3.2 密度矩阵的运动方程

这里先回顾一下(3.1)节里引入的密度算符

定义：$\hat{\rho} = \sum_i P_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|, \ (\sum_i P_i = 1)$ (3.1.6)

归一化条件：$\mathrm{tr}\hat{\rho} = 1$ (3.1.10)

性质：$\begin{cases} \mathrm{tr}\hat{\rho}^2 = 1, \ \text{for pure ensemble} \\ \mathrm{tr}\hat{\rho}^2 < 1, \ \text{for mixed ensemble} \end{cases}$ (3.1.11)

Note: $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$, $(|\phi\rangle\langle\psi|)^\dagger = (\langle\psi|)^\dagger(|\phi\rangle)^\dagger = |\psi\rangle\langle\phi|$, $\langle\phi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\phi\rangle$

假定$\{|u_n>\}$中的状态矢量是正交归一和完备的，即有

$$\begin{cases} \langle u_m|u_n\rangle = \delta_{mn}, \ \sum_n |u_n\rangle\langle u_n| = I \\ \Rightarrow |\psi_i\rangle = \sum_n C_{in}|u_n\rangle, \ C_{in} = \langle u_n|\psi_i\rangle \\ C_{im} = \langle u_m|\psi_i\rangle, \ C_{in}^* = \langle\psi_i|u_n\rangle \end{cases} \qquad (3.1.12)$$

在表象$\{|u_n>\}$下，密度算符就有了矩阵表示（密度矩阵）

$$\begin{cases} \hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho} = \sum_i P_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i| \Leftrightarrow \rho_{nm}^* = \rho_{mn} \\ \rho_{mn} = \langle u_m|\hat{\rho}|u_n\rangle = \sum_i P_i C_{im} C_{in}^* \end{cases} \qquad (3.1.13)$$

以纯系综的密度算符 $\hat{\rho}=|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ 为例，可以把状态矢量$|\psi(t)\rangle$满足的Schrödinger方程

$\hat{\rho}(t)=|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$

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

变成与之等价的量子Liouville方程 (课堂作业):

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\hat{H},\hat{\rho}(t)] \quad (3.1.17)$$

密度算符满足的运动方程，在选择一组基矢$\{|u_n>\}$后，可以表达成密度矩阵满足的运动方程，即

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\hat{H},\hat{\rho}(t)]\Rightarrow\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\rho}(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{H},\boldsymbol{\rho}(t)]$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\rho}(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{H},\boldsymbol{\rho}(t)] \quad (3.2.1)$$

下面只考虑二能级原子系统(构成纯系综)。没有外场时，原子上下能级的本征态$|u_a>$和$|u_b>$，可以构成二维Hilbert空间中一组正交归一的完备基，即表象选择为 $\{|u_a>, |u_b>\}$ (H_0表象)，此时有

$$\begin{cases}\hat{H}_0\left|u_i\right\rangle=E_i\left|u_i\right\rangle,\ i,j=a,b\\ \left\langle u_i\middle|u_j\right\rangle=\delta_{ij},\ \sum_i\left|u_i\right\rangle\left\langle u_i\right|=1\end{cases} \quad (3.2.2)$$

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'=\hat{H}_0-e\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{E}=\hat{H}_0-eRE \quad (3.2.3)$$

这里我们假定外电场$\boldsymbol{E}$沿位置矢量$\boldsymbol{R}$方向极化

利用(3.2.2)和(3.2.3)，可知密度算符对应的矩阵为：

$$\boldsymbol{\rho}=\begin{pmatrix}\rho_{aa} & \rho_{ab}\\ \rho_{ba} & \rho_{bb}\end{pmatrix},\ \rho_{ij}=\langle u_i|\hat{\rho}|u_j\rangle,\ i,j=a,b \qquad (3.2.4)$$

哈密顿算符及其矩阵表示为(注意E是电场强度，E_i是能量)

