

# 量子动力学笔记

David Beratan

Duke University

# 序言

量子动力学是量子力学的一部分，主要研究抽象量子体系随时间演化的性质，在当今电子转移理论中占有核心地位。作为研究生课程，量子动力学通常包含于量子力学或者高等量子力学等课程中；然而对于量子化学特别是电子转移理论课题组来说，量子动力学完全可以单独作为一门课程开设。

杜克大学化学系的教授Dr. David Beratan是电子转移理论及应用领域的专家，在2017年秋季学期开设了这门量子动力学课程。在课堂上他举了大量的实例，并且使用Mathematica向学生们做了精妙的展示。然而，一个不可避免的问题是这一课程没有成体系的教科书，主要依赖的阅读材料是将好几本书的部分章节及一些网上的课件拼凑而成的。这也许是美式教学法的一大特点，然而其效率低下的弊端也显露无疑。教科书的缺乏反映了课程的体系性较为松散，而且也造成了巩固知识、预习复习中的诸多困难。本书编者对于这一教学方法难以适应，因此结合自己的学习方式，将其授课内容和阅读材料整合汇总，并且将其中的逻辑理清，编写了这本讲义式教科书。

本书将按照Dr. Beratan讲课的顺序安排。本书不要求使用Mathematica的能力，然而出于实用角度，可能会涉及到一些算法实现方面的考虑。本书默认读者已经具有国内一般本科生量子力学课程的基础，具体内容参考曾谨言老师的《量子力学教程》第三版。

本书编者希望向Dr. Beratan致敬，并声明本书版权与使用权暂归编者所有。

梁晔  
2017.10

# 目录

第一章	含时薛定谔方程与二能级体系	1
1.1	定态薛定谔方程的含时通解 . . . . .	1
1.2	二能级体系 . . . . .	2
第二章	瞬间演化与绝热演化	3
第三章	含时微扰论与电子跃迁	4
第四章	密度矩阵的时间演化	5

# 第一章 含时薛定谔方程与二能级体系

## 1.1 定态薛定谔方程的含时通解

本节参考Schiff, QM 3rd ed., 2.6-8节(pp 19–37)及 Messiah QM, 2.15节(pp 68–71)。

描述非相对论体系下微观粒子运动的薛定谔方程通式为

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.1)$$

其中 $\mathbf{H}$ 为哈密顿量，可能与时间有关，因此此方程亦称为含时薛定谔方程； $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 为波函数，其模的平方称为概率密度

$$P(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (1.1.2)$$

通常要求波函数归一化，即

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1.1.3)$$

在本书中，我们主要研究单粒子行为，因此波函数均为单粒子波函数。

哈密顿量 $\mathbf{H}$ 在坐标表象下通常可以写为两项之和

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.4)$$

通常第一项动能部分与时间无关，而第二项势能部分与时间有关。当体系有着随时间变化的势场时，哈密顿量就会包含时间。这也就是含时问题的来源。本章我们先讨论哈密顿量不含时的情况；在后面的部分，我们希望探讨哈密顿量含时间时的薛定谔方程的解法。

假若哈密顿量不含时，我们既可以认为是系统本身的哈密顿量恒与时间无关，即定态，也可以认为是在时间演化的观点下研究某一瞬间。这时薛定谔方程写为

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.5)$$

通常我们将波函数中的时间部分分离来求解薛定谔方程，设

$$\psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r}) f(t) \quad (1.1.6)$$

代入(1.1.5)分离变量得

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r}) \quad (1.1.7)$$

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E f(t) \quad (1.1.8)$$

前者即为定态薛定谔方程，解之可以得到一组哈密顿量的本征态 $u_n(\mathbf{r})$ 以及对应的能量本征值 $E_n$ ；后者可以直接解出

$$f(t) = Ce^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (1.1.9)$$

而积分常数 $C$ 可以交给 $u(\mathbf{r})$ 进行归一化。因此定态薛定谔方程的含时通解为

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n u_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (1.1.10)$$

这里 $u_n(\mathbf{r})$ 是正交归一函数组，在Dirac记号下记为 $|n\rangle$ ； $c_n$ 与时间无关且 $\sum_n |c_n|^2 = 1$ 。

此通解意味着假如体系处于哈密顿量的某一本征态 $|n\rangle$ ，则概率密度不随时间变化，且能量的测量值始终为确定值；而假如体系处于叠加态 $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle$ ，体系在不同哈密顿量本征态上的布居不随时间变化，因为时间部分的模始终为1：

$$\langle n | \psi(t) \rangle = (c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}})^* (c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}) = |c_n|^2 \quad (1.1.11)$$

但是在该叠加态的初态上的布居却显然会发生变化：

$$\langle \psi(0) | \psi(t) \rangle = \sum_n c_n^* (c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}) = \sum_n |c_n|^2 e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (1.1.12)$$

具体的变化行为，即求和的结果，一方面依赖于体系本身（ $E_n$ ），另一方面则与初态在本征态上的布居（ $|c_n|^2$ ）有关系。

下一节我们将借助最简单的二能级体系来直接观察这种条件下的时间演化。

## 1.2 二能级体系

本节参考Atkins and Friedman, QM 3rd ed., pp 184–192。

我们可以以任意一组正交归一的态矢量 $\{|\phi_n(\mathbf{r})\rangle\}^1$ 作为标准正交基张成希尔伯特的一个子空间，将哈密顿量表示为矩阵形式，

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \mathbf{H} | \phi_j \rangle \quad (1.2.1)$$

此时，在该希尔伯特空间中求解薛定谔方程就化为了哈密顿量矩阵对角化的问题。显然，若以哈密顿量本征态为一组基，则哈密顿量矩阵为对角矩阵，对角元即对应本征态的能量本征值。

通常哈密顿量的本征态有无穷多个，也就是说哈密顿量为无穷维。然而我们可以取抽象的二能级体系以简化问题。

<sup>1</sup>定义上基组允许包含时间，但是通常我们只考虑静态基组。

## 第二章 瞬间演化与绝热演化

## 第三章 含时微扰论与电子跃迁

## 第四章 密度矩阵的时间演化