第二章 量子动力学

在上一章，我们基于量子力学理论架构发展的历史回顾，从“如何描述一个稳定的量子力学系统的经典力学无法描述的新的运动学内容”出发，建立了一个简单的量子力学理论框架。这个理论架构由五个公设组成：

1. 态矢量公设：一个物理系统在任意时刻的状态，由希尔伯特空间中的一个矢量——态矢量——完全描述。
2. 算符公设：可观测量应该由线性的、厄米的算符来进行表达。
3. 测量公设：测量该物理量的时候，所有可能的结果都是该算符的本征值。测量后，系统态投影到相应本征值对应的本征态上。
4. 演化公设：一个孤立量子系统的态矢量随时间的演化遵循薛定谔方程。
5. 多粒子对称公设：如果一个复合量子系统由若干个子系统组成，那么，总系统的希尔伯特空间是各个子系统的希尔伯特空间的张量积。当复合系统中包含全同粒子的时候，多体态必须满足额外的对称性要求。

基于这个理论架构，测不准关系可以被推出，互补性原理这个看起来哲学味道比较浓的原理也可以被物理学作为自己的理论的数学结果被理解。在经典极限下，在量子力学产生之前从玻尔开始人们就使用的对应性原理也会得到体现[1]。

除了这五条公设，在上一章最后，我们还讲到除了空间自由度以外每个量子的粒子还有个内禀的自旋自由度。这个自由度天然是分立的。它的理论描述，要基于一个分立的$2S+1$能级的量子系统来构造。这里，S是这个微观粒子的自旋数。对电子而言，它等于$1/2$，这个内禀自由度对应的就是两能级系统。与自旋

[1]经典极限下量子力学的可观测量的期待值退化为相应的经典力学量。

相关一个很重要的现象是考虑自旋-轨道耦合，在考虑它的时候，电子波函数必须是一个两分量波函数。人们称这样的波函数为旋量波函数(spinor wave function)。在不考虑自旋-轨道耦合的时候，电子波函数是标量波函数(scalar wave function)。大家在做自旋相关的量子力学的问题的具体计算，遵循这个规定即可[2]。

讲完这些内容，从面对微观世界的时候进行理论描述的操作的层面，应该说我们已经掌握了一个简单的、可操作性极强的、基础性的力学理论。从十九世纪末开始，人们利用经典物理学企图解释但最终失败的诸多实验现象，都可以被这个理论框架所解释。*和相对论力学理论一起，它们以物理学革命的形式定义了现代物理学*。在大学物理学专业的教育体系中，《量子力学》课程的一个重要内容，就是讲解这个理论框架并基于这个理论框架进行各种实际问题的相对简单的应用。目的，是夯实这个理论框架中的一些概念，使得我们的学生可以熟练地掌握这个理论工具。我们不否认在有些学校，比如笔者工作的北京大学，《量子力学》课程可以讲得很深，进而覆盖很多本该是《高等量子力学》课程应该覆盖的内容。但是，就我们国家物理学专业本科和研究生课程设置的初衷来看，这些简单的应用之上的内容应该说都不应该是《量子力学》课程的重点，而应该由《高等量子力学》课程来负责。

这些应该由《高等量子力学》课程负责的内容，在笔者看来整体可归纳为两个方面。第一，是对《量子力学》背后的物理思想的进一步剖析，要超越第一章我们所停留在的新的“运动学”的层面。这点，在笔者看来是极其重要的。它不牵扯到太多公式推导，但牵扯很多对量子力学的数学结构在线性代数这个层面之

[2]至于这个规定别后的物理学的考虑，我们需要在后面的讨论中逐步解析。

上（准确的说，就是群论层面）的深度思考[3]。第二，是对一些复杂的（比如多体理论)、重要的（比如动力学理论、散射理论)、薛定谔方程无法描述的（比如相对论性理论）的应用中的理论计算方法的介绍。这个两个部分的内容分别是量子力学在理论深度、应用广度方面的延展。在现有《高等量子力学》教材中，整体而言，第二部分内容被覆盖的情况是比较好的。

我们后续章节的展开肯定会围绕这两个方面来进行。在笔者早期的好几个版本中，笔者都倾向于在第二章就讲量子力学中的对称性。当时的主要考虑的是第一章的关键点是通过“线性代数”来强调量子力学的数学结构的一个方面。之后，如果能通过对称性，以“群论”为关键词，通过态之间的变换所需要符合的性质把量子力学的数学结构的另一个方面讲清。这样的话，量子力学的数学架构（包括线性代数方面的内容、群论方面的内容）就彻底清楚了，后面其它应用的展开也会比较顺。但笔者必须考虑的一个事实是不少选课的学生是同时选《高等量子力学》和《群论》的[4]，因此，笔者需要通过一些章节的开展在不影响整体效果的情况下，给这些选课同学足够的时间去理解对称性的语言。本着这个考虑，我们把量子动力学、二次量子化与量子多体问题这两个《高等量子力学》课程中最常见的章节作为我们的第二、第三章，来开展教学。我们的同学在学习这两部分

[3]针对第一章的新的“运动学”，《线性代数》就够了。我们只需要在希尔伯特空间基于可观测量算符进行操作，五条公设涵盖的所有物理学内容都可以被覆盖。但在此之上，还有对称性的内容。这个是帮我们理解为什么要进行那些理论架构的，而理解这些内容，就需要《群论》了。这是我们在第一章通过新的“运动学”进行的所有的描述都无法覆盖的内容。对本讲义而言，也是一个重点。

[4]前面提到过，其实正确的顺序应该是《量子力学》、《固体物理》、《群论》、《高等量子力学》。当然，这是笔者自己的观点。同时，我们也必须承认在大学物理学教育的开展过程中也有很多实际情况。我们最终还是要在现实的世界中开展学习、提高自己。

内容的过程中，一定要把《群论》方面的参考文献【李新征，2024】先学了。

这样安排的另一好处是我们第二、第三章的这两部分内容也可以说是对第一章提到的第四条、第五条公设的进一步展开。这样的话，我们通过第一章讲解完前三条公设，通过第二、第三章把第四、第五条公设补充说明完，在通过第四章对称性的讨论深入讲解完自旋之后，我们或许对量子力学的理解就可以得到一个系统性的提高。当然，这个只是笔者的期待。具体讲义的撰写效果，还需要这个学期的教学实践来考验。我们先从量子动力学讲起。

我们的计划，是分：1）时间演化算符；2）量子动力学中的绘景（薛定谔、海森堡、相互作用绘景）；3）可精确求解的量子动力学模型；4）真实体系中的量子动力学问题；5）量子动力学的未竟边界与前沿挑战，五节展开。

2.1 时间演化算符

我们先从时间演化算符开始。在讲它之前，我们引一下文献【Sakurai，2020】第二章的开场白。在那里，Sakurai 和 Napolitan 先是把量子动力学和经典力学中的牛顿方程进行了类比。之后，他们强调在量子力学中，时间仅仅是一个参数，而不是一个算符。如果像讨论位置算符那样去讨论时间算符，是毫无物理意义的。

具有讽刺意味的是，在波动力学的历史发展过程中，德布罗意（L. de Broglie）和薛定谔（E. Schrödinger）都曾受到一种协变类比的启发——即一方面是能量与时间，另一方面是动量与位置（空间坐标）。然而，当我们在今天审视已臻完善的量子力学形式时，却找不到任何需要对时间与空间对称处理的痕迹。相对论量子场论确实将时间与空间坐标放在了同等地位上进行对待，但这是以“将位置从可观测量的地位降格为仅仅是一个参数为代价”才实现的。在第一章，我们花了很长时间把空间坐标上升到一个“表象”的高度来讨论量子力学的物理内涵。但

我们必须承认在量子力学的理论体系中，时间最终的逻辑地位和“空间”还是不一致的。像相对论量子场论中类似参数化的处理，与我们第一章企图把它拔到的高度的意图是相违背的。我们把这段话放在本节最前面，供大家在完成了本课程学习后在更基础的层面思考时间参考。

2.1.1 时间演化算符的微分方程

之后，我们老老实实的*在操作的层面*来想量子动力学问题。*我们考虑一个具有时间平移对称性的量子系统（也就是说我的物理实在不随时间变化）*。对于量子态$|\alpha,t_0\rangle$，在第一章讲第四条公设的时候，我们讲到过其演化可以由下式描述：

$$|\alpha,t\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\alpha,t_0\rangle$$

公式 2.1

在t_0时刻，归一化后，我们有$\langle\alpha,t_0|\alpha,t_0\rangle = 1$。既然这个系统有时间平移对称性，那这个归一化的性质就不应该在之后的t时刻消失。因此，我们有：

$$\langle\alpha,t|\alpha,t\rangle = \langle\alpha,t_0|\hat{U}^{\dagger}(t,t_0)\hat{U}(t,t_0)|\alpha,t_0\rangle = 1 = \langle\alpha,t_0|\alpha,t_0\rangle$$

公式 2.2

对任意一个量子态成立。因为这个量子态的任意性，对演化算符$\hat{U}(t,t_0)$，我们有：

$$\hat{U}^{\dagger}(t,t_0)\hat{U}(t,t_0) = I$$

公式 2.3

I是单位算符。这样的话，“在一个量子系统中，时间演化算符必须由幺正变换算符来表达这一点”应该清楚了[5]。

---

[5]第四章，我们会更系统地讲 Wigner 定理（一个核心内容就是量子力学中的对称变换对应的算符一定是幺正或反幺正算符）。这里，由于时间演化本身是个连续变换，不可能反幺正，只能是$\hat{U}^{\dagger}(t,t_0)\hat{U}(t,t_0) = I$。通过这个式子，我们还可以知道时间平移对称性同样保障任意两个态之间

现在，我们看一个极短时间的演化：$t_0 \to t_0 + \mathrm{d}t$。我们有如下限制：

$$\lim_{\mathrm{d}t \to 0} \widehat{U}(t_0 + \mathrm{d}t, t_0) = I$$

公式 2.4

基于其，我们假设：

$$\widehat{U}(t_0 + \mathrm{d}t, t_0) = I - i\widehat{\Omega}\mathrm{d}t$$

公式 2.5

由公式 2.3，我们知：

$$\widehat{U}^{\dagger}(t, t_0)\widehat{U}(t, t_0) = \left(I + i\widehat{\Omega}^{\dagger}\mathrm{d}t\right)\left(I - i\widehat{\Omega}\mathrm{d}t\right) \approx I - i\left(\widehat{\Omega} - \widehat{\Omega}^{\dagger}\right)\mathrm{d}t = I$$

公式 2.6

这样的话，就一定有：

$$\widehat{\Omega}^{\dagger} = \widehat{\Omega}$$

公式 2.7

这也就是说从“时间演化是幺正算符”出发，我们可以推出“其无限小生成元是厄米算符”这样一个结论。在第四章，我们会从对称性的角度再详细地讲这一点。这里，大家只需要先接受这个结论，就是“时间演化算符是一个幺正算符，它的无限小生成元是厄米算符”。我们这里需要注意的，是这个无限小生成元算符的量纲是频率（能量除以$\hbar$）。

同时，由于：

$$\widehat{U}(t_0 + \mathrm{d}t, t_0)|\alpha, t_0\rangle = |\alpha, t_0 + \mathrm{d}t\rangle = |\alpha, t_0\rangle + \left.\frac{\partial|\alpha, t\rangle}{\partial t}\right|_{t=t_0} \mathrm{d}t$$

公式 2.8

的跃迁几率不变，因为有$\langle\beta, t|\alpha, t\rangle = \langle\beta, t_0|\widehat{U}^{\dagger}(t, t_0)\widehat{U}(t, t_0)|\alpha, t_0\rangle = \langle\beta, t_0|\alpha, t_0\rangle$。本章这里的讨论和第四章的相关讨论的物理是一致的。

这个演化算符还可以写成：

$$\hat{U}(t_0 + \mathrm{d}t, t_0) = I + \frac{\partial}{\partial t}\Big|_{t=t_0} \mathrm{d}t$$

公式 2.9

这样的话，对比公式 2.5 与 2.9，就有：

$$\hat{\Omega} = i\frac{\partial}{\partial t}$$

公式 2.10

这也就意味着时间演化算符的无限小生成元对应的就是这个对时间的偏微分。这里，它仅仅是一个算符，和经典物理学中力学量还没有任何关系。当然，由于它厄米，从第一章的讨论我们可以想象它的期待值可以对应一个可观测量。

在第四章，我们会通过 Stoner 定理来进一步明确连续的幺正的对称变换必然对应一个厄米的无限小生成元。这里，我们实际上已经通过时间演化算符，在假设系统具有时间平移对称性的基础上，推出了它的无限小生成元$\hat{\Omega}$是一个厄米算符了。在四章，我们还会展示量子力学的诺特定理，也就是“如果系统对某种连续变换具有对称性，那么该变换的无穷小生成元不仅是一个力学量（由厄米算符表达），还是一个守恒的力学量”。在这里，我们考虑的是封闭的、*能量守恒*的量子系统，根据对应性原理，*结合量纲*，我们可以猜测这个$\hat{\Omega}$的物理对应是$\hat{H}/\hbar$了[6]。

这样的话，我们还可以进一步把公式 2.5 中的时间演化算符写为：

$$\hat{U}(t_0 + \mathrm{d}t, t_0) = I - i\frac{\hat{H}}{\hbar}\mathrm{d}t$$

[6]这些算符本质上只是量子力学中的“算符”，如果只看数学的定义的话。量子力学这个理论的自洽的美就是即便如 J. Schwinger 所言“… for fundamental properties we will borrow only names from classical physics”，这种 borrow 本身也保障了量子力学在经典极限下确实有经典对应。

公式 2.11

进而，结合时间演化算符的乘法规则：

$$\widehat{U}(t+\mathrm{d}t,t_0)=\widehat{U}(t+\mathrm{d}t,t)\widehat{U}(t,t_0)=\left(I-i\frac{\widehat{H}}{\hbar}\mathrm{d}t\right)\widehat{U}(t,t_0)$$

公式 2.12

把这个式子右边的第一项挪到左边，就有：

$$\widehat{U}(t+\mathrm{d}t,t_0)-\widehat{U}(t,t_0)=-i\frac{\widehat{H}}{\hbar}\mathrm{d}t\widehat{U}(t,t_0)$$

公式 2.13

这意味着$\widehat{U}(t,t_0)$满足的运动方程是：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\widehat{U}(t,t_0)=\widehat{H}\widehat{U}(t,t_0)$$

公式 2.14

这个式子的两边统一作用到$|\alpha,t_0\rangle$上，就有：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\widehat{U}(t,t_0)|\alpha,t_0\rangle=\widehat{H}\widehat{U}(t,t_0)|\alpha,t_0\rangle$$

公式 2.15

这样的话，我们自然地也就得到了含时薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha,t\rangle=\widehat{H}|\alpha,t\rangle$$

公式 2.16

换句话讲，我们现在是从时间平移对称性推出了含时薛定谔方程。

当然，在我们的推导中，为了简单起见，我们假设的是一个密闭的能量守恒的力学系统，时间平移对称性是长时成立的对称性的。对于非封闭的系统，我们只需要在推导中把演化集中在一个很小的时间段，并假定在那个时间段内部系统具有很短的时间平移对称性，公式 2.16 这个微分形式的薛定谔方程依然是可以被推出的。因此，说“含时薛定谔方程是时间平移操作在希尔伯特空间中的必然

数学结果”一点都不为过。我们可以认为这是现代物理学中对含时薛定谔方程最深刻、最优雅的理解方式。

2.1.2 时间演化算符的积分形式

现在，有了时间演化算符$\hat{U}(t,t_0)$的微分方程（公式 2.14），有了与之等价的含时薛定谔方程（公式 2.16），下一个任务，自然就是把含时波函数或者这个含时演化算符解出来。这也就构成了我们量子动力学这一章的主要任务。后面的各种实用性的计算策略、近似的提出以及具体的例子中发现的新物理，均与这个任务直接相关。

这里的关键点，是要把公式 2.14 这个微分方程转变为积分形式。造成这个需求的原因很简单，微分方程只关注一个时间点的变化，而动力学是一个有限时间段之内的行为。因此，微分方程的解才是我们需要的东西。而解微分方程的一个方法，就是把它变成一个积分方程，然后通过迭代来求解。按照这个思虑，从公式 2.14 出发做积分，我们可以得到：

$$\int_{t_0}^{t} i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \hat{U}(t',t_0)dt' = \int_{t_0}^{t} \hat{H}(t')\hat{U}(t',t_0)dt'$$

公式 2.17

左边做个处理，这个等式转变为：

$$i\hbar \hat{U}(t',t_0)\Big|_{t'=t_0}^{t'=t} = \int_{t_0}^{t} \hat{H}(t')\hat{U}(t',t_0)dt'$$

公式 2.18

进而：

$$i\hbar\left[\hat{U}(t,t_0)-\hat{U}(t_0,t_0)\right]=\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t')\hat{U}(t',t_0)dt'$$

公式 2.19

由于$\hat{U}(t_0,t_0)=I$，我们可进一步得到：

$$\hat{U}(t,t_0)=I-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t')\hat{U}(t',t_0)dt'$$

公式 2.20

这个方程是个自洽方程，它意味着时间演化算符等于单位算符加上一个依赖于时间演化算符本身形式的积分。*一般情况下，它是需要进行迭代来求解的。*

既然是迭代可以分几步进行。最直接的方式，就是在**第一步**假设公式 2.20 右边的$\hat{U}(t',t_0)=I$。这样的话，我们可以得到：

$$\hat{U}^{(1)}(t,t_0)=I-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t')dt'$$

公式 2.21

这样的话，**第二步**，我们可以利用这个$\hat{U}^{(1)}$的形式作为输入代入到公式 2.20 的右边，进而得到：

$$\begin{aligned}\hat{U}^{(2)}(t,t_0)&=I-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t_1)\hat{U}^{(1)}(t_1,t_0)dt_1\\&=I-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t_1)\left[I-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t_1}\hat{H}(t_2)dt_2\right]dt_1\\&=I+\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^1\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t_1)dt_1+\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\end{aligned}$$

公式 2.22

第三步，这个$\hat{U}^{(2)}$又可以进一步代入公式 2.20 的右边，得到$\hat{U}^{(3)}$。在新的$\hat{U}^{(3)}$中，我们很容易看到最后一项一定是：

$$\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\,\hat{H}(t_3)$$

公式 2.23

这里，我们对t_1、t_2、t_3和t的要求是$0 \le t_3 \le t_2 \le t_1 \le t$。

如果不同时刻的哈密顿量作为算符互易，上面的式子可以做一个很大的简化。这时，有：

$$\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) = \frac{1}{2!}\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)$$

公式 2.24

和：

$$\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\,\hat{H}(t_3) = \frac{1}{3!}\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \int_{t_0}^{t} dt_3 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\,\hat{H}(t_3)$$

公式 2.25

同样这个关系也可以适用于更高的阶的情况[7]。**以此类推**，类似于公式 2.24、2.25 的右边的量甚至可以整体化为$\left[\int_{t_0}^{t} \hat{H}(t_1)dt_1\right]^n$的形式，迭代展开也就化为了泰勒展开。这时，时间演化算符就可以简化为：

$$\hat{U}(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} \hat{H}(t')dt'}$$

公式 2.26

这里，不同时刻的哈密顿量互易最简单的例子就是哈密顿量完全不含时。这时，公式 2.26 指数项的积分可以直接积掉，演化算符等于：

$$\hat{U}(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}}$$

[7] 当像 2.24、2.25 这样的公式的右边的各个哈密顿量可以互易的时候，积分部分的形式完全可以通过各个t_i之间的互换达成一致。这样的话，我们面临的就是一个n阶置换群。这些公式的左边就是右边的$1/n!$。

公式 2.27

其含时演化往往非常简单。

这时,如果我们把我的初态用哈密顿量的本征态(即定态)按如下方式展开:

$$|\alpha,0\rangle=\sum_n c_n|n\rangle$$

公式 2.28

我的量子态的含时演化就可以基于公式 2.27 很简单的表达为:

$$|\alpha,t\rangle=\hat{U}(t,0)|\alpha,0\rangle=e^{-\frac{i}{\hbar}t\hat{H}}|\alpha,0\rangle=e^{-\frac{i}{\hbar}t\hat{H}}\sum_n c_n|n\rangle=\sum_n c_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|n\rangle$$

公式 2.29

类似系统的量子动力学行为也就很清楚了。2.3 节，我们会讲几个简单的例子来讨论这里的加和所带来的相位问题。

除了这个哈密顿量不含时的例子,稍微复杂一点的例子是我不同时刻的哈密顿量虽然不同,但我的不同并不是量子力学的算符结构的不同而是数的不同。这时，不同时刻的哈密顿量的不同可以由一个函数描述，提到算符（或者矩阵）外面。这样的话，算符依然互易，我可以利用公式 2.26 来求时间演化算符。这种情况下的量子动力学也不复杂。

复杂的情况,是不同时刻的哈密顿量不互易(哈密顿量的不同性体现在算符上)。比如，对于一个自旋$1/2$的电子，在磁场中。我可以让t_1时刻的磁场沿x方向，t_2时刻的磁场沿y方向。这样的话，由于:

$$\hat{H}(t)=\vec{B}(t)\cdot\hat{\vec{S}}$$

公式 2.30

我们知道:

$$\left[\hat{H}(t_1),\hat{H}(t_2)\right]=\left[B_x(t_1)\hat{S}_x,B_y(t_2)\hat{S}_y\right]=B_x(t_1)B_y(t_2)\left[\hat{S}_x,\hat{S}_y\right]\neq 0$$

公式 2.31

时间演化算符很显然不能写成如公式 2.26 那样的简单的形式。这个时候，我们就不得不像在开始迭代的时候引入编时序（Time Ordering Operator）。

历史上，像我们前面做的那个迭代，是由数学家毕卡（Emile Picard，1856−1941 年）在解常微分方程的时候引入的方法，叫毕卡迭代（Picard Iteration）。在量子力学发展过程中，人们使用了这个数学方法，由 Freeman Dyson（1923−2020 年）基于这种迭代引入了下面的公式描述的展开方式：

$$\hat{U}(t,t_0)=\boldsymbol{\mathcal{T}}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t')dt'\right)$$

公式 2.32

这里这个手写体的$\boldsymbol{\mathcal{T}}$，代表的是一个编时算符。它要求指数函数的指数项在展开过程中满足如下形式：

$$\hat{U}(t,t_0)=I+\sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}dt_n\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\cdots\hat{H}(t_n)$$

公式 2.33

这个展开，叫戴森展开（Dyson Expansion）。这个序列，也叫戴森序列（Dyson Series）。因此，大家在文献上看到毕卡迭代（Picard Iteration）和戴森展开（Dyson Expansion）的时候，在量子动力学的语境下，可以把它们当作一回事。

2.2 量子动力学中的绘景

现在，我们了解了时间演化算符，以及对其进行迭代计算的基本过程。这为处理相互作用系统中的动力学问题提供了严格的微扰理论框架。现在，我们转向

下一个概念：绘景（picture）。不同绘景的引入是为了从统一的时间演化结构中灵活地分配时间依赖性，从而使得我们可以根据具体问题选择最便捷的计算视角[8]。

在开始这个讨论之前，我们需要解释一下绘景这个概念和表象这个概念的区别，这对于我们理解量子力学还是挺重要的。在第一章，我们强调过表象（representation）在量子力学里面很重要，属于是这个理论中最最基础的内容。它是量子力学的基本的理论架构的层面的事情，甚至有一些康德哲学的涵义[9]。它强调的是我们在做物理学理论的时候，如何描述观测者对客观存在的感知。而绘景，对于一个物理学理论来说基础性就差很多。它的英文词叫 picture，无非是强调理论在具体实施的时候我如何描述动力学？换句话讲，它是个理论如何进行实施的概念，比如我可以用薛定谔绘景、海森堡绘景，或者相互作用这种介于其中的绘景，来描述动力学过程。但这些动力学过程，都不涉及我们在第一章讲的量子力学中最基础的那个层面的思考。下面，我们会详细介绍这几种绘景，它们的共同点是它们给出的可观测量算符的期待值必须完全一样（也就是说理论上的不同选择不能影响我们在物理上观测到的内容）！

2.2.1 薛定谔绘景、海森堡绘景

目前，最常见的绘景依然是薛定谔绘景。这里，人们关注的动力学演化是由时间演化算符作用在初始态上进行表达的。为方便起见，我们取$t_0 = 0$。因此，时间依赖的波函数演化按下式进行：

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t,0)|\psi_S(0)\rangle$$

[8]这句话或许现在大家还无法理解，请把本章学完后，回来再体会一下。

[9]虽然这一点在目前的教科书中提及地并不多，我们在本讲义中的提及整体上也比较谨慎。理解这部分内容，文献【李新征，2026】【王若熙，2026】或许更适合。

公式 2.34

我们用下标S来代表薛定谔绘景。基于这个含时演化的态矢量，t时刻可观测量算符的期待值可以表述为：

$$\langle A(t)\rangle = \langle\psi_{\mathrm{S}}(t)|\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle = \langle\psi_{\mathrm{S}}(0)|\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}(t,0)|\psi_{\mathrm{S}}(0)\rangle$$

公式 2.35

从这个设置，我们可以很清楚地看到在薛定谔绘景中，人们企图将量子系统的动力学演化都放到态矢量上。对于可观测量算符，它可以时间依赖，但它不负责这个量子系统的动力学演化[10]。

和薛定谔绘景形成鲜明区别的是海森堡绘景。在这里，人们将公式 2.35 最右边部分的中间项取出，用以表达动力学演化。也就是说对可观测量，定义：

$$\hat{A}_{\mathrm{H}}(t) = \hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}(t,0)$$

公式 2.36

与之相应，在态矢量方面，定义：

$$|\psi_{\mathrm{H}}\rangle = |\psi_{\mathrm{S}}(0)\rangle$$

公式 2.37

这样的话，可观测量的期待值和薛定谔绘景保持一致：

$$\langle A(t)\rangle = \langle\psi_{\mathrm{H}}|\hat{A}_{\mathrm{H}}(t)|\psi_{\mathrm{H}}\rangle$$

$$= \langle\psi_{\mathrm{S}}(0)|\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}(t,0)|\psi_{\mathrm{S}}(0)\rangle = \langle\psi_{\mathrm{S}}(t)|\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle$$

公式 2.38

换句话讲，虽然对待量子力学的动力学演化方式不同（对海森堡绘景，动力学演化由可观测量算符来负责），物理世界是没有区别的。

[10]但这个算符的形式可以依赖于时间，通过外部设置、测量方向、外场来实现。但这个量子系统的动力学演化部分，是由演化算符作用在波函数上来完成。

对海森堡绘景而言，它有一个形式上的优势。在经典力学中人们一般关注的是力学量的含时演化，而在量子力学中我们常说可观测量在经典极限下对应某力学量。在海森堡绘景中，公式 2.36 随描述的可观测量的时间依赖与经典力学中力学量的含时演化在形式上更加接近，也更容易做类比。

具体而言，这个可观测量算符的含时演化是满足：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{A}_{\mathrm{H}}(t)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}(t,0)\right)$$
$$=\frac{\partial}{\partial t}\left(\hat{U}^{\dagger}(t,0)\right)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}(t,0)+\hat{U}^{\dagger}(t,0)\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\hat{U}(t,0)+\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\frac{\partial}{\partial t}\left(\hat{U}(t,0)\right)$$

公式 2.39

的。这样的话，利用公式 2.14 及其共轭等式$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}^{\dagger}(t,0)=\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{H}$，就可以进一步将上式简化为：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{A}_{\mathrm{H}}(t)&=-\frac{1}{i\hbar}\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{H}(t)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}(t,0)+\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{H}}\\&+\frac{1}{i\hbar}\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{H}(t)\hat{U}(t,0)\\&=\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{H}(t)\hat{U}(t,0)-\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{H}(t)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}(t,0)\right]\\&+\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{H}}\\&=\frac{1}{i\hbar}\left[\left(\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}(t,0)\right)\left(\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{H}(t)\hat{U}(t,0)\right)\right.\\&\left.-\left(\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{H}(t)\hat{U}(t,0)\right)\left(\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}(t,0)\right)\right]+\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{H}}\\&=\frac{1}{i\hbar}\left[\left(\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}(t,0)\right),\left(\hat{U}^{\dagger}(t,0)\hat{H}(t)\hat{U}(t,0)\right)\right]+\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{H}}\\&=\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{A}_{\mathrm{H}}(t),\hat{H}_{\mathrm{H}}(t)\right]+\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{H}}\end{aligned}$$

公式 2.40

这里的$\left(\frac{\partial \hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{H}}$等于：

$$\left(\frac{\partial \hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{H}} = \hat{U}^{\dagger}(t,0)\frac{\partial \hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\hat{U}(t,0)$$

公式 2.41

公式 2.40 最左边和最右边的等号给出的，就是著名的海森堡运动方程了。

从这个方程，我们可以看出在海森堡绘景下可观测量算符的时间依赖可以有两个来源：1）量子系统的含时演化，由$\left[\hat{A}_{\mathrm{H}}(t),\hat{H}_{\mathrm{H}}(t)\right]$负责；2）薛定谔绘景中可观测量算符的含时依赖关系，由$\left(\frac{\partial \hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{H}}$负责。对于像$\hat{x}$、$\hat{p}$这样的不显然含时的算符，上式可简化为：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{x} = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{x},\hat{H}_{\mathrm{H}}\right]$$

公式 2.42

哈密顿量本身和含时演化算符对易，它继续等于：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{x} = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{x},\hat{H}\right] = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{x}\right]$$

公式 2.43

这里的$\hat{H}$就是我们在薛定谔绘景中常说的哈密顿量算符。和此公式对应，也有：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{p} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{p}\right]$$

公式 2.44

这就是玻恩和约当 1925 年在他们的两人文章中提出的坐标与动量算符的运动方程【Born，1925b】。需要说明的是，薛定谔的波动力学建立后，狄拉克系统发展了表象理论。现代所谓“海森堡绘景”是在这一系列工作的基础上形成的，因其核心动力学思想来自海森堡而得名。但核心的运动方程（公式 2.39–2.42），各有

出处【沈顺清，2025】。客观的讲，和相对论力学由爱因斯主导不同[11]，量子力学的产生确实是一系列物理学科的英雄共同谱写的英雄谱，偏面地强调某个人都会失掉公允【李新征，2026】。我们在学习物理学的时候，结合历史，把科学家当作生活在某个时代的人，对于我们理解自己的学科并在将来可能的情况下做出自己的贡献是会有帮助的。前面也讲过，这也是本讲义的第一章按目前的形式总结的一个关键原因【李新征，2026】。

现在，我们讲完了薛定谔绘景中按量子态的演化处理量子动力学的策略（公式 2.34 与 2.35），讲完了海森堡绘景中按可观测量的演化处理量子动力学的策略（公式 2.36–2.38）。在海森堡绘景中，由于量子态不演化，可观测量的含时演化（公式 2.40）给出了可以和经典力学进行类比的运动方程。在薛定谔绘景中，为了进行相似的类比，我们也进行一个类似的推导。出发点，是公式 2.35。对其进行时间微分，可得：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A(t)\rangle &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\langle\psi_{\mathrm{S}}(t)|\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle\right)\\ &= \frac{\partial}{\partial t}\left(\langle\psi_{\mathrm{S}}(t)|\right)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle + \left\langle\psi_{\mathrm{S}}(t)\left|\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right|\psi_{\mathrm{S}}(t)\right\rangle\\ &\quad + \langle\psi_{\mathrm{S}}(t)|\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\frac{\partial}{\partial t}\left(|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle\right)\end{aligned}$$

公式 2.45

之后，利用$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle = \hat{H}_{\mathrm{S}}(t)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle$，上式可简化为：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A(t)\rangle &= \frac{i}{\hbar}\langle\psi_{\mathrm{S}}(t)|\hat{H}_{\mathrm{S}}(t)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle - \frac{i}{\hbar}\langle\psi_{\mathrm{S}}(t)|\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{H}_{\mathrm{S}}(t)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle + \langle\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\rangle\\ &= \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}_{\mathrm{S}}(t),\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)]\rangle + \langle\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\rangle\end{aligned}$$

公式 2.46

[11]1905 年之前庞加莱和洛伦兹各有其自身的贡献，但庞加莱 1911 年就去世了，洛伦兹后期也没有做太重要的工作，因此就整个理论而言（狭义加广义），爱因斯坦独角戏的特点还是很明显的。

这样，在薛定谔绘景下，我们依然可以看到量子动力学中动力学项$\langle[\hat{H}_{\mathrm{S}}(t),\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)]\rangle$以及来自观测量定义或实验条件设置的显式时间项$\langle\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\rangle$。公式 2.46 可以与公式 2.40 进行直接的类比。这两个公式的物理本质是一样的。其形式上的区别，也恰恰可以反映薛定谔绘景与海森堡绘景的区别[12]。

2.2.2 相互作用绘景

除了薛定谔与海森堡这两种用量子态和用可观测量算符分别负责量子动力学演化的绘景，在很多实际应用中，我们还会讲到一种介于其中的选择：相互作用绘景。它有时也被称为狄拉克绘景。它的特点，是把一部分时间演化放在态矢量上，一部分时间演化放在可观测量算符上。它特别适合处理一个可解的系统受到一个扰动之后的响应。或许也是因为这个原因，它也被称为相互作用绘景[13]。

2.2.2.1 相互作用绘景的理论框架

在相互作用绘景中，系统的哈密顿量被分解为：

$$\hat{H}(t)=\hat{H}_0(t)+\hat{V}(t)$$

公式 2.47

这里，$\hat{H}_0(t)$往往对应可以精确求解部分，$\hat{V}(t)$往往来自于相互作用或外场。因为$\hat{V}(t)$的存在，整个哈密顿量的量子系统就变得不能精确可解了。这时，我们就需要用相互作用绘景的方式对其动力学进行近似展开。这里面比较常见的例子是我

[12]具体而言，就是：海森堡绘景的演化完全由可观测量算符负责。而薛定谔绘景下，态负责演化，可观测量本身不负责演化。要想把可观测量放到负责演化的一个动力学方程中，必须把负责动力学演化的态考虑进去。然后，期待值的运动方程与海森堡绘景下的运动方程有类似的形式。

[13]可解的系统往往是无相互作用的。之后，人们把相互作用作为一个扰动代入。

有一个处于电磁场中的原子。这时，我就可以把$\hat{H}_0(t)$当作是无外场的时候的原子，它的解我们都知道。然后，外场作为扰动加入。直接用完全的哈密顿量算态矢量的实时演化，或者按照海森堡的方式看可观测量算符的实时演化的话，求解过程都会很困难。这种情况下，我们就可以按下面讲的步骤，利用相互作用绘景来描述外场下的原子这个量子系统的实时动力学行为了。

这里，关键点是在面对实时演化算符$\hat{U}(t,0)$的时候，我们把它分成两部分。一部分是由公式 2.47 中的$\hat{H}_0(t)$确定的$\hat{U}_0(t,0)$，我们用它来演化态矢量。这个$\hat{U}_0(t,0)$满足的方程是：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}_0(t,0)=\hat{H}_0(t)\hat{U}_0(t,0)$$

公式 2.48

它描述的是哈密顿量为$\hat{H}_0(t)$的量子系统的含时演化，往往可精确求解。这个$\hat{U}_0(t,0)$的初始条件是：

$$\hat{U}_0(0,0)=I$$

公式 2.49

基于这个算符，我们说相互作用绘景下的波函数的演化满足：

$$|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle=\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle$$

公式 2.50

这个公式非常好玩，因为演化算符取了共轭，它作用在薛定谔绘景下已经演化好的波函数上。这意味着在薛定谔绘景的方式演化好的波函数基础上，相互作用绘景要按$\hat{H}_0(t)$定义的量子系统的方式进行一个反向的时间演化，把$|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle$中的一部分内容抵消掉。剩余部分，是相互作用绘景下的含时态矢量。

既然波函数的演化相对于薛定谔绘景进行了一部分的抵消，那可观测量相对于薛定谔绘景，就要进行一定程度的演化。这个演化，也是按$\hat{U}_0(t,0)$进行的。其

遵循的公式为：

$$\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)=\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}_0(t,0)$$

公式 2.51

这样的话，相互作用绘景中，可观测量的期待值等于：

$$\begin{aligned}\langle A(t)\rangle &= \langle\psi_{\mathrm{I}}(t)|\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle \\ &= \langle\psi_{\mathrm{S}}(t)|\hat{U}_0(t,0)\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}_0(t,0)\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle \\ &= \langle\psi_{\mathrm{S}}(t)|\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle\end{aligned}$$