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'=\hat{H}_0-eRE,\ \hat{H}_0|u_i\rangle=E_i|u_i\rangle$$

$$H_{ij}=\langle u_i|\hat{H}|u_j\rangle=\langle u_i|\hat{H}_0|u_j\rangle-\langle u_i|eRE|u_j\rangle$$

$$=E_j\langle u_i|u_j\rangle-E\langle u_i|eR|u_j\rangle=E_j\delta_{ij}-ED_{ij},$$

$$D_{ij}=\langle u_i|eR|u_j\rangle=(1-\delta_{ij})D\Rightarrow$$

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_0+\boldsymbol{H}'=\begin{pmatrix}H_{aa} & H_{ab}\\ H_{ba} & H_{bb}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E_a & -DE\\ -DE & E_b\end{pmatrix} \qquad (3.2.5)$$

$$\boldsymbol{\rho}=\begin{pmatrix}\rho_{aa} & \rho_{ab}\\ \rho_{ba} & \rho_{bb}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\langle u_a|\hat{\rho}|u_a\rangle & \langle u_a|\hat{\rho}|u_b\rangle\\ \langle u_b|\hat{\rho}|u_a\rangle & \langle u_b|\hat{\rho}|u_b\rangle\end{pmatrix}$$

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'=\hat{H}_0-eRE,\ \hat{H}_0|u_i\rangle=E_i|u_i\rangle$$

$$\begin{cases} H_{ij}=\langle u_i|\hat{H}|u_j\rangle,\ D_{ij}=\langle u_i|eR|u_j\rangle=(1-\delta_{ij})D \\ \boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_0+\boldsymbol{H}'=\begin{pmatrix}H_{aa} & H_{ab}\\ H_{ba} & H_{bb}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E_a & -DE\\ -DE & E_b\end{pmatrix}\end{cases}$$

宇称存在对称性.

1) 原子固有电偶极矩为零（从而eR的对角元为零）；

2) 在H_0自身的表象下，H_0的非对角元为零; 对角化.

3) 假定非对角元$D_{ab}=D_{ba}=D$为实数。

即矩阵$\boldsymbol{H}$中，对角元来自H_0，非对角元来自eRE

将(3.2.4)和(3.2.5)代入运动方程(3.2.1)，得到无衰减、无泵浦激励时的密度矩阵运动方程，即：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\rho}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{H},\boldsymbol{\rho}]\Rightarrow\begin{pmatrix}\dot{\rho}_{aa} & \dot{\rho}_{ab}\\ \dot{\rho}_{ba} & \dot{\rho}_{bb}\end{pmatrix}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(\boldsymbol{H}\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}\boldsymbol{H})\Rightarrow$$

$$\begin{cases}\dot{\rho}_{aa}=-\dfrac{\mathrm{i}DE}{\hbar}(\rho_{ab}-\rho_{ba})\\ \dot{\rho}_{ab}=\dot{\rho}_{ba}^{*}=-\mathrm{i}\omega_0\rho_{ab}-\dfrac{\mathrm{i}DE}{\hbar}(\rho_{aa}-\rho_{bb})\\ \dot{\rho}_{bb}=\dfrac{\mathrm{i}DE}{\hbar}(\rho_{ab}-\rho_{ba}),\ \ \omega_0=\dfrac{1}{\hbar}(E_a-E_b)\end{cases}\qquad(3.2.6)$$

(3.2.6)式描述了密度矩阵元在外场作用下随时间的变化。

注意：E是外加电场大小，而E_a和E_b是上下能级的能量本征值

(3.2.6)式推导参考

$$\boldsymbol{H}=\begin{pmatrix} E_a & -DE \\ -DE & E_b \end{pmatrix},\ \boldsymbol{\rho}=\begin{pmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{pmatrix},\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\rho}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{H},\boldsymbol{\rho}]\Rightarrow$$

$$\begin{pmatrix} \dot\rho_{aa} & \dot\rho_{ab} \\ \dot\rho_{ba} & \dot\rho_{bb} \end{pmatrix}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\{\begin{pmatrix} E_a & -DE \\ -DE & E_b \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{pmatrix}-\begin{pmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E_a & -DE \\ -DE & E_b \end{pmatrix}\}$$

