	C_6H_{10}	3786.6
苯环	C_6H_6	3301.6

前两行相减, $(3953.0 - 3786.6) \text{kJ/mol} = 166.4 \text{kJ/mol}$, 这是替换一个双键降低的能量。按此计算, 替换 3 个双键共降低能量 $166.4 \text{kJ/mol} \times 3 = 499.2 \text{kJ/mol}$, 这样估算苯分子的结合能(燃烧热)为 $(3953.0 - 499.2) \text{kJ/mol} = 3453.8 \text{kJ/mol}$, 而上面给出苯的燃烧热实验值只有 3301.6kJ/mol , 比估算值还低 $(3453.8 - 3301.6) \text{kJ/mol} = 152.2 \text{kJ/mol}$. 能量愈低愈稳定, 这说明苯分子的结构是很稳定的。然而这在理论上如何解释?

如上面给出的分子结构式所示, 苯环中的 3 个双键有两种不同的配置, 二者是等价的。这又是一个等价双态问题! 设它们的能量都是 E_0 (这相当于前面的 3453.8kJ/mol), 二者之间有一定的概率幅 $-A$ 过渡。于是又得到了我们熟悉的哈密顿矩阵形式:

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix},$$

它的本征值为 $E_0 \pm A$, 即能级发生了分裂, 基态能量为 $E_0 - A$, 降低了 A . 这就解释了苯环能量再降低 152.2kJ/mol 的事实。化学家把这部分能量叫“共振能”或“离域能”。

在 1.2 节中我们曾给等价双态系统的行为两种描述。如果系统起初处在等价的双态之一, 它们都不是定态, 系统将在两态之间振荡。另一种描述