公式 2.52

很显然，物理世界中可观测的量和薛定谔绘景中的表达是一致的。绘景仅仅是理论上在描述动力学的时候的选择。

对哈密顿量而言，除去$\hat{H}_0(t)$，相互作用部分在相互作用绘景中的表达可写为：

$$\hat{V}_{\mathrm{I}}(t)=\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{V}(t)\hat{U}_0(t,0)$$

公式 2.53

这里的$\hat{V}(t)$，就是公式 2.47 中的$\hat{V}(t)$。而整个哈密顿量，则变成了：

$$\hat{H}_{\mathrm{I}}(t)=\hat{H}_0(t)+\hat{V}_{\mathrm{I}}(t)$$

公式 2.54

这个公式里$\hat{H}_0(t)$的部分没有发生变化，是因为$\hat{H}_0(t)$和$\hat{U}_0(t,0)$互易。

现在，我们定义了波函数演化、定义了可观测量演化，并说明了可观测量期待值与其它两个绘景一致。在薛定谔绘景下，我们在处理含时演化的时候关注点的是波函数，相应的方程是波函数演化方程（公式 2.14 加公式 2.34）。在海森堡绘景下，波函数不演化，可观测量算符演化满足公式 2.40。在相互作用绘景中，由于波函数与可观测量算符都进行动力学演化，我们严格意义上是需要两个方程

的。它们的具体形式是：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle=\hat{V}_{\mathrm{I}}(t)|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$$

公式 2.55

（这里的$\hat{V}_{\mathrm{I}}(t)$满足公式 2.53），以及：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)=\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_0(t),\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)\right]+\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{I}}$$

公式 2.56

（这里的$\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)$和$\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{I}}$满足公式 251）。为了让讲义通畅，下面我们对这两个公式也进行一下推导。

我们先看公式 2.55，它描述的是波函数的演化：

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle&=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle\right)\\&=i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\right)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle+i\hbar\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\left(\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle\right)\end{aligned}$$

公式 2.57

这里，因为$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}_0(t,0)=\hat{H}_0(t)\hat{U}_0(t,0)$，所以$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)=\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{H}_0(t)$。同时，$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle=\left(\hat{H}_0(t)+\hat{V}(t)\right)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle$。这样的话，上式可化为：

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle&=-\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{H}_0(t)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle+\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\left(\hat{H}_0(t)+\hat{V}(t)\right)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle\\&=\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{V}(t)|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle\end{aligned}$$

公式 2.58

而$|\psi_{\mathrm{S}}(t)\rangle=\hat{U}_0(t,0)|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$，因此：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle=\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{V}(t)\hat{U}_0(t,0)|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle=\hat{V}_{\mathrm{I}}(t)|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$$

公式 2.59

公式 2.55 得证。

之后，是公式 2.56，含时可观测量算符的演化方程。我们从公式 2.51 出发，取时间微分：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)=\left(\frac{\partial\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)}{\partial t}\right)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}_0(t,0)+\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)\hat{U}_0(t,0)$$
$$+\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\left(\frac{\partial\hat{U}_0(t,0)}{\partial t}\right)$$

公式 2.60

同样，因为$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)=\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{H}_0(t)$和$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}_0(t,0)=\hat{H}_0(t)\hat{U}_0(t,0)$，它可以化为：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)&=\frac{i}{\hbar}\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{H}_0(t)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}_0(t,0)+\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)\hat{U}_0(t,0)\\&\quad-\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t)\hat{U}_0(t,0)\\&=\frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}_0(t)\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}_0(t,0)-\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}_0(t,0)\hat{H}_0(t)\right)\\&\quad+\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)\hat{U}_0(t,0)\\&=\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_0(t),\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}_0(t,0)\right]+\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{I}}\\&=\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_0(t),\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)\right]+\left(\frac{\partial\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)}{\partial t}\right)_{\mathrm{I}}\end{aligned}$$

公式 2.61

这样的话，公式 2.56 同样得证。相互作用绘景中的关键方程也都已呈现（公式 2.52–2.56）。

2.2.2.2 相互作用绘景与微扰论

在下一节我们开始讲一些具体的应用之前，我们结合微扰论来详细介绍一下相互作用表象的优势。在前面的公式 2.52–2.56 中，我们充分利用可解的$\hat{H}_0(t)$系统的$\hat{U}_0(t,0)$得到了$\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)$。同时，由于$\hat{V}_{\mathrm{I}}(t)=\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{V}(t)\hat{U}_0(t,0)$是个小量，我们也可以通过公式 2.55（即：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle=\hat{V}_{\mathrm{I}}(t)|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$）利用积分迭代展开的方式得到$|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$，进而为我们通过$\langle A(t)\rangle=\langle\psi_{\mathrm{I}}(t)|\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$计算$\langle A(t)\rangle$创造条件。

这里，通过$\hat{U}_0^{\dagger}(t,0)\hat{A}_{\mathrm{S}}(t)\hat{U}_0(t,0)$计算$\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)$的步骤是直接的[14]，通过$\langle A(t)\rangle=\langle\psi_{\mathrm{I}}(t)|\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$计算$\langle A(t)\rangle$的步骤也是直接的[15]。相对不太直接的点，就是通过$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle=\hat{V}_{\mathrm{I}}(t)|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$（公式 2.52）计算$|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$。这是一个微分方程，参考 2.1 节关于毕卡迭代（Picard Iteration）和戴森展开（Dyson Expansion）讨论，我们也可以通过积分的方式对其进行求解。同时，我们也可以很直接地展示在相互作用弱（$\hat{V}(t)$相对于$\hat{H}_0(t)$小）的情况下，可以用低阶展开得到好的结果。

这里，我们可以引入相互作用表象下的演化算符：

$$|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle=\hat{U}_{\mathrm{I}}(t,0)|\psi_{\mathrm{I}}(0)\rangle$$

公式 2.62

因为$\hat{U}_0(0,0)=I$，根据公式 2.50，有$|\psi_{\mathrm{I}}(0)\rangle=|\psi_{\mathrm{S}}(0)\rangle$。因此，$|\psi_{\mathrm{I}}(0)\rangle$是已知的。求解$|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$与求解$\hat{U}_{\mathrm{I}}(t,0)$一致。公式 2.62 代入公式 2.55，可得：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}_{\mathrm{I}}(t,0)=\hat{V}_{\mathrm{I}}(t)\hat{U}_{\mathrm{I}}(t,0)$$

公式 2.63

根据公式 2.62，很显然$\hat{U}_{\mathrm{I}}(0,0)=I$。结合这一点与公式 2.63，以及 2.1.2 小节讲的

[14] 因为前面说了$\hat{H}_0(t)$系统可解，因此$\hat{U}_0(t,0)$已知。

[15] $|\psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle$和$\hat{A}_{\mathrm{I}}(t)$知道了直接积分即可。

迭代，很显然有：

$$\hat{U}_{\mathrm{I}}(t,t_0)=\boldsymbol{\mathcal{T}}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{V}_{\mathrm{I}}(t')dt'\right)$$

公式 2.64

和公式 2.32 一样，这里有个编时算符$\boldsymbol{\mathcal{T}}$。在$\left[\hat{H}_{\mathrm{I}}(t_1),\hat{H}_{\mathrm{I}}(t_2)\right]\neq 0$时，上式的解析解不存在。*但是由于$\hat{H}_I(t)$相对于$\hat{H}(t)$一般都比较小，按照上式对$\hat{U}_I(t,t_0)$进行展开的时候，展开阶数的要求一般都不高。这也就使得相互作用绘景与动力学的微扰理论存在天然联系。*

为了清晰地展示这一点，我们只需将公式 2.48 中的哈密顿量写为$\hat{H}(t)=\hat{H}_0(t)+\lambda\hat{V}(t)$。这里，$\lambda$是一个形式上的小参数。这样，公式 2.64 在展开的时候，第一项和第二项以及高阶项就可以写为：

$$\hat{U}_{\mathrm{I}}(t,t_0)=I+\lambda\left(-\frac{i}{\hbar}\right)\int_{t_0}^{t}\hat{H}_{\mathrm{I}}(t')dt'+\lambda^2\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\hat{H}_{\mathrm{I}}(t_1)\hat{H}_{\mathrm{I}}(t_2)+\cdots$$

公式 2.65

这样，在微扰的情况下，高阶项在数值上变得不重要这一点就比较直观了。在 2.4.1 节，我们讲费米黄金规则的时候，这一点会更加清楚。

2.3 可精确求解的量子动力学模型

现在，有了薛定谔绘景、海森堡绘景和相互作用绘景的语言，我们来讨论量子动力学中的实际问题以及从这些问题中我们可以看到的关键的与量子力学的动力学相关的概念。前面强调过，绘景本身并不产生新的物理内容，它们的作用在于选择一种更适合具体问题的描述方式：有时让态矢量演化比较方便，有时让算符演化比较方便，有时则把哈密顿量分解为“可解部分”和“相互作用部分”，

从而建立系统的近似方法。

为了使后续关于实际应用的讨论具有层次性，下面把量子动力学问题整体分为两类。第一类是相对来讲结构简单、可以精确求解或直接化为有限维矩阵问题的系统，基于这些问题，我们比较容易引入一些概念；第二类，则主要面对多自由度的量子力学问题。通过对这类问题的讨论，我们可以学会在面对一个实际体系的时候，如何在量子力学层面展开我们的理论描述。我们把第一类放在本节讲解，这是基础。在下一节，我们以费米黄金规则和玻恩–奥本海默近似为两个极端[16]，讨论第二类相对复杂的应用情况。

2.3.1 时间无关哈密顿量系统的演化、自相似度随时间的变化

我们从哈密顿量与时间无关的量子系统开始，围绕一个关键概念（自相似度、也叫保真度，记为$F(t)$）展开。先看最简单的情况，初态是一个具有精确的能量的本征态$|\phi_n\rangle$，满足：

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$$

公式 2.66

这时，由于哈密顿量与时间无关，演化算符$\hat{U}(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}}$作用到这个态上，结果就是（取$t_0 = 0$）：

$$|\phi_n, t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|\phi_n, 0\rangle$$

公式 2.67

如果我们取相关振幅（autocorrelation amplitude，也叫回归振幅，t时刻的量子态

[16]一个特征是外场频率大，场强小；一个是频率小，场强大。最难的是频率大、场强大，这个在非绝热效应那部分介绍。通过这样一个整理，我们大致覆盖了所有情况。后面讲的时候，大家可以结合具体的讨论来再次体会。

与 0 时刻的量子态的内积，记为$C(t)$）来描述t时刻的状态和初始状态的相似程度，这种情况下，我们可得：

$$C(t) = \langle \phi_n, 0 | \phi_n, t \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

公式 2.68

这是一个模始终为一的仅仅实部和虚部相互配合地振荡的复数。由于$|C(t)|^2 = 1$，这说明定态虽然获得了时间相位，但物理状态的形状不变。量子态本质上始终保持初态的性质。这时，我们也说保真度（即$F(t) = |C(t)|^2$）为一。

如果初态是一系列具有精确的能量的本征态$|\phi_n\rangle$的线性叠加呢？比如：

$$|\psi, 0\rangle = \sum_n c_n |\phi_n, 0\rangle$$

公式 2.69

这时，演化算符$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}}$作用到这个态上，结果就是：

$$|\psi, t\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} |\phi_n, 0\rangle$$

公式 2.70

这时，相关振幅就等于：

$$C(t) = \langle \phi_n, t | \phi_n, 0 \rangle = \sum_n |c_n|^2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

公式 2.71

考虑到保真度等于$|C(t)|^2$。这个公式中的相位会有很有趣的相互抵消的情况，我们可以稍微展开进行一些讨论。

最简单的情况是两个能级。这时，对于归一化的初态，公式 2.71 变为：

$$C(t) = |c_1|^2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + (1 - |c_1|^2) e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t}$$

公式 2.72

这时，如果取：

$$\bar{E} = \frac{E_1 + E_2}{2}$$

公式 2.73

以及

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

公式 2.74

则有：

$$F(t) = |C(t)|^2 = 1 - 4|c_1|^2(1 - |c_1|^2)\sin^2\left(\frac{\Delta E\, t}{2\hbar}\right)$$

公式 2.75

如果初态里面两个态等权重，$|c_1|^2 = 0.5$，则有：$4|c_1|^2(1 - |c_1|^2) = 1$。这时，$F(t)$的含时演化如图 2.1 所示。

如果初态里面两个态不等权重，比如$|c_1|^2 = 0.36$，则有：$4|c_1|^2(1 - |c_1|^2) = 0.9216$。这时，$F(t)$的含时演化如图 2.2 所示。它们的关键不同是$F(t)$的最小值在两个权重不同的时候不等于零。这个最小值对应的是$\frac{\Delta E\, t}{\hbar} = \pi$，也就是两个态按照自己的频率演化到相位差等于$\pi$的时刻的情况。如果初态中两个能级对应的态的贡献不同，它们无法完全抵消（图 2.2，最极端的情况就是一个态的权重为一，另一个为零，这时回归到一个态上演化的例子）。后面，我们会专门地讲两能级系统和 Bloch 球。这个概念在那里会由更具体的体现。这里，大家先对两能级系统中两个量子态之间的相对相位有个初步认识即可。很大程度上，量子力学就是一个在复数域上玩儿相位的物理学，相位之间的相互增强与抵消恰恰就是诸多新奇的量子现象的来源。

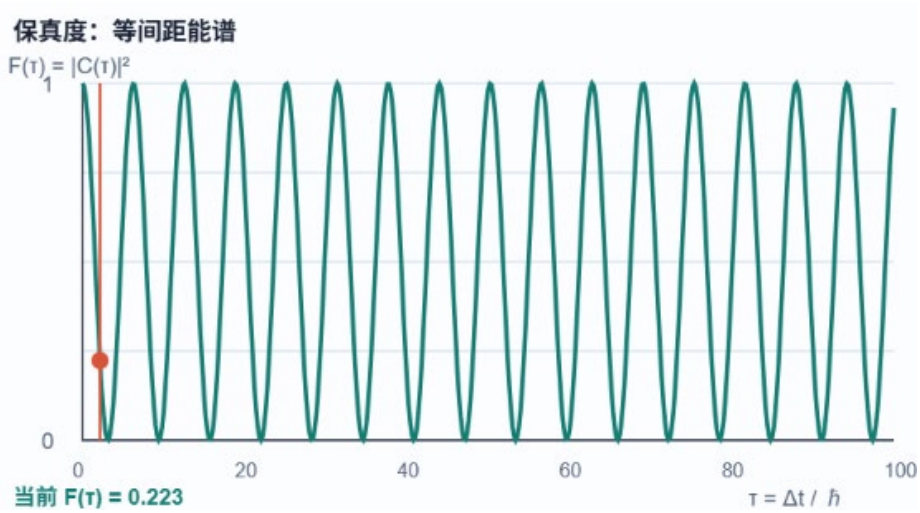

图 2.1 两能级系统的含时演化，初态中两个态的权重相同的情况。

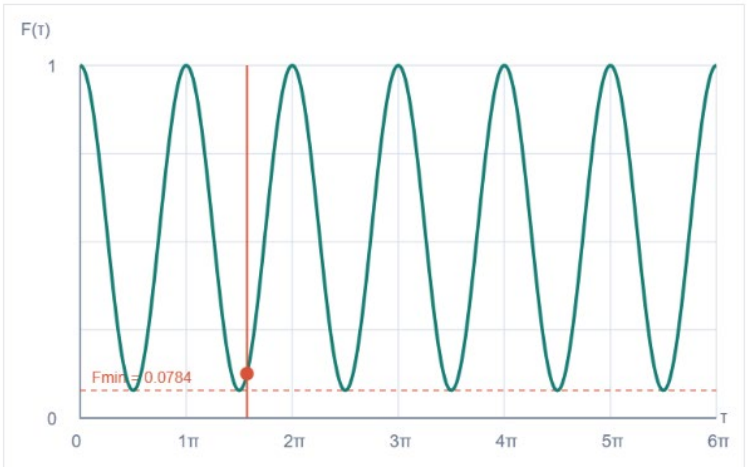

图 2.2 两能级系统的含时演化，初态中两个态的权重不同的情况。

除了两能级系统，相位在公式 2.71 里面能级数增加的时候会有更好玩的表现。比如，等间距、初态三个能级权重相同，振荡就会如图 2.3 所示。等间距、初态三个能级权重不同，振荡就如图 2.4。这里，权重的影响和两能级系统是类似的(等权重的时候相位抵消比较容易发生,保真度在振荡过程中也容易降为零)。整体而言，这些曲线都比较有规律，这是因为这里有三个能级等间距的要求。这种等间距保证了三个态在演化过程中相位在长时也有相互抵消与相互增长这种很和谐的振荡。如果三个能级不等间距，保真度的演化会更不规律一些（图 2.5

和图 2.6)。但由于是一个三能级系统，长时来看，保真度还有回到一的时候。

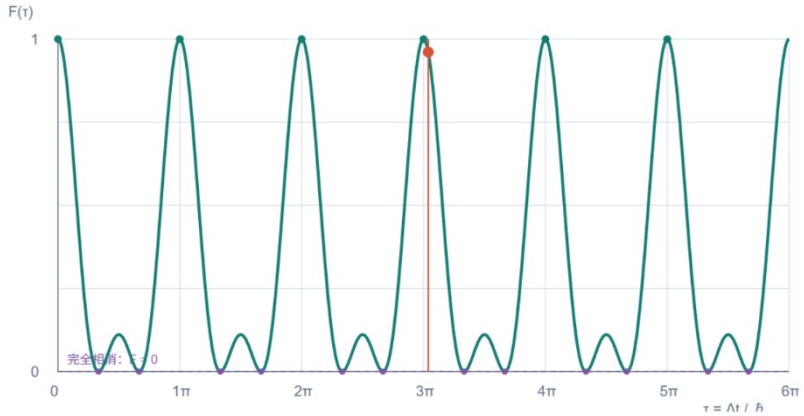

图 2.3 三能级系统，等间距，等权重。

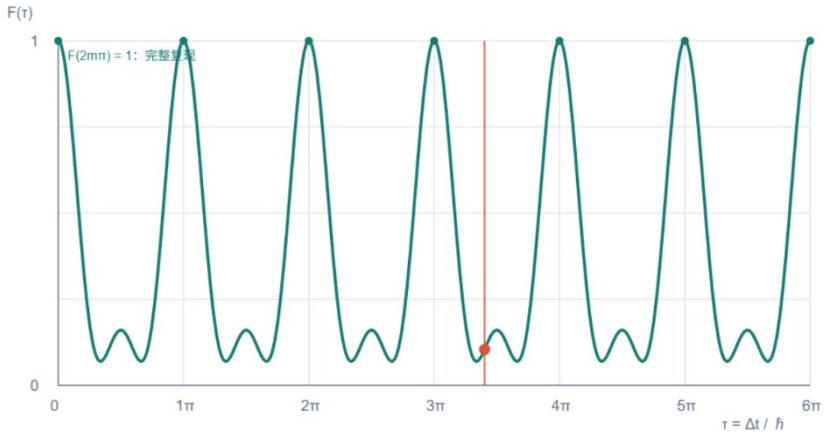

图 2.4 三能级系统，等间距，不等权重。

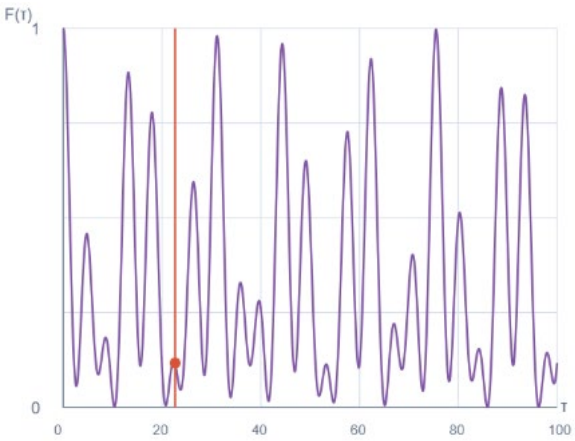

图 2.5 三能级系统，不等间距，等权重。对三个频率不成有理比的封闭系统（$E_1 = 0$、$E_2 = \Delta$、$E_1 = \sqrt{2}\Delta$、），保真度一般不会收敛到某个固定值，也不会像耗散系统一样永久衰

减。它表现为准周期运动。有限时间内看似“衰减”的部分， 来自不同能量分量的相位相消；后续回归峰来自相位的部分重新对齐。

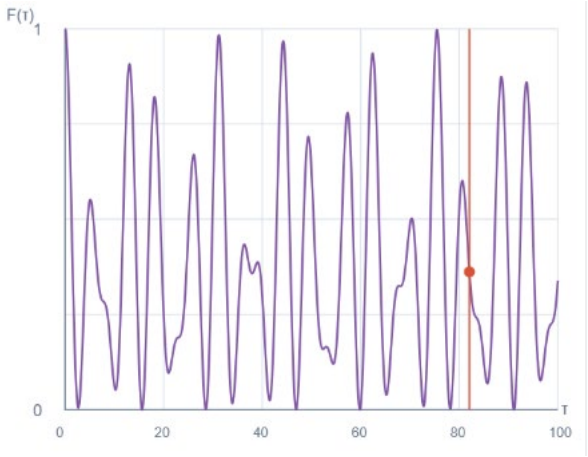

图 2.6 三能级系统，不等间距，不等权重。该演化同样没有等间距能谱中的严格共同复现周期。保真度出现的下降是不同能量成分发生相位相消的结果，而回归峰则表示部分相位重新接近对齐。系统是封闭且幺正演化的，信息并未被不可逆地消除。

从两能级到三能级系统，等间距保证的是非常有规律的保真度回归一的演化行为。能级个数增加的效果是保真度在两个一之间有相对长时的比较低的状态。能级数从三增加到 100，等间距分布的化，这种回归一的行为还会保持（图 2.7）。这里的关键点是能级等间距分布。初始态各能级的权重改变的仅仅是峰值之间的演化细节（图 2.8）。但如果能级差随机分布，保真度就会因为相位抵消迅速下降（图 2.9）。由于是封闭系统，量子相干的信息并没有被完全不可逆地抹去。但这里我们看到的相位抵消的行为对于我们后面处理很多实际问题都会有很大的帮助。

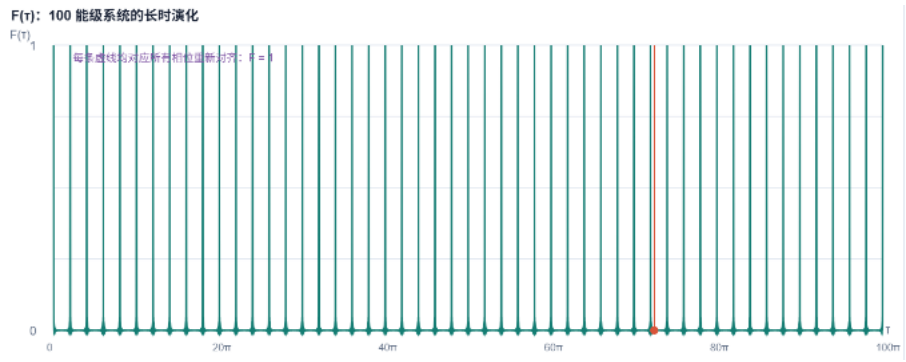

图 2.7 一百个能级系统的量子系统，等间距，等权重。初态为 100 个等间距能量本征态的等权叠加。大量能量分量会在短时间内发生显著相位相消， 但由于能谱严格等间距，所有相对相位会每隔一个共同周期重新对齐。

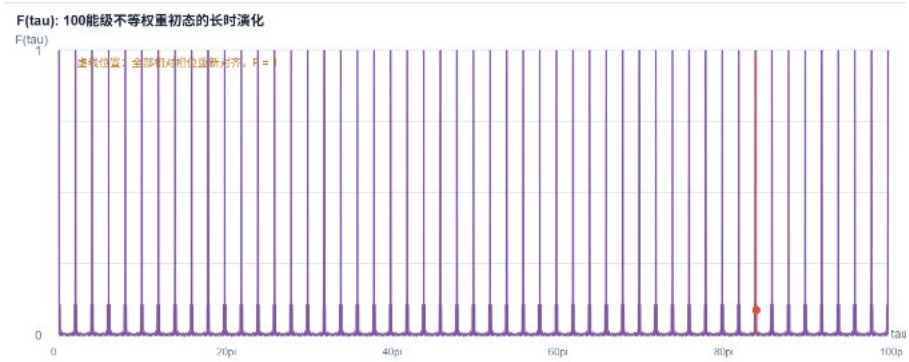

图 2.8 一百个能级系统的量子系统，等间距，等权重。初态含有全部 100 个能量本征态，但各态权重不同。 权重的差异改变保真度在一个周期内的细节和最低值， 但不会改变等间距能谱的严格复现周期。

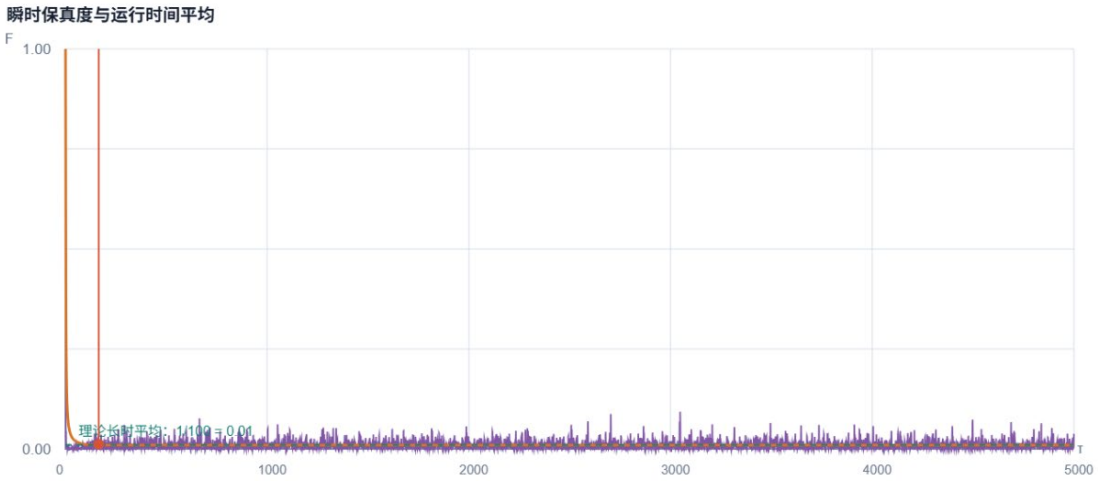

图 2.9 初态由 100 个能量本征态等权叠加构成。能级间隔随机且不等，因而相对相位没有共同的短周期。保真度的下降表示相位相消。橙线代表平均值（1/100）。相对于平均值，瞬时的保真度涨落还是比较小的。说明后面要讲的无规位相近似在这里是个好近似。

2.3.2 无规位相近似、量子态的谱线展宽与相干时长

从上一小节的讨论，我们就可以引入一个在量子多体物理中经常用到的近似了。这个近似叫做无规位相近似。它的数学思想，在图 2.9 中已经有所体现。在这个图里面，我们用橙色的线来表示保真度的平均值。在t比较大的时候，这个平均值是 1/100。由于这个值太小，它这个在图 2.9 中还不太清楚。这时，我们可以从图 2.10 中通过 5 能级和 10 能级的随机间距、等权重量子系统更明显的看出。在这个图里面，橙线的平均值的位置（1/5 和 1/10）更明显一些。但同时，由于能级数少了，保真度的瞬时浮动也要大很多。

这个行为的数学原理我们可以从公式 2.71 出发得到，通多对$C(t)$求模，有：

$$F(t) = |C(t)|^2 = \sum_n \sum_m |c_n|^2 |c_m|^2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t}$$

$$= \sum_n |c_n|^4 + 2 \sum_{n<m} |c_n|^2 |c_m|^2 \cos\left(\frac{(E_n - E_m)t}{\hbar}\right)$$

公式 2.76

图 2.9 和 2.10 展示给我们的，就是当能级无序，且$|c_n|^2 = 1/N$的时候，$F(t)$的平均值就是$1/N$。这里，一个关键点就是公式 2.76 中的非对角项因为相互之间的相位抵消而消失，因此：

$$F(t) \approx \sum_n |c_n|^4 = 1/N$$

公式 2.77

如果能级数很多，这个近似数值表现很好（如图 2.9，$F(t)$的瞬时浮动还是比较小的）。如果能级数比较少，这个近似数值表现地就比较差（如图 2.10，特别是

$N=5$的情况，瞬时浮动很大)。

同时，我们也要注意到上面讨论的是各态等权重的情况。如果不等权重，最后的平均值会大于$1/N$。这是因为这时有效参与相位抵消的量子态的数目实际上减少了，“有效地”减少为权重比较大的量子态的个数。最极端的情况，如果初态由某个态或某两个态主导，$F(t)$肯定又会回到已知很大或者近似振荡的状态。这些，应该说都是很合理的、符合我们预期的数值结果。总结起来，就是无规位相近似适用于参与的态比较多、权重相对平均、间距无序的情况。很多后续应用，实际上也是围绕这些特征展开的。

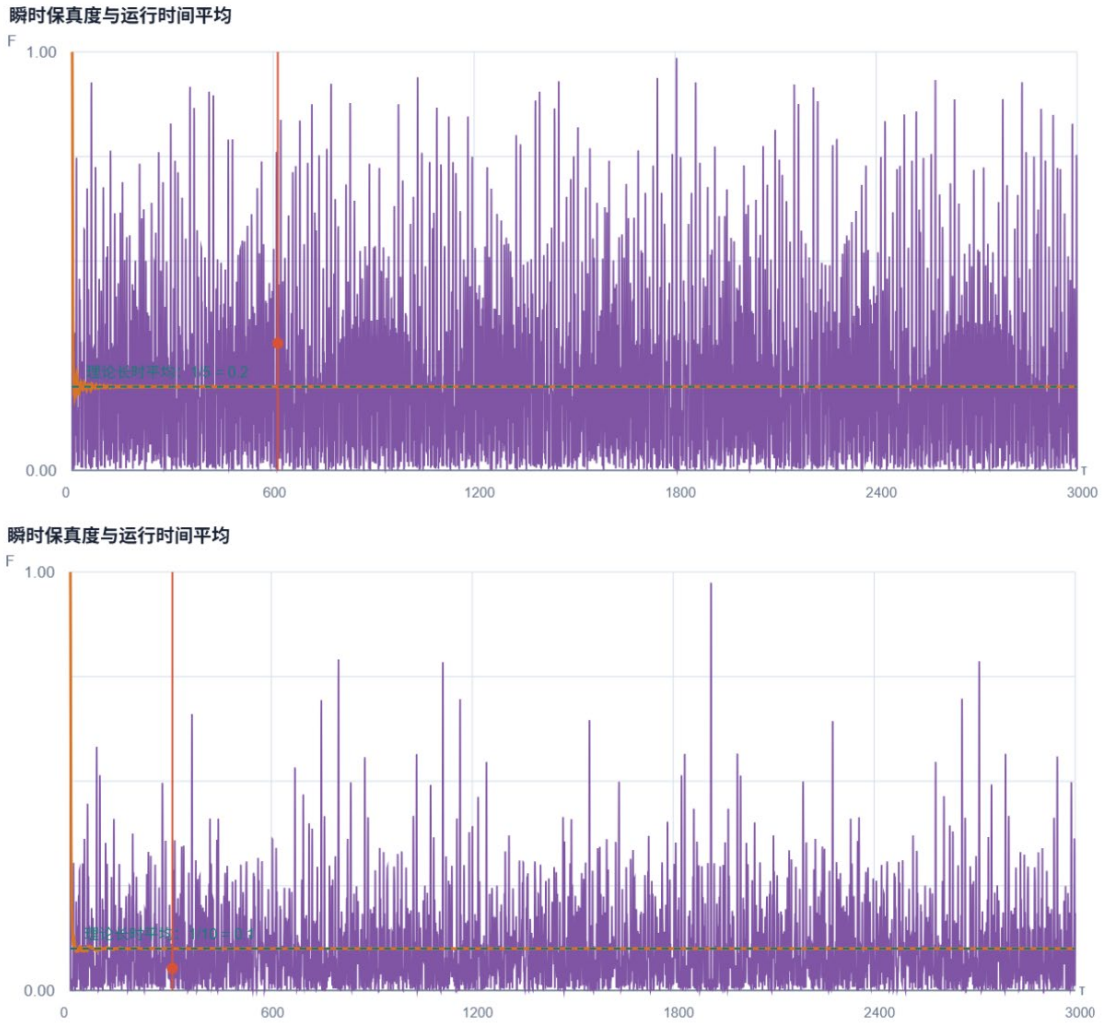

图 2.10 初态由 5 个（上图）、10 个（下图）能量本征态等权叠加构成。能级间隔随机且不等，因而相对相位没有共同的短周期。保真度的下降表示相位相消。橙线代表平均值（1/5、1/10）。相对于平均值，瞬时的保真度涨落都很大。无规位相近似在这里不是好近

似。

前面讨论的都是分离的、用δ来描述的well-defined的能级。但在实际系统中，我们能够制备出的量子态往往都是具有一定展宽的。它是一系列能量很相近的态的线性叠加。因此，前面的关于态的加和需要被态密度所替代：

$$\sum_{n} \quad \rightarrow \int \mathrm{d}E\rho(E)$$

公式 2.78

这里的$\rho(E)$代表的是态密度。同时，态的权重也需要被连续的处理：

$$c_n \rightarrow g(E)$$

公式 2.79

这样带了的一个结果就是之前的公式 2.71 很自然地就变成了：

$$C(t) = \int \mathrm{d}E|g(E)|^2\rho(E)\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

公式 2.80

同时，下面这个式子

$$\int \mathrm{d}E|g(E)|^2\rho(E) = 1$$

公式 2.81

也取代了之前的归一化条件。

我们需要知道的是对于通常由某一能量尺度附近的实验制备过程产生的波包或准粒子激发（实际量子力学中的问题很多是这样的），$|g(E)|^2\rho(E)$的分布往往是在某个E_0附近，且具有一定的展宽ΔE的。这时，公式 2.81 可变形为：

$$C(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t} \int \mathrm{d}E|g(E)|^2\rho(E)\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E-E_0)t}$$

公式 2.82

其结果，就是$|g(E)|^2\rho(E)e^{-\frac{i}{\hbar}(E-E_0)t}$的积分在数值上扮演的角色就和前面我们讲的无规位相近似就可类比的。随着t的增加，量子态的保真度迅速降低。$|g(E)|^2\rho(E)$分布地越窄，$e^{-\frac{i}{\hbar}(E-E_0)t}$部分达到某个相位需要的时间就越长，因为这时更像一个单态演化。我们用ΔE来描述$|g(E)|^2\rho(E)$的峰的特征宽度。当$t \leq \hbar/\Delta E$的时候，这个峰内的量子态的相干性还可以保持得很好。因此，对于量子体系的谱而言，其峰宽往往和相应的量子态在时间轴上保持的相干性密切相关。具体，我们可以用公式：

$$\Delta t\, \Delta E \approx \hbar$$

公式 2.83

来描述其相干时长。这个公式的形式和我们第一章提到的不确定关系开起来类似。但物理，是不同的物理。这个公式的物理，是和量子态的动力学演化中不同态的相位抵消相关。

2.3.3 自由粒子及势场中的粒子的含时演化

本节的第三小节，是关于自由粒子及势场中的粒子的含时演化的。我们的策略，是先基于薛定谔表象看波函数的含时演化，并基于高斯波函数分析其动量依赖关系。之后，我们再利用海森堡绘景来介绍自由粒子体系里各个可观测量算符的运动方程。这样做的目的，是利用一个最简单的系统（无外势），最常见的波包（高斯波包），来理解量子态的含时演化，为下一节关于简谐振子和相干态的讨论奠定基础。