$$=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\{\begin{pmatrix} E_a\rho_{aa}-DE\rho_{ba} & E_a\rho_{ab}-DE\rho_{bb} \\ -DE\rho_{aa}+E_b\rho_{ba} & -DE\rho_{ab}+E_b\rho_{bb} \end{pmatrix}-\begin{pmatrix} \rho_{aa}E_a-\rho_{ab}DE & -\rho_{aa}DE+\rho_{ab}E_b \\ \rho_{ba}E_a-\rho_{bb}DE & -\rho_{ba}DE+\rho_{bb}E_b \end{pmatrix}\}$$

$$=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\begin{pmatrix} E_a\rho_{aa}-DE\rho_{ba}-\rho_{aa}E_a+\rho_{ab}DE & E_a\rho_{ab}-DE\rho_{bb}+\rho_{aa}DE-\rho_{ab}E_b \\ -DE\rho_{aa}+E_b\rho_{ba}-\rho_{ba}E_a+\rho_{bb}DE & -DE\rho_{ab}+E_b\rho_{bb}+\rho_{ba}DE-\rho_{bb}E_b \end{pmatrix}$$

$$=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\begin{pmatrix} DE(\rho_{ab}-\rho_{ba}) & (E_a-E_b)\rho_{ab}+DE(\rho_{aa}-\rho_{bb}) \\ -(E_a-E_b)\rho_{ab}-DE(\rho_{aa}-\rho_{bb}) & -DE(\rho_{ab}-\rho_{ba}) \end{pmatrix}\Rightarrow$$

$$\begin{cases} \dot\rho_{aa}=-\dfrac{\mathrm{i}DE}{\hbar}(\rho_{ab}-\rho_{ba}),\ \dot\rho_{bb}=\dfrac{\mathrm{i}DE}{\hbar}(\rho_{ab}-\rho_{ba}) \\ \dot\rho_{ab}=\dot\rho_{ba}^{*}=-\mathrm{i}\omega_0\rho_{ab}-\dfrac{\mathrm{i}DE}{\hbar}(\rho_{aa}-\rho_{bb}),\ \omega_0=\dfrac{1}{\hbar}(E_a-E_b) \end{cases} \qquad (3.2.6)$$

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{aa} = -\dfrac{\mathrm{i}DE}{\hbar}(\rho_{ab} - \rho_{ba}) \\ \dot{\rho}_{ab} = \dot{\rho}_{ba}^{*} = -\mathrm{i}\omega_0\rho_{ab} - \dfrac{\mathrm{i}DE}{\hbar}(\rho_{aa} - \rho_{bb}) \\ \dot{\rho}_{bb} = \dfrac{\mathrm{i}DE}{\hbar}(\rho_{ab} - \rho_{ba}),\ \omega_0 = \dfrac{1}{\hbar}(E_a - E_b) \end{cases} \qquad (3.2.6)$$

由归一化条件 $\mathrm{tr}\boldsymbol{\rho} = \rho_{aa} + \rho_{bb} = 1$ 决定了

$$\dot{\rho}_{aa} + \dot{\rho}_{bb} = 0 \qquad (3.2.7)$$

这正如(3.2.6)式所体现的。

实际的二能级，有可能是四能级系统中的两个工作能级，它们还可能与其他能级之间存在相互跃迁过程，这些过程使得(3.2.7)式不再成立，可以唯象地描述成包含衰减的过程。

前面已经假定二能级原子系统的状态矢量和密度算符分别为 $|\psi(t)\rangle$ 和 $\hat{\rho}=|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$，将状态矢量用能量本征态展开为

$$|\psi(t)\rangle = C_a(t)|u_a\rangle + C_b(t)|u_b\rangle \qquad (3.2.8)$$

为了计算方便，将展开系数表达为

$$\begin{cases} C_a(t) = C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_a t/\hbar) \\ C_b(t) = C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_b t/\hbar) \end{cases} \qquad (3.2.9)$$

此时原子系统的总哈密顿算符变成

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - eRE - \mathrm{i}\hbar\hat{\Gamma}/2 \qquad (3.2.10)$$

假定其中衰减算符满足以下本征方程

$$\hat{\Gamma}|u_a\rangle = \gamma_a|u_a\rangle,\ \hat{\Gamma}|u_b\rangle = \gamma_b|u_b\rangle \qquad (3.2.11)$$