我们先从薛定谔绘景下波函数的含时演化说起。假设任意一个初态，它可以做一个动量空间中的分解：

$$|\psi,0\rangle=\int \mathrm{d}p\phi(p)|p,0\rangle$$

公式 2.84

其中的$|p,0\rangle$是这个自由粒子哈密顿量$\hat{H}$的本征函数，它在坐标表象下的形式是：

$$\langle x|p,0\rangle=e^{ipx/\hbar}$$

公式 2.85

其含时演化满足：

$$|p,t\rangle=e^{-i\frac{p^2t}{2m\hbar}}|p,0\rangle$$

公式 2.86

根据态叠加原理，公式 2.84 的系数$\phi(p)$不发生变化，各个分量含时演化，在t时刻波函数是它们的线性叠加。因此，$|\psi,t\rangle$满足：

$$|\psi,t\rangle=\int \mathrm{d}p\phi(p)e^{-i\frac{p^2t}{2m\hbar}}|p,0\rangle$$

公式 2.87

对任意一个初态的自由粒子，只要将其初始波函数分解得到的$\phi(p)$的形式代入上式，其t时刻的波函数都可以通过上式得到。

以一个高斯型的波包为例，它在坐标表象下的波函数标准形式是：

$$\langle x|\psi,0\rangle=\frac{1}{(2\pi\sigma_0^2)^{1/4}}e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4\sigma_0^2}+i\frac{p_0(x-x_0)}{\hbar}}$$

公式 2.88

其位置分布满足：

$$|\langle x|\psi,0\rangle|^2=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0}e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_0^2}}$$

公式 2.89

它的意思是这个波函数的中心位置为x_0，位置标准差是σ_0。

基于公式 2.88，我们可以通过傅里叶变化：

$$\langle p|\psi,0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\langle x|\psi,0\rangle e^{-ipx/\hbar}$$

公式 2.90

得到其动量空间的波函数形式：

$$\langle p|\psi,0\rangle=\left(\frac{2\sigma_0^2}{\pi\hbar^2}\right)^{1/4}e^{-\frac{\sigma_0^2(p-p_0)^2}{\hbar^2}-\frac{i}{\hbar}(p-p_0)x_0}$$

公式 2.91

这个$\langle p|\psi,0\rangle$就是公式 2.87 中的$\phi(p)$。它对应的动量分布的几率是：

$$|\langle p|\psi,0\rangle|^2=\frac{2\sigma_0}{\sqrt{2\pi}\hbar}e^{-\frac{2\sigma_0^2(p-p_0)^2}{\hbar^2}}$$

公式 2.92

同样，它也有中心（p_0），也有标准差（$\hbar/(2\sigma_0)$）。

将公式 2.91 代入 2.87，我们有：

$$\begin{aligned}\langle x|\psi,t\rangle&=\int\mathrm{d}p\phi(p)e^{-i\frac{p^2t}{2m\hbar}}\langle x|p,0\rangle\\&=\int\mathrm{d}p\left(\frac{2\sigma_0^2}{\pi\hbar^2}\right)^{1/4}e^{-\frac{\sigma_0^2(p-p_0)^2}{\hbar^2}-\frac{i}{\hbar}(p-p_0)x_0}e^{-i\frac{p^2t}{2m\hbar}}e^{ipx/\hbar}\end{aligned}$$

整理后，可以得到：

$$\langle x|\psi,t\rangle=\frac{1}{(2\pi)^{1/4}}\frac{1}{\sqrt{\sigma_0^2+i\frac{\hbar t}{2m}}}e^{\frac{i}{\hbar}p_0(x-x_0)-i\frac{p_0^2t}{2m\hbar}-\frac{\left(x-x_0-\frac{p_0t}{m}\right)^2}{4\sigma_0^2+\frac{2i\hbar t}{m}}}$$

公式 2.93

它所对应的概率分布函数具有：

$$|\langle x|\psi,t\rangle|^2=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x(t)}e^{-\frac{\left(x-x_0-\frac{p_0t}{m}\right)^2}{2\sigma_x^2(t)}}$$

公式 2.94

的形式。其中，

$$\sigma_x(t) = \sigma_0\sqrt{1+\left(\frac{\hbar t}{2m\sigma_0^2}\right)^2}$$

公式 2.95

这就意味着随着时间流逝，峰的展宽单调递增，峰高单点递减，而峰的中心位置则按$x_0 + \frac{p_0 t}{m}$匀速移动。这个中心位置的移动完全符合我们在经典力学中对一个自由粒子的轨迹运动的预期。峰宽和峰高的变化，则完全是一个量子层面的动力学效应。

为了把这个点看的更清楚，我们还可以借助海森堡绘景再看一下这个过程。在这个推导过程中，有两个公式很重要：

$$[\hat{x}, F(\hat{p})] = i\hbar\frac{\partial F(\hat{p})}{\partial \hat{p}}$$

公式 2.96

和

$$[\hat{p}, G(\hat{x})] = -i\hbar\frac{\partial G(\hat{x})}{\partial \hat{x}}$$

公式 2.97

理解这两个公式的方式很简单，就是将$F(\hat{p})$和$G(\hat{x})$进行一个多项式拆分，然后看$[\hat{x}, \hat{p}^n]$的效果。以$[\hat{x}, \hat{p}^2]$为例，它等于：

$$[\hat{x}, \hat{p}^2] = [\hat{x}, \hat{p}]\hat{p} + \hat{p}[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar 2\hat{p}$$

公式 2.98

这里，$2\hat{p}$显然就是$\partial\hat{p}^2/\partial\hat{p}$。而对于$[\hat{x}, \hat{p}^3]$，有：

$$[\hat{x}, \hat{p}^3] = \hat{p}[\hat{x}, \hat{p}^2] + [\hat{x}, \hat{p}]\hat{p}^2 = \hat{p}\, i\hbar 2\hat{p} + i\hbar\hat{p}^2 = i\hbar 3\hat{p}^2$$

公式 2.99

这里，$3\hat{p}^2$显然也是$\partial\hat{p}^3/\partial\hat{p}$。依此类推，对于多项式的任意一项，$\partial/\partial\hat{p}$这个关系都满足，显然就有公式 2.96 成立。对于公式 2.97，逻辑类似，唯一的区别就是

$[\hat{p},\hat{x}]=-i\hbar$。因此，它的右手边有个负号。

基于两个公式，我们就可以看自由粒子的运动了。根据 2.2.1 节我们讲的内容，有：

$$\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}[\hat{x},\hat{H}]=\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{x},\frac{\hat{p}^2}{2m}\right]=\frac{\hat{p}}{m}$$

公式 2.100

同时，因为：

$$\frac{\mathrm{d}\hat{p}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}[\hat{p},\hat{H}]=\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{p},\frac{\hat{p}^2}{2m}\right]=0$$

公式 2.101

我们知道$\hat{p}$不随时间变化，$\hat{p}(t)=\hat{p}(0)$。进而，由公式 2.100，有：

$$\hat{x}(t)=\hat{x}(0)+\frac{\hat{p}(0)}{m}t$$

公式 2.102

这样，在海森堡绘景中，由于波函数不变，对自由粒子动量算符自然也不随时间改变（公式 2.101），期待值自然不随时间变化。坐标算符，由于按公式 2.102 演化，有时间依赖项，其期待值满足：

$$\langle\hat{x}(t)\rangle=\langle\hat{x}(0)\rangle+\frac{t}{m}\langle\hat{p}(0)\rangle$$

公式 2.103

位置算符期待值随时间按p_0/m的速度匀速运动。

至于波包展宽随时间演化，我们可以通过算符的不确定度来进行理解。用公式 2.103 减去 2.102，定义：

$$\Delta\hat{x}(t)=\hat{x}(t)-\langle\hat{x}(t)\rangle$$

公式 2.104

以及：

$$\Delta\hat{x}(0) = \hat{x}(0) - \langle\hat{x}(0)\rangle$$

公式 2.105

和：

$$\Delta\hat{p}(0) = \hat{p}(0) - \langle\hat{p}(0)\rangle$$

公式 2.106

自然有：

$$\Delta\hat{x}(t) = \Delta\hat{x}(0) + \frac{t}{m}\Delta\hat{p}(0)$$

公式 2.107

对公式 2.107 进行平方，取期待值，有：

$$\sigma_x^2(t) = \sigma_x^2(0) + \frac{t^2}{m^2}\sigma_p^2(0) + \frac{t}{m}(\langle\Delta\hat{x}(0)\Delta\hat{p}(0)\rangle + \langle\Delta\hat{p}(0)\Delta\hat{x}(0)\rangle)$$

公式 2.108

对于高斯波包，下一节我们会讲它有如下性质（最小不确定度）：

$$\langle\Delta\hat{x}(0)\Delta\hat{p}(0)\rangle = \frac{i\hbar}{2}$$

公式 2.109

这时，利用：

$$[\Delta\hat{x}(0), \Delta\hat{p}(0)] = [\hat{x}(0), \hat{p}(0)] = i\hbar$$

公式 2.110

就有：

$$\langle\Delta\hat{p}(0)\Delta\hat{x}(0)\rangle = \langle\Delta\hat{x}(0)\Delta\hat{p}(0)\rangle - i\hbar = -\frac{i\hbar}{2}$$

公式 2.111

进而：

$$\sigma_x^2(t) = \sigma_x^2(0) + \frac{t^2}{m^2}\sigma_p^2(0)$$

公式 2.112

而之前，我们知道：

$$\sigma_x(0) = \sigma_0$$

公式 2.113

以及：

$$\sigma_p(0) = \frac{\hbar}{2\sigma_0}$$

公式 2.114

代入公式 2.112 就有：

$$\sigma_x^2(t) = \sigma_0^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2\sigma_0^2}$$

公式 2.115

也就是说t时刻的波包展宽满足公式 2.95。

此外，如果看$[\hat{x}(t), \hat{x}(0)]$，我们还会发现：

$$[\hat{x}(t), \hat{x}(0)] = \left[\hat{x}(0) + \frac{\hat{p}(0)}{m}t, \hat{x}(0)\right] = \frac{t}{m}[\hat{p}(0), \hat{x}(0)] = -\frac{i\hbar t}{m}$$

公式 2.116

根据不确定关系，有：

$$\langle\left(\Delta\hat{x}(t)\right)^2\rangle\langle\left(\Delta\hat{x}(0)\right)^2\rangle \geq \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2}$$

公式 2.117

它所描述的物理，也是展宽随时间的变化，和公式 2.95、2.115 都是一致的。

2.3.4 简谐振子、二次量子化初步、相干态

从上一节讨论，我们知道了对于一个量子的粒子，如果没有外势约束，它的中心会匀速移动，而它的波函数会逐渐散开。这个和我们常说的“一个集体没有

凝聚力会散掉”有一些相似的地方。那有什么措施可以阻碍这个过程呢[17]？在我们类比的现实生活的例子中，说的是凝聚力。在物理系统中，这个对应一个束缚的势场。这个势要是凹形的，把粒子聚住，而不是凸形的，加速其散开。

在所有的束缚的势场中，简谐振子在数学上是最简单的。它作为函数处处都解析。并且从全局的角度看，它的解也有最简单的解析表达。同时，更为关键的是，它还有一系列特殊的性质。比如，它的量子力学的解（即相干态）具有最小的不确定性（在上一小节我们已提到，本小节将详细解释），相干态的含时演化保持波形（之前没提到过，这一小节会细讲）。出于这种考虑，我们在这里基于简谐振子来讨论外势对一个量子的粒子的传播的影响。在讨论中，我们也可以初步引入一些二次量子化的表达方式，为第三章量子多体问题的讨论进行一些准备。

哈密顿量新形式：

我们先看简谐振子的哈密顿量：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

公式 2.118

很显然，它是不含时的。$\hat{x}$、$\hat{p}$就是位置和动量算符。如果基于它们定义算符：

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + \frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}}\hat{p}$$

公式 2.119

和

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - \frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}}\hat{p}$$

[17]这里的波包展宽变宽并不是电子失稳，而是其量子态空间分布发生变化。量子力学是建立在统计的基础上的，因此，这里并没有不合理的地方。

公式 2.120

那么，$\hat{a}$和$\hat{a}^\dagger$则具有如下性质：

$$\hat{a}+\hat{a}^\dagger = 2\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x}$$

公式 2.121

进而：

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)$$

公式 2.122

以及：

$$\hat{a}-\hat{a}^\dagger = \frac{2i}{\sqrt{2m\omega\hbar}}\hat{p}$$

公式 2.123

进而：

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(\hat{a}^\dagger-\hat{a})$$

公式 2.124

换句话讲，我们用$\hat{a}$和$\hat{a}^\dagger$，替代了$\hat{x}$和$\hat{p}$。当然，这里的$\hat{a}$和$\hat{a}^\dagger$并不是厄米算符。但它们平替$\hat{x}$和$\hat{p}$，可以把哈密顿量写出另外一种形式。

具体而言，就是我们利用公式 2.122 和 2.124，对哈密顿量中的动能项和势能项进行重新整理，得到：

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{1}{2m}\frac{m\hbar\omega}{2}(\hat{a}^\dagger-\hat{a})^2 = -\frac{\hbar\omega}{4}(\hat{a}^2+(\hat{a}^\dagger)^2-\hat{a}^\dagger\hat{a}-\hat{a}\hat{a}^\dagger)$$

公式 2.125

和

$$\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 = \frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar}{2m\omega}(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^2 = \frac{\hbar\omega}{4}(\hat{a}^2+(\hat{a}^\dagger)^2+\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a})$$

公式 2.126

进而，哈密顿量等于：

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}\hat{a}^{\dagger} + \hat{a}^{\dagger}\hat{a})$$

公式 2.127

这时，取$A = \sqrt{m\omega/(2\hbar)}$、$B = i/\sqrt{2m\omega\hbar}$，就有：

$$[\hat{a}, \hat{a}^{\dagger}] = [A\hat{x} + B\hat{p}, A\hat{x} - B\hat{p}] = 0 - AB(i\hbar) + BA(-i\hbar) = 0 = -i\hbar(AB + BA)$$
$$= -i\hbar 2\frac{i}{2\hbar} = 1$$

公式 2.128

进而：

$$[\hat{a}, \hat{a}^{\dagger}] = \hat{a}\hat{a}^{\dagger} - \hat{a}^{\dagger}\hat{a} = 1$$

公式 2.129

以及：

$$\hat{a}\hat{a}^{\dagger} = 1 + \hat{a}^{\dagger}\hat{a}$$

公式 2.130

此式代入公式 2.127，就有：

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(2\hat{a}^{\dagger}\hat{a} + 1) = \hbar\omega\left(\hat{a}^{\dagger}\hat{a} + \frac{1}{2}\right)$$

公式 2.131

如果取$\hat{N} = \hat{a}^{\dagger}\hat{a}$，它继续等于：

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right)$$

公式 2.132

算符$\hat{H}$和$\hbar\omega\hat{N}$之间只差一个常数$\hbar\omega/2$。这个常数的物理意义，就是简谐系统的零点能。

占据数表象所描述的定态：

至此，我们这本讲义里面第一个二次量子化形式的哈密顿量就已经产生了（公式2.131）。利用两个无量纲的算符来替代位置算符与动量算符，哈密顿量可以被简化为这种简单的形式。这种形式很适合量子力学的场论表达，我们关于其物理意义的讨论先从$\hat{N}$开始。由于算符$\hat{H}$和$\hbar\omega\hat{N}$之间只差一个常数$\hbar\omega/2$，它们的本征态是一致的。我们可以用$\hat{N}$的本征态$|\nu\rangle$来标识哈密顿量的本征态（即定态）。我们把这个本征态标记为：

$$\hat{N}|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle$$

公式2.133

由此，我们可以得到：

$$\hbar\omega\left(\hat{N}+\frac{1}{2}\right)|\nu\rangle = \hbar\omega\left(\nu+\frac{1}{2}\right)|\nu\rangle$$

公式2.134

这个等式的意思，就是这个$\hat{N}$的本征态$|\nu\rangle$也是个定态，它的能量等于$\hbar\omega(\nu+1/2)$。

这个ν具有一系列的性质。首先，它一定是一个大于等于零的数，这是因为：

$$\nu = \langle\nu|\hat{N}|\nu\rangle = \langle\nu|\hat{a}^{\dagger}\hat{a}|\nu\rangle = |(\hat{a}|\nu\rangle)|^2 \geq 0$$

公式2.135

其次，它必须为非负整数。当然，这一点不像上一点用一个公式就可以说明，它稍微需要一些时间来解释。我们把这个解释分为两步。第一步，我们要知道：

$$[\hat{N},\hat{a}] = [\hat{a}^{\dagger}\hat{a},\hat{a}] = [\hat{a}^{\dagger},\hat{a}]\hat{a} + \hat{a}^{\dagger}[\hat{a},\hat{a}] = [\hat{a}^{\dagger},\hat{a}]\hat{a} = -\hat{a}$$

公式2.136

这里用到了公式2.129。同时，我们还有：

$$[\hat{N},\hat{a}^{\dagger}] = [\hat{a}^{\dagger}\hat{a},\hat{a}^{\dagger}] = [\hat{a}^{\dagger},\hat{a}^{\dagger}]\hat{a} + \hat{a}^{\dagger}[\hat{a},\hat{a}^{\dagger}] = \hat{a}^{\dagger}[\hat{a},\hat{a}^{\dagger}] = \hat{a}^{\dagger}$$

公式2.137

这就使得：

$$\hat{N}(\hat{a}|\nu\rangle) = \hat{N}\hat{a}|\nu\rangle = \left(\hat{a}\hat{N} - \hat{a}\right)|\nu\rangle = \nu\hat{a}|\nu\rangle - \hat{a}|\nu\rangle = (\nu - 1)\hat{a}|\nu\rangle$$

公式 2.138

这也就是说$\hat{a}$作用到$|\nu\rangle$得到的态$\hat{a}|\nu\rangle$是$\hat{N}$的一个量子数为$\nu - 1$的态。同理，有：

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger|\nu\rangle) = \hat{N}\hat{a}^\dagger|\nu\rangle = \left(\hat{a}^\dagger\hat{N} + \hat{a}^\dagger\right)|\nu\rangle = \nu\hat{a}^\dagger|\nu\rangle + \hat{a}^\dagger|\nu\rangle = (\nu + 1)\hat{a}^\dagger|\nu\rangle$$

公式 2.139

意思是$\hat{a}^\dagger|\nu\rangle$是$\hat{N}$的一个量子数为$\nu + 1$的态。因此，在第一步，我们可以理解为什么$\hat{a}$和$\hat{a}^\dagger$被称为下降和上升算符？按简谐势场中的振动的量子的观点，它们也可以被称为这些量子的湮灭和产生算符。

第二步，我们要理解这个下降何时终止？我们需要进行的操作很简单，就是用$\hat{a}$不停地作用到$|\nu\rangle$上，进而产生ν、$\nu - 1$、$\nu - 2$、…、$\nu - n$这样的态。前面说过，这些$\nu - n$必须非负。但问题是如果我不停地重复这个操作，总会有$\nu - n$小于零的情况。为了防止这种情形的出现，唯一的解决方案就是要求我们的ν是个非负整数，比如0、1、2、…、n。这样，就会有$\hat{a}|1\rangle$给出$|0\rangle$这样一个真空态作为这个操作的终点。面对真空态，由于$\nu = 0$，$\hat{a}|0\rangle = 0|0\rangle$。它的物理含义就是到了真空态，就没有粒子可以再湮灭了。只有这样，才能终止这个循环。这种终止方式在数学上是优美的，在物理上也是有实际意义的。因此，我们说ν必须是非负的整数。这就直接带来了“*占据数表象*”的概念。它和位置、动量一样，都是表象。唯一的不同就是在这个表象中，我们通过能量的量子来感知这个量子系统。本章，我们仅仅通过$\hat{N}$和$\hat{H}$初步引入这个概念。在第三章，量子多体部分，我们会针对复杂一些的问题再详细解释。

在公式 2.138 和 2.139 里，把ν换成n，我们可以看出$\hat{a}|n\rangle$对应的是占据数为

$n-1$的$\widehat{N}$和$\widehat{H}$的本征态，以及$\hat{a}^{\dagger}|v\rangle$对应的是占据数为$n+1$的$\widehat{N}$和$\widehat{H}$的本征态。由于公式 2.135 告诉我们：

$$n=\langle n|\widehat{N}|n\rangle=\langle n|\hat{a}^{\dagger}\hat{a}|n\rangle=|(\hat{a}|n\rangle)|^2$$

公式 2.140

以及相应的：

$$n+1=\langle n+1|\widehat{N}+1|n+1\rangle=\langle n|\hat{a}^{\dagger}\hat{a}+1|n\rangle=\langle n|\hat{a}\hat{a}^{\dagger}|n\rangle=\left|(\hat{a}^{\dagger}|n\rangle)\right|^2$$

公式 2.141

我们知道在由$|n\rangle$和$|n+1\rangle$所描述的希尔伯特空间的维度上，归一化的向量应该是$\frac{\hat{a}}{\sqrt{n}}|n\rangle$和$\frac{\hat{a}^{\dagger}}{\sqrt{n+1}}|n\rangle$。这是一个递归关系。因为它意味着$|0\rangle$、$|1\rangle$、$|2\rangle$之间满足：

$$|1\rangle=\hat{a}^{\dagger}|0\rangle \text{ 和 } |2\rangle=\frac{(\hat{a}^{\dagger})^2}{\sqrt{2}}|0\rangle$$

公式 2.142

依此类推，有：

$$|n\rangle=\frac{(\hat{a}^{\dagger})^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle$$

公式 2.143

基于$\hat{a}$、$\hat{a}^{\dagger}$，简谐振子中的量子力学在占据数表象下得到了一个系统的表达。

坐标表象下$|n\rangle$的样子：

上面关于谐振子振动态的描述具有简洁的数学形式，这很优美。但在我们进行实际求解的时候，我们还是希望对各个振动本征态的波函数的具体形式有直观认识的。因此，紧接上面，我们在这里对各振动态波函数作为坐标函数的形式做一个简单介绍。

我们的出发点是振动基态的本征方程，也就是$\hat{a}|0\rangle = 0$。坐标表象下，它的形式是：

$$\langle x|\hat{a}|0\rangle = \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\langle x|0\rangle = \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\psi_0(x) = 0$$

公式 2.144

这个方程的解的形式是：

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

公式 2.145

之后，由公式 2.143，我们就可以通过：

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{n/2}\left(x - \frac{\hbar}{m\omega}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^n \psi_0(x)$$

公式 2.146

来得到各个振动态波函数。

相干态：

现在，我们有了$|n\rangle$所定义的占据数表象。有了这个表象下的各个基（也就是各个振动态）在实空间对应的分布函数。下一个要介绍的概念叫做*相干态*。这个概念在量子多体、量子光学的研究中都极其重要。它是湮灭算符的本征态，是由简谐振子在占据数表象下的各个态的线性叠加生成的。在这里，由于不同的粒子数态$|n\rangle$会产生*具有确定的相对相位的线性叠加*，相干态具有最小的量子不确定度、和经典粒子的振荡最大的相似度等特征。

我们从相干态的定义讲起。利用占据数表象这个基，我们可以先写出它的形式：

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n |n\rangle$$

公式 2.147

由于这个波函数一定满足：

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$$

公式 2.148

我们就可以基于公式 2.147 和 2.148 来解这个相干态了。具体而言，公式 2.148 会告诉我们公式 2.147 中的展开系数C_n需要满足如下限制：

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n \sqrt{n}|n-1\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha C_n |n\rangle$$

公式 2.149

换一个形式，它也可写为：

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_{n+1} \sqrt{n+1}|n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha C_n |n\rangle$$

公式 2.150

这就引入一个递归关系：

$$C_{n+1} = \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}} C_n$$

公式 2.151

其中：

$$C_n = \frac{(\alpha)^n}{\sqrt{n!}} C_0$$

公式 2.152

以及：

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha)^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

公式 2.153

这里的$e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}$来自波函数的归一化的需求。

从公式 2.153，我们可以知道$|\alpha\rangle$的具体的波函数的形式是依赖于α这个数的。它定义在实数域上。当$\alpha = 0$的时候，公式 2.153 不再代表各个振动本征态的线性叠加，而是回归振动基态波函数。

同样，从公式 2.153，我们还可以看出相干态和振动本征态之间存在两个联系。

第一，它是各个振动本征态的线性叠加（叠加后依然保持基态的波形，但中心位置发生了变化，后面我们马上讲到）。在 2.3.2 小节，我们知道不同定态的线性叠加可以产生复杂的相位关系。无轨位相近似就是由这个加和引起的。但是对于相干态这个概念，这个加和可以保持不同定态之间的一种和谐的相位差，使得其波函数既保持振动基态波形，且随时间演化时依然保持这个波形。这就带来了相干态与经典的简谐振子具有最大的相似度的特征。

第二，当$\alpha = 0$的时候，相干态回归振动基态。当然，这是相干态的一个特例。在这个特例中，不再有不同振动本征态线性叠加的效果（仅仅就是基态），相干态的随时演化也会变成简单的：

$$\psi_0(x,t) = \psi_0(x,0)e^{-\frac{i\omega t}{2}}$$

公式 2.154

的形式。由于所有空间位置的波函数都乘上同一个相位因子，我们有：

$$|\psi_0(x,t)|^2 = |\psi_0(x,0)|^2$$

公式 2.155

且位置分布始终固定在势阱中心。换句话讲，虽然波函数的实部和虚部依然变化，对应整个复波函数在复平面中旋转，但波函数的模不发生任何变化（图 2.11）。

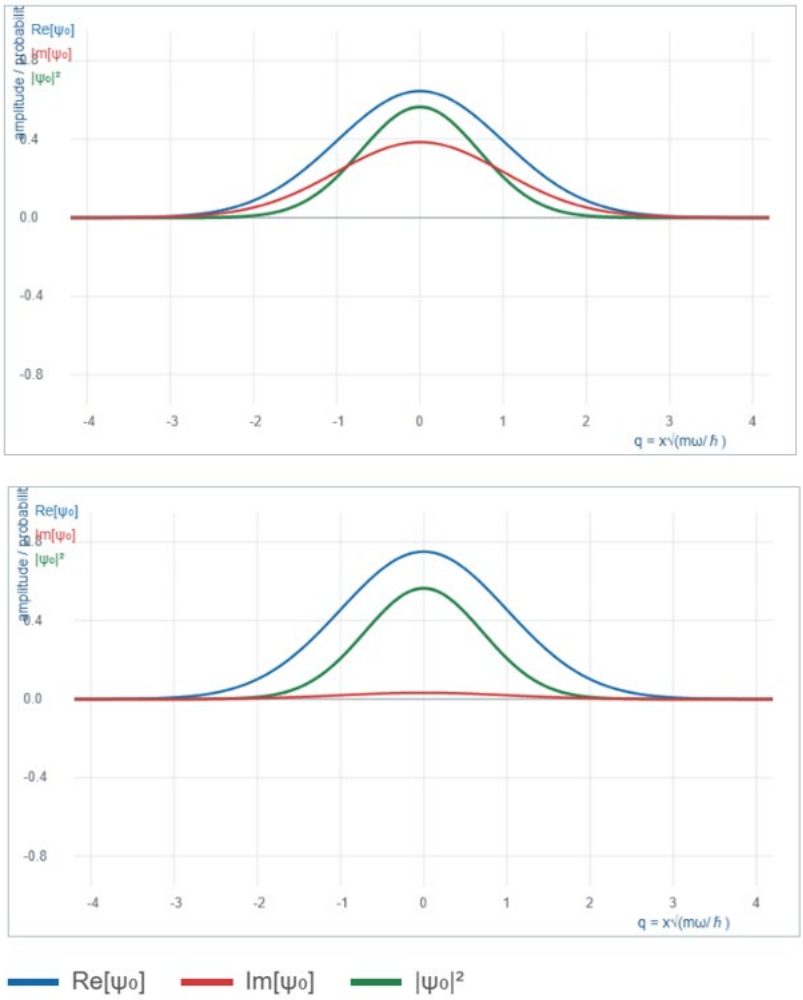

图 2.11 基态的含时演化示意图。波函数的实部和虚部发生变化，但模不变。

由于上面的$\alpha = 0$的相干态是一个特例，和基态完全等价，它并不带来新的物理。带来新的物理的，是$\alpha \neq 0$的情况。关于这一点，我们可以从相干态的产生算符$\hat{D}(\alpha)$的一些行为直观地看到。简单的讲，如果我们定义：

$$\hat{D}(\alpha) = e^{(\alpha \hat{a}^{\dagger} - \alpha^{*} \hat{a})}$$

公式 2.156

我们很快就可以看到$|\alpha\rangle$可以通过如下形式从真空态中产生：

$$|\alpha\rangle = \hat{D}(\alpha)|0\rangle$$

公式 2.157

这里，我们可以利用 Baker-Campbell-Hausdorff 公式（简称 BCH 公式或 BCH

formular）的特殊形式[18]：

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}e^{-\frac{[\hat{A},\hat{B}]}{2}}$$

公式 2.158

来证明这个关系[19]。在这个的例子中，我们面对的是$e^{(\alpha\hat{a}^\dagger-\alpha^*\hat{a})}$，$\hat{A}=\alpha\hat{a}^\dagger$、$\hat{B}=-\alpha^*\hat{a}$、$\left[\hat{A},\hat{B}\right]=|\alpha|^2$的情况，因此：

$$\widehat{D}(\alpha) = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}e^{\alpha\hat{a}^\dagger}e^{-\alpha^*\hat{a}}$$

公式 2.159

进而：

$$\widehat{D}(\alpha)|0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}e^{\alpha\hat{a}^\dagger}e^{-\alpha^*\hat{a}}|0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}e^{\alpha\hat{a}^\dagger}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\alpha^*)^n}{n!}\hat{a}^n|0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}e^{\alpha\hat{a}^\dagger}|0\rangle$$

$$= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{n!}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle$$

公式 2.160

由于$\hat{a}^\dagger|n\rangle=\sqrt{n+1}|n+1\rangle$，它继续等于：

$$\widehat{D}(\alpha)|0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle = |\alpha\rangle$$

公式 2.161

最后一步利用的是公式 2.153。这个推导也详细说明了$\widehat{D}(\alpha)$是相干态$|\alpha\rangle$的生成元，它作用在真空态$|0\rangle$上，生成$|\alpha\rangle$。

---

[18]严格的 BCH 公式是：$e^{\hat{A}+\hat{B}}=e^{\hat{Z}}$，其中$\hat{Z}=\hat{A}+\hat{B}+\frac{1}{2}\left[\hat{A},\hat{B}\right]+\frac{1}{12}\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]+\frac{1}{12}\left[\hat{B},\left[\hat{B},\hat{A}\right]\right]-\frac{1}{24}\left[\hat{A},\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]\right]+\cdots$。在这里这个例子中，由于$\left[\hat{A},\hat{B}\right]$为常数，展开可以截断，进而得到公式 2.150。

[19]这里的 Felix Hausdorff (1868−1942)、John E. Campbell (1862−1924)、Henry F. Baker (1866−1956)都是活跃在 19 世纪末、20 世纪初的数学家。他们分别独立地发展了相关指数算符组合公式。

下面我们想了解的，是这个态在实空间和动量空间的分布情况。为此，我们需要计算$\langle\hat{x}\rangle$、$\langle\hat{p}\rangle$、$\langle\Delta\hat{x}\rangle$、$\langle\Delta\hat{p}\rangle$。前两个（$\langle\hat{x}\rangle$、$\langle\hat{p}\rangle$）给出中心位置，后两者（$\langle\Delta\hat{x}\rangle$、$\langle\Delta\hat{p}\rangle$）给出展宽。我们先看$\langle\hat{x}\rangle$：

$$\langle\hat{x}\rangle = \langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\langle\alpha|(\hat{a}+\hat{a}^{\dagger})|\alpha\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\alpha+\alpha^{*}) = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\mathrm{Re}[\alpha]$$

公式 2.162

类似的，对$\langle\hat{p}\rangle$，也有：

$$\langle\hat{p}\rangle = \langle\alpha|\hat{p}|\alpha\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}\langle\alpha|(\hat{a}^{\dagger}-\hat{a})|\alpha\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\alpha^{*}-\alpha) = \sqrt{2\hbar m\omega}\,\mathrm{Im}[\alpha]$$

公式 2.163

这两个等式分别意味着在坐标空间和动量空间，分布函数的中心位置分别由α这个参数的实部和虚部决定。

同时，因为：

$$\begin{aligned}\langle\hat{x}^{2}\rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega}\langle\alpha|(\hat{a}+\hat{a}^{\dagger})^{2}|\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\langle\alpha|\hat{a}^{2}+(\hat{a}^{\dagger})^{2}+\hat{a}\hat{a}^{\dagger}+\hat{a}^{\dagger}\hat{a}|\alpha\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega}\langle\alpha|\hat{a}^{2}+(\hat{a}^{\dagger})^{2}+2\hat{a}^{\dagger}\hat{a}+1|\alpha\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega}[\alpha^{2}+(\alpha^{*})^{2}+2|\alpha|^{2}+1]\end{aligned}$$

公式 2.164

而基于同时 2.162，有：

$$\langle\hat{x}\rangle^{2} = \frac{\hbar}{2m\omega}[\alpha^{2}+(\alpha^{*})^{2}+2|\alpha|^{2}]$$

公式 2.165

因此：

$$\langle\Delta\hat{x}\rangle^{2} = \langle\hat{x}^{2}\rangle - \langle\hat{x}\rangle^{2} = \frac{\hbar}{2m\omega}$$

公式 2.166

同样，对动量空间的分布，有：

$$\langle \hat{p}^2 \rangle = -\frac{\hbar m\omega}{2}\langle \alpha|(\hat{a}^\dagger - \hat{a})^2|\alpha\rangle = -\frac{\hbar m\omega}{2}\langle \alpha|(\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}^2 - \hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle$$
$$= -\frac{\hbar m\omega}{2}\langle \alpha|\hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 - 2\hat{a}^\dagger\hat{a} - 1|\alpha\rangle$$
$$= -\frac{\hbar m\omega}{2}[\alpha^2 + (\alpha^*)^2 - 2|\alpha|^2 - 1]$$

公式 2.167

而基于公式 2.163 又有：

$$\langle \hat{p}\rangle^2 = -\frac{\hbar m\omega}{2}[\alpha^2 + (\alpha^*)^2 + 2|\alpha|^2]$$

公式 2.168

因此：

$$\langle \Delta\hat{x}\rangle^2 = \langle \hat{p}^2\rangle - \langle \hat{p}\rangle^2 = \frac{\hbar m\omega}{2}$$

公式 2.169

结合公式 2.166 和 2.169，就有：

$$\langle \Delta\hat{x}\rangle\langle \Delta\hat{p}\rangle = \frac{\hbar}{2}$$

公式 2.170

这个波包的不确定度始终保持最小且与α无关。它就是一个高斯波包。

同时，如果我们来看它的时间演化，我们有：

$$|\alpha(t)\rangle = e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t}|\alpha\rangle = e^{-i\omega t\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}+\frac{1}{2}\right)}e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}e^{-i\omega t\left(n+\frac{1}{2}\right)}|n\rangle$$
$$= e^{-i\frac{\omega t}{2}}e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\left(\alpha e^{-i\omega t}\right)^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle = e^{-i\frac{\omega t}{2}}\left|\alpha e^{-i\omega t}\right\rangle$$

公式 2.171

这里，时间有两个作用。首先是将$|\alpha\rangle$变成$\left|\alpha e^{-i\omega t}\right\rangle$。考虑到前面提到的相干态$|\alpha\rangle$这个波峰的位置是$\alpha$的实部，讲参数$\alpha$变成$\alpha e^{-i\omega t}$后，这个实部会产生一个周期振

荡（图 2.12）。第二，波函数本身在$\left|\alpha e^{-i\omega t}\right\rangle$上，再增加一个$e^{-i\frac{\omega t}{2}}$的相位振荡。这个相位振荡不影响波函数在实空间的分布。换句话讲，我们可以把$|\alpha|$当作是这个振荡的振幅。当$\alpha = 0$的时候，这个相干态对应的就是振动基态。这个振动基态的振幅就是零。时间演化就按前面讲的方式（图 2.11）。当$\alpha \neq 0$的时候，$|\alpha(t)\rangle$描述的是量子世界中与经典世界最接近的动力学振荡行为。

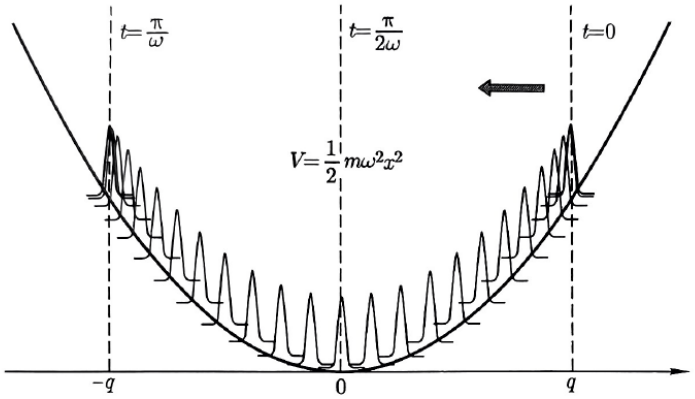

图 2.12 相干态波包的量子振动，它保持波形，和经典世界具有最大的相似性。

到这里，我们关于相干态的基本介绍就告一段落了。核心点就是：相干态可以看作最接近经典振子的量子态，它的平均位置和平均动量按照经典方程运动，同时保持最小的不确定性。不过，相干态中位置和动量两个自由度的不确定度相对均衡，而量子力学真正要求的是它们的乘积不能低于某个极限，并不要求二者必须相等。因此，我们可以通过特殊的量子变换，将一个自由度上的不确定性压低，同时把增加的涨落转移到另一个共轭自由度上，这就产生了压缩态的概念。