其中γ_a和γ_b分别为上、下能级粒子数衰减的速率。

原子系统的状态矢量满足的Schrödinger方程为

$$\hat{H}|\varphi(t)\rangle = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\varphi(t)\rangle \qquad (3.2.12)$$

将(3.2.8)和(3.2.10)所表达的态矢与哈密顿算符代入上式，并且利用(3.2.2)、(3.2.9) 和(3.2.11)，得到

$$
\begin{cases}
\dot{C}_{a0}(t) = -\dfrac{1}{2}\gamma_a C_{a0}(t) + \mathrm{i}\dfrac{DE_0}{2\hbar}\exp[\mathrm{i}(\omega_0-\omega)t]C_{b0}(t) \\
\dot{C}_{b0}(t) = -\dfrac{1}{2}\gamma_b C_{b0}(t) + \mathrm{i}\dfrac{DE_0}{2\hbar}\exp[-\mathrm{i}(\omega_0-\omega)t]C_{a0}(t)
\end{cases}
\tag{3.2.13}
$$

其中已经取旋转波近似。上式正是包含了衰减的、关于C_{a0}和C_{b0}的一阶微分方程组，其中

$$
\dot{C}_{a0} = \frac{\mathrm{d}C_{a0}}{\mathrm{d}t},\ \dot{C}_{b0} = \frac{\mathrm{d}C_{b0}}{\mathrm{d}t},\ \omega_0 = \frac{(E_a - E_b)}{\hbar},
$$

$$
E(t) = \frac{1}{2}E_0[\exp(\mathrm{i}\omega t) + \exp(-\mathrm{i}\omega t)]\ (\text{已取长波近似})
$$

附(3.2.13)式的推导(以第一个方程为例)

已知：$\hat{H}=\hat{H}_0-eRE-\mathrm{i}\hbar\hat{\Gamma}/2$，$|\psi(t)\rangle=C_a(t)|u_a\rangle+C_b(t)|u_b\rangle$，$E=E_0[\exp(\mathrm{i}\omega t)+\exp(-\mathrm{i}\omega t)]/2$

$$\begin{cases}C_a(t)=C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)\\ C_b(t)=C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)\end{cases},\ \begin{cases}\hat{H}_0|u_i\rangle=E_i|u_i\rangle,\ \hat{\Gamma}|u_i\rangle=\gamma_i|u_i\rangle\\ \langle u_i|u_j\rangle=\delta_{ij},\ \sum_i|u_i\rangle\langle u_i|=1\end{cases},\ i,j=a,b,\ D=\langle u_a|eR|u_b\rangle,$$

由$\hat{H}|\varphi(t)\rangle=\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}|\varphi(t)\rangle\Rightarrow$ 左 $=C_a(E_a-\mathrm{i}\hbar\gamma_a/2-eRE)|u_a\rangle+C_b(E_b-\mathrm{i}\hbar\gamma_b/2-eRE)|u_b\rangle$

右 $=\mathrm{i}\hbar\dot{C}_{a0}\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)|u_a\rangle+E_aC_{a0}\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)|u_a\rangle+\mathrm{i}\hbar\dot{C}_{b0}\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)|u_b\rangle+E_bC_{b0}\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)|u_b\rangle$，

方程两边同时左乘$\langle u_a|$，利用正交归一化条件，同时考虑到原子固有电偶极矩为零，得

右 $=\mathrm{i}\hbar\dot{C}_{a0}\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)+E_aC_{a0}\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)$，

左 $=C_a(E_a-\dfrac{1}{2}\mathrm{i}\hbar\gamma_a)-C_bE\langle u_a|eR|u_b\rangle$

$$=E_aC_{a0}\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)-\frac{1}{2}\mathrm{i}\hbar\gamma_aC_{a0}\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)-\frac{DE_0}{2}C_{b0}\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)[\exp(\mathrm{i}\omega t)+\exp(-\mathrm{i}\omega t)],$$

右 = 左，$\omega_0=\dfrac{(E_a-E_b)}{\hbar}\Rightarrow$

$$\mathrm{i}\hbar\dot{C}_{a0}\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)=-\frac{1}{2}\mathrm{i}\hbar\gamma_aC_{a0}\exp(-\mathrm{i}E_at/\hbar)-\frac{1}{2}E_0C_{b0}\exp(-\mathrm{i}E_bt/\hbar)[\exp(\mathrm{i}\omega t)+\exp(-\mathrm{i}\omega t)]D\Rightarrow$$

$\dot{C}_{a0}=-\dfrac{1}{2}\gamma_aC_{a0}+\mathrm{i}\dfrac{DE_0}{2\hbar}C_{b0}\exp(\mathrm{i}\omega_0t)[\exp(\mathrm{i}\omega t)+\exp(-\mathrm{i}\omega t)]$，取旋转波近似

$$\Rightarrow\dot{C}_{a0}(t)=-\frac{1}{2}\gamma_aC_{a0}(t)+\mathrm{i}\frac{DE_0}{2\hbar}\exp[\mathrm{i}(\omega_0-\omega)t]C_{b0}(t)$$

由于 $$|\psi(t)\rangle = C_a(t)|u_a\rangle + C_b(t)|u_b\rangle \tag{3.2.8}$$

二能级

$\langle\psi|e^{-i\theta}$

$e^{i\theta}|\psi\rangle$

于是（算符的谱表示，相当于张量用张量基展开）

$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| = (C_a|u_a\rangle + C_b|u_b\rangle)(\langle u_a|C_a^* + \langle u_b|C_b^*)$$

$$= |C_a|^2|u_a\rangle\langle u_a| + C_aC_b^*|u_a\rangle\langle u_b| + C_bC_a^*|u_b\rangle\langle u_a| + |C_a|^2|u_b\rangle\langle u_b|$$

把上式代入 $\rho_{ij} = \langle u_i|\hat{\rho}|u_j\rangle$，利用正交归一化关系 $\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij}$，得到密度矩阵及其矩阵元分别为

$|\psi_1\rangle + e^{i\theta}|\psi_2\rangle$

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} |C_a|^2 & C_aC_b^* \\ C_a^*C_b & |C_b|^2 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{cases} \rho_{aa} = C_aC_a^* = |C_a|^2 \\ \rho_{bb} = C_bC_b^* = |C_b|^2 \\ \rho_{ab} = \rho_{ba}^* = C_aC_b^* \end{cases} \tag{3.2.14}$$

$e^{i\varphi}[|\psi_1\rangle + e^{i\theta}|\psi_2\rangle]$

因此，ρ_{aa}表示原子处于上能级的几率，ρ_{bb}表示原子处于下能级的几率

总之

系统的状态： $|\psi(t)\rangle = C_a(t)|u_a\rangle + C_b(t)|u_b\rangle$ (3.2.8)

密度矩阵： $$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \Rightarrow \begin{cases} \rho_{aa} = C_a C_a^* = |C_a|^2 \\ \rho_{bb} = C_b C_b^* = |C_b|^2 \\ \rho_{ab} = \rho_{ba}^* = C_a C_b^* \end{cases} \qquad (3.2.14)$$

由上式得到密度矩阵元的时间变化率为

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{aa} = \dot{C}_a C_a^* + C_a \dot{C}_a^* \\ \dot{\rho}_{bb} = \dot{C}_b C_b^* + C_b \dot{C}_b^* \\ \dot{\rho}_{ab} = \dot{\rho}_{ba}^* = \dot{C}_a C_b^* + C_a \dot{C}_b^* \end{cases} \qquad (3.2.15)$$