压缩态的物理意义，是对量子噪声进行重新分配和定向控制。它并没有违反不确定性原理，也没有消除量子涨落，而是让某个观测方向上的涨落低于普通相干态的水平，因而能够获得更高的测量灵敏度。在相空间图像中，相干态的涨落区域近似为圆形，而压缩态则表现为长短轴不同的椭圆。如果说相干态使我们理解量子系统如何接近经典世界，那压缩态则给出了主动利用涨落本身来调控量子

世界的最直接的手段。目前，它在量子光学中具有重要应用，可用于激光噪声控制、量子成像、精密光谱等多种场景。同时，它还是连续变量量子信息的重要资源，在量子隐形传态、量子密钥分发和量子计算也扮演着重要角色。

2.3.5 两能级系统、Bloch 球、拉比振荡

本节的最后，我们讨论一个重要的可解模型：两能级系统。它的基本特征是“把完整系统限制在两个态组成的子空间中”。我听很多同行讲过这样的话“把两能级系统理解清楚可以说就理解了很大一部分量子力学”，对此我深表认同。我们把它放在可解模型部分进行讨论，整体有三个考虑。第一，这是量子力学中一个非常重要的模型（刚才也是这个意思），重要的东西（在可以讲的前提下）越早讲越好。第二，两能级系统与 Bloch 球、自旋进动、拉比振荡等问题存在密切的联系，我们在这里把它们统一地进行讲解便于读者形成一个更整体的概念框架[20]。第三，它同时具有解析可解和受驱动的特征，因而可以作为从简单量子动力学（本小节）过渡到复杂量子动力学（下一小节）的前奏。后面，在讨论开放系统、退相干、多能级耦合、非绝热跃迁或多体动力学时，许多复杂问题都可以看作两能级模型的推广。

---

[20]许多教材在介绍可解模型时，会以磁场中的自旋 1/2 粒子为例讨论自旋进动。自旋 1/2 的 Hilbert 空间是二维的，其哈密顿量可以写成 Pauli 矩阵的线性组合，因此在数学结构上与一般两能级系统完全同构。由两能级系统出发，Bloch 球、自旋进动和拉比振荡可以在同一框架下理解。当然，最严格的从对称性角度对这个问题的讨论（比如，如何基于两能级系统去理解自旋这个全新的量子力学自由度），我们还是需要放到第四章。这里，我们先提一下两能级系统与自旋 1/2 体系在数学结构上的一致性，让读者先有个印象。需要指出的是一般两能级系统中的 Pauli 矩阵未必代表真实的角动量，它们通常是有效的赝自旋算符。因此，本节讨论两能级系统，既可以涵盖自旋 1/2 进动这一经典例子，也能够自然推广到原子、分子、超导量子比特和其他受驱动量子系统。

两能级系统的定义：

我们先从两能级系统的定义讲起。既然是把完整系统限制在两个态组成的子空间中，不失一般性，我们可以把这两个定态记为：$|1\rangle$、$|2\rangle$。它们可以是一个原子的基态和第一激发态，也可以是自旋1/2体系的两个自旋态、超导量子比特的两个最低能级，甚至是更复杂的系统中的两个有效态。只要其它的态在我们感兴趣的时间尺度和空间尺度可以被忽略，我们把系统在量子力学的自由度局限于这两个非简并的能级上的态及其线性组合，我们就可以用这里要讲的两能级系统来描述我们感兴趣的物理问题。

以这两个能级对应的定态为基，系统的哈密度量可以简单地写为：

$$\hat{H}_0 = E_1|1\rangle\langle 1| + E_2|2\rangle\langle 2|$$

公式 2.172

和第一章讲海森堡的矩阵力学的时候一样，以定态为基，哈密顿量对应的矩阵是：

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

公式 2.173

定义平均能量：

$$\bar{E} = \frac{E_1 + E_2}{2}$$

公式 2.174

以及能量差对应的角频率：

$$\omega_0 = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$$

公式 2.175

我们的哈密顿量同时也可以写为：

$$\hat{H}_0 = \bar{E}\hat{I} - \frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\sigma}_z$$

公式 2.176

其中：

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

公式 2.177

是一个 Pauli 矩阵。

第一章也提过，和$\hat{\sigma}_z$并列，还有两个 Pauli 矩阵：

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

公式 2.178

和：

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

公式 2.179

从它们的形式，我们可以看出它们都有“二阶、零迹、厄米”的特征。而在这个限制下，矩阵只有三个自由度（零迹、厄米决定了对角项必须是相反的实数，非对角项厄米的要求则是实部相同、虚部相反）。因此，它们的线性组合也遍历了二阶、零迹、厄米矩阵的所有自由度。换句话讲，两能级系统中所有可能的哈密顿量，都可以基于它们来展开[21]。

Bloch 球：

[21]换句话讲，Pauli 矩阵不光是理解自旋的数学工具，也是理解两能级系统的数学工具。历史上，可以说 Pauli 为理解自旋做足了准备，就是在临门一脚上缺乏足够的创造性与判断力。他的数学能力并没有在最后转化为革命性的物理思想。

由此，我们可以忽略公式 2.176 中的第一项（它仅仅对应一个平移），引入 Bloch 球的概念（图 2.13）[22]，将两能级系统的哈密顿量写为：

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} a & c-id \\ c+id & -a \end{pmatrix} = c\hat{\sigma}_x + d\hat{\sigma}_y + a\hat{\sigma}_z$$

公式 2.180

取$r = \sqrt{c^2+d^2+a^2}$，并把c、d、a记为$r_x = r\sin\theta\cos\phi$、$r_y = r\sin\theta\sin\phi$、$r_z = r\cos\theta$，这个哈密顿量可以重新写为：

$$\hat{H}_0 = r\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta\, e^{-i\phi} \\ \sin\theta\, e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

公式 2.181

对这个哈密顿量而言，r只控制能量大小，其本征态则由方位角θ、ϕ来控制。比如，以$|1\rangle$、$|2\rangle$为基，假设其本征态为：

$$|\psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle$$

公式 2.182

那么，这个本质态矢量一定满足：

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta\, e^{-i\phi} \\ \sin\theta\, e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \lambda\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

公式 2.183

由于我们要求：

$$\begin{vmatrix} \cos\theta-\lambda & \sin\theta\, e^{-i\phi} \\ \sin\theta\, e^{i\phi} & -\cos\theta-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

公式 2.184

这就带来了$\lambda = \pm 1$这两个解。与之相应，对于公式 2.181 的哈密顿量，本征态能

[22]它是布洛赫（Felix Bloch，1905−1983）在 1946 年为了描述核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance, NMR）现象提出来的概念，用来描述类似两能级系统的量子态。也就是说在历史上，它的引入是晚于 NMR 和拉比振荡这些实验现象的发现的，是为了解释这些实验现象。教科书中，由于它直接和两能级系统的本征态相关，我们对这部分内容的整体讲解又从两能级系统开始，我们先引入 Bloch 球这个概念，再在后面讲与 NMR、拉比振荡这些实验现象相关的动力学。

量一定等于$\pm r$。

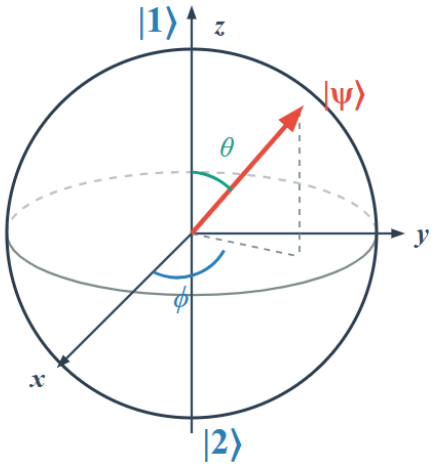

图 2.13 Bloch 球示意图。

我们把能量为r的本质态记为$|\psi_+\rangle$。这时，由：

$$\alpha\cos\theta+\beta\sin\theta\,e^{-i\phi}=\alpha$$

公式 2.185

可得：

$$\beta=\frac{1-\cos\theta}{\sin\theta\,e^{-i\phi}}\alpha=\frac{2\sin^2\frac{\theta}{2}}{2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\phi}}\alpha=\frac{\sin\frac{\theta}{2}}{\cos\frac{\theta}{2}}e^{i\phi}\alpha$$

公式 2.186

而$\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix}$本身是要归一化的，我们不妨取$\alpha=\cos\frac{\theta}{2}$，这样，就有：

$$|\psi_+\rangle=\cos\frac{\theta}{2}|1\rangle+\sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi}|2\rangle$$

公式 2.187

这样的话，我们就针对某个极角和方位角一起定义的哈密顿量，得到了它的一个本征态。这个本征态的态矢量不依赖于r，本征能量依赖于它。

除了这个态，对于$\lambda=-1$，我们还有：

$$\beta=\frac{-1-\cos\theta}{\sin\theta\,e^{-i\phi}}\alpha=\frac{-2\cos^2\frac{\theta}{2}}{2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\phi}}\alpha=-\frac{\cos\frac{\theta}{2}}{\sin\frac{\theta}{2}}e^{i\phi}\alpha$$

公式 2.188

取$\alpha = -\sin\frac{\theta}{2}$，我们有：

$$|\psi_-\rangle = -\sin\frac{\theta}{2}|1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}e^{i\phi}|2\rangle$$

公式 2.189

这样的话，对于图 2.13 中的球面上的任何一个点，由于它有一个极角θ和方位角ϕ，它自然可以给出一个$|\psi_+\rangle$。和这个$|\psi_+\rangle$成对出现的，有个$|\psi_-\rangle$。我们可以把它们的对应关系理解为把$|\psi_+\rangle$极角由θ变为$\theta+\pi$。这时，由于$\cos\frac{\theta+\pi}{2} = -\sin\frac{\theta}{2}$、$\sin\frac{\theta+\pi}{2} = \cos\frac{\theta}{2}$，图 2.13 中的球上的点相对的点就自然地可以用来描述这个成对出现$|\psi_-\rangle$了。

这里，特殊的例子是$\theta = 0$。这时，不管ϕ等于多少，都有$|\psi_+\rangle = |1\rangle$、$|\psi_-\rangle = e^{i\phi}|2\rangle$（等效于$|2\rangle$）。两能级系统的哈密顿量没有非对角项。因此，系统不会出现$|1\rangle$、$|2\rangle$之间的跃迁。如果系统的初态是$|1\rangle$或者$|2\rangle$，它的含时演化完全在初态上。换句话讲，随着时间的推移，系统的量子态在 Bloch 球上不发生任何移动（图 2.13 左）。如果系统的初态是$|1\rangle$和$|2\rangle$的线性叠加。比如，

$$|\psi(0)\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}|1\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2}|2\rangle$$

公式 2.190

由于哈密顿量没有非对角项带来$|1\rangle$、$|2\rangle$之间的跃迁，每个分量同样分别按自己原来的比重不变演化。这时，我们可以用 Bloch 球上等维度的轨迹来描述其量子态的含时演化轨迹（图 2.13 右）。这时的物理，应该说都不是有趣的。

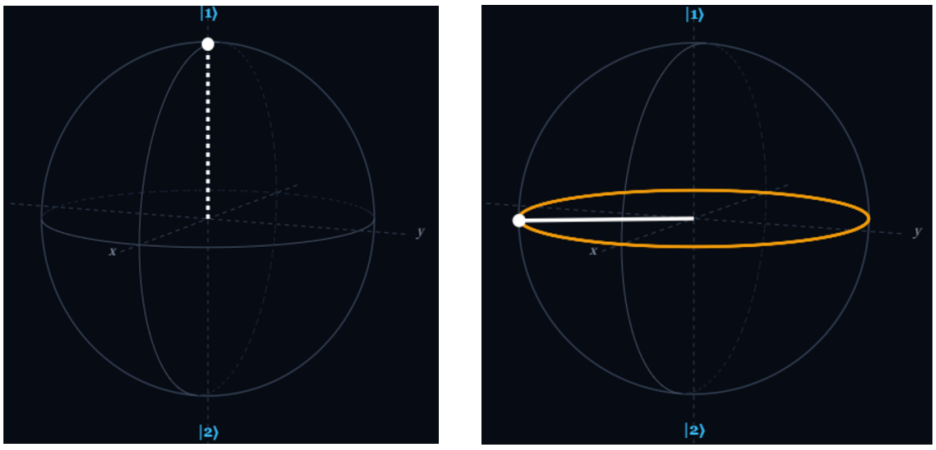

图 2.14 没有非对角项的时候，两能级系统不同初态时量子态的含时演化轨迹示意图。

拉比的纯旋转磁场下的严格解析解：

前面我们讨论的是两能级系统的本征态的问题，还不牵扯到动力学。本节的主题，是量子动力学。而两能级系统中有趣的物理，对应的恰恰也是把哈密顿量进行一个外场调制的动力学场景。这时，哈密顿量里面加入了含时的非对角项，引起了系统在$\hat{H}_0$的两能级之间的跃迁（Bloch 球上，系统会出现两个极点之间的轨迹）。这方面的研究最早从拉比开始的。

在文献【李新征, 2026】，笔者提到过在上世纪的 20 年代中后期、30 年代初，美国的年轻的物理学家、化学家群体有个留学欧洲的热潮。是上个世纪的科学史中间的很重要的一部分，很大程度上引领了国际学术中心从欧洲向美国的迁移[23]。像奥本海默、拉比、鲍林、克罗尼格，基本都是这个潮流中的代表性人物。他们在欧洲学习了量子力学，回到美国后开始负责各个大学相关学科的建设。就前沿研究而言，当时还没有计算机，因此多数量子力学研究是基于比较简单的模型展开的。两能级系统无疑是这样一个模型。1937 年，拉比就是为了求解自旋 1/2 粒

[23]另外一个重要因素是二战后欧洲科学家（特别是德国科学家）群体向美国的转移。

子在变化的电磁场中的空间量子化问题开启了这个方向的。

当时，他遇到了一个的数学问题是：*如果在主磁场$B_0\vec{z}$的方向叠加一个高频的线偏振磁场$B_1 \cos \omega t \vec{x}$，前面讲到的两能级系统的哈密顿量就有了非对角项了。这时，非对角项的时间依赖性会让这个两能级系统的薛定谔方程没有解析解。*为了绕过这个数学问题，拉比利用其高超的数学天赋，想到了可以假设这个外场不是线偏振的，而是圆偏振的。这时，他就可以利用一个坐标变换，让观测者坐在随调制磁场旋转的坐标系中，把这个时间依赖项去掉。

针对这个想法，他进行了严格的数学推导。通过这个推导，他既得到了一个与时间无关的哈密顿量，也得到了一个意外的物理，即磁共振（Magnetic Resonance）[24]。也就是说，当ω和ω_0接近的时候，系统对极弱的扰动都会产生极大的动态响应，表现为系统能够在两能级间实现最大振幅的相干演化（即最大跃迁概率趋于100% 的完全自旋翻转）。这是这方面研究的最早的理论方面的结果。

线偏振的实验与旋转波近似：

之后，1938 年，拉比团队在哥伦比亚大学开展和这个模型相关的分子束磁共振实验。但是，他们遇到了一个技术上的：*在上世纪 30 年代，人们在实验室无法获取旋转磁场，必须用简单的线偏振的磁场来取代*。这就带来了一个实际的实验设置和早期的模型无法匹配的问题。有趣的是，他们在实验上发现在弱驱动（Ω_R比较小）、近共振（ω和ω_0接近）的情况下，即便是用线偏振的磁场，之前

[24]这里，坐标变换所带来的频率ω依赖的规范场非常重要，但我们不在这里详细解释这一点。我们的重点，是旋转波近似（Rotating Wave Approximation，RWA）这个大家总是看到的概念，以及拉比振荡这个现象本身。我们提这个圆偏振磁场的严格解仅仅是为了让读者理解为什么会有旋转波近似这个概念。

圆偏振的解析解所预言的磁共振现象依然可以被观察到。这时，拉比在之前的高超的数学技巧的基础上，又展示了其敏锐的物理直觉。他提出了旋转波近似（Rotating Wave Approximation，RWA）这个概念。利用这个概念，他很好地解释了自己的这个实验观察。下面，我们来介绍一下为什么他提到的旋转波近似可以解释这个实验。

不失一般性，他把实验上使用的磁场线偏振取为沿x方向。这时，系统的哈密顿量就从公式 2.184 变成了：

$$\widehat{H}(t)=\begin{pmatrix} -\frac{\hbar\omega_0}{2} & -\hbar\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t \\ -\hbar\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t & \frac{\hbar\omega_0}{2} \end{pmatrix}$$

公式 2.191

这时，非对角项显含时间。因此，前面提到的圆偏振的坐标变换又不能做了，相应的物理问题也就没了解析解。正是在这种情况下，拉比提出了 RWA 的概念，来解释为什么即便是线性偏振光，之前圆偏振的预言依然可以被实验观测到。为了理解这一点，我们需要先把公式 2.191 的哈密顿量对应的含时演化波函数给算出来。

同样不失一般性，在任意一个时刻t，我们可以认为这个系统的量子态还是$|1\rangle$和$|2\rangle$的线性组合。我们可以分别让$|1\rangle$和$|2\rangle$分别含时演化，然后再用一个依赖于时间的系数把它们组合起来。这样的话，t时刻的波函数可以写为：

$$|\psi(t)\rangle=C_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}}|1\rangle+C_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}}|2\rangle$$

公式 2.192

为了发现$C_1(t)$、$C_2(t)$之间的关系，我们需要把公式 2.192 代入含时薛定谔方程：

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

公式 2.193

这就带来了：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} C_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} \\ C_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar\omega_0}{2} & -\hbar\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t \\ -\hbar\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t & \frac{\hbar\omega_0}{2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} \\ C_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} \end{pmatrix}$$

公式 2.194

这时，我们对等式的左边取时间偏微分，右边进行矩阵与向量的正常操作，它可以继续化为：

$$\begin{aligned} &i\hbar\begin{pmatrix} \dot{C}_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} + C_1(t)i\frac{\omega_0}{2}e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} \\ \dot{C}_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} - C_2(t)i\frac{\omega_0}{2}e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} \end{pmatrix} \\ &\qquad = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar\omega_0}{2}C_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} - \hbar\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t\, C_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} \\ -\hbar\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t\, C_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} + \frac{\hbar\omega_0}{2}C_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

公式 2.195

此等式的上下两分量应分别相等，这意味着：

$$i\hbar\dot{C}_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} - \frac{\omega_0\hbar}{2}C_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} = -\frac{\hbar\omega_0}{2}C_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} - \hbar\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t\, C_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}}$$

公式 2.196

和：

$$i\hbar\dot{C}_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} + \frac{\hbar\omega_0}{2}C_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} = -\hbar\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t\, C_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} + \frac{\hbar\omega_0}{2}C_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}}$$

公式 2.197

我们需要这两个等式都成立。

这里，我们要知道它们是还可以进一步简化的。比如，对公式 2.196，两边都有$-\frac{\hbar\omega_0}{2}C_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}}$，消掉后有：

$$i\hbar\dot{C}_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} = -\hbar\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t\, C_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}}$$

公式 2.198

对公式 2.197，两边都有$\frac{\hbar\omega_0}{2}C_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}}$，消掉后又有：

$$i\hbar\dot{C}_2(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} = -\hbar\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t\, C_1(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}}$$

公式 2.199

2.198 和 2.199 这组公式具有非常好的对称性，它们还再进一步简化：

$$\dot{C}_1(t) = i\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t\, C_2(t)e^{-i\omega_0 t} = i\Omega_{\mathrm{R}}\frac{e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}}{2}C_2(t)e^{-i\omega_0 t}$$
$$= i\frac{\Omega_{\mathrm{R}}}{2}\left(e^{i(\omega-\omega_0)t}+e^{-i(\omega+\omega_0)t}\right)C_2(t)$$

公式 2.200

和：

$$\dot{C}_2(t) = i\Omega_{\mathrm{R}}\cos\omega t\, C_1(t)e^{i\omega_0 t} = i\Omega_{\mathrm{R}}\frac{e^{-i\omega t}+e^{i\omega t}}{2}C_1(t)e^{i\omega_0 t}$$
$$= i\frac{\Omega_{\mathrm{R}}}{2}\left(e^{-i(\omega-\omega_0)t}+e^{i(\omega+\omega_0)t}\right)C_1(t)$$

公式 2.201

有了这两个方程，严格意义上，我们就可以采用数值的方法来针对任何外场驱动（包括驱动强度Ω_{R}、驱动频率ω）的情况，来计算$C_1(t)$、$C_2(t)$，进而把$|\psi(t)\rangle$通过公式 2.195 表示出来。

这里需要强调的是公式 2.200 和公式 2.201 已经包含了拉比所提出的 RWA 近似的一部分的核心思想了。这个近似的核心思想整体可以被归结为两点。*第一点，是把线性偏振写成两个圆偏振光的和*。从图 2.15 中，它也可以被直观地反映出来。这个近似的*第二点核心思想*，则需要通过拉比在实验中的发现的特征体现出来：*弱驱动（Ω_R比较小）、近共振（ω和ω_0接近）*。这个，就需要我们对公式 2.200 和 2.201 进行一个求解才能够看清。

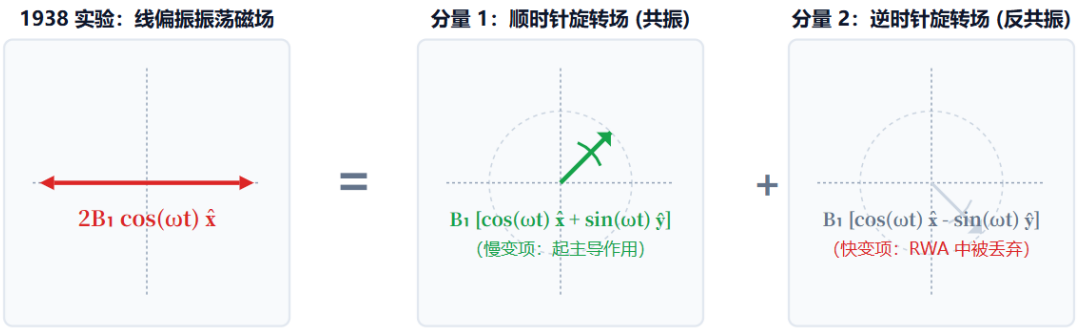

图 2.15 线偏振分解为两个圆偏振的和。

外场加上之前，系统处在基态，这是我这个动力学演化的起始态（$C_1(0)=1$、$C_2(0)=0$）。把这个初始条件代入公式 2.196，并对其做一个一级积分，有：

$$C_2(t)-C_2(0)\approx i\frac{\Omega_R}{2}\int_0^t \mathrm{d}t' e^{-i(\omega-\omega_0)t'}+i\frac{\Omega_R}{2}\int_0^t \mathrm{d}t' e^{i(\omega+\omega_0)t'}$$

公式 2.202

这里，$C_2(0)=0$，右边第一项满足：

$$\begin{aligned} i\frac{\Omega_R}{2}\int_0^t \mathrm{d}t' e^{-i(\omega-\omega_0)t'} &= i\frac{\Omega_R}{2}\left[\frac{1}{-i(\omega-\omega_0)}e^{-i(\omega-\omega_0)t'}\right]_0^t \\ &= -\frac{\Omega_R}{2(\omega-\omega_0)}\left(e^{-i(\omega-\omega_0)t}-1\right) \end{aligned}$$

公式 2.203

第二项满足：

$$i\frac{\Omega_R}{2}\int_0^t \mathrm{d}t' e^{i(\omega+\omega_0)t'}=i\frac{\Omega_R}{2}\left[\frac{1}{i(\omega+\omega_0)}e^{i(\omega+\omega_0)t'}\right]_0^t=\frac{\Omega_R}{2(\omega+\omega_0)}\left(e^{i(\omega+\omega_0)t}-1\right)$$

公式 2.204

这些都带入公式 2.202，有：

$$C_2(t)=-\frac{\Omega_R}{2(\omega-\omega_0)}e^{-i(\omega-\omega_0)t}+\frac{\Omega_R}{2(\omega+\omega_0)}e^{i(\omega+\omega_0)t}+\frac{\Omega_R}{2(\omega-\omega_0)}-\frac{\Omega_R}{2(\omega+\omega_0)}$$

公式 2.205

它的含时演化，无疑是由前两项决定的。这公式 2.205 的前两项在近共振的情况

下，$e^{-i(\omega-\omega_0)t}$是个低频项，其转动半径$\frac{\Omega_R}{2(\omega-\omega_0)}$很大；$e^{i(\omega+\omega_0)t}$是高频项，其转动半径$\frac{\Omega_R}{2(\omega+\omega_0)}$很小。这个时候，$\frac{\Omega_R}{2(\omega+\omega_0)}e^{i(\omega+\omega_0)t}$直接就可以被忽略掉。这一点，我们可以借助科学史上托勒密所使用的均轮、本轮模型来进行理解（图 2.16）。近共振的情况下，均轮半径远远大于本轮半径，且本轮快速旋转。因此，对于$C_2(t)$的演化，我们可以忽略掉高频项。

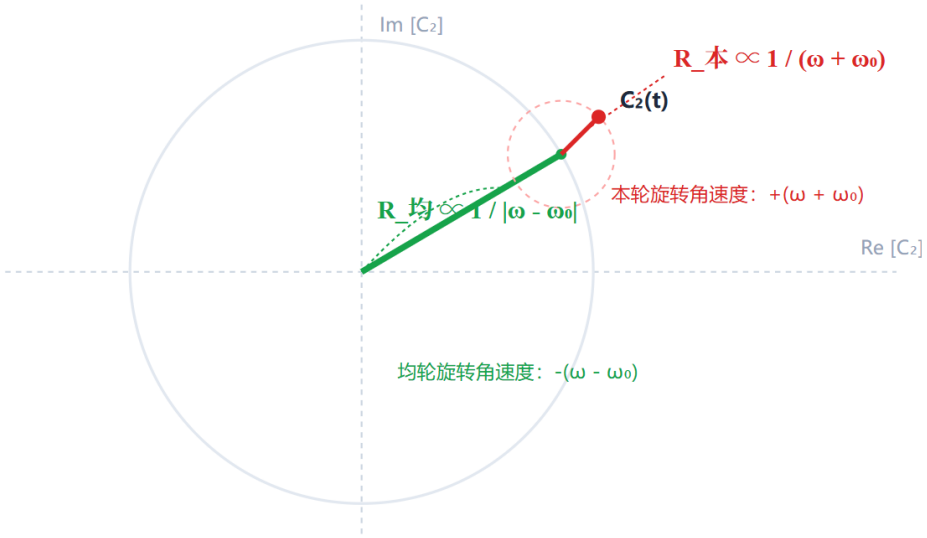

图 2.16 借助本轮、均轮模型来理解旋转波近似的示意图。

这里，一个需要解释的地方是单纯从图 2.16，貌似高频进动可以忽略的条件仅仅是近共振（即$\omega\sim\omega_0$），和弱耦合（Ω_R值相对于ω_0很小）关系不大。但实际上，从对$C_2(t)$的积分求解开始，我们已经假定了初态在基态，且耦合很弱。如果Ω_R很大，这个积分式子就不成立了。强耦合极限下的物理，是由布洛赫和西格特于 1940 年首次在理论上揭示。该场景下旋转波近似失效，系统展现出非共振多光子跃迁、虚光子云及超快量子比特调控等新奇物理，是现代腔 QED 与超导物理的前沿。在本讲义中，我们先聚焦近共振、弱耦合的情况来讲解拉比振荡。

这部分讨论的最后，让我们再回顾一下这段历史，体味“旋转波近似”这一

名词的传奇由来。整体，可按四点理解：1）拉比在 1937 年构建最初的理论模型时，为了在数学上逃避不可解的方程，巧妙地假设了一个在平面内均匀旋转的磁场（即圆偏振旋转波），由此得到了严格的解析解并预言了磁共振；2）然而，在 1938 年的分子束磁共振实验中，受限于当时的工程技术，他们根本无法合成出这种高频旋转场，只能施加沿单一方向振荡的线偏振磁场；3）令人赞叹的是，拉比团队在实验中发现，那个基于“旋转波”严格理论得出的共振物理结论，在线偏振实验中依然高度精确、完美有效；4）在深入剖析这一现象时，他们洞察到线偏振的振荡场在数学上可严格分解为两个反向旋转的圆偏振场之和，在弱驱动和近共振下，其中反向旋转的快变分量在时间累积中会自平均为零，从而使复杂的线偏振波在物理效果上可以被极其精确地等效为一个单向旋转波。*这种将线性振荡场近似等效为单向旋转场的物理方法，便是量子力学和量子光学中占据重要地位的旋转波近似*。这个近似的关键词是*旋转波*，本质上，它是用线偏振波取代旋转波的一个近似。

拉比振荡：

现在，我们开始看拉比振荡的行为。在旋转波近似下，公式 2.200 和 2.201 的高频部分被略去，取$\Delta = \omega - \omega_0$，它们简化为：

$$\dot{C}_1(t) = i\frac{\Omega_R}{2}e^{i\Delta t}C_2(t)$$

公式 2.206

和：

$$\dot{C}_2(t) = i\frac{\Omega_R}{2}e^{-i\Delta t}C_1(t)$$

公式 2.207

对公式 2.207 的两边取时间微分，得：

$$\ddot{C}_2(t) = i\frac{\Omega_R}{2}(-i\Delta)e^{-i\Delta t}C_1(t) + i\frac{\Omega_R}{2}e^{-i\Delta t}\dot{C}_1(t)$$

公式 2.208

这时，在利用公式 2.206 和 2.207 把公式 2.208 中的$C_1(t)$和$\dot{C}_1(t)$替换为$\dot{C}_2(t)$和$C_2(t)$，就有：

$$\begin{aligned}
&\ddot{C}_2(t) - i\frac{\Omega_R}{2}(-i\Delta)e^{-i\Delta t}C_1(t) - i\frac{\Omega_R}{2}e^{-i\Delta t}\dot{C}_1(t) \\
&\quad = \ddot{C}_2(t) - i\frac{\Omega_R}{2}(-i\Delta)\frac{2\dot{C}_2(t)}{i\Omega_R} - i\frac{\Omega_R}{2}e^{-i\Delta t}i\frac{\Omega_R}{2}e^{i\Delta t}C_2(t) \\
&\quad = \ddot{C}_2(t) + i\Delta\dot{C}_2(t) + \frac{\Omega_R^2}{4}C_2(t) = 0
\end{aligned}$$

公式 2.209

这个$C_2(t)$的含时演化常微分方程的解是（我们不走这个过程了）：

$$C_2(t) = i\frac{\Omega_R}{\sqrt{\Omega_R^2 + \Delta^2}}e^{-\frac{i\Delta t}{2}}\sin\frac{\sqrt{\Omega_R^2 + \Delta^2}t}{2}$$

公式 2.210

与之相应的$C_1(t)$则等于：

$$C_1(t) = e^{\frac{i\Delta t}{2}}\left[\cos\frac{\sqrt{\Omega_R^2 + \Delta^2}t}{2} - i\frac{\Delta}{\sqrt{\Omega_R^2 + \Delta^2}}\sin\frac{\sqrt{\Omega_R^2 + \Delta^2}t}{2}\right]$$

公式 2.211

在t时刻，系统处于激发态$|2\rangle$的几率是：

$$P_{1\to 2}(t) = |C_2(t)|^2 = \frac{\Omega_R^2}{\Omega_R^2 + \Delta^2}\sin^2\frac{\sqrt{\Omega_R^2 + \Delta^2}t}{2}$$

公式 2.212

和这些公式相对应，在完全耦合的情况下，$\Delta = 0$，系统量子态在 Bloch 球上的宴会轨迹如图 2.17 所示。在近耦合但略有失谐的情况，其轨迹则会出现如图 2.18 所

示，不完全演化到激发态的情况。但不管怎样，振荡的行为是一致的。

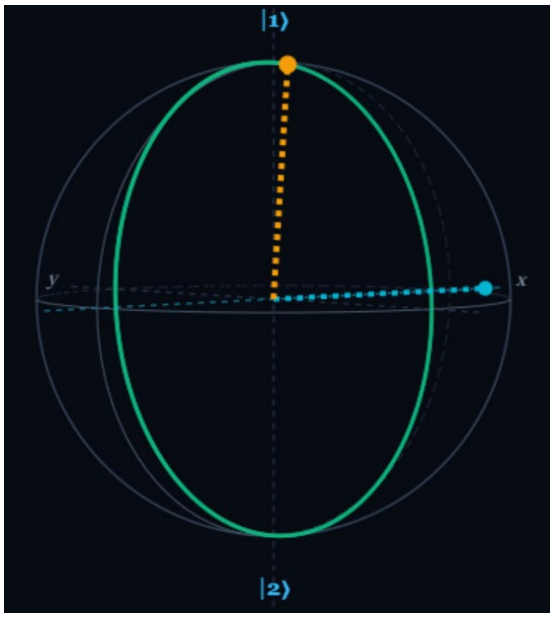

图 2.17 驱动频率和固有频率完全一致的情况下的拉比振荡示意图。

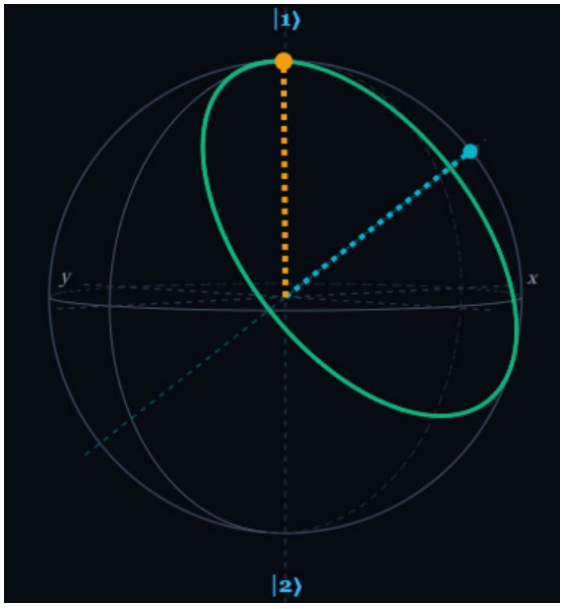

图 2.18 略有失谐情况下的拉比振荡示意图。

在 1938 年拉比的分子束磁共振实验中，拉比团队直接测量的物理量是：探测器接收到的分子束强度（Beam Intensity），在实验中具体表现为检流计的偏转电流（Galvanometer Deflection）。他们并没有直接去测核自旋的取向，而是通过机械碰撞与磁场偏转的巧妙设计，将自旋是否发生翻转（微观状态）转换成了分子能否顺利到达探测器（宏观数量）。当分子自旋发生变化的时候，从而使得翻

转了自旋的分子偏离了原有轨道，飞向了旁边，无法进入探测器。这就带来了图 2.19 所示的结果。

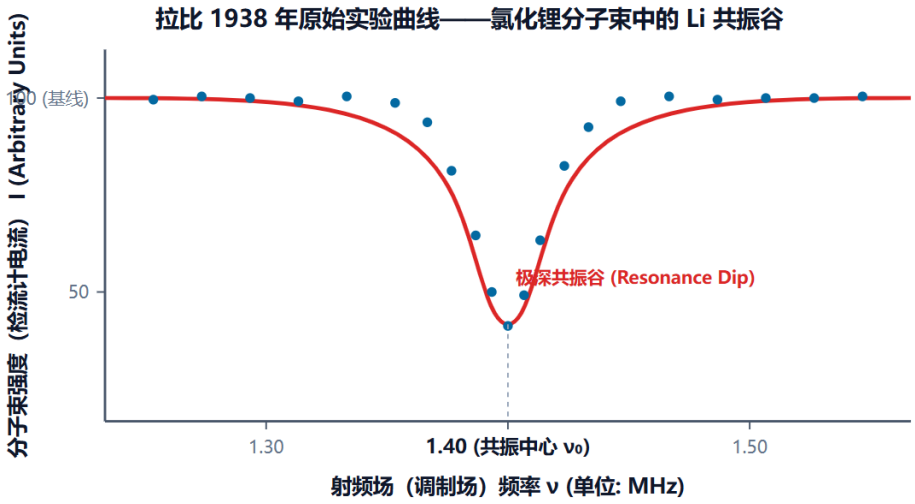

图 2.19 1938 年拉比团队的核磁共振饰演的示意图。

当然，旋转波近似里面拉比将高频反向旋转项扔掉的处理也引起了一些学术争夺。1940 年，布洛赫（Felix Bloch）和西格特（Arnold Siegert）针对线偏振下$C_1(t)$和$C_2(t)$含时演化，进行了高阶摄动理论的计算。他们发现这个反向旋转项可以将原子核的本征共振频率向高频方向进行一个大小为$\frac{\Omega_R^2}{4\omega_0}$的移动。这个移动在随后的高精度实验中被完美测得，后来也被称为布洛赫−西格特位移（Bloch−Siegert Shift）。在当今的超导量子计算中，如果存在布洛赫−西格特位移，会导致量子门操作的保真度下降（进而产生非相干门的错误）。面对这个问题，人们会采取一系列现代微波技术，来实现 1937 年拉比理论中的那套基于圆偏振光在坐标变换下无近似的严格旋转矩阵。

在本小节的展开过程中，我们的出发点是两能级系统量子动力学，与之相关的实验转手是拉比振荡与核磁共振。毫不夸张地讲与这个过程相关的物理已深深影响了我们的现代生活。目前，直接因为核磁共振（NMR）及磁共振成像（MRI）

技术而授予的诺贝尔奖一共有 5 次（由 8 位科学家获得）。其中，物理奖两次，是 1944 年的拉比和 1952 年的布洛赫（Felix Bloch）与珀塞尔（Edward Purcell）。他们的获奖理由是“表彰他记录原子核磁性质的共振方法（"for his resonance method for recording the magnetic properties of atomic nuclei）”以及“表彰他们开发了用于核磁精密测量的新方法，及与之相关的发现（for their development of new methods for nuclear magnetic precision measurements and discoveries in connection therewith）”。除此之外，恩斯特（Richard R. Ernst）在 1991 年因为“对高分辨率核磁共振（NMR）波谱学方法学发展的贡献（for his contributions to the development of the methodology of high resolution nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy）”获诺贝尔化学奖；维特里希（Kurt Wüthrich）在 2002 年因为“开发了利用核磁共振波谱法测定溶液中生物大分子三维结构的方法（for his development of nuclear magnetic resonance spectroscopy for determining the three-dimensional structure of biological macromolecules in solution）”获诺贝尔化学奖；劳特伯（Paul C. Lauterbur）与曼斯菲尔德（Peter Mansfield）在 2003 年因为“在磁共振成像（MRI）领域的发现（for their discoveries concerning magnetic resonance imaging）”获诺贝尔生理学或医学奖。

从科学发现的角度来讲，物理学家（拉比、布洛赫）最初应该是仅仅想在实验室里精确测量一个原子核磁矩的数值。他们绝对不会想到，几十年后，这项纯粹基于好奇心的“自旋测量”，能演化成医院里帮人类无痛诊断肿瘤、诊断脑卒中的 MRI。这恰恰就是基础物理学的魅力所在：最纯粹的量子力学基本原理，一旦在工程和多学科交叉中开花结果，就能直接拯救成千上万人的生命。这也是我们今天在课堂上，不辞辛苦地去一步一步推导拉比振荡公式的根本原因。笔者希

望这些推导可以让大家初步了解两能级系统。

2.4 真实体系中的量子动力学问题

现在，我们需要开始认真考虑复杂的真实系统。这里，有环境噪声、有快变与慢变的参数、有能级交叉。这些因素无法用一个简单的模型来描述。因此，不论从理论、计算，还是从实验精确表征的角度来讲，都充满挑战。我们能做的，仅仅是建立一个简单的概念框架，为大家以后遇到具体问题开展研究时提供着手点。后续研究中，大家会遇到各种挑战性的问题。

2.4.1 含时微扰论与费米黄金规则

在可解模型部分，我们研究了自由粒子、简谐振子、两能级系统。这些体系的共同点是哈密顿量具有清楚的本征态结构。因为系统足够理想，即便是量子跃迁，也是相干的、可逆的、周期性的。但真实体系往往具有复杂的能谱。即便是在原子体系，电子跃迁的模态也可以具有连续谱，更别提固体了。这就带来了一个实际问题：像拉比振荡那种体系某个特定模态间的精确振荡或许并不对应真实的物理过程。

很多时候，我们关心的是一个量子体系从初态跃迁到一大群末态的总概率。这个时候，我们就需要费米黄金规则这样的概念了。它描述的，是一个量子系统在弱微扰的情况下，从某个初态向连续谱或者准连续谱描述的一系列末态跃迁的长期平均速率问题。从这句话，我们也可以看出它的基础是含时微扰论。换句话讲，我们关心的是一个量子系统从一个固定的初态出发在一个微扰下的含时演化。

它有一系列连续的或者准连续的量子态可以作为其跃迁的末态。我们关心的核心问题，是这个量子的系统会以多快的速率离开初态？以及，单位时间内，有多少粒子进入了某个能量区间的末态？

含时微扰论：

我们先从含时微扰论的基本形式出发开始讨论。这里，我们关系的量子系统的哈密顿量为：

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

公式 2.213

其中，$\hat{H}_0$是可求解的主哈密顿量，$\hat{V}(t)$是相对于它较弱的含时微扰。$\hat{H}_0$定义的本征态为：

$$\hat{H}_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

公式 2.214

在$t = 0$时刻，系统处于某$|\psi_k\rangle$：

$$|\psi(0)\rangle = |\psi_k\rangle$$

公式 2.215

含时演化满足的方程是：

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

公式 2.216

不失一般性，我们可以把$|\psi(t)\rangle$用$|\psi_n\rangle$来进行展开：

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)\, e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|\psi_n\rangle$$

公式 2.217

在$t = 0$的时刻，$c_k(0) = 1$，其它的$c_n(0)$都等于零。如果$\hat{V}(t) = 0$，各个$c_n(t)$仅

仅对应初态的占据，与时间无关。存在微扰时，系统才会发生我们这里感兴趣的含时演化，由$c_n(t)$这些随时间演化的方程来描述。

这时，将公式 2.217 带入公式 2.216，有：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_n c_n(t)\,e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|\psi_n\rangle\right)=\left[\hat{H}_0+\hat{V}(t)\right]\left(\sum_n c_n(t)\,e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|\psi_n\rangle\right)$$

公式 2.218

它的左边分为两项：

$$i\hbar\sum_n c_n(t)\left(-i\frac{E_n}{\hbar}\right)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|\psi_n\rangle+i\hbar\sum_n\left(\frac{\partial}{\partial t}c_n(t)\right)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|\psi_n\rangle$$
$$=\left[\hat{H}_0+\hat{V}(t)\right]\left(\sum_n c_n(t)\,e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|\psi_n\rangle\right)$$

公式 2.219

其中，第一项可以简化。同时，右边也可以简化：

$$E_n\sum_n c_n(t)\,e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|\psi_n\rangle+i\hbar\sum_n\left(\frac{\partial}{\partial t}c_n(t)\right)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|\psi_n\rangle$$
$$=\sum_n c_n(t)\,e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\hat{H}_0|\psi_n\rangle+\sum_n c_n(t)\,e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\hat{V}(t)|\psi_n\rangle$$

公式 2.220

两边的第一项约掉，就有了：

$$i\hbar\sum_n\left(\frac{\partial}{\partial t}c_n(t)\right)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|\psi_n\rangle=\sum_n c_n(t)\,e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\hat{V}(t)|\psi_n\rangle$$

公式 2.221

把这个式子的两边对$\langle\psi_m|$做内积，有：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_m(t)e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}}=\sum_n c_n(t)\,e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\langle\psi_m|\hat{V}(t)|\psi_n\rangle$$

公式 2.222

略作整理，把m、n两个指标换一下（写作时，我们还是习惯于关注$c_n(t)$的变化），上式就变为：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_n(t)=\sum_m\langle\psi_n|\hat{V}(t)|\psi_m\rangle e^{-i\frac{(E_m-E_n)t}{\hbar}}c_m(t)$$

公式 2.223

对于初态为$|\psi_k\rangle$的情况，$c_n(t)$这些含时演化方程的初始条件为：

$$c_n(0)=\delta_{nk}$$

公式 2.224

我们要做的，就是求解公式 2.223 这个一次微分方程，确定所有的$c_n(t)$。

这里，我们可以利用的一个性质是$\hat{V}(t)$是个微扰。这一点非常重要，也是我们讨论费米黄金规则必须强调的地方。这时，对于各个$c_n(t)$，我们可以进行一个微扰展开：

$$c_n(t)=c_n^{(0)}(t)+c_n^{(1)}(t)+c_n^{(2)}(t)+\cdots$$

公式 2.225

其中，$c_n^{(0)}(t)$代表没有$\hat{V}(t)$时的解，$c_n^{(1)}(t)$是对$\hat{V}(t)$的一阶展开。没有$\hat{V}(t)$，公式 2.217 中的$c_n(t)$只依赖于初始占据情况，没有时间依赖性。因此：

$$\frac{\partial}{\partial t}c_n^{(0)}(t)=0$$

公式 2.226

这样的话，把公式 2.225 代入公式 2.223，得到：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(c_n^{(0)}(t)+c_n^{(1)}(t)+c_n^{(2)}(t)+\cdots\right)$$
$$=\sum_m\langle\psi_n|\hat{V}(t)|\psi_m\rangle e^{-i\frac{(E_m-E_n)t}{\hbar}}\left(c_n^{(0)}(t)+c_n^{(1)}(t)+c_n^{(2)}(t)+\cdots\right)$$

公式 2.227

再结合公式 2.225，我们就可以得到：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_n^{(1)}(t)=\sum_m\langle\psi_n|\hat{V}(t)|\psi_m\rangle e^{-i\frac{(E_m-E_n)t}{\hbar}}c_n^{(0)}(t)$$

公式 2.228

和：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_n^{(2)}(t)=\sum_m\langle\psi_n|\hat{V}(t)|\psi_m\rangle e^{-i\frac{(E_m-E_n)t}{\hbar}}c_n^{(1)}(t)$$

公式 2.229

以及后续进行的各阶推演。精确到一阶，我们的解就是：

$$c_n(t)\approx\delta_{nk}+\frac{1}{i\hbar}\int_0^t\mathrm{d}t'\langle\psi_n|\hat{V}(t')|\psi_k\rangle e^{-i\frac{(E_k-E_n)t'}{\hbar}}$$

公式 2.230

相应的，系统在t时刻跃迁从初态（$\hat{H}_0$的本征态$|\psi_k\rangle$）跃迁到某个末态（$\hat{H}_0$的本征态$|\psi_n\rangle$）的几率就可以表述为：

$$P_n(t)=|c_n(t)|^2=\left|\frac{1}{i\hbar}\int_0^t\mathrm{d}t'\langle\psi_n|\hat{V}(t')|\psi_k\rangle e^{-i\frac{(E_k-E_n)t'}{\hbar}}\right|^2$$

公式 2.231

下面，我利用这个积分公式来理解费米黄金规则。

费米黄金规则：

不失一般性，我们把外场通过傅里叶变换写成简谐振子的加和形式。其中，基本单元为：

$$\hat{V}(t)=\hat{V}\cos\omega t$$

公式 2.232

与拉比振荡总线偏振的分解类似，它也可以写出两项的加和：

$$\hat{V}(t)=\frac{\hat{V}}{2}\left(e^{-i\omega t}+e^{i\omega t}\right)$$

公式 2.233

其中，$e^{-i\omega t}$的部分对应的跃迁是吸收，$e^{i\omega t}$部分对应的跃迁是受激辐射。我们先把$\frac{\hat{V}}{2}e^{-i\omega t}$代入公式 2.231，看一下效果：

$$\frac{1}{i\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t'\langle\psi_n|\hat{V}(t')|\psi_k\rangle e^{-i\frac{(E_k-E_n)t'}{\hbar}}=\frac{1}{2}\frac{1}{i\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t'\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_k\rangle e^{-i\frac{(E_k-E_n+\hbar\omega)t'}{\hbar}}$$

$$=\frac{\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_k\rangle}{2}\frac{1}{i\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t' e^{-i\frac{(E_k-E_n+\hbar\omega)t'}{\hbar}}$$

$$=\frac{\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_k\rangle}{2}\frac{1}{i\hbar}\frac{i\hbar}{(E_k-E_n+\hbar\omega)}\left(e^{-i\frac{(E_k-E_n+\hbar\omega)t}{\hbar}}-1\right)$$

$$=-\frac{\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_k\rangle}{2(E_n-E_k-\hbar\omega)}\left(e^{i\frac{(E_n-E_k-\hbar\omega)t}{\hbar}}-1\right)$$

公式 2.234

因此，相应的：

$$P_n(t)=\left|\frac{\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_k\rangle}{2(E_n-E_k-\hbar\omega)}\right|^2\left(e^{-i\frac{(E_n-E_k-\hbar\omega)t}{\hbar}}-1\right)\left(e^{i\frac{(E_n-E_k-\hbar\omega)t}{\hbar}}-1\right)$$

$$=\left|\frac{\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_k\rangle}{2(E_n-E_k-\hbar\omega)}\right|^2\left(1-e^{-i\frac{(E_n-E_k-\hbar\omega)t}{\hbar}}-e^{i\frac{(E_n-E_k-\hbar\omega)t}{\hbar}}+1\right)$$

$$=\left|\frac{\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_k\rangle}{2(E_n-E_k-\hbar\omega)}\right|^2\left(2-2\cos\frac{(E_n-E_k-\hbar\omega)t}{\hbar}\right)$$

$$=\left|\frac{\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_k\rangle}{2(E_n-E_k-\hbar\omega)}\right|^2 4\sin^2\frac{(E_n-E_k-\hbar\omega)t}{2\hbar}$$

公式 2.235

记：

$$V_{nk}=\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_k\rangle$$

公式 2.236

上式继续等于：

$$P_n(t) = \frac{|V_{nk}|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{(E_n - E_k - \hbar\omega)t}{2\hbar}}{\left|\frac{(E_n - E_k - \hbar\omega)}{2\hbar}\right|^2}$$

公式 2.237

这时，我们套用公式：

$$\lim_{\alpha\to\infty} \frac{\sin^2(\alpha x)}{x^2} = \pi\alpha\delta(x)$$

公式 2.238

取长时极限$\alpha = t$，$x = \frac{(E_n - E_k - \hbar\omega)}{2\hbar}$，公式 2.237 就继续等于：

$$P_n(t) = \frac{|V_{nk}|^2}{4\hbar^2}\ \pi t\delta\left(\frac{(E_n - E_k - \hbar\omega)}{2\hbar}\right)$$

公式 2.239

再利用：

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$$

公式 2.240

有：

$$P_n(t) = \frac{|V_{nk}|^2}{4\hbar^2}\ \pi t 2\hbar\delta(E_n - E_k - \hbar\omega) = \frac{|V_{nk}|^2}{2\hbar}\pi t\delta(E_n - E_k - \hbar\omega)$$

公式 2.241

长时极限下，$P_n(t)$正比于t本身。

相应的，从$|\psi_k\rangle$跃迁到$|\psi_n\rangle$的速率就等于：

$$W_{k\to n} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[P_n(t)] = \frac{\pi|V_{nk}|^2}{2\hbar}\delta(E_n - E_k - \hbar\omega)$$

公式 2.242

这里，我们用到的外场是公式 2.225 中的$\frac{\hat{V}}{2}e^{-i\omega t}$部分。对于$\hat{V}\cos\omega t$形式的外场，还有$\frac{\hat{V}}{2}e^{i\omega t}$的部分。相应的，它会贡献一个：

$$W_{k\to n}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[P_n(t)]=\frac{\pi|V_{nk}|^2}{2\hbar}\delta(E_n-E_k+\hbar\omega)$$

公式 2.243

两者合在一起，总的跃迁速率的表达式就是：

$$W_{k\to n}=\frac{\pi|V_{nk}|^2}{2\hbar}[\delta(E_n-E_k-\hbar\omega)+\delta(E_n-E_k+\hbar\omega)]$$

公式 2.244

这个弱含时微扰作用下，系统从初态跃迁到连续或准连续末态的跃迁速率公式，被称为费米黄金规则。

这里，如果$E_n>E_k$，第一项起作用，*对应的物理过程就是吸收*。如果$E_n<E_k$，第二项起作用，*对应的物理过程就是受激辐射*。也就是说爱因斯坦在其 1917 年的文章中提出的物理【Einstein，1917】，在这里都得到了体现。同时，需要说明的是和很多文献上略有不同，我们在这里把外场表示为$\hat{V}\cos\omega t$并分解为$\frac{\hat{V}}{2}\left(e^{-i\omega t}+e^{i\omega t}\right)$。而在很多文献中，这个外场直接写为$\hat{V}e^{-i\omega t}$。这就带来了$|V_{nk}|^2$实际上会相差四倍的关系。如果大家看到别处的公式前面的系数是$\frac{2\pi|V_{nk}|^2}{\hbar}$，和我们这里相差四倍。这个差别是来自于对$|V_{nk}|^2$的不同处理。此外，我们把末态的分布都统计进去，考虑单位时间内量子态逃离$|\psi_k\rangle$的总的速率。这就带来了：

$$\begin{aligned}W_k&=\int \mathrm{d}E_n\,\rho(E_n)\,W_{k\to n}\\&=\frac{\pi}{2\hbar}\int \mathrm{d}E_n\,\rho(E_n)\,|V_{nk}|^2[\delta(E_n-E_k-\hbar\omega)+\delta(E_n-E_k+\hbar\omega)]\end{aligned}$$

公式 2.245

这个式子也是大家经常见到的。与公式 2.244 的关键区别仅仅是对末态的积分。

最后，我们想强调一下这里学习费米黄金规则的目的。在这个例子中，我们看到的几个关键点是：1）外场是微扰；2）时间长到$P_n(t)$正比于t（短时极限下肯定不行），但又没有长到初态已经耗尽；3）第二点所讲的时间尺度内，存在大

量密集的可达末态，进而使得单个末态的相干振荡在求和后可以被平滑掉。在此基础上，我们可以总结出一个简单的方程来描述相关物理过程，可以在包含光吸收、自发辐射、受激辐射、散射、复合及输运速率计算等诸多场景中广泛应用。应该说，它的价值不在于它能够给出系统完整的含时波函数，而在于它把一个包含大量末态的复杂量子动力学问题，压缩成了一个实验上可以直接比较的跃迁速率。这里，单个末态的相干振荡在求和后被平滑掉，进而允许我们计算散射、弛豫、衰减等连接闭合量子体系与开放量子体系的关键量。因此，它也是从我们可解模型走向真实原子、分子、固体和开放量子体系的第一座桥梁。

2.4.2 玻恩–奥本海默近似、玻恩–黄展开、精确因子分解

在上一小节费米黄金规则中讨论的外场是一种特殊的场景：强度很小，因此我们可以把含时演化按微扰的形式展开，来处理一阶项。其结论，是发现外场的频率与未被扰动的系统的能级差匹配的时候，跃迁概率随时间累积最终形成近似稳定的跃迁速率。更加普遍的外场的场景下（外场哈密顿量强度不小，含时演化无法按微扰的形式展开），这种近似不再适用。这时，我们就需要讨论一些更加普适的方法来处理这种理论问题。本小节的讨论就是针对这类问题展开的。关注点，是波函数如何进行表达？至于这些表达会带来什么样的后果（比如贝里相位、诱导规范场、非绝热效应），我们留在后面的两个小节来讨论。

我们的逻辑很简单，先看费米黄金规则不适用的情况下的一个特殊场景，就是*外场不再是微扰，但它的变化非常缓慢*。这时，外场变化非常缓慢这一点就变得很重要，它也定义了一种特殊的场景。我们要说明的是面对这种场景，我们可以利用玻恩–奥本海默近似来描述系统的整体的波函数（包含快自由度，也包含

慢自由度)。如果慢自由度变得不太慢，和快自由度之间存在了量子力学层面的耦合的话，那我们就要超越玻恩−奥本海默近似，来用玻恩−黄展开，或者精确因子分解（Exact Factorization）的方法来在量子力学层面出来我们的多自由度问题了。通过这种处理，我们可以针对费米环境规则不适用的场景，在更加普适的情形下，写出我们关心的量子系统的波函数。

写到这里，很多读者，尤其是熟悉量子力学的读者会好奇我们为什么把玻恩−奥本海默近似、绝热近似放在两小节来写？我们的考虑很简单，就是本小节先关注一个包含快自由度、慢自由度的量子力学系统的波函数的表达，后面两个小节再考虑这些表达带来的物理内容。这里面，玻恩−奥本海默近似产生时间更早，它也是我们理解后面的所有概念的基础。同时，早期人们在关注玻恩−奥本海默近似的时候，并没有意识到它和贝里相位的联系。玻恩−奥本海默近似的思想被提取出来之后，是绝热近似的概念。基于绝热近似，人们才开始系统地研究贝里曲率、诱导规范场这些物理问题。从玻恩−奥本海默近似出发，人们关心的更多的是玻恩−黄展开、精确因子分解这些对全自由度进行量子力学处理的方法。因此，我们进行这样的安排。

在下一小节，对比完玻恩−奥本海默近似与绝热近似后，我们介绍由它们引入的新的量子现象：贝里相位、诱导规范场。此外，当绝热近似（玻恩−奥本海默近似）不适用的时候，还有非绝热效应。在处理非绝热效应的时候，需要 Landau−Zener 近似。这是下下小节的内容。应该说，它们都是近年来的前沿研究热点[25]。这里，我们先不把事情说得太复杂，先按最简单的方式来引入玻恩−奥

[25]这里，大家应该也能再次感受到《高等量子力学》这门课就是大家进入前沿研究要进行的最后一步（或几步）准备了。我们也是本着尽量将两者结合的目的，来开展讲义的写作的。

本海默近似。

玻恩-奥本海默近似：

玻恩-奥本海默近似提出的时间是 1927 年。1926 年，薛定谔提出了薛定谔方程。此方程对于玻恩的触动是非常大的。之前，他是矩阵力学的创始人之一。之后，他意识到了波动力学在处理真实体系时由于基组选取可以很自由，具有更大的实用性。他就开始基于波动力学研究更加有挑战性的量子力学实际问题了。其中，最具代表性的工作有两个。第一，是他提出波函数的几率诠释关于散射问题的研究，里面也引入了玻恩近似（Born Approximation）。这个文章是当年 11 月发表的【Born，1926b】。也是其在 1954 年获得诺贝尔物理奖的最重要的依据。我们反复强调过很多次，这个诠释对于量子力学而言，是在公设这个层面的内容，是最基本的。在量子力学发展的关键阶段，德布罗意的电子的物质波理论的实验验证（Davisson 和 G. P. Thomson 的实验）和它都相关。其二，就是 1927 年他和奥本海默关于我们现在说的玻恩-奥本海默近似的工作了【Born，1927】。这篇论文名为《分子的量子理论》（Zur Quantentheorie der Molekeln），和量子力学产生过程中那一系列文章一样，发表在当时最主流的德文期刊《物理学杂志》（<Zeitschrift für Physik>）。它不仅为分子光谱的分级结构奠定了坚实的量子力学理论基础，使“分子结构”和“势能面”的概念获得了严格的数学定义，更开创了后世几乎所有第一性原理计算的物理框架。

考虑到我们后面要讲的很多概念都是现在的前沿研究中人们不断使用的概念，很多文献中，寓意也不统一。在本小节，我们统一进行一个梳理。按五个关键词展开：1）时间尺度的差异；2）玻恩-奥本海默势能面；3）玻恩-奥本海默

近似；4）玻恩–黄展开；5）精确因子分解。按照这五点把本小节的内容理解之后，后面两个小节中提到的一些在前沿研究中大家可能遇到的问题都是可以在概念上梳理得很清楚的。

我们先从时间尺度的差异一点说起。我们首先要明确的是在玻恩和奥本海默的文章中，他们研究的是电子与原子核的耦合运动问题【Born，1927】。这个系统的哈密顿量的形式是：

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq i'=1}^{N} V(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}) - \sum_{j=1}^{M}\frac{1}{2M_j}\nabla_{\vec{R}_j}^2 + \frac{1}{2}\sum_{j\neq j'=1}^{N} V(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}) + \sum_{i,j=1}^{N,M} V(\vec{r}_i - \vec{R}_j)$$

公式 2.246

这里，N和M分别是电子数和原子核数。取原子单位制，电子质量为 1。

当时，他们的第一个物理上的直觉就是关于时间尺度的：由于原子核质量(M_j)远大于电子质量，两者的运动存在巨大的时间尺度差异。关于这一点，我们可以结合图 2.20 来进行理解。我们可以把原子核想象成一个移动很慢的人，他不小心碰了马蜂窝（我们把飞地很快的马蜂对应为电子）。这时，马蜂（电子）就会很快在他（原子核）旁边形成电子云。由于马蜂（电子）和人（原子核）的移动速度的差异，不管这个人怎么跑，马蜂都会很快地、以绝热的形式驰豫到他的周围。这里，马峰（电子）和人（原子核）的运动是存在巨大的时间尺度的差异的。

基于上述想法，玻恩和奥本海默在他们的文章中创造性地引入无量纲参数$\kappa = (m/M_A)^{1/4}$作为微扰展开小量[26]，对分子的全哈密顿量（包含电子自由度、

[26]这里的M_A他们取得是一个具有代表性的原子核质量。他们的目的仅仅是为了引入一个无量纲的参数。在他们的哈密顿量里面，原子核的质量是可以不同的。这样，才能描述真实分子。

原子核自由度）进行严格的数学展开。他们的理论结果，表明分子的不同运动能级随κ的幂次自然发生能标分离：最低阶($\kappa = 0$)对应固定核构型下的电子运动，其能量随核坐标的变化定义了核运动的绝热势能面；第二阶（$\kappa = 2$）描述核在势能面极小值附近的谐振动，对应分子振动能级；第四阶（$\kappa = 4$）则对应分子的转动。我们需要说明的是在这篇文章中，玻恩和奥本海默对分子系统的总体波函数在原子核的平衡位置附近进行了逐级展开。因此，他们对哈密顿量和波函数的处理在微扰展开的框架下是严格的（他们关心的也是分子平衡构型附近的性质）。在讨论中，他们提出了一个近似公式（那篇文章的公式 36）。这个近似公式后期被命名为玻恩–奥本海默近似。

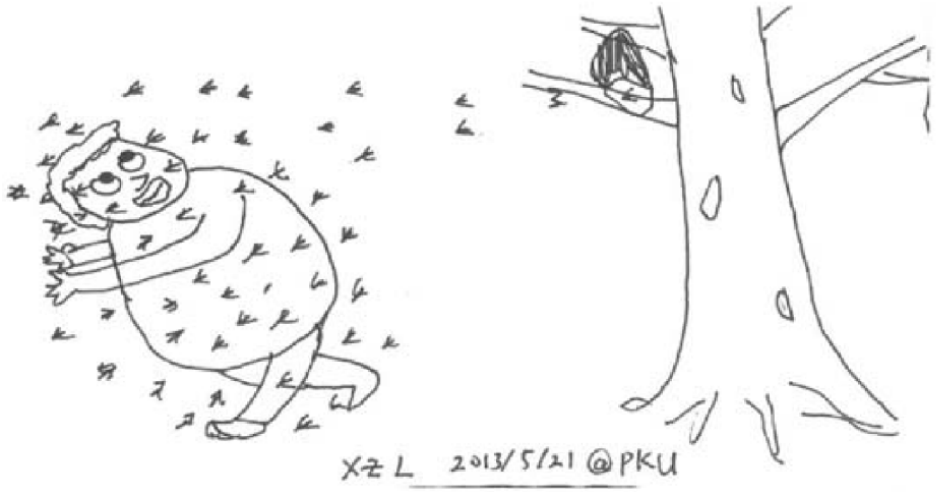

图 2.20 玻恩-奥本海默的文章中时间尺度差异的背后的物理的示意图，摘自文献【李新征、王恩哥，2014】。

目前，我们讲完了时间尺度的差异。基于时间尺度的差异，我们可以引入玻恩–奥本海默势能面的概念。之后，我们就可以讲这个玻恩–奥本海默近似了。关于玻恩–奥本海默势能面的理解可以围绕图 2.21 进行。这里，我们用两个 CV 来

定义x轴和y轴。CV 对应的英文单词是 collective variable，意思是集体坐标（在玻恩和奥本海默的文章中，是原子核的集体坐标，对应一个它们的构型）。核构型构成的空间是高维的，我们画不出来。因此，在理解一些具体问题时，我们就需要把这些坐标做个线性组合,构造出一些集体坐标来描述结构。以水分子为了例，这两个 CV 可以是 OH 键的键长和它们之间的夹角。依赖于不同的电子结构方法[27]，电子基态上，会在 OH 键长位于0.95Å到1Å之间，键角在 104.5 度附近出现一个谷。那个对应的就是水分子在基态下的稳定构型。前面时间尺度的差别告诉我们电子相对于原子核运动地要快很多。因此，在计算电子结构的时候，我们可以把原子核当作是固定在空间某点的点电荷。

在一个特定的原子核构型下（用图 2.21 的意思就是xy平面上的一个点），原子核提供的就是特定的外势。在这个外势下，我们可以利用这个哈密顿量：

$$\widehat{H} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq i'=1}^{N} V(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}) + \sum_{i,j=1}^{N,M} V(\vec{r}_i - \vec{R}_j)$$

公式 2.247

在量子力学的层面求解电子的本征态了。它的能量一定是分离的，有基态，有激发态。这些能量，加上这个特定的原子核构型下的$\frac{1}{2}\sum_{j\neq j'=1}^{N} V(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})$，给出的就是在这个特定的原子核构型下的这个多原子系统的静态的总能了。我们在图 2.21 中把它们标记为$V_n(R)$（它对应我们后面玻恩−黄展开的讨论中的$E_n^{\mathrm{el}}(R)$），意思就是一个特定的原子核构型下的静态的总能，这里的量子性都来自于电子。对原子核而言，如果我想在量子力学层面处理它们，这个能量就是原子核在其坐标表象下的经典势。

[27]不同电子结构方法的精度是不同的。

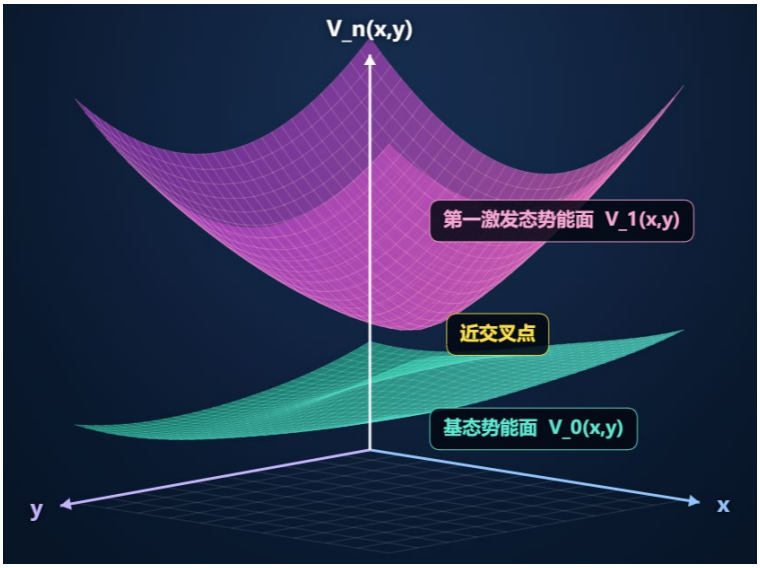

图 2.21 玻恩−奥本海默势能面的示意图。

前面我们提到，玻恩和奥本海默的文章奠定了后世几乎所有第一性原理计算的基本的思维范式。为什么这么说呢？我们可以这样想：对于任何一个实际体系（分子、团簇、凝聚态系统等），有了玻恩−奥本海默近似的概念，我们在理论上要做的事情就很简单了。我们只需针对原子核的构型，构造出一系列玻恩−奥本海默势能面。然后，让原子核在这些势能面上进行实时进动即可（可以是经典力学层面、可以是量子力学层面，依赖于具体问题的需要）。当然，这个实时进动可以在绝热的框架下和电子的实时进动去耦合，也可以在非绝热的框架下和电子的进动同步进行。这也就很自然地使得绝热和非绝热成了我们进行后续讨论的关键词。而基于绝热，我们就可以彻底理解玻恩−奥本海默近似了。

怎么理解绝热呢？在玻恩和奥本海默的文章中【Born, 1927】，他们用的是如下表达：

$$\psi_n^0 = \chi_n^0(\xi, \vartheta)\phi_n^0(x; \xi, \vartheta)$$

公式 2.248

为了尽量还原他们当时的考虑，我们复制了他们的公式，只是更正了一个字母的错误[28]。这里，上标0代表的是在原子核平衡位置附近做展开的波函数0阶项[29]。n代表的是一个特定的原子核构型下求出的第n个电子本征态。这个公式的核心意思，就是在图 2.21 中，原子核的运动不会带来电子在不同本征态之间的跃迁。因此，公式 2.248 中坐标和右边的下标都是n这个电子本征态。它在物理内涵上和下一节要讲的绝热近似是完全一致的，这也是人们经常把玻恩–奥本海默近似和绝热近似混为一谈的重要原因[30]。

如果用现代的语言，我们可以把玻恩–奥本海默近似表达为：

$$\psi_n(\vec{r},\vec{R},t)=\chi_n(\vec{R},t)\phi_n(\vec{r};\vec{R})$$

公式 2.249

它的核心点，就是把原子核坐标($\vec{R}$)当作参数来求解电子的量子态($\phi_n(\vec{r},t;\vec{R})$，这个里面我们用“;”把变量和参数分开)。之后，在由电子的量子态定义的“一个特定的”玻恩–奥本海默势能面上求解原子核的量子运动（$\chi_n(\vec{R},t)$）。这里，“近似”的意思，是χ_n对应ϕ_n。准确地讲，它是一个单通道近似。

玻恩–黄展开、精确因子分解：

[28]ξ和ϑ对应的是分子振动和转动的自由度，原始文章中前一个ξ被打成了ζ。

[29]在玻恩活跃的那个时代，物理学家习惯于在平衡位置附近做展开，那个时候没有计算机。这在黄昆先生和玻恩合著的《晶格动力学》中也有非常明显的体现【黄昆，1954】。后来，随着计算机的介入，这种处理变得不再必须。

[30]这里，我们还可以对绝热这个词进行一个说明。绝热，原意是不吸收或放出热量。在这里为什么能够对应单通道呢？我们以构型和熵作为切入点来看。在热力学的语言体系中，对于可逆过程，有$\Delta S=\Delta Q/T$。这也就意味着对于可逆的绝热过程（可逆保证前面是等号而非大于号，绝热保证$\Delta Q=0$），就有$\Delta S=0$。而$\Delta S=0$意味着构型不变，这就和我们玻恩–奥本海默近似的单通道这一点联系起来了。

在很多文献中，人们会把玻恩–奥本海默近似说成是对包含电子、原子核坐标的总体波函数的变量分离的处理，包括没有把这部分讲义完成之前的笔者自己[31]。应该说，真正的变量分离处理是把$\psi(\vec{r},\vec{R})$写成$\chi(\vec{R})\phi(\vec{r})$。在玻恩–奥本海默近似中，电子波函数是依赖于原子核的构型的，虽然在求解电子波函数的时候，原子核的构型被当成了参数。因此，玻恩–奥本海默近似的核心是单通道近似，它的处理也不是变量分离处理。需要说明的是，在历史上，人们意识到这一点实际上非常非常地晚【Abedi – Maitra – Gross，PRL 2010】。2010 年，德国马普学会微结构物理研究所的 E. K. U. Gross 教授课题组首次指出。在此之前，很多文献都是按“玻恩–奥本海默近似的核心是变量分离，玻恩–黄展开克服了这一问题”这个思路来展开讨论的。本小节的剩余部分，基于已经讲清楚的玻恩–奥本海默势能面、玻恩–奥本海默近似，我们可以很容易地把玻恩–黄展开、精确因子分解讲清楚（并说明两者等价），进而进入下一节的讨论。

单通道近似意味着对于图 2.21 所展示的场景，即便在近交叉点附近，电子演化的通道只选择相应的原子核构型下的基态的那个。当然，这是不合理的！在电子不同的本征态之间能量差别比较大的时候，这种处理没有问题。但是在它们的能量差别很小的时候（比如近交叉点），我们需要考虑不同的势能面之间的跳跃（下一小节我们会有详细推导）。这时，为了让波函数的表达完备，人们需要进行玻恩–黄展开：

$$\psi(\vec{r},\vec{R},t)=\sum_n \chi_n(\vec{R},t)\phi_n(\vec{r};\vec{R})$$

[31]在 2026 年 9 月之前，笔者在很多报告和文章中写过类似于“玻恩–奥本海默近似的核心点是个变量分离的处理”。现在看，这句话是错误的。如果这句话对其他老师或同学产生过误导，笔者非常抱歉!!! 不夸张地讲，这部分研究和笔者自己课题组的研究是密切相关的。笔者也在这个领域做过一些工作。如果没有教学，或许这个错误会一直延续。

公式 2.250

这种处理在数学上是严格的。基于这个展开，原子核的量子效应、电子与原子核耦合系统的非绝热效应都可以被包括。现在，基于这种展开对分子、团簇、凝聚态体系进行的理论和实验研究也是目前物质科学研究领域的前沿【王恩哥, 2025】。历史上，这个展开的首次提出是 1951 年，由玻恩完成。在他玻恩−奥本海默近似的文章发表 24 年之后，他从理论上提出了一个系统的更正方案【Born，1951】。但是在他的这个更正方案中，公式 2.250 中的$\phi_n(\vec{r};\vec{R})$中的$\vec{R}$取的是晶格的平衡位置。

当时，这个文章发表在哥廷根大学的一个德文期刊上。它的题目也非常好玩，叫“Die Gültigkeitsgrenze der Theorie idealer Kristalle und ihre Überwindung”。翻译成英文，就是“The validity limit of the theory of ideal crystals and their overcoming”。换句话来讲，玻恩在这里很认真地考虑了在晶体中如何把电子、原子核的自由度统一地进行量子力学层面的描述这样一个问题，并提出了一个展开方案。但很遗憾的是，人们对这个文章了解地并不多，目前关于它的引用也是个位数。但它确实对多自由度的量子力学问题提出了一个非常基础的解决方案，在分子模拟领域具有划时代的意义。1954 年，在黄昆先生和玻恩合写的晶格动力学方面的经典专著《Dynamical Theory of Crystal Lattices》中，这个展开被重新整理为一页半的内容【Born & Huang，1954】，放在附录 VIII。在这里，玻恩和黄先生就把公式 2.250 中的那个$\phi_n(\vec{r};\vec{R})$中的$\vec{R}$取实时位置，而不用晶格的平衡构型的了。但在当时他们的公式中，也没有时间t。换句话讲，当时他们并没有直接做动力学。公式 2.250 中的t是人们后来利用玻恩−黄展开做动力学的时候加进去的。这样的话，在分子模拟领域，从玻恩−奥本海默近似到玻恩−黄展开这条线在历史上如何发展起来

的，以及它们的内容，应该是清楚了。

除了玻恩–黄展开，Gross 教授课题组提出的精确因子分解是理论上人们在做超越玻恩–奥本海默近似的模拟的时候的另一个选择。在这个处理中，他们对包含电子坐标、原子核坐标的实际体系的波函数的表达方式是：

$$\psi(\vec{r},\vec{R},t)=\chi(\vec{R},t)\Phi(\vec{r},t;\vec{R})$$

公式 2.251

这个式子看起来和玻恩–奥本海默近似的公式（公式 2.249）很相似。但实际上，它们是非常不同的。核心点，就是在 2.251 中，Gross 教授刻意的使用$\Phi(\vec{r},t;\vec{R})$来标识电子部分的波函数，既让它明确含时（而非通过原子核坐标以$\vec{R}(t)$的形式含时），也让它包含了电子激发态的内容。这样的话，就完全没有单通道近似这个事情了。借此，他们给出了另外一个超越玻恩–奥本海默近似来描述实际体系的理论方法【Abedi – Maitra – Gross, PRL 2010】【Abedi – Maitra – Gross, JCP 2012】。

为了把这点讲得更清楚一些，我们可以通过下面这个简单的推导来说明一下精确因子分解和玻恩–黄展开的等价性。这里的关键点，就是公式 2.251 中的$\Phi(\vec{r},t;\vec{R})$本身已经包含了一个对多通道的展开：

$$\Phi(\vec{r},t;\vec{R})=\sum_n C_n(\vec{R},t)\phi_n(\vec{r};\vec{R})$$

公式 2.252

这样的话，把上式代入公式 2.251，可得：

$$\psi(\vec{r},\vec{R},t)=\chi(\vec{R},t)\sum_n C_n(\vec{R},t)\phi_n(\vec{r};\vec{R})=\sum_n[\chi(\vec{R},t)C_n(\vec{R},t)]\phi_n(\vec{r};\vec{R})$$

公式 2.253

我们只需将$\chi(\vec{R},t)C_n(\vec{R},t)$与公式 2.250 中的$\chi_n(\vec{R},t)$对应就可以了。为了大家更

加方便的体会变量分离、玻恩–奥本海默近似、玻恩–黄展开、精确分子分解的概念的区别与联系，我们也做了一个表格（表 2.1）供大家参考。

方法	波函数形式	是否精确	电子—核关联在哪里
真正变量分离	$\phi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{R})$	一般不精确	被忽略
BO 单通道近似	$\phi_n(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_n(\mathbf{R})$	近似	仅保留单个绝热通道
Born–Huang 展开	$\sum_n \phi_n(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_n(\mathbf{R})$	完备时精确	多通道系数与导数耦合
Exact Factorization	$\Phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r},t)\chi(\mathbf{R},t)$	原则上精确	$\Phi_{\mathbf{R}}$ 的条件依赖及精确势中

表 2.1 对变量分离、玻恩–奥本海默近似、玻恩–黄展开、精确因子分解的概念的区别与联系的简单总结。

最后，我们把前面提到的玻恩–黄展开代入到公式 2.246 所描述的总的哈密顿量里面，来看一下电子、原子核的自由度在量子力学层面进行耦合后，到底能带来什么样的新的物理？为了书写方便，我们把公式 2.246 的哈密顿量简写为：

$$\hat{H} = \hat{T}_{\mathrm{e}} + \hat{V}_{\mathrm{ee}} + \hat{T}_{\mathrm{N}} + \hat{V}_{\mathrm{NN}} + \hat{V}_{\mathrm{eN}}$$

公式 2.254

这里面各项的顺序和公式 2.246 中是一一对应的。为了和玻恩–奥本海默势能面中的势能定义一致，进一步规定：

$$\hat{H}_{\mathrm{e}} = \hat{T}_{\mathrm{e}} + \hat{V}_{\mathrm{ee}} + \hat{V}_{\mathrm{NN}} + \hat{V}_{\mathrm{eN}}$$

公式 2.255

这样的话，对于一个特定的玻恩–奥本海默势能面上的电子态$\phi_n(\vec{r};\vec{R})$，就有：

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}\phi_n(\vec{r};\vec{R}) = E_n^{\mathrm{el}}(\vec{R})\phi_n(\vec{r};\vec{R})$$

公式 2.256

这里的$E_n^{\mathrm{el}}(\vec{R})$，对应就是图 2.21 的纵轴。这时，总的哈密顿量等于：

$$\hat{H} = \hat{T}_{\mathrm{N}} + \hat{H}_{\mathrm{e}}$$

公式 2.257

把公式 2.250 代入这个哈密顿量对应的定态方程，就有：

$$\left[\hat{T}_{\mathrm{N}}+\hat{H}_{\mathrm{e}}\right]\left(\sum_{n}\chi_{n}(\vec{R},t)\phi_{n}(\vec{r};\vec{R})\right)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_{n}\chi_{n}(\vec{R},t)\phi_{n}(\vec{r};\vec{R})\right)$$

公式 2.258

这时，基于之前的电子结构计算，有：

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}\left(\sum_{n}\chi_{n}(\vec{R},t)\phi_{n}(\vec{r};\vec{R})\right)=\sum_{n}E_{n}^{\mathrm{el}}(\vec{R})\chi_{n}(\vec{R},t)$$

公式 2.259

此外，把$\hat{T}_{\mathrm{N}}$作用到$\chi_{n}(\vec{R},t)\phi_{n}(\vec{r};\vec{R})$上，还有：

$$\begin{aligned}&\hat{T}_{\mathrm{N}}\left(\chi_{n}(\vec{R},t)\phi_{n}(\vec{r};\vec{R})\right)\\&\quad=-\sum_{j=1}^{M}\frac{1}{2M_{j}}\Big[\phi_{n}(\vec{r};\vec{R})\nabla_{\vec{R}_{j}}^{2}\chi_{n}(\vec{R},t)+2\left(\nabla_{\vec{R}_{j}}\chi_{n}(\vec{R},t)\right)\\&\quad\cdot\left(\nabla_{\vec{R}_{j}}\phi_{n}(\vec{r};\vec{R})\right)+\chi_{n}(\vec{R},t)\nabla_{\vec{R}_{j}}^{2}\phi_{n}(\vec{r};\vec{R})\Big]\end{aligned}$$

公式 2.260

这样，把$\phi_{k}^{*}(\vec{r};\vec{R})$乘到公式 2.258 的两侧并把$\vec{r}$的自由度积分掉，就可以得到：

$$\left[\hat{T}_{\mathrm{N}}+E_{k}^{\mathrm{el}}(\vec{R})+\hat{C}_{kk}(\vec{R})\right]\chi_{k}(\vec{R},t)+\sum_{l\neq k}\hat{C}_{kl}(\vec{R})\chi_{l}(\vec{R},t)=\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi_{k}(\vec{R},t)$$

公式 2.261

其中，有：

$$\hat{C}_{kk}(\vec{R})=-\sum_{j=1}^{M}\frac{1}{2M_{j}}\left[2\left\langle\phi_{k}\middle|\nabla_{\vec{R}_{j}}\middle|\phi_{k}\right\rangle\cdot\nabla_{\vec{R}_{j}}+\left\langle\phi_{k}\middle|\nabla_{\vec{R}_{j}}^{2}\middle|\phi_{k}\right\rangle\right]$$

公式 2.262

和

$$\hat{C}_{kl}(\vec{R}) = -\sum_{j=1}^{M} \frac{1}{2M_j}\left[2\left\langle \phi_k \middle| \nabla_{\vec{R}_j} \middle| \phi_l \right\rangle \cdot \nabla_{\vec{R}_j} + \left\langle \phi_k \middle| \nabla_{\vec{R}_j}^2 \middle| \phi_l \right\rangle\right]$$

公式 2.263

这里，内积符号的意思都是对电子坐标$\vec{r}$空间进行积分。

至此，在玻恩−黄展开的理论框架下，考虑了电子自由度、原子核自由度的量子动力学基本方程我们交代清楚了。至于精确因子分解的语言，由于过于前沿，我们点到为止。在实际材料中，由于计算量的问题，严格按照本节描述的框架进行量子动力学的理论描述是不可能的。这就带来了绝热近似、贝里相位、诱导规范场、非绝热效应、Landau−Zener 近似等实际模拟中我们会用到的具体语言。下面，我们一一介绍。

2.4.3 绝热近似、贝里相位、诱导规范场

先从绝热近似说起。它的物理和我们前一小节讲的玻恩−奥本海默近似一致的。但是在具体的应用中，还是有两个细微差别。第一，在玻恩−奥本海默近似那里，人们处理的是电子、原子核形成的多体系统，慢自由度对应的就是原子核。而在讲绝热近似的时候，我们说的都是“让系统的参数缓慢地依赖于时间”。这个参数，可以是原子核的坐标，也可以是任何外场。换句话讲，玻恩−奥本海默近似那里，慢自由度的对应非常具体。而绝热近似中，慢自由度更表达地要抽象一些。第二，就是玻恩−奥本海默近似的表达是公式 2.249。这里，慢自由度是有波函数的。换句话讲，原始意义上的玻恩−奥本海默近似要包含单通道上的核量子效应。而在绝热近似中，慢自由度就是一个参数。人们习惯于讨论这个参数对快自由度的量子动力学的影响。对慢自由度的处理，既然是一个数，就是经典的。

因此，我们说玻恩-奥本海默近似和绝热近似虽然物理思想是一致的，但在一些语境中，会有细微的区别。

下面，我们关于绝热近似的讨论将按绝热近似的思想、贝里相位、诱导规范场这三个关键词展开。

绝热近似：

先看绝热近似的思想。这里，人们习惯于把哈密顿量写出一个随时间变化的参数的函数，使得：

$$\hat{H}(t) = \hat{H}[\boldsymbol{\lambda}(t)]$$

公式 2.264

其中的$\boldsymbol{\lambda}(t)$可以不是一个参数，而是一组参数：

$$\boldsymbol{\lambda}(t) = [\lambda_1(t), \lambda_2(t), \lambda_3(t), \cdots, \lambda_n(t)]$$

公式 2.265

参考文献【孙昌璞，2024】，我们把t时刻$\hat{H}(t)$的瞬时本征值和瞬时本征态记为$E_n(t)$和$|m(t)\rangle$。这时，由于t时刻，这些$|n(t)\rangle$的集合构成希尔伯特空间的一组完备基。因此，这个量子系统的任意一个量子态，包括从$|\psi(0)\rangle$出发演化过来的$|\psi(t)\rangle$都可以用它展开：

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m a_m(t)|m(t)\rangle$$

公式 2.266

现在，为了后续计算方便，我们把系数$a_m(t)$拆为两部分：

$$a_m(t) = C_m(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_m(t')\mathrm{d}t'}$$

公式 2.267

进而使得:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m C_m(t) e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_m(t')\mathrm{d}t'} |m(t)\rangle$$

公式 2.268

我们做这个拆分的目的是让它不失一般性,且可以利用积分项提取出最主要的物理效应。关于这点，大家马上可以看到[32]。

现在，我们把公式 2.268 代入:

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

公式 2.269

它的左边为:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \sum_m e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_m(t')\mathrm{d}t'} \left\{ \left[i\hbar \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} + E_m(t) C_m(t) \right] |m(t)\rangle + i\hbar C_m(t) |\dot{m}(t)\rangle \right\}$$

公式 2.270

右边为:

$$\widehat{H}(t)|\psi(t)\rangle = \sum_m C_m(t) E_m(t) e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_m(t')\mathrm{d}t'} |m(t)\rangle$$

公式 2.271

这样的话，就有:

[32]到时，大家可以看到除了$e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_m(t')\mathrm{d}t'}$这个已经可以从公式 2.268 中看到的相位，还有一个叫几何相位（贝里相位）的东西。这个东西就是我们在这里说的新的物理。

$$\sum_m e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_m(t')\mathrm{d}t'}\left\{\left[i\hbar\frac{\partial C_m(t)}{\partial t}+E_m(t)C_m(t)\right]|m(t)\rangle+i\hbar C_m(t)|\dot{m}(t)\rangle\right\}$$

$$=\sum_m C_m(t)E_m(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_m(t')\mathrm{d}t'}|m(t)\rangle$$

公式 2.272

这时，两边都用$\langle n(t)|$做内积，可得：

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_n(t')\mathrm{d}t'}\left[i\hbar\frac{\partial C_n(t)}{\partial t}+E_n(t)C_n(t)\right]+\sum_m e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_m(t')\mathrm{d}t'}i\hbar C_m(t)\langle n(t)|\dot{m}(t)\rangle$$

$$=C_n(t)E_n(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_n(t')\mathrm{d}t'}$$

公式 2.273

它可以被整理为：

$$\frac{\partial C_n(t)}{\partial t}+\langle n(t)|\dot{n}(t)\rangle C_n(t)+\sum_{m\neq n}e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t[E_m(t')-E_n(t')]\mathrm{d}t'}\langle n(t)|\dot{m}(t)\rangle C_m(t)=0$$

公式 2.274

如果记$\Omega_{nm}(t)=\frac{1}{\hbar}\int_0^t[E_m(t')-E_n(t')]\mathrm{d}t'$，上式可继续化为：

$$\frac{\partial C_n(t)}{\partial t}+\langle n(t)|\dot{n}(t)\rangle C_n(t)=-\sum_{m\neq n}e^{-i\Omega_{nm}(t)}\langle n(t)|\dot{m}(t)\rangle C_m(t)$$

公式 2.275

它的积分形式是：

$$C_n(t)-C_n(0)+\int_0^t\langle n(t')|\dot{n}(t')\rangle C_n(t')\mathrm{d}t'$$

$$=-\sum_{m\neq n}\int_0^t e^{-i\Omega_{nm}(t')}\langle n(t')|\dot{m}(t')\rangle C_m(t')\mathrm{d}t'$$

公式 2.276

这个积分形式，很快就可以让我们得到*量子绝热条件的严格表达*。

我们要做的事情很简单，就是把公式 2.276 的右手边当作如下形式的积分：

$$\int_0^T e^{-i\omega t} f(t) \mathrm{d}t$$

公式 2.277

其中，$f(t)$是这个积分的振幅部分，$e^{-i\omega t}$是这个积分的相位振荡部分。当相位振荡部分的时间尺度远远小于振幅部分变化的时间尺度的时候，整体积分效果趋近为零（图 2.22）。这个类比会告诉我们$\Omega_{nm}(t')$可以被当作$\omega t'$。$e^{-i\Omega_{nm}(t')}$被当作高频振荡的条件就是$\Omega_{nm}(t')$的角频率部分$\frac{E_m(t')-E_n(t')}{\hbar}$所对应的特征时间尺度：

$$\tau_{\text{quantum}} = \frac{\hbar}{E_m(t') - E_n(t')}$$

公式 2.278

要远远小于$\langle n(t')|\dot{m}(t')\rangle C_m(t')$变化的特征时间尺度（也就是哈密顿量的参数$\boldsymbol{\lambda}(t)$发生显著变化的特征时间尺度）。我们把这个条件称为绝热条件。

在绝热条件下，公式2.276右边的非对角可以忽略。回到微分形式的公式2.275，它右边的非对角项也可以忽略。这时，我们就有：

$$\frac{\partial C_n(t)}{\partial t} + \langle n(t)|\dot{n}(t)\rangle C_n(t) = 0$$

公式 2.279

其解为：

$$C_n(t) = e^{i\gamma_n(t)} C_n(0)$$

公式 2.280

其中：

$$\gamma_n(t) = i\int_0^t \langle n(t')|\dot{n}(t')\rangle \mathrm{d}t'$$

公式 2.281

就是我们说的贝里相位。后面，我们会讲它具有几何的意义。

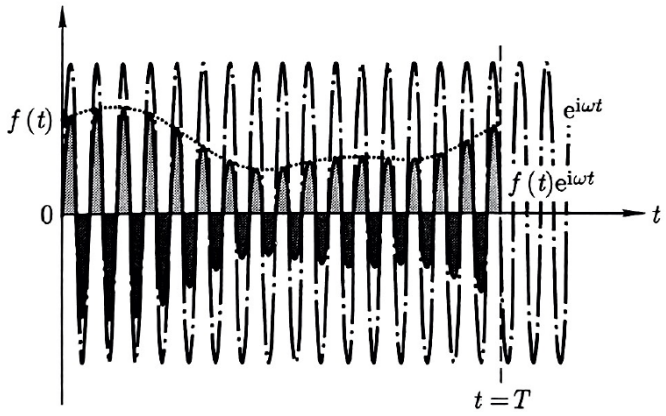

图 2.22 绝热近似的数学原理示意图。

贝里相位（几何相位）：

除了上面那个基于图形的直观解释，绝热近似的条件还可以用分部积分的方法进行一个更严格的表达。我们看公式 2.275 右边的非对角项：

$$\int_0^t e^{-i\Omega_{nm}(t')}\langle n(t')|\dot{m}(t')\rangle C_m(t')\mathrm{d}t'$$

$$= \int_0^t \mathrm{d}t' \left(\frac{\mathrm{d}e^{-i\Omega_{nm}(t')}}{\mathrm{d}t'}\right)\frac{1}{-i\dot{\Omega}_{nm}(t')}\langle n(t')|\dot{m}(t')\rangle C_m(t')$$

$$= \int_0^t \mathrm{d}e^{-i\Omega_{nm}(t')}\frac{\hbar}{-i\big(E_m(t')-E_n(t')\big)}\langle n(t')|\dot{m}(t')\rangle C_m(t')$$

$$= \frac{\hbar\langle n(t')|\dot{m}(t')\rangle}{i\big(E_n(t')-E_m(t')\big)}e^{-i\Omega_{nm}(t')}C_m(t')\Big|_0^t$$

$$- \int_0^t \mathrm{d}t'\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t'}\left[\frac{\langle n(t')|\dot{m}(t')\rangle}{-i\dot{\Omega}_{nm}(t')}C_m(t')\right]e^{-i\Omega_{nm}(t')}$$

公式 2.282

当$e^{-i\Omega_{nm}(t')}$是个高频振荡、$\langle n(t')|\dot{m}(t')\rangle C_m(t')$低频变化的时候，上式右边的第二项是小项。因此，它趋于零的条件就完全有第一项来描述。我们可以把它定量的写成：

$$\left|\frac{\hbar\langle n(t')|\dot{m}(t')\rangle}{E_n(t')-E_m(t')}\right| \ll 1$$

公式 2.283

它的意思,就是外场变化的频率给出的能量量子要远远小于绝热态能级差。显然,这和费米黄金规则恰恰是相反的场景。

现在,有了贝里相位的定义,我们就可以回过头来解释为什么在定义含时演化波函数的时候,要按公式 2.268 把$e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_n(t')\mathrm{d}t'}$单独提出来了?这是因为只有这样,我们才可以定义:

$$\theta_n(t)=-\frac{1}{\hbar}\int_0^t E_n(t')\mathrm{d}t'$$

公式 2.284

进而,将动力学演化过程中波函数的演化的相位变化分成两部分。公式 2.284 这个相位我们称为动力学相位。很显然,它和我的参数$\boldsymbol{\lambda}(t)$从一个值变到另一个值的快慢是相关的。瞬时变过去的话,这个值极限条件下可以趋于零。

但是,另外一个部分$\gamma_n(t)$,就是我们前面提到的贝里相位,就和快慢无关。它只和$\boldsymbol{\lambda}(t)$变化的初值和末值相关,它具有几何的意义。这是因为这个参数空间我们可以把它画为一个几何空间,最简单的例子就是原子核的构型。也是因此,这个相位被称为几何相位。这样的话,在绝热近似的条件下,系统经过动力学演化后在t时刻的波函数和t时刻的哈密顿量的本征态波函数的关系就是:

$$|\psi(t)\rangle \approx \left|\psi^{\text{adabatic}}(t)\right\rangle = e^{i\gamma_n(t)}e^{i\theta_n(t)}|n(t)\rangle$$

公式 2.285

我们下面就看一下在绝热近似下$\gamma_n(t)$为什么和快慢无关?

这里的关键点就是公式 2.281,它是一个对时间差的积分。但是我的积分对

象中，有一个对时间的偏微分项。这样的话，利用参数和时间的关系$\boldsymbol{\lambda}(t)$，并且直接把参数想象为一个几何空间中的向量$\boldsymbol{R}$，把$\boldsymbol{\lambda}(t)$替换为$\boldsymbol{R}(t)$，就有：

$$\gamma_n(t) = i\int_0^t \langle n(t')|\dot{n}(t')\rangle \mathrm{d}t' = i\int_0^t \left\langle n(t')\left|\frac{\partial}{\partial t}\right|n(t')\right\rangle \mathrm{d}t'$$

$$= i\int_0^{\boldsymbol{R}(t)} \langle n(\boldsymbol{R})|\nabla_{\boldsymbol{R}}|n(\boldsymbol{R})\rangle \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{R}$$

公式 2.286

这样的话，就是时间依赖彻底去掉了。以图 2.23 所示的两个参数点为例，不管系统的参数变化是快是慢，只要几何路径一样，公式 2.286 给出的相位$\gamma_n(t)$就是一样的。这时，把$\gamma_n(t)$写成$\gamma_n(\boldsymbol{R})$或许更合适。与之相应，这个相位就是一个几何相位。

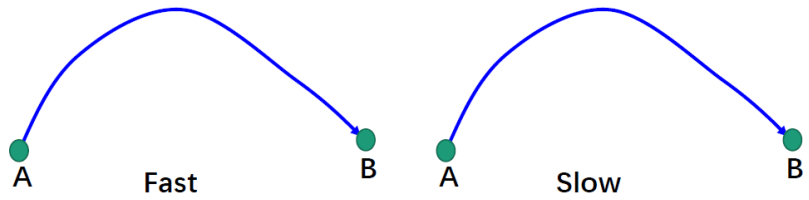

图 2.23 从状态 A 到状态 B，不管动力学上变化快还是变化慢，这个过程的几何相位是一定的，由公式 2.286 给出。

现在，细心的读者或许会疑惑公式 2.281 定义的$\gamma_n(t)$不是明明有个虚数指教i吗，为什么它会是一个实数的相位？我们对这点也做个说明。出发点，是：

$$\langle \phi_k|\phi_k\rangle = 1$$

公式 2.287

我们对这个$|\phi_k\rangle$的要求，就是它是希尔伯特空间的一个归一化的向量即可。这时，对上式求时间偏微分，就有：

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \phi_k|\phi_k\rangle = 0$$

公式 2.288

进而有：

$$\langle \dot{\phi}_k | \phi_k \rangle + \langle \phi_k | \dot{\phi}_k \rangle = 0$$

公式 2.289

这也就意味着$\langle \phi_k | \dot{\phi}_k \rangle$和它的共轭相加，结果为零。那它就必须是个纯虚数。如果它是纯虚数，$i\int_0^t \langle n(t')|\dot{n}(t')\rangle \mathrm{d}t'$就是一个实数，刚好表示相位。

诱导规范场：

现在，有了几何相位的概念，我们来看一下它能带来什么物理学的内容？这个内容就是诱导规范场了。为此，我们回到玻恩–奥本海默近似，来看一下原子核的波函数应该满足什么样的方程？这就把我们带回到了公式 2.261。它是基于玻恩–黄展开得到的公式。但如果我们去掉公式左边对应非对角项的部分，我们就是在玻恩–奥本海默近似的层面上讨论问题。这时，我们的方程是：

$$\left[\hat{T}_{\mathrm{N}} + E_k^{\mathrm{el}}(\vec{R}) + \hat{C}_{kk}(\vec{R})\right]\chi_k(\vec{R},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi_k(\vec{R},t)$$

公式 2.290

其中，$\hat{C}_{kk}(\vec{R})$满足公式 2.262，代入上式，就有：

$$\left\{-\sum_{j=1}^{M}\frac{1}{2M_j}\nabla_{\vec{R}_j}^2 - \sum_{j=1}^{M}\frac{1}{2M_j}\left[2\left\langle\phi_k\middle|\nabla_{\vec{R}_j}\middle|\phi_k\right\rangle\cdot\nabla_{\vec{R}_j} + \left\langle\phi_k\middle|\nabla_{\vec{R}_j}^2\middle|\phi_k\right\rangle\right] + E_k^{\mathrm{el}}(\vec{R})\right\}\chi_k(\vec{R},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi_k(\vec{R},t)$$

公式 2.291

这时，我们可以定义：

$$\vec{A}_k(\vec{R}) = i\left\langle\phi_k\middle|\nabla_{\vec{R}_j}\middle|\phi_k\right\rangle$$

公式 2.292

将$\hat{T}_{\mathrm{N}}$项和$\hat{C}_{kk}(\vec{R})$项进行一个合并。我们可以得到：

$$\left[-\sum_{j=1}^{M}\frac{1}{2M_j}\left(\nabla_{\vec{R}_j}-i\vec{A}_k(\vec{R})\right)^2+E_k^{\mathrm{el}}(\vec{R})\right]\chi_k(\vec{R},t)=\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi_k(\vec{R},t)$$

公式 2.293

这里的这个$\vec{A}_k(\vec{R})$就有了规范势的物理涵义了。我们把它称为诱导规范场（Induced Gauge Field，或称人工规范场）。

需要特别说明的是在上面的推导过程中，我们一定要停留在玻恩−奥本海默近似（也就是单通道）的层面。因为严格意义上，公式 2.291 中的：

$$\begin{aligned}\left\langle\phi_k\left|\nabla_{\vec{R}_j}^2\right|\phi_k\right\rangle&=\sum_m\left\langle\phi_k\left|\nabla_{\vec{R}_j}\right|\phi_m\right\rangle\cdot\left\langle\phi_m\left|\nabla_{\vec{R}_j}\right|\phi_k\right\rangle\\&=\left\langle\phi_k\left|\nabla_{\vec{R}_j}\right|\phi_k\right\rangle^2+\sum_{m\neq k}\left\langle\phi_k\left|\nabla_{\vec{R}_j}\right|\phi_m\right\rangle\cdot\left\langle\phi_m\left|\nabla_{\vec{R}_j}\right|\phi_k\right\rangle\end{aligned}$$

公式 2.294

只有在单通道近似下，忽略这个等式右手边的第二项非对角项，才有：

$$\left\langle\phi_k\left|\nabla_{\vec{R}_j}^2\right|\phi_k\right\rangle=\left\langle\phi_k\left|\nabla_{\vec{R}_j}\right|\phi_k\right\rangle^2=-\vec{A}_k(\vec{R})\cdot\vec{A}_k(\vec{R})$$

公式 2.295

我们才能从公式 2.291 推导出公式 2.293。因此，在我们的文献中，诱导规范场总是和玻恩−奥本海默近似一起出现的。它作为一个单通道近似下的有效场，作用在原子核的波函数上。

本小节总结：

至此，我们讲完了绝热近似、贝里相位、诱导规范场这三个概念。我们也对贝里相位的几何性进行了解释。在结束本小节之前，我们再把玻恩−奥本海默近似和它们之间的关系结合物理学发展史，进行一个说明，方便我们的读者在不同

语境下看到这些概念时理解其中的细微差别。我们分四点来讲。

第一，玻恩-奥本海默近似的核心是单通道，而非变量分离。他们在 1927 年的文章是本小节讨论的这个方向的基石【Born，1927】。人们基于该文章的公式 36 提出玻恩-奥本海默近似并进行相应的解读。之后，是 1951 年由玻恩一人文章提出【Born，1951】，1954 年在玻恩、黄昆合著的《晶格动力学》中被详细解释的玻恩-黄展开【Born，1954】。历史上，人们理解本节内容，都是基于从玻恩-奥本海默近似到玻恩-黄展开这个思路来进行的。但是，人们在很长时间内对玻恩-奥本海默近似的理解是它等价于一个变量分离的处理。这种错误的理解是到 2010 年才有被 Abedi、Maitra、Gross 三人合写的文章更正的【Abedi - Maitra - Gross，PRL 2010】。用一个形式上看起来和玻恩-奥本海默近似差不多的波函数形式（但在电子波函数部分包含激发态），他们提出了精确因子分解方法，并指出这种处理等价于玻恩-黄展开。至此，玻恩-奥本海默近似的单通道处理的内涵才取代变量分离这个错误的说法，被物理学界的一部分人接受[33]。

第二，单通道近似就意味绝热近似。因此，绝热近似和玻恩-奥本海默近似本质上是应该等价的。但是在绝热近似的讲解中，人们习惯于用一组时间依赖的参数$[\lambda_1(t),\lambda_2(t),\lambda_3(t),\cdots,\lambda_n(t)]$来描述哈密顿量的变化。这组参数，在实际计算中，人们又经常对应原子核的坐标。这就把绝热近似进行了狭义理解，因为这相当于把原子核的运动经典化了。绝热近似的根儿，和玻恩-奥本海默近似一样，也应该落在单通道这一点上。那组参数应该对应量子化的自由度。当然，如果它对应外场，而外场有比较适合进行经典处理，那从效果来讲说这个处理是绝热处理，也可以接受。因此，虽说玻恩-奥本海默近似和绝热近似的物理思想完全等

[33]或许很多人到现在也并没有意识到这一点。

价，在具体应用中，人们经常针对慢自由度做经典处理（在玻恩–奥本海默近似的公式 2.249 中慢自由度实际上是波包），这个大家也需要注意。

第三，贝里相位提出的时间节点很晚，是 1984 年【Berry，1984】。这也就意味着在前面推导中关于原子核自由度哈密顿量对角项的描述中$\hat{C}_{kk}(\vec{R})$的重要性很长时间人们并没有意识到。人们早期说玻恩–奥本海默近似，原子核波函数的势能仅仅由玻恩–奥本海默势能面给出（也就是前面公式中的$E_n^{\mathrm{el}}(\vec{R})$），并不包含这个诱导规范场。上世纪末开始，人们意识到这一项的重要性。但严格意义上讲，像第二点提到的，人们目前对这个相位的描述还停留在对相关几何参数进行经典处理的层面。

第四，玻恩–黄展开、精确因子分解方法描述的，才是所有的自由度都被进行量子化之后我们这个世界最准确的样子。它既需要对缓变自由度的量子化处理，也需要在动力学过程中引入多通道效应。在目前的前沿研究中，人们常说的核量子效应的理论模拟属于前者【Feynmann，1953】【Chandler，1981】【Ceperley，1995】，而非绝热效应的研究则属于后者【Meyer，1979】【Tully，1990】【Stock，1997】【Curchod，2018】。尽管该领域已具备较为坚实的理论基础，并取得了一系列重要进展，但面对实际材料的理论模拟整体而言仍处于不断发展和完善之中，许多关键问题尚未得到充分解决，值得持续关注和深入研究【王恩哥，2025】。

2.4.4 非绝热效应、Landau-Zener 近似

现在，我们理解了玻恩–奥本海默近似以及与之相关的若干物理问题，特别是对各个自由度同时进行量子化处理的理论框架（玻恩–黄展开、精确因子分解这些）。但是，和玻恩–奥本海默近似、绝热近似的物理核心点“绝热”所对应的

另一个词，也就是“非绝热”，我们还完全没有触及。本节，我们讲一下非绝热效应。其中，极具代表性的一个近似方法叫 Landau–Zener 近似，我们也会详细解释。

非绝热效应针对的物理，就是玻恩–奥本海默近似或者说绝热近似失效的情况。用公式来表达的话，就是公式 2.283 不在成立。而公式 2.283，无非是两项。一个是E_n和E_m这两个势能面的距离所决定的$|E_n(t') - E_m(t')|$。另一个，则是由参数决定的本征态$|m(t)\rangle$随时间变化的速度所决定的$|\langle n(t')|\dot{m}(t')\rangle|$。这个条件，往往在玻恩–奥本海默势能面的近交叉点（图 2.21）会比较明显。这也是我们在关于非绝热效应的讨论中经常提到近交叉点的原因。Landau–Zener 近似所做事情，就是抓住这个物理，把它用一个很简单的模型描述出来。现在，它是分析能级避免交叉和非绝热跃迁的基本模型。对其讲解我们按五点展开：1）什么是绝热基以及近交叉点附近使用绝热基的问题；2）透热基是什么以及它的优势；3）Landau–Zener 模型的形式；4）Landau–Zener 模型的严格解；5）其解的物理意义。

我们先从绝热基（adiabatic basis）的概念说起。和它相关，还有一个透热基（diabatic basis）的概念，我们马上会讲到。在非绝热效应的研究中，这两个概念是后续所有讨论的基础。绝热基，概念顾名思义，源于绝热近似。针对一个特定的原子核构型，我们把电子的定态薛定谔方程：

$$\hat{H}_{\mathrm{el}}(\vec{R})\left|\phi_n(\vec{R})\right\rangle = E_n(\vec{R})\left|\phi_n(\vec{R})\right\rangle$$

公式 2.296

对角化，得到的$\left|\phi_n(\vec{R})\right\rangle$就是绝热基。在目前的第一性原理电子结构计算中，程序直接给出的也是它。

现在，我们以它的集合形成的基组来看电子态的实时演化：

$$\psi(t)=\sum_n c_n(t)\left|\phi_n\left(\vec{R}(t)\right)\right\rangle$$

公式 2.297

这时，我们已经先忽略掉了原子核的量子属性，将关注点放在了电子态。由于：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left|\phi_n\left(\vec{R}(t)\right)\right\rangle=\dot{\vec{R}}(t)\cdot\nabla_{\vec{R}}\left|\phi_n\left(\vec{R}(t)\right)\right\rangle$$

公式 2.298

电子态之间会产生导数的耦合。这时，定义：

$$d_{mn}(\vec{R})=\langle\phi_m(\vec{R})|\nabla_{\vec{R}}|\phi_n(\vec{R})\rangle$$