我们把前边的信息综合如下，并且由此推导出最终结果

$$\left.\begin{array}{l}
|\psi(t)\rangle = C_a(t)|u_a\rangle + C_b(t)|u_b\rangle,\ \hat{\rho} = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|,\ \rho_{ij} = \langle u_i|\hat{\rho}|u_j\rangle \\
\begin{cases} C_a(t) = C_{a0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_a t/\hbar) \\ C_b(t) = C_{b0}(t)\exp(-\mathrm{i}E_b t/\hbar) \end{cases},\ \hat{H}|\psi\rangle = \mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle \\
(3.2.13)\begin{cases} \dot{C}_{a0}(t) = -\gamma_a C_{a0}(t)/2 + \mathrm{i}(DE_0/2\hbar)\exp[\mathrm{i}(\omega_0-\omega)t]C_{b0}(t) \\ \dot{C}_{b0}(t) = -\gamma_b C_{b0}(t)/2 + \mathrm{i}(DE_0/2\hbar)\exp[-\mathrm{i}(\omega_0-\omega)t]C_{a0}(t) \end{cases} \\
\begin{cases} \rho_{aa} = C_a(t)C_a^*(t),\ \rho_{bb} = C_b(t)C_b^*(t),\ \rho_{ab} = \rho_{ba}^* = C_a(t)C_b^*(t) \\ \dot{\rho}_{aa} = \dot{C}_a C_a^* + C_a\dot{C}_a^*,\ \dot{\rho}_{bb} = \dot{C}_b C_b^* + C_b\dot{C}_b^*,\ \dot{\rho}_{ab} = \dot{\rho}_{ba}^* = \dot{C}_a C_b^* + C_a\dot{C}_b^* \end{cases}
\end{array}\right\}\Rightarrow$$

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{aa} = -\gamma_a\rho_{aa} - \mathrm{i}DE(\rho_{ab}-\rho_{ba})/\hbar \\ \dot{\rho}_{bb} = -\gamma_b\rho_{bb} + \mathrm{i}DE(\rho_{ab}-\rho_{ba})/\hbar \\ \dot{\rho}_{ab} = \dot{\rho}_{ba}^* = -(\mathrm{i}\omega_0+\gamma_{ab})\rho_{ab} - \mathrm{i}DE(\rho_{aa}-\rho_{bb})/\hbar \\ \gamma_{ab} = (\gamma_a+\gamma_b)/2 \end{cases} \quad (3.2.16)$$

矩阵元

上式即是在外场作用下，存在衰减时，密度矩阵元的运动方程(其中已经利用到(3.2.14)式)

原子的浓度　　上1/3 下2/3

设N为单位体积内的原子数，由于ρ_{aa}表示原子处于上能级的几率，$N\rho_{aa}$表示单位体积内处于上能级的原子数。由于N被设定为固定的常数，有时直接把ρ_{aa}称作是单位体积内处于上能级的原子数。为了考虑外界泵浦的作用，令λ_a和λ_b分别代表单位时间、单位体积内被泵浦抽运到上能级和下能级的粒子数，则方程(3.2.16) 改为

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{aa} = \lambda_a - \gamma_a \rho_{aa} - \dfrac{\mathrm{i}DE(\rho_{ab} - \rho_{ba})}{\hbar} \rightarrow \text{(泵浦+衰减+外场作用)} \\ \dot{\rho}_{bb} = \lambda_b - \gamma_b \rho_{bb} + \dfrac{\mathrm{i}DE(\rho_{ab} - \rho_{ba})}{\hbar} \\ \dot{\rho}_{ab} = \dot{\rho}_{ba}^{*} = -(\mathrm{i}\omega_0 + \gamma_{ab})\rho_{ab} - \dfrac{\mathrm{i}DE(\rho_{aa} - \rho_{bb})}{\hbar} \\ \gamma_{ab} = (\gamma_a + \gamma_b)/2 \end{cases} \qquad (3.2.17)$$

外界泵浦对非对角元贡献为零，因为泵浦到上下能级的原子相位变化是无序的，不存在相干作用。泵浦的激发矩阵$\boldsymbol{\Lambda}$和原子系统的衰减矩阵$\boldsymbol{\Gamma}$分别为

$$\boldsymbol{\Lambda}=\begin{pmatrix}\lambda_a & 0\\ 0 & \lambda_b\end{pmatrix},\quad \boldsymbol{\Gamma}=\begin{pmatrix}\gamma_a & 0\\ 0 & \lambda_b\end{pmatrix} \qquad (3.2.17)$$

此时密度算符运动方程可以表达成以下矩阵形式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\rho}=\boldsymbol{\Lambda}-\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(\boldsymbol{H\rho}-\boldsymbol{\rho H})-\frac{1}{2}[\boldsymbol{\Gamma\rho}+\boldsymbol{\rho\Gamma}] \qquad (3.2.18)$$

给定初始条件（即给定$\rho_{aa}(t=0)$和$\rho_{bb}(t=0)$的值），当微扰近似条件成立时，可以对上式采用微扰迭代法求解。