公式 2.299

将公式 2.297 代入含时薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=\hat{H}_{\mathrm{el}}\left(\vec{R}(t)\right)|\psi(t)\rangle$$

公式 2.300

就会有：

$$i\hbar\dot{c}_m(t)=E_m(t)c_m(t)-i\hbar\sum_n\dot{\vec{R}}(t)\cdot d_{mn}(\vec{R})c_n(t)$$

公式 2.301

其中$d_{mn}(\vec{R})$在近交叉点附近会呈现一个局域的峰值。这就使得我们如果想直接采样并积分这类导数耦合的数值传播方法，需要采用足够密集的构型采样和足够小的时间步长来解析这一结构，否则可能低估甚至漏掉整个耦合区域。

为了理解这一点，我们不妨对公式 2.296 进行一个构型空间的求导：

$$\begin{aligned}&\left(\nabla_{\vec{R}}\hat{H}_{\mathrm{el}}(\vec{R})\right)|\phi_n(\vec{R})\rangle+\hat{H}_{\mathrm{el}}(\vec{R})(\nabla_{\vec{R}}|\phi_n(\vec{R})\rangle)\\&\quad=\left(\nabla_{\vec{R}}E_n(\vec{R})\right)|\phi_n(\vec{R})\rangle+E_n(\vec{R})(\nabla_{\vec{R}}|\phi_n(\vec{R})\rangle)\end{aligned}$$

公式 2.302

之后，我们将这个方程的两边左乘一个$\langle\phi_m(\vec{R})|$，进而得到：

$$\langle\phi_m(\vec{R})|\nabla_{\vec{R}}\hat{H}_{\mathrm{el}}(\vec{R})|\phi_n(\vec{R})\rangle+\langle\phi_m(\vec{R})|\hat{H}_{\mathrm{el}}(\vec{R})\nabla_{\vec{R}}|\phi_n(\vec{R})\rangle$$
$$=\langle\phi_m(\vec{R})|\nabla_{\vec{R}}E_n(\vec{R})|\phi_n(\vec{R})\rangle+\langle\phi_m(\vec{R})|E_n(\vec{R})\nabla_{\vec{R}}|\phi_n(\vec{R})\rangle$$

公式 2.303

对于$m\neq n$的情况，$\nabla_{\vec{R}}E_n(\vec{R})$是一个数，这个方程右手边第一性正交。因此，有：

$$\langle\phi_m(\vec{R})|\nabla_{\vec{R}}\hat{H}_{\mathrm{el}}(\vec{R})|\phi_n(\vec{R})\rangle+E_m(\vec{R})\langle\phi_m(\vec{R})|\nabla_{\vec{R}}|\phi_n(\vec{R})\rangle$$
$$=E_n(\vec{R})\langle\phi_m(\vec{R})|\nabla_{\vec{R}}|\phi_n(\vec{R})\rangle$$

公式 2.304

这就带来了：

$$d_{mn}(\vec{R})=\langle\phi_m(\vec{R})|\nabla_{\vec{R}}|\phi_n(\vec{R})\rangle=\frac{\langle\phi_m(\vec{R})|\nabla_{\vec{R}}\hat{H}_{\mathrm{el}}(\vec{R})|\phi_n(\vec{R})\rangle}{E_m(\vec{R})-E_n(\vec{R})}$$

公式 2.305

从这个方面我们可以看出在近交叉点附近，$d_{mn}(\vec{R})$会呈现一个局域的峰值。

这个峰值的直接效果是绝热电子态可能在很窄的核构型区间内发生快速旋转。这就意味着对于我们理解这个区域附近的动力学过程这个任务而言，直接采样并积分这类导数耦合的数值传播需要采用足够密集的构型采样和足够小的时间步长来解析这一结构。否则，可能低估甚至漏掉整个耦合区域。针对这一问题，我们需要引入适当的透热或局部透热表象，将这一问题改写为由较平滑的势能矩阵描述的耦合演化问题，从而改善数值传播。其优势并非使所有耦合都变小，而是减少由基底快速变化带来的数值困难。

这就很自然的把我们的讨论带到了第二点，也就是透热基。简单地讲，透热基和绝热基一样，都是一组参数下（这里就是慢自由度的构型$\vec{R}$）快自由度的一组完备的基。它和绝热基之间的联系是：

$$\left|\phi_n^{\mathrm{dia}}(\vec{R})\right\rangle = \sum_m \left|\phi_m^{\mathrm{ad}}(\vec{R})\right\rangle U_{mn}(\vec{R})$$

公式 2.306

考虑到前面的讨论都是结合绝热近似展开的，我们可以把本章截止公式 2.305 讨论的时候用到的所有电子基组都当作绝热基。在公式 2.306 中，它们就是 $\{\left|\phi_m^{\mathrm{ad}}(\vec{R})\right\rangle\}$。它们通过一个依赖于$\vec{R}$幺正变换，在每个$\vec{R}$都变为另一组基。这个变化的一个指导就是我们希望电子态随核坐标的变化尽可能平缓，从而使得 $d_{mn}(\vec{R})$不要出现剧烈变化与峰值。进而，让我们的动力学演化不至于错过这个关键区域。但这样做的代价就是这组基对于电子哈密顿量一般就不是对角的了。同时，人们也无法从第一性原理的计算中直接获取这样的基。但它的好处，就是在处理近交叉点附近的电子态动力学演化问题时，可以把物理过程说清楚。直到现在，应该说如何基于第一性原理的电子结构计算给出的绝热基及其势能面来构造透热基及其势能面，依然是分子模拟领域的一个重要问题。

讲完前两点，我们就可以讲 Landau–Zener 模型了。历史上，它是由苏联物理学家列夫·朗道（Lev D. Landau）和英国物理学家克拉伦斯·齐纳（Clarence Zener）在 1932 年独立完成的两个理论工作的汇总。用现代语言来表述的话，应该说他们的研究已经涉及了未耦合通道与瞬时本征态之间的区别，即透热表象与绝热表象的区别。但关于一般分子体系中透热化、导数耦合及几何结构的系统理论，是在后续研究中逐步发展起来的。当时，他们使用的哈密顿量的形式是：

$$\hat{H} = \frac{vt}{2}\hat{\sigma}_z + \Delta\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} vt/2 & \Delta \\ \Delta & -vt/2 \end{pmatrix}$$

公式 2.307

这个哈密顿量是没有对角化的，其对角项随时间的演化如图 2.24 中的虚线所示。这部分对应的基，就是透热基。

这里，矩阵对角化之后的态用实线表达，它们对应的是绝热基。其能量本征态是：

$$E_{\pm}(t) = \pm\sqrt{\left(\frac{vt}{2}\right)^2 + \Delta^2}$$

公式 2.308

绝热能隙为：

$$\Delta E(t) = E_{+}(t) - E_{-}(t) = 2\sqrt{\left(\frac{vt}{2}\right)^2 + \Delta^2}$$

公式 2.309

在$t = 0$的时刻，它取最小值：

$$\Delta E_{\min} = 2\Delta$$

公式 2.310

因此，在这个模型中，$|\Delta|$越大，近交叉点的能隙越大；v绝对值越小，两个能级变化越慢。后续讨论中，我们都取v为正数来进行。利用这两个参数，朗道和齐纳抓住了绝热近似的两个核心点（时间尺度差、不同能级之间的耦合大小）。体系是否可以近似绝热，将取决于这两个因素的组合。

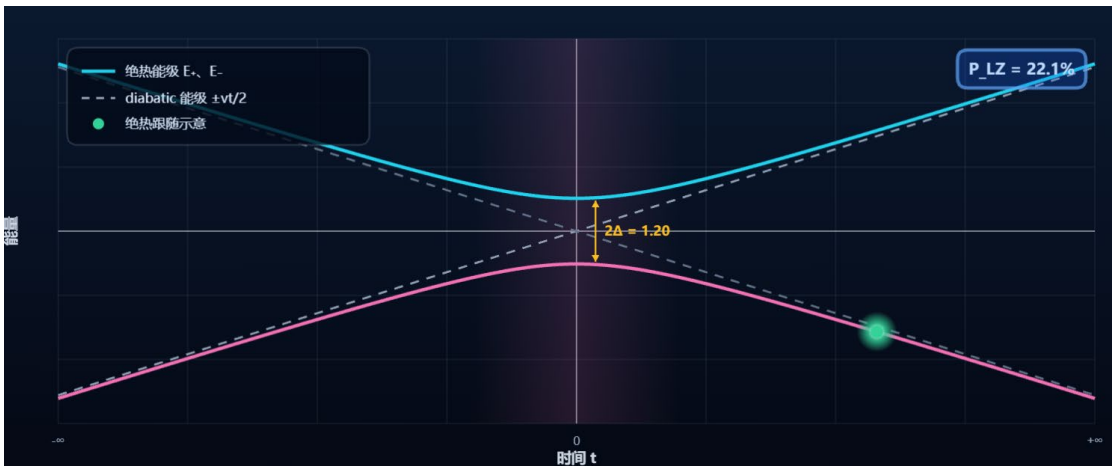

图 2.24 Landau–Zener 模型示意图。

利用这个模型，我们也可以进一步理解一下前面提到的绝热基和透热基的区别。对角化公式 2.307 不光可以得到能量本征值，还可以得到绝热的本征态：

$$|+\rangle = \cos\theta\,|1\rangle + \sin\theta\,|2\rangle$$

公式 2.311

和

$$|-\rangle = -\sin\theta\,|1\rangle + \cos\theta\,|2\rangle$$

公式 2.312

其中，$|1\rangle$、$|2\rangle$都是图 2.24 的虚线对应的透热基。这里的这个θ称为混合角，它由：

$$\tan 2\theta = \frac{2\Delta}{vt}$$

公式 2.313

随时间演化。在$t \to -\infty$和$t \to \infty$时，$|+\rangle$、$|-\rangle$就对应$|1\rangle$、$|2\rangle$。混合角只是在系统靠近近交叉点的时候带来绝热态和透热态之间的区别。

这时，前面提到的d_{mn}就可以被简单的算出来：

$$d_{+-} = \left\langle + \middle| \frac{\partial}{\partial t} \middle| - \right\rangle = -\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}$$

公式 2.314

依赖于公式 2.313 确定的混合角和时间之间的依赖关系求导，可进一步得出：

$$|d_{+-}| = \frac{(v)\Delta}{(vt)^2 + 4\Delta^2}$$

公式 2.315

从这个公式，我们就可以看出$|d_{+-}|$在$t \to 0$的时候产生峰值的特性。这个峰的高度是$v/(4\Delta)$，半高宽是$2\Delta/v$。这就意味着当Δ很小，v很大的时候，这是一个很尖锐的峰。与之相应，利用绝热基研究类似散射，在近交叉附近的一个很小构型

区间内绝热本征态会发生快速旋转，我们就需要对这里的动力学过程很小心了。这时，如果是透热基，散射哈密顿量的形式要简单很多，透热基随时间的变化规律也很简单，我们将关注点放在从$t \to -\infty$到$t \to \infty$这个散射的整体效果就可以了。

现在，按照我们五点展开的节奏，我们已经讲完了前三点了。下一步是 Landau－Zener 模型的解析解。换句话讲，我们总是说 Landau–Zener 近似。这个“近似”的意思是我们用公式 2.307 那样的哈密顿量“*把透热态的能级差假设为随时间线性变化，并把耦合设为常数”是一个近似*。真实系统的哈密顿量不长这个样子。如果系统确实由这个哈密顿量描述，后面我们这部分推导的结果，Landau－Zener 转移概率，*都是该模型的严格结果*:

$$P_{\text{nadia}} = e^{-\frac{2\pi\Delta^2}{\hbar v}}$$

公式 2.316

有了这个理解作为下面阅读的指导，我们就看如何得到公式 2.316?

在模型的固定的透热基下[34]，系统含时演化的波函数可以写为:

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t)|1\rangle + c_2(t)|2\rangle$$

公式 2.317

把它带到含时薛定谔方程中，就会有:

$$i\hbar\dot{c}_1(t) = \frac{vt}{2}c_1(t) + \Delta\, c_2(t)$$

公式 2.318

和

$$i\hbar\dot{c}_2(t) = \Delta\, c_1(t) - \frac{vt}{2}c_2(t)$$

[34]这句话其实就挺有意思的，值得我们好好想想。在 Landau–Zener 模型这个例子里面，透热基是固定的，不随时间变化的。透热态，相应的，也是固定的。但透热态的能量，却按图 2.24 里面虚线所示的那样，随时间变化。绝热基，需要针对哈密顿量对角化确定，因此是随时间变化的。绝热态的能量，相应的，由公式 2.308 描述，对应图 2.24 中的实线。

公式 2.319

我们的要求是在$t \to -\infty$时，系统从$|1\rangle$出发。因此，有：

$$c_1(-\infty) = 1、c_2(-\infty) = 0$$

公式 2.320

这样一个初始条件。我们要求的，并不是在近交叉区域的严格解，而是在$t \to \infty$时两个通道中的概率。说到底，这是一个散射问题。当然，和我们第七章要讲的散射理论不一样（那里，人们关注的往往是球形势）。

这时，我们对公式 2.318 做一次时间求导，就有：

$$i\hbar\ddot{c}_1(t) = \frac{v}{2}c_1(t) + \frac{vt}{2}\dot{c}_1(t) + \Delta\,\dot{c}_2(t)$$

公式 2.321

把它和公式 2.319 联立，就有：

$$i\hbar\ddot{c}_1(t) = \frac{v}{2}c_1(t) + \frac{vt}{2}\dot{c}_1(t) + \Delta\,\frac{1}{i\hbar}\left(\Delta\,c_1(t) - \frac{vt}{2}c_2(t)\right)$$

公式 2.322

其中，从公式 2.318 知$c_2(t)$满足：

$$c_2(t) = \frac{1}{\Delta}\left(i\hbar\dot{c}_1(t) - \frac{vt}{2}c_1(t)\right)$$

公式 2.323

代入公式 2.322，有：

$$\begin{aligned} i\hbar\ddot{c}_1(t) &= \frac{v}{2}c_1(t) + \frac{vt}{2}\dot{c}_1(t) + \Delta\,\frac{1}{i\hbar}\left[\Delta\,c_1(t) - \frac{vt}{2}\frac{1}{\Delta}\left(i\hbar\dot{c}_1(t) - \frac{vt}{2}c_1(t)\right)\right] \\ &= \frac{v}{2}c_1(t) + \frac{\Delta}{i\hbar}\left(\Delta + \frac{(vt)^2}{4\Delta}\right)c_1(t) + \left(\frac{vt}{2} - \frac{\Delta}{i\hbar}\frac{vt}{2}\frac{1}{\Delta}i\hbar\right)\dot{c}_1(t) \\ &= \frac{v}{2}c_1(t) + \frac{\Delta}{i\hbar}\left(\Delta + \frac{(vt)^2}{4\Delta}\right)c_1(t) \end{aligned}$$

公式 2.324

它可以进一步整理为：

$$\ddot{c}_1(t) + \left[\frac{(vt)^2}{4\hbar^2} + \frac{\Delta^2}{\hbar^2} + \frac{iv}{2\hbar}\right] c_1(t) = 0$$

公式 2.325

同样，$c_2(t)$也满足一个类似的二阶微分方程。这类方程一般不能用初等函数表示，但它属于数学上已经研究得非常清楚的一类方程。

具体而言，就是通过适当的无量纲化和变量替换，把公式 2.325 转化为标准的抛物柱函数方程。因此，Landau－Zener 问题的解可以用抛物柱函数$D_\nu(z)$来表示。这里的z定义在复平面上，等于$e^{i\pi/4}t\sqrt{v/\hbar}$。具体求解过程，感兴趣的同学可以借助 AI 来了解。核心点，就是利用公式 2.320 所定义的入射条件，可以得出精确解：

$$c_1(z) = e^{-\frac{\pi\delta}{4}} D_{-i\delta}(-z)$$

公式 2.326

和

$$c_2(z) = -e^{-\pi\delta/4}\sqrt{\delta}e^{i\pi/4} D_{-1-i\delta}(-z)$$

公式 2.327

这里的δ等于$\Delta^2/(\hbar v)$。之后，需要强调的是我们也并不关心这里的$c_1(z)$、$c_2(z)$在每个z点的具体的值，而只会关注t在实轴上趋近于无穷大的时候$P_{\mathrm{LZ}} = |c_1(z)|^2$等于多少？它代表的，是我这个量子系统经过近交叉点后，保持在$|1\rangle$这个透热基所对应量子态上的几率。

最后一点，是这个解析解的物理意义。在$t \to \infty$的时候，这个P_{LZ}满足：

$$P_{\mathrm{LZ}} = e^{-2\pi\delta} = e^{-\frac{2\pi\Delta^2}{\hbar v}}$$

公式 2.328

因此，在v很小的时候，$P_{\mathrm{LZ}} \approx 0$。这意味着在$t \to \infty$的时候，系统不会留在原来的透热基。从图 2.24，我们可以看出在$t \to \infty$的时候$|1\rangle$对应的实际上是绝热基的$|-\rangle$。它对应的情况，就是系统绝热地沿着上面那条实线演化。换句话讲，绝热近似成立。与之对应，v很大的时候，P_{LZ}就是一个有限值。这时，就是有非绝热跃迁的几率了。这也意味着绝热近似失效。这是v的影响。而Δ，由于在公式 2.328 的指数的分子上，在很大的时候，就对应$P_{\mathrm{LZ}} \approx 0$。这时，绝热近似成立。但是当它比较小的时候，公式 2.328 也可以给出一定的非绝热跃迁的几率。总结起来，一句话：*耦合强度大、能级变化速率大，非绝热跃迁的几率就大，公式 2.328 针对其给出了一个定量的描述*。这个定量的描述是通过将近交叉点附近的势能面近似为公式 2.307 得到的。这基本上就是 Landau-Zener 近似的全部了。

2.4.5 纯态与混态、密度矩阵、冯·诺依曼熵、退相干与刘维尔−冯·诺依曼方程

到目前为止，我们研究的量子系统都是封闭的。即使是前面谈到的哈密顿量随时间变化的系统，它也是封闭性的。与此相应，其动力学演化具有幺正的特征。但是在真实的量子系统中，比如凝聚态体系、量子光学实验系统，我们所关心的部分是不可避免地要与周围环境发生相互作用的。这里，统计制备、热平衡、子系统等在前面的讨论中并没有涉及的思考就需要进入我们的量子力学理论了。与之相应，我们就不能仅仅使用前面的量子态的幺正演化的语言来描述我们关心的动力学问题。为了让读者在理解这些概念的时候脑子中有一条主线，我们要强调在这部分思考中总是会涉及一个关键词：量子开放体系。

围绕这个关键词，我们需要进行很多关键的概念的介绍。这些概念包括但不限于纯态与混态、密度矩阵、冯·诺依曼熵与退相干。同时，描述量子态演化的含时薛定谔方程也需要被描述密度算符演化的刘维尔-冯·诺依曼方程取代。

纯态、混态、密度矩阵：

简单来讲，纯态就是一个可以用我们所关心的量子系统的希尔伯特空间中的单一波函数描述的态。而混态，是不能用单个波函数描述的态。为什么在这部分的讨论要强调混态呢？这是因为混态是量子力学中不可缺少的概念。除了明确的可以用波函数或态矢描述的纯态，在统计制备、热平衡、子系统等量子开放系统的理论描述中，混态都是不可替代的。

在这些例子中，在统计制备、热平衡的例子中，因为有人或者温度的介入，我们关心的量子态不具备希尔伯特空间中的态矢的特征是比较好理解的。在子系统这样一个问题中，同样要用混态。这时，即使我们关心的量子系统与环境组成的整体仍处于纯态，只观察系统时得到的约化态也可能是混态[35]。此时，系统的状态一般不能再由单个系统态矢完整描述，而需要用约化密度算符描述。因为这个关系，纯态、混态和密度算符提供了除了前面基于量子态的描述量子状态的另一种基本语言。量子开放系统，就是这一语言最重要的应用场景之一。接下来，我们将从总体系的幺正演化出发，基于“子系统”为何会表现出非幺正动力学这个例子[36]，来解释本小节的几个关键概念。

[35]后面我们很快就会有例子通过数学公式来进行介绍。

[36]这里，我们基于子系统和总系统来引入量子开放系统，有点像在热力学中我们基于微正则系综引入正则系综。大家可以随着我们讨论的展开进一步理解这一点。

我们先从最简单的例子（纯态）讲起。它的意思就是我可以在系统的希尔伯特空间中找出一个单位矢量$|\psi\rangle$来描述它。基于这个单位矢量，我可以定义一个密度算符：

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

公式 2.329

这个密度算符具有的性质包括[37]：

$$\hat{\rho}^{\dagger} = \hat{\rho}、\mathrm{Tr}[\hat{\rho}] = 1$$

公式 2.330

和：

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$$

公式 2.331

由于$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}] = 1$、$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$，自然也会有：

$$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}^2] = 1$$

公式 2.332

我们会把公式 2.331 和 2.332 当作纯态的特征来区分它和混态。

混态的定义，和纯态是相对的。它的意思就是我这个状态不能用我这个系统的希尔伯特空间的一个单位矢量描述。但是，由于混态往往和操作、温度相关，我们也可以基于简单的统计，通过一个密度算符：

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$$

公式 2.333

来描述它。其中，$\{|\phi_n\rangle\}$是我这个系统的希尔伯特空间中的一组完备基。这里，

[37] $\hat{\rho}^{\dagger} = \hat{\rho}$ 比较直接。$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}] = 1$ 大家可以这样理解：$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}] = \sum_n \langle n|\hat{\rho}|n\rangle = \sum_n \langle n|\psi\rangle\langle\psi|n\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1$。

我们对分布的要求是：

$$p_n \geq 0、\sum_n p_n = 1$$

公式 2.334

进而：

$$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}] = 1$$

公式 2.335

应该说这个密度矩阵的定义也是有意义的，至少从测量的角度。它保证了对于任何一个量子态，我测量一次，这个系统就投影到我的某一个$|\phi_n\rangle$上，且几率p_n的加和是等于 1 的。但混态这个概念最特殊的地方，还是我不能构造一个态矢量$|\psi\rangle$，并基于它来定义密度矩阵。

以公式 2.333 和 2.334 所定义的混态密度矩阵为例，按照这个几率分布，我们或许会认为可以构造一个态矢量：

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$$

公式 2.336

取$p_n = |c_n|^2$，且保证：

$$\sum_n |c_n|^2 = 1$$

公式 2.337

那貌似我定义的密度矩阵就应该是公式 2.333 所给出的那个密度矩阵了，因为至少公式 2.336 给出的对$|\psi\rangle$进行测量投影到$|\phi_n\rangle$的几率和用公式 2.333 定义的那个密度矩阵对系统进行测量投影到$|\phi_n\rangle\langle\phi_n|$的几率是一致的。但实际情况，却是基于态矢量用公式 2.336 所描述的量子态和基于密度矩阵用公式 2.333 描述的量子

态是完全不一样的。

针对这一点，最直接的展示就是我利用公式 2.335 定义态矢量再产生一个密度矩阵：

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| = \left(\sum_n c_n |\phi_n\rangle\right)\left(\sum_m c_m^* \langle\phi_m|\right) = \sum_{n,m} c_n c_m^* |\phi_n\rangle\langle\phi_m|$$
$$= \sum_n |c_n|^2 |\phi_n\rangle\langle\phi_n| + \sum_{n\neq m} c_n c_m^* |\phi_n\rangle\langle\phi_m|$$

公式 2.338

我就会发现这个密度矩阵$\hat{\rho}$显然不等于公式 2.333 中定义的密度矩阵的。这个$\hat{\rho}$因为是基于希尔伯特空间中的一个矢量（纯态）定义的，具有非对角项。而公式 2.333 中的$\hat{\rho}$，则只有对角项。这也是我们强调混态的定义是“它是一个不能用希尔伯特空间中的一个矢量描述的态”，同时，它的定义“只能用矩阵算符来表达”的根本原因。简单粗暴地想的话，大家可以把混态想象成基于“混合统计”产生的量子态。因为丧失了非对角项，它的密度算符自然会缺失相干的信息。这会带来一系列的结果。

冯·诺依曼熵：

比如，对于公式 2.333 定义的混态的密度算符，它的特征是：

$$\hat{\rho}^2 = \left(\sum_n p_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\right)\left(\sum_m p_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m|\right) = \left(\sum_n p_n^2 |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\right)$$

公式 2.339

因此，密度算符的平方就有如下性质：

$$\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}、\mathrm{Tr}[\hat{\rho}^2] < 1$$

公式 2.340

这个区别非常适合用冯·诺依曼熵：

$$S(\hat{\rho}) = -k_{\mathrm{B}}\mathrm{Tr}[\hat{\rho}\ln(\hat{\rho})]$$

公式 2.341

来描述[38]。如果$\hat{\rho}$的本征值可以记作λ_n，那冯·诺依曼熵就是：

$$S(\hat{\rho}) = -k_{\mathrm{B}}\sum_n \lambda_n \ln(\lambda_n)$$

公式 2.342

如果是纯态，那它只有一个本征值一、其它本征值都是零。相应的，冯·诺依曼熵也就是零。而如果是混态，λ_n为一系列零和一之间的数，相应的冯·诺依曼熵就大于零。

同时，利用$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}^2]$，我们也可以定义一个密度算符的纯度。如果是个纯态，由于$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}^2] = 1$，这个密度算符的纯度就是一。如果是混态，就是一个 0 和 1 之间的数。

现在，我们知道了密度算符是量子态的完整统计描述。给定密度算符，可以计算系统对任意观测量或任意量子测量的概率分布。因此，它包含了系统所有可观测的局部信息。纯态和混态都可以用密度算符表示。如果说波函数是纯态的描述，那密度算符就是量子态更一般的描述。对于纯态，密度算符可以由波函数构造出来。对于混态，尤其是由统计混合或与环境纠缠产生的约化态，单个波函数通常不够，而密度算符能够同时描述布居与相干性。因此，在讨论混态和开放量子系统时，密度算符是更合适、也是通常不可替代的语言。下面，我们就结合一个子系统，利用密度矩阵，来引入退相干这个概念。

[38]这是由冯·诺依曼在量子力学的理论框架建立后在将它与统计力学进行结合的时候提出的一个概念。用以衡量一个量子态的混合程度。

退相干：

为了表达方便，我们用 S 来表示系统，E 来表示环境，SE 来表示两者合在一起形成的总的量子体系。这个总的量子体系是封闭的，它的演化也是幺正的。S 表示的我们要测量的系统的量子态，它会因为和环境 E 的相互作用，变成一个开放系统。在量子世界中，这个相互作用的存在也会使得 S 的存在形式变成一个无法用纯态来描述的混态。这也是我们前面引入密度矩阵的原因。换句话讲，我们在这部分想展示的，就是系统 S 与环境 E 在量子力学层面的相互作用（这里也可以称为纠缠）带来的 S 的量子态的退相干。

我们把 S 上的可观测量记为$\hat{A}_{\mathrm{S}}$，在总的希尔伯特空间中，它对应的算符就是$\hat{A}_{\mathrm{S}} \otimes \hat{I}_{\mathrm{E}}$。这样的话，对于$\hat{A}_{\mathrm{S}}$在总的量子系统里，它的期待值就可以描述为：

$$\langle \hat{A}_{\mathrm{S}} \rangle = \mathrm{Tr}_{\mathrm{SE}}\left[\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}\left(\hat{A}_{\mathrm{S}} \otimes \hat{I}_{\mathrm{E}}\right)\right]$$

公式 2.343

对于这个取迹操作，我们是可以分步进行的。如果我先针对环境系统 E 的量子力学的自由度进行了如下操作：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}} = \mathrm{Tr}_{\mathrm{E}}[\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}]$$

公式 2.344

那么，公式 2.343 就可以化为：

$$\langle \hat{A}_{\mathrm{S}} \rangle = \mathrm{Tr}_{\mathrm{S}}\left[\hat{\rho}_{\mathrm{S}}\hat{A}_{\mathrm{S}}\right]$$

公式 2.345

这样的话，针对 S 这个开放的量子系统，我们就可以基于$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}$来正常地计算其可观测量期待值的。

这里，唯一需要注意的地方，就是这里的$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}$来自于$\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}$，需要利用公式 2.344

把环境自由度积分掉才能得到。换句话讲，如果我取了环境自由度的一组正交归一的基$\{|e_\mu\rangle\}$。那么，$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}$和$\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}$的关系就可以表述为：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}} = \sum_{\mu} \langle e_\mu | \hat{\rho}_{\mathrm{SE}} | e_\mu \rangle$$

公式 2.346

环境 E 的指标被求和消去，但系统 S 指标保留了下来。

有了这个思路，我们现在就基于一个简单的模型来理解一下系统和环境自由度如何在量子力学的层面上相互作用？我们考虑系统 S 处于如下初态：

$$|\psi_{\mathrm{S}}(0)\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$$

公式 2.347

而环境 E，则处于初态$|E_0\rangle$。不管是系统 S 还是环境 E 中的量子态，都是其子空间中的纯态。但是，系统 S 和环境 E 之间是存在相互作用的。总系统的哈密顿量是：

$$\hat{H}_{\mathrm{tot}} = \hat{H}_{\mathrm{S}} \otimes \hat{I}_{\mathrm{E}} + \hat{H}_{\mathrm{E}} \otimes \hat{I}_{\mathrm{S}} + \hat{H}_{\mathrm{SE}}$$

公式 2.348

如果这里的$\hat{H}_{\mathrm{SE}}$部分不为零，它就会带来系统自由度与环境自由度之间的耦合。为了将后续讨论中的关注点放在系统 S 与环境 E 之间的相互作用所带来的 S 这个开放量子系统中的退相干，我们假设这个哈密顿量$\hat{H}_{\mathrm{tot}}$中的任何项*都只是让环境 E 根据系统 S 的状态发生不同演化，而不改变*$|0\rangle$、$|1\rangle$*的布局*。这种模型通常被称为*纯退相干模型*或者*量子非破坏型耦合模型*。这一点我们首先要明确。

之后，我们说因为系统 S 与环境 E 之间的相互作用，总系统 SE 的演化按如下方式进行：

$$(a|0\rangle + b|1\rangle)|E_0\rangle \rightarrow a|0\rangle|E_0(t)\rangle + b|1\rangle|E_1(t)\rangle$$

公式 2.349

其中，$|E_0(t)\rangle$的意思是环境E从$|E_0\rangle$出发，由于和系统S之间的相互作用以及系统S处于$|0\rangle$态这个事实，经过 t时间的演化之后的状态。$|E_1(t)\rangle$，则代表环境E从$|E_0\rangle$出发，由于系统S之间的相互作用以及系统S处于$|1\rangle$态，经过 t时间的演化之后的状态。在这个$|E_0(t)\rangle$和$|E_1(t)\rangle$都是环境E的希尔伯特空间中的向量，这也是纯退相位模型的特征。这样，对总体系取密度算符，如果对环境E的部分求迹，就有：

$$\hat{\rho}_S(t) = \begin{pmatrix} |a|^2 & ab^*\langle E_1(t)|E_0(t)\rangle \\ a^*b\langle E_0(t)|E_1(t)\rangle & |b|^2 \end{pmatrix}$$

公式 2.350

非对角项所包含的环境态的重叠：

$$\gamma(t) = \langle E_1(t)|E_0(t)\rangle$$

公式 2.351

就叫做退相干因子

这个退相干因子的物理意义是非常明确的：如果它等于一，意思就是环境与系统虽然处在一个总的体系中，但各演化各的。对环境部分的自由度而言，从$|E_0\rangle$出发，经过时间t到达同一个态。在公式2.350中，它的效果就是环境E的存在不影响系统S部分的密度算符的演化。S部分的密度算符因为非对角部分没变，相干性也被保持[39]。但是，如果因为环境E和系统S的相互作用，使得过了一段时

[39]这里，大家可以再次参考公式2.338理解一下密度矩阵和相干性。对于纯态，它的定义是：$|\psi\rangle\langle\psi|$。假设一个二维量子系统，一个维度是$|\psi\rangle$，另一个维度我们取和它正交的$|\psi'\rangle$。那其密度矩阵就是$\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 0\end{pmatrix}$，两个特征值是$\lambda_1 = 1$、$\lambda_2 = 0$。冯·诺依曼熵为零。如果取$|\phi_1\rangle$、$|\phi_2\rangle$为基，且$|\psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle$。则密度矩阵就是$\begin{pmatrix}|c_1|^2 & c_1c_2^*\\ c_1^*c_2 & |c_2|^2\end{pmatrix}$，它和$\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 0\end{pmatrix}$差的是一个相似变换，特征值依然是$\lambda_1 = 1$、$\lambda_2 = 0$，冯·诺依曼熵也依然为零。但如果是混态，用$|c_1|^2|\phi_1\rangle\langle\phi_1| + |c_2|^2|\phi_2\rangle\langle\phi_2|$来表示，那它的密度矩阵就是$\begin{pmatrix}|c_1|^2 & 0\\ 0 & |c_2|^2\end{pmatrix}$。它和之前的纯态的密度矩阵差的就是非对角项。这里，我们把非对角项作为纯态和混态的区别和相干性的描述子，或许意思就更清楚了一些。

间后，$|E_1(t)\rangle$和$|E_0(t)\rangle$变得几乎正交（特别是在系统S与环境E的自由度都很多的时候，像2.32小节讨论的那种情况）。这时，我们说环境E已经携带了系统S的状态的信息。同时，系统S的状态也被破坏了。与之相应，系统S的约化密度矩阵就会由0时刻的：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)=\begin{pmatrix}|a|^2 & ab^* \\ a^*b & |b|^2\end{pmatrix}$$

公式2.352

变成t时刻的：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)=\begin{pmatrix}|a|^2 & 0 \\ 0 & |b|^2\end{pmatrix}$$

公式2.353

系统也从一个纯态变成了混态。这时，我们就说系统发生了退相干。它体现在密度矩阵上，就是对角项所描述的分布不变，但非对角项衰减。

到了这里，为了后续讨论的方便，我们就要特别分清楚两个概念了。一个是退相干，一个是耗散。按照前面的讨论，在合适的基组下，退相干表现为非对角项的衰减，它不影响对角项描述的分布。而耗散，则指的是能量和粒子数发生了变化，它针对的是对角项。在实际的开放体系中，退相干和耗散往往同时存在。同时，我们也要清楚退相干仅仅是针对系统S来讲的。对于整个体系SE，演化依然是幺正的。只是说对于系统S而言，在环境E的自由度被取迹后，它的相关性不再体现为局部可观测量中的干涉项而言。如果对比之前的专业课学习来理解这部分内容的话，我们可以说开放量子系统的理论体系的建立和热力学中从微正则系综引入正则系综很像，都有“整体封闭、局部描述”和“忽略部分自由度后

得到有效理论”这一层面的考虑[40]。这些，大家在下面的学习中，可以慢慢体会。

刘维尔−冯·诺依曼方程：

现在，我们讲完了纯态与混态、密度矩阵、冯·诺依曼熵以及退相干的概念，在开始下一小节关于开放量子体系的动力学方程的讨论之前，我们要做的最后一个铺垫是刘维尔−冯·诺依曼方程。它是量子密度矩阵的演化方程，可以被看作是经典力学中的刘维尔方程在量子力学中的对应形式[41]。现在，人们总是把它当作是开放量子体系理论的起点。但实际上在冯·诺依曼提出这个方程的时候，他并没有意识到量子开放系统的问题。现代量子开放系统的理论是在上世纪中叶发展起来的。我们设计这部分理论架构的核心逻辑是：我们需要基于 SE 这个总体系的厄米演化推出 S 这个体系的非厄米动力学。而刘维尔—冯诺依曼方程描述封闭总体系的密度矩阵的幺正动力学。开放系统理论从这个方程出发，通过对环境自由度取偏迹，很自然地可以建立子系统的非幺正有效动力学。换句话讲，从它出发，引入下一小节要讲的 Kraus 映射、Lindblad 方程都很自然。也是因为这个原因，我们把它当作本小节的落脚点。

对于总的系统 SE，纯态的密度矩阵由公式 2.329 表示（$\hat{\rho}_{\mathrm{SE}} = |\psi\rangle\langle\psi|$）。而薛

[40]但区别也是比较明显的。正则系综主要描述平衡态，而量子开放系统理论通常还要描述非平衡、耗散、退相干和时间演化。因此，开放系统理论比“从微正则系综推出正则系综”多出了动力学和近似问题。但不管怎样，“先描述更大的整体，再忽略不关心的自由度”这一点确实很像。这里“忽略”并不是说这些自由度不存在，而是说我们不再追踪它们的全部微观信息。热力学中，环境的巨大态数改变了系统各能量状态的概率权重；量子开放系统中，环境的不同条件态重叠改变了系统不同分支之间的相干性。

[41]刘维尔是 19 世纪的法国数学家，他在经典力学中提出了描述相空间分布函数演化的方程：$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}$。它反映了哈密顿动力学下相空间体积保持的性质。这里的$\{,\}$是泊松括号。量子力学建立后，1927−1929 年，冯·诺依曼系统发展了密度算符和量子统计力学。在这个过程中，他参考刘维尔方程，写出了密度矩阵的演化方程。这个方程后来被称为刘维尔−冯·诺依曼方程。

定谔方程及其共轭分别是：

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

公式 2.354

以及：

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi| = \langle\psi|\hat{H}_{\mathrm{tot}}$$

公式 2.355

这就使得：

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{\mathrm{SE}} &= \frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\langle\psi| = \left(\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\right)\langle\psi| + |\psi\rangle\left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi|\right)\\ &= -\frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}_{\mathrm{tot}}|\psi\rangle\langle\psi| - |\psi\rangle\langle\psi|\hat{H}_{\mathrm{tot}}\right)\\ &= -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_{\mathrm{tot}}, \hat{\rho}_{\mathrm{SE}}\right]\end{aligned}$$

公式 2.356

这个方程就是刘维尔-冯·诺依曼方程。由于它是一个线性方程，虽然我们上面的讨论是对纯态的，但考虑到混态是纯态算符$|\psi\rangle\langle\psi|$的线性组合，很自然我们可以得出它对混态同样适用这样一个结论。

2.4.6 Kraus 映射与 Lindblad 方程

现在，我们完成了讨论量子开放系统动力学问题的所有准备。下面的任务，就基于 SE-S-E 这样一个分级系统，来引入 Kraus 映射和 Lindblad 方程，以期对开放体系的动力学方程进行一个最基本的介绍了。

在开始之前，我们先明确最后一点：对于 SE 这个封闭系统，其动力学对应的密度算符演化是：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}(t) = \hat{U}(t,0)\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}(0)\hat{U}^{\dagger}(t,0)$$

公式 2.357

由于$\widehat{U}(t,0)$是幺正的，它实际上就是一个相似变换。同样，对$\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}^2$，由于：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}^2(t)=\left(\widehat{U}(t,0)\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}(0)\widehat{U}^{\dagger}(t,0)\right)\left(\widehat{U}(t,0)\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}(0)\widehat{U}^{\dagger}(t,0)\right)=\widehat{U}(t,0)\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}^2(0)\widehat{U}^{\dagger}(t,0)$$

公式 2.358

它也是相似变换。而相似变换是不改变矩阵的迹的。因此，由密度矩阵的平方定义的它的纯度不发生变化。纯态保持纯态，混态也保持相应的混态。

Kraus 映射：

对于开放系统，我们感兴趣的往往不是全部的自由度，而是可观测的系统 S 中的自由度。为此，我们需要的是对环境 E 的自由度取了迹的约化密度算符：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)=\mathrm{Tr}_{\mathrm{E}}[\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}(t)]$$

公式 2.359

我们希望把可观测系统这个开放系统的含时演化问题写成一个只作用于系统初态的映射的形式：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)=\mathcal{E}_t[\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)]$$

公式 2.360

换句话讲，我们希望通过$\mathcal{E}_t$来描述从初始时刻系统的约化密度矩阵到t时刻系统的约化密度矩阵的映射[42]。要做到这一点，就需要保证$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)$定了之后，总的初态$\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}(0)$也已经确定了[43]。

*要做到这一点，最简单的假设*就是初始时系统和环境没有关联，环境的初始

[42]有些文献上，它会被写为$\mathcal{E}_{t,t_0}$。意思是从t_0时刻到t时刻的映射。我们的讨论去了$t_0=0$，因此这个映射就写成了$\mathcal{E}_t$。

[43]因为总系统的演化是幺正的、确定性的。这样的话，$\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}(0)$定了之后，从$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)$到$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)$的映射就好定义了。

状态也一个是固定的$\hat{\rho}_{\mathrm{E}}(0)$。这样的话，取：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}(0)=\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)\otimes\hat{\rho}_{\mathrm{E}}(0)$$

公式 2.361

我们就可以根据：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)=\mathrm{Tr}_{\mathrm{E}}\left[\hat{U}(t,0)\hat{\rho}_{\mathrm{SE}}(0)\hat{U}^{\dagger}(t,0)\right]=\mathrm{Tr}_{\mathrm{E}}\left[\hat{U}(t,0)\left(\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)\otimes\hat{\rho}_{\mathrm{E}}(0)\right)\hat{U}^{\dagger}(t,0)\right]$$

公式 2.362

来确定公式 2.360 那个对应关系了。

这时，我们对环境 E 的初态还可以*做另一个简单的假设*：它是一个纯态$|e_0\rangle$。，这样的话，环境部分的密度矩阵就是：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{E}}(0)=|e_0\rangle\langle e_0|$$

公式 2.363

在环境空间取一组正交归一基：

$$\sum_{\mu}|e_{\mu}\rangle\langle e_{\mu}|=\hat{I}_{\mathrm{E}}$$

公式 2.364

把公式 2.363 代入 2.362，对环境取迹，就有：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)=\sum_{\mu}\langle e_{\mu}|\hat{U}(t,0)(\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)\otimes|e_0\rangle\langle e_0|)\hat{U}^{\dagger}(t,0)|e_{\mu}\rangle$$

公式 2.365

把环境 E 和系统 S 的部分各自进行整理，可得：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)=\sum_{\mu}\langle e_{\mu}|\hat{U}(t,0)|e_0\rangle\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)\langle e_0|\hat{U}^{\dagger}(t,0)|e_{\mu}\rangle$$

公式 2.366

这里，$\langle e_{\mu}|\hat{U}(t,0)|e_0\rangle$和$\langle e_0|\hat{U}^{\dagger}(t,0)|e_{\mu}\rangle$的积分对应的也是环境 E 的自由度的积分，留下来的是系统 S 的希尔伯特空间的内容，由系统空间自由度对应的矩阵来描

述。

公式 2.366 右边的加和，实际上是三个矩阵的连乘的加和。由于第一和第三个矩阵都依赖于μ，这个加和体现为对μ的加和。这样的话，我们就可以把系统空间 Kraus 映射定义为：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t) = \mathcal{E}_t[\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)] = \sum_{\mu} \widehat{K}_{\mu}(t)\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)\widehat{K}_{\mu}^{\dagger}(t)$$

公式 2.367

其中：

$$\widehat{K}_{\mu}(t) = \langle e_{\mu}|\widehat{U}(t,0)|e_0\rangle$$

公式 2.368

被称为 Kraus 矩阵。话句话讲，$\mathcal{E}_t$是 Kraus 映射，它是基于 Kraus 算符$\widehat{K}_{\mu}(t)$通过公式 2.367 定义的。

这个 Kraus 映射具有一系列的特征。首先，这组 Kraus 算符是完备的。这可以由总系统的时间演化算符是幺正算符得到，具体过程如下：

$$\sum_{\mu} \widehat{K}_{\mu}^{\dagger}(t)\widehat{K}_{\mu}(t) = \sum_{\mu} \langle e_0|\widehat{U}^{\dagger}(t,0)|e_{\mu}\rangle\langle e_{\mu}|\widehat{U}(t,0)|e_0\rangle = \langle e_0|\widehat{U}^{\dagger}(t,0)\widehat{U}(t,0)|e_0\rangle = \hat{I}_{\mathrm{S}}$$

公式 2.369

其次，由 Kraus 算符定义的 Kraus 映射是保迹的。这是因为：

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}[\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)] &= \mathrm{Tr}\big[\mathcal{E}_t[\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)]\big] = \mathrm{Tr}\left[\sum_{\mu} \widehat{K}_{\mu}(t)\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)\widehat{K}_{\mu}^{\dagger}(t)\right] = \sum_{\mu} \mathrm{Tr}\big[\widehat{K}_{\mu}(t)\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)\widehat{K}_{\mu}^{\dagger}(t)\big] \\ &= \sum_{\mu} \mathrm{Tr}\big[\widehat{K}_{\mu}^{\dagger}(t)\widehat{K}_{\mu}(t)\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)\big] = \mathrm{Tr}\left[\sum_{\mu}\big[\widehat{K}_{\mu}^{\dagger}(t)\widehat{K}_{\mu}(t)\big]\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)\right] \\ &= \mathrm{Tr}[\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)]\end{aligned}$$

公式 2.370

除此之外，根据公式 2.367 所定义的映射，这个映射的线性的特质也是明显的。

最后，就是它要“完全正（Completely Positive)”。

这四点合在一起，我们说通过上面这种 SE-S-E 的方式引入的 Kraus 映射是“完全正保迹”的（Completely Positive Trace-Preserving，简称 CPTP)。CPTP 映射保证的是开放系统演化后密度算符仍合法，也就是说概率守恒、无负本征值，即使系统与外部辅助系统纠缠，联合态也不会产生负概率。这些要求非常关键。下面，我们需要重点解释“完全正”这一点。我们的方法是引入一个辅助系统 A。它不是环境 E 的新部分，也不参与系统 S 与环境 E 的相互作用。在从0到t这个时间段内，它完全不演化，但可以与 S 发生纠缠。总体而言，它是为了检验映射是否物理合法而额外引入的辅助系统。

“完全正”的核心意思，就是对任意合法的系统（S）−辅助系统（A）联合密度矩阵，其所有本征值非负。同时，对这个系统施加映射且保证辅助系统不动的时候，所得联合矩阵的所有本征值也必须仍然非负[44]。

下面，我们要进行的就是这样的说明：如果 SE 的演化是幺正的，那么自然，$\mathcal{E}_t \otimes \hat{I}_{\mathrm{A}}$这个映射也是正的。这时，我们就可以说$\mathcal{E}_t$是完全正的了。我们需要证明的事情很简单：从$\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(0) \geq 0$，推出$\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(t) \geq 0$。

我们从$\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(0) \geq 0$出发，这个式子意味着对于 SA 中的任意态$|\psi\rangle$，我们有：

$$\langle\psi|\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(0)|\psi\rangle \geq 0$$

公式 2.371

这时，由于：

[44]这是因为合法的量子态必须满足$\hat{\rho} \geq 0$这个要求(也就是说这个算符的所有本征值大于等于零)。如果只考虑 S，映射至少是要把$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(0)$这个正算符映射为$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)$的时候，保证$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t) \geq 0$。但在实际实验中，这还不够，因为 S 还可能与一个不参加其演化过程的辅助系统 A 纠缠。我们不能因为在 S 上实施了物理过程，导致联合态 SA 产生负概率。我们要求$\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(t)$也大于等于零。

$$\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(t)=\left[\mathcal{E}_t\otimes\hat{I}_{\mathrm{A}}\right]\left(\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(0)\right)=\sum_{\mu}\left(\hat{K}_{\mu}(t)\otimes\hat{I}_{\mathrm{A}}\right)\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(0)\left(\hat{K}_{\mu}^{\dagger}(t)\otimes\hat{I}_{\mathrm{A}}\right)$$

公式 2.372

我们自然有：

$$\begin{aligned}\langle\psi|\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(t)|\psi\rangle&=\langle\psi|\left[\mathcal{E}_t\otimes\hat{I}_{\mathrm{A}}\right]\left(\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(0)\right)|\psi\rangle\\&=\sum_{\mu}\langle\psi|\left(\hat{K}_{\mu}(t)\otimes\hat{I}_{\mathrm{A}}\right)\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(0)\left(\hat{K}_{\mu}^{\dagger}(t)\otimes\hat{I}_{\mathrm{A}}\right)|\psi\rangle\end{aligned}$$

公式 2.373

记：

$$|\phi_{\mu}\rangle=\left(\hat{K}_{\mu}^{\dagger}(t)\otimes\hat{I}_{\mathrm{A}}\right)|\psi\rangle$$

公式 2.374

这样公式 2.373 可以继续写为：

$$\langle\psi|\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(t)|\psi\rangle=\sum_{\mu}\langle\phi_{\mu}|\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(0)|\phi_{\mu}\rangle$$

公式 2.375

由于公式 2.371，$\langle\phi_{\mu}|\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(0)|\phi_{\mu}\rangle\geq 0$。这样的话，自然有：

$$\langle\psi|\hat{\rho}_{\mathrm{SA}}(t)|\psi\rangle\geq 0$$

公式 2.376

与之相应，$\mathcal{E}_t\otimes\hat{I}_{\mathrm{A}}$这个映射也是正的。这样的话，从 SE 的演化幺正，我们就得到了 Kraus 映射是一个 CPTP 这个结论。

退相位通道与振幅阻尼通道：

至此，我们得到：在固定环境初态且系统与环境初始无关联的条件下，系统的有限时间约化动力学可以写成公式 2.367 所描述的 Kraus 形式。Kraus 形式保证

映射是完全正的，而完备关系保证映射保迹。因此，$\mathcal{E}_t$是一个完全正且保迹的映射，即 CPTP 映射，也称为量子通道。利用这种有限时间映射，我们可以方便地描述开放量子系统的动力学。

环境对开放量子系统的影响中，有两种特别典型的物理过程，我们可以作为例子在讲义中讲解：纯退相位和能量弛豫。纯退相位使开发量子系统的布居保持不变，而非对角元衰减；振幅阻尼描述激发态向基态的跃迁，因此改变布居，并同时导致相干性衰减。这两个过程都可由各自的一组 Kraus 算符表示。每一组满足 Kraus 完备关系的算符共同定义一个 CPTP 映射，即一个量子通道。下面，我们以两能级系统为例，分别构造纯退相位通道和振幅阻尼通道。

我们先看退相位通道。这里，我们取：

$$\hat{K}_0 = \sqrt{(1+\eta)/2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

公式 2.377

和

$$\hat{K}_1 = \sqrt{(1-\eta)/2}\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

公式 2.378

这个映射显然是完备的，因为：

$$\hat{K}_0^\dagger \hat{K}_0 + \hat{K}_1^\dagger \hat{K}_1 = \frac{1+\eta}{2}\hat{I} + \frac{1-\eta}{2}\hat{I} = \hat{I}$$

公式 2.379

这样的话，对于任意一个密度矩阵

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix}$$

公式 2.380

映射体现为：

$$\hat{K}_0^\dagger\hat{\rho}\hat{K}_0+\hat{K}_1^\dagger\hat{\rho}\hat{K}_1=\frac{1+\eta}{2}\begin{pmatrix}\rho_{00}&\rho_{01}\\\rho_{10}&\rho_{11}\end{pmatrix}+\frac{1-\eta}{2}\begin{pmatrix}\rho_{00}&-\rho_{01}\\-\rho_{10}&\rho_{11}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\rho_{00}&\eta\rho_{01}\\\eta\rho_{10}&\rho_{11}\end{pmatrix}$$

公式 2.381

对角项对应的占据数不变，非对角项减小。这个效果显然就是退相干。后面，我们会基于离散时间上的动力学演化，利用这个通道来描述退相位效应。

此外，我们还可以设计另外一个通道：

$$\hat{K}_0=\begin{pmatrix}1&0\\0&\sqrt{1-p}\end{pmatrix}$$

公式 2.382

和

$$\hat{K}_1=\begin{pmatrix}0&\sqrt{p}\\0&0\end{pmatrix}$$

公式 2.383

这个通道所对应的映射也是完备的：

$$\hat{K}_0^\dagger\hat{K}_0+\hat{K}_1^\dagger\hat{K}_1=\begin{pmatrix}1&0\\0&1-p\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0&0\\0&p\end{pmatrix}=\hat{I}$$

公式 2.384

对于公式 2.379 描述的任意密度矩阵，映射的效果是：

$$\hat{K}_0\hat{\rho}\hat{K}_0^\dagger+\hat{K}_1\hat{\rho}\hat{K}_1^\dagger=\begin{pmatrix}\rho_{00}&\sqrt{1-p}\rho_{01}\\\sqrt{1-p}\rho_{10}&(1-p)\rho_{11}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}p\rho_{11}&0\\0&0\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\rho_{00}+p\rho_{11}&\sqrt{1-p}\rho_{01}\\\sqrt{1-p}\rho_{10}&(1-p)\rho_{11}\end{pmatrix}$$

公式 2.385

这里，我们看到的不光是相关性的衰减，还有对角项描述的布局的变化。因此，这个通道也被称为振幅阻尼通道。

Lindblad 方程：

现在，我们来看 Lindblad 方程。我们要说明的是 Kraus 映射对应的是有限时间的映射，它有 CPTP 的要求，但从数值模拟的角度，要想了解一个映射，首先我们还是要理解其动力学生成元。换句话讲，就是在无限短的时间内，这个映射看起来是什么样子？这就把我们的关注点从 Kraus 映射过渡到 Lindblad 方程。可以说，这是把“系统经过一段时间后变成什么状态”的描述，进一步变成“系统此刻如何变化”的动力学描述。之后，基于这个微分方程进行动力学演化，我们就可以在数值上完成针对开放体系的量子动力学模拟了。

现在，考虑无限短的时间间隔$\mathrm{d}t$，我们有：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t+\mathrm{d}t)=\mathcal{E}_{t+\mathrm{d}t,t}[\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)]$$

公式 2.386

如果演化足够光滑，我们就可以定义其动力学生成元：

$$\mathcal{L}_t=\lim_{\mathrm{d}t\to 0}\frac{\mathcal{E}_{t+\mathrm{d}t,t}-\hat{I}}{\mathrm{d}t}$$

公式 2.387

这里，$\hat{I}$是恒等映射。根据这个生成元的定义，我们有：

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)}{\mathrm{d}t}=\lim_{\mathrm{d}t\to 0}\frac{\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t+\mathrm{d}t)-\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)}{\mathrm{d}t}=\lim_{\mathrm{d}t\to 0}\frac{\mathcal{E}_{t+\mathrm{d}t,t}[\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)]-\hat{I}[\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)]}{\mathrm{d}t}=\mathcal{L}_t[\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)]$$

公式 2.388

这是一个时间局域的主方程。它存在的前提是环境足够大、环境关联衰减足够快、系统变化足够慢，因此环境不会把先前信息显著反馈给系统。如果这种情况不成立，也就是说环境具有明显的记忆，那公式 2.388 就需要写出具有记忆核的形式：

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)}{\mathrm{d}t}=\int_0^t \mathrm{d}\tau\,\mathcal{K}(t-\tau)\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(\tau)$$

公式 2.389

这个情况就非常复杂。目前，关于量子开放体系的多数研究关于的还是公式 2.388

描述的情况。

历史上，这部分的理论发展于上世纪的中后期。在 1970s，V. Gorini、A. Kossakowski、E. C. G. Sudarshan【Gorini-Kossakouski-Sudarshan，1976】和 G. Lindblad【Lindblad，1976】分别针对量子开放体系的动力学问题建立了 Markov 半群的生成元形式。相应的方程被称为 GKSL 方程或 Lindblad 方程。它的具体形式是：

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)}{\mathrm{d}t}=-\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_{\mathrm{S}}(t),\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right]+\sum_{k=1}^{N}\left(\hat{L}_k\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\hat{L}_k^{\dagger}-\frac{1}{2}\left\{\hat{L}_k^{\dagger}\hat{L}_k,\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right\}\right)$$

公式 2.390

和刘维尔-冯·诺依曼方程（公式 2.356）相比，这个方程多出了右手边的第二项。这一项描述的就是环境引起的非幺正演化，包括各种跃迁、能量交换和相干性衰减对系统状态变化的贡献等。它的实际效果，是由N条通道来描述了。每条通道由一组 Kraus 算符定义。

这里，开放系统、非幺正演化、动力学半群这些关键词都是密切相关的。因为是开放系统，所以演化是非幺正演化。因为是非幺正演化，所以动力学算符的集合形成的是半群，而非群。这里，这个动力学半群的要求是：

$$\mathcal{E}_{t+s}=\mathcal{E}_t\circ\mathcal{E}_s$$

公式 2.391

和

$$\mathcal{E}_0=\hat{I}$$

公式 2.392

与我们第四章要详细介绍的群相比，半群的群元不具备的性质是有逆[45]。这和量子开放系统不具备时间反演对称性是密切相关的。但半群的特征还是让我们可以

[45]群里面，对元素乘法的要求是封闭性、结合律、有单位元、有逆。在半群这里，失去的就是有逆这个形式。

把这里的 Kraus 映射写成：

$$\mathcal{E}_t = e^{t\mathcal{L}}$$

公式 2.393

并基于其生成元来理解动力学过程了。下面，我们的任务就是理解为什么公式 2.388 中的$\mathcal{L}_t$可以被写出公式 2.390 的右边的形式？之后，我们将以前面讲过的退相位通道与振幅阻尼通道为例，用一个简单例子来解释这些通道对 Lindblad 方程描述的动力学的影响。

我们先看 Lindblad 他们当时面临的问题：在接受开放量子体系的动力学是个 Markov 过程的前提下，如何推出公式 2.390 的具体形式？这在本质上，是一个从无穷小的 Kraus 映射推导 Lindblad 方程的问题。在无穷小的时间$\mathrm{d}t$内，系统的相关演化由系统 S 的哈密顿量决定，环境引起的不同跃迁由算符$\hat{L}_k$来描述。这时，我们可以取一个 Kraus 算符集：

$$\{\widehat{M}_0, \widehat{M}_1, \widehat{M}_2, \cdots, \widehat{M}_N\}$$

公式 2.394

其中：

$$\widehat{M}_0 = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\widehat{H}_{\mathrm{S}}(t)\mathrm{d}t - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\hat{L}_k^{\dagger}\hat{L}_k\mathrm{d}t$$

公式 2.395

对$k = 1,2,\cdots,N$，有：

$$\widehat{M}_k = \sqrt{\mathrm{d}t}\hat{L}_k$$

公式 2.396

这个 Kraus 算符集所定义的映射是个 CPTP 映射。当然，我们不会像前面那样把四点在一一走完。这里，我们仅看一下保迹性，这个对于密度矩阵最重要。

为此，我们先计算$\widehat{M}_0^\dagger$。从公式 2.395 出发，有：

$$\widehat{M}_0^\dagger = \hat{I} + \frac{i}{\hbar}\widehat{H}_{\mathrm{S}}(t)\mathrm{d}t - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\hat{L}_k^\dagger\hat{L}_k\mathrm{d}t$$

公式 2.397

之后，我们计算$\widehat{M}_0^\dagger\widehat{M}_0$并保留到$\mathrm{d}t$的一阶项：

$$\widehat{M}_0^\dagger\widehat{M}_0 = \hat{I} - \sum_{k=1}^{N}\hat{L}_k^\dagger\hat{L}_k\mathrm{d}t + O(\mathrm{d}t^2)$$

公式 2.398

而：

$$\sum_{k=1}^{N}\widehat{M}_k^\dagger\widehat{M}_k = \sum_{k=1}^{N}\hat{L}_k^\dagger\hat{L}_k\mathrm{d}t$$

公式 2.399

因此：

$$\widehat{M}_0^\dagger\widehat{M}_0 + \sum_{k=1}^{N}\widehat{M}_k^\dagger\widehat{M}_k = \hat{I} + O(\mathrm{d}t^2)$$

公式 2.400

到一阶精度，这个映射是保迹的。

这时，我们就可以基于这些 Kraus 算符，来看无限短时间的 Kraus 映射了。它的效果是：

$$\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t+\mathrm{d}t) = \widehat{M}_0\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\widehat{M}_0^\dagger + \sum_{k=1}^{N}\widehat{M}_k\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\widehat{M}_k^\dagger$$

公式 2.401

这时，根据公式 2.395，如果我们可以记：

$$\hat{A} = -\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_{\mathrm{S}}(t) - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\hat{L}_k^\dagger\hat{L}_k$$

公式 2.402

那么，就可以把$\widehat{M}_0$和$\widehat{M}_0^\dagger$简写为：

$$\widehat{M}_0 = \hat{I} + \hat{A}\,\mathrm{d}t$$

公式 2.403

和

$$\widehat{M}_0^\dagger = \hat{I} + \hat{A}^\dagger\,\mathrm{d}t$$

公式 2.404

这就使得：

$$\begin{aligned}\widehat{M}_0\hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\widehat{M}_0^\dagger &= \left(\hat{I} + \hat{A}\mathrm{d}t\right)\hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\left(\hat{I} + \hat{A}^\dagger\mathrm{d}t\right)\\ &= \hat{\rho}_\mathrm{S}(t) + \hat{A}\hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\mathrm{d}t + \hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\hat{A}^\dagger\mathrm{d}t + O(\mathrm{d}t^2)\end{aligned}$$

公式 2.405

而：

$$\hat{A}\hat{\rho}_\mathrm{S}(t) = -\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_\mathrm{S}(t)\hat{\rho}_\mathrm{S}(t) - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\hat{L}_k^\dagger\hat{L}_k\hat{\rho}_\mathrm{S}(t)$$

公式 2.406

以及：

$$\hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\hat{A}^\dagger = \frac{i}{\hbar}\hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\widehat{H}_\mathrm{S}(t) - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\hat{L}_k^\dagger\hat{L}_k$$

公式 2.407

代入公式 2.405，有：

$$\begin{aligned}\widehat{M}_0\hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\widehat{M}_0^\dagger &= \hat{\rho}_\mathrm{S}(t) - \frac{i}{\hbar}\left(\widehat{H}_\mathrm{S}(t)\hat{\rho}_\mathrm{S}(t) - \hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\widehat{H}_\mathrm{S}(t)\right)\mathrm{d}t\\ &\quad - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\left(\hat{L}_k^\dagger\hat{L}_k\hat{\rho}_\mathrm{S}(t) + \hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\hat{L}_k^\dagger\hat{L}_k\right)\mathrm{d}t\\ &= \hat{\rho}_\mathrm{S}(t) - \frac{i}{\hbar}\left[\widehat{H}_\mathrm{S}(t), \hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\right]\mathrm{d}t - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\left\{\hat{L}_k^\dagger\hat{L}_k, \hat{\rho}_\mathrm{S}(t)\right\}\mathrm{d}t\end{aligned}$$

公式 2.408

而对于其它的$\widehat{M}_k$，有：

$$\widehat{M}_k\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\widehat{M}_k^{\dagger}=\sqrt{\mathrm{d}t}\hat{L}_k\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\sqrt{\mathrm{d}t}\hat{L}_k^{\dagger}=\hat{L}_k\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\hat{L}_k^{\dagger}\mathrm{d}t$$

公式 2.409

进而：

$$\sum_{k=1}^{N}\widehat{M}_k\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\widehat{M}_k^{\dagger}=\sum_{k=1}^{N}\hat{L}_k\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\hat{L}_k^{\dagger}\mathrm{d}t$$

公式 2.410

把公式 2.408 和 2.410 加和在一起，就有：

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t+\mathrm{d}t)&=\widehat{M}_0\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\widehat{M}_0^{\dagger}+\sum_{k=1}^{N}\widehat{M}_k\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\widehat{M}_k^{\dagger}\\&=\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)-\frac{i}{\hbar}\left[\widehat{H}_{\mathrm{S}}(t),\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right]\mathrm{d}t-\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\left\{\hat{L}_k^{\dagger}\hat{L}_k,\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right\}\mathrm{d}t\\&\quad+\sum_{k=1}^{N}\hat{L}_k\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\hat{L}_k^{\dagger}\mathrm{d}t\end{aligned}$$

公式 2.411

移项，再取微分，就有：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)}{\mathrm{d}t}&=\frac{\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t+\mathrm{d}t)-\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)}{\mathrm{d}t}\\&=-\frac{i}{\hbar}\left[\widehat{H}_{\mathrm{S}}(t),\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right]+\sum_{k=1}^{N}\left(\hat{L}_k\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\hat{L}_k^{\dagger}-\frac{1}{2}\left\{\hat{L}_k^{\dagger}\hat{L}_k,\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right\}\right)\end{aligned}$$

公式 2.412

我们也就得到了 Lindblad 方程。这里，右边的第一项描述的是开放系统相干的幺正演化，第二项则来自于环境与系统的相互作用，用以描述动力学过程中非幺正的部分。

现在我们基于前面讲到的两个通道，来看在这个情形下 Lindblad 方程的具体

形式。

先考虑振幅阻尼通道（Amplitude Damping Channel），这里的 Kraus 映射是：

$$\mathcal{E}_{\mathrm{AD}}=\begin{pmatrix}\rho_{00}+p\rho_{11} & \sqrt{1-p}\rho_{01}\\ \sqrt{1-p}\rho_{10} & (1-p)\rho_{11}\end{pmatrix}$$

公式 2.413

如果单位时间的能量弛豫率是γ_1，那$\mathrm{d}t$时间内的p就是$p=\gamma_1\mathrm{d}t$。这样的话，就有：

$$\sqrt{1-p}=1-\frac{\gamma_1}{2}\mathrm{d}t+O(\mathrm{d}t^2)$$

公式 2.414

与之相应，有：

$$\mathcal{E}_{\mathrm{AD}}\left(\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right)=\begin{pmatrix}\rho_{00}+\gamma_1\rho_{11}\mathrm{d}t & \rho_{01}-\frac{\gamma_1}{2}\rho_{01}\mathrm{d}t\\ \rho_{10}-\frac{\gamma_1}{2}\rho_{10}\mathrm{d}t & \rho_{11}-\gamma_1\rho_{11}\mathrm{d}t\end{pmatrix}+O(\mathrm{d}t^2)$$

公式 2.415

它对应的生成元就是：

$$\mathcal{L}_{\mathrm{AD}}\left(\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right)=\begin{pmatrix}\gamma_1\rho_{11} & -\frac{\gamma_1}{2}\rho_{01}\\ -\frac{\gamma_1}{2}\rho_{10} & -\gamma_1\rho_{11}\end{pmatrix}$$

公式 2.416

它描述的，是环境 E 通过振荡阻尼通道对系统 S 的影响。

此外，还有纯退相位通道（Pure Dephasing Channel）。它对应的 Kraus 投影为：

$$\mathcal{E}_{\mathrm{PD}}=\begin{pmatrix}\rho_{00} & \eta\rho_{01}\\ \eta\rho_{10} & \rho_{11}\end{pmatrix}$$

公式 2.417

设纯退相位率为γ_ϕ，有$\eta=e^{-\gamma_\phi t}$。那么，在$\mathrm{d}t$内，就有：

$$\eta=1-\gamma_\phi t+O(\mathrm{d}t^2)$$

公式 2.418

与之相应：

$$\mathcal{E}_{\mathrm{PD}}\left(\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right)=\begin{pmatrix}\rho_{00} & \rho_{01}-\gamma_{\phi}\rho_{01}\mathrm{d}t\\ \rho_{10}-\gamma_{\phi}\rho_{10}\mathrm{d}t & \rho_{11}\end{pmatrix}+O(\mathrm{d}t^{2})$$

公式 2.419

它对应的生成元是：

$$\mathcal{L}_{\mathrm{PD}}\left(\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right)=\begin{pmatrix}0 & -\gamma_{\phi}\rho_{01}\\ -\gamma_{\phi}\rho_{10} & 0\end{pmatrix}$$

公式 2.420

它描述的，是环境 E 通过振荡阻尼通道对系统 S 的影响。

到这里，我们已经分别得到了振幅阻尼通道和纯退相位通道的生成元。下面要做的是将它们改写成 Lindblad 方程中的标准形式。针对振幅阻尼通道，我们定义从激发态到基态的降能算符：

$$\sigma_{-}=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{pmatrix}$$

公式 2.421

它作用在$|0\rangle$上，结果为0；作用在$|1\rangle$上，结果为$|0\rangle$。它的厄米共轭是升能算符：

$$\sigma_{+}=\begin{pmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

公式 2.422

它作用在$|0\rangle$上，结果为$|1\rangle$；作用在$|1\rangle$上，结果为0。我们振幅阻尼过程对应的 Lindblad 算符$\hat{L}_1$取为：

$$\hat{L}_1=\sqrt{\gamma_1}\sigma_{-}=\sqrt{\gamma_1}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{pmatrix}$$

公式 2.423

它的厄米共轭就是：

$$\hat{L}_1^{\dagger}=\sqrt{\gamma_1}\sigma_{+}=\sqrt{\gamma_1}\begin{pmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

公式 2.424

这样的话，就有：

$$\hat{L}_1^\dagger \hat{L}_1 = \gamma_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

公式 2.425

进而，对于 Lindblad 方程，有：

$$\hat{L}_1^\dagger \hat{\rho}_S(t) \hat{L}_1 = \gamma_1 \begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

公式 2.426

以及：

$$\hat{L}_1^\dagger \hat{L}_1 \hat{\rho}_S(t) = \gamma_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix}$$

公式 2.427

和：

$$\hat{\rho}_S(t) \hat{L}_1^\dagger \hat{L}_1 = \gamma_1 \begin{pmatrix} 0 & \rho_{01} \\ 0 & \rho_{11} \end{pmatrix}$$

公式 2.428

进而：

$$\frac{1}{2}\{\hat{L}_k^\dagger \hat{L}_k, \hat{\rho}_S(t)\} = \frac{\gamma_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \rho_{01} \\ \rho_{10} & 2\rho_{11} \end{pmatrix}$$

公式 2.429

公式 2.429 于公式 2.426 再结合，就有：

$$\mathcal{D}[\hat{L}_1]\hat{\rho}_S(t) = \hat{L}_1^\dagger \hat{\rho}_S(t) \hat{L}_1 - \frac{1}{2}\{\hat{L}_1^\dagger \hat{L}_1, \hat{\rho}_S(t)\} = \begin{pmatrix} \gamma_1 \rho_{11} & -\frac{\gamma_1}{2}\rho_{01} \\ -\frac{\gamma_1}{2}\rho_{10} & -\gamma_1 \rho_{11} \end{pmatrix}$$

公式 2.430

振幅阻尼通道的生成元，就写成了 Lindblad 方程的标准型。

同样，对于纯退相位通道，我们可以做类似的操作，取：

$$\hat{L}_2 = -\sqrt{\frac{\gamma_\phi}{2}}\sigma_z = \sqrt{\frac{\gamma_\phi}{2}}\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$$

公式 2.431

很显然，它的厄米共轭$\hat{L}_2^\dagger$等于它。基于$\hat{L}_2$和$\hat{L}_2^\dagger$，我们有：

$$\hat{L}_2^\dagger\hat{L}_2 = \frac{\gamma_\phi}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$$

公式 2.432

对于 Lindblad 方程，$\hat{L}_2$和$\hat{L}_2^\dagger$会给出：

$$\hat{L}_2^\dagger\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\hat{L}_2 = \frac{\gamma_\phi}{2}\begin{pmatrix}\rho_{00} & -\rho_{01}\\ -\rho_{10} & \rho_{11}\end{pmatrix}$$

公式 2.433

以及：

$$\frac{1}{2}\{\hat{L}_2^\dagger\hat{L}_2, \hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\} = \frac{\gamma_\phi}{2}\begin{pmatrix}\rho_{00} & \rho_{01}\\ \rho_{10} & \rho_{11}\end{pmatrix}$$

公式 2.434

这样的话，就有：

$$\mathcal{D}[\hat{L}_2]\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t) = \hat{L}_2^\dagger\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\hat{L}_2 - \frac{1}{2}\{\hat{L}_2^\dagger\hat{L}_2, \hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\} = \begin{pmatrix}0 & -\gamma_\phi\rho_{01}\\ -\gamma_\phi\rho_{10} & 0\end{pmatrix}$$

公式 2.435

纯退相位通道不改变两个能级的占据数：

$$\dot{\rho}_{00} = \dot{\rho}_{11} = 0$$

公式 2.436

它的贡献，是让相干项衰减：

$$\dot{\rho}_{01} = -\gamma_\phi\rho_{01}、\ \dot{\rho}_{10} = -\gamma_\phi\rho_{10}$$

公式 2.437

纯退相位通道的生成元，也写成了 Lindblad 方程的标准型。

最后，我们在加入系统自身的幺正演化项：

$$\mathcal{L}_{\mathrm{H}}\left(\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right)=-\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_{\mathrm{S}}(t),\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right]$$

公式 2.438

总的 Lindblad 方程就是：

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)}{\mathrm{d}t}=-\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_{\mathrm{S}}(t),\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)\right]+\mathcal{D}\left[\hat{L}_1\right]\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)+\mathcal{D}\left[\hat{L}_2\right]\hat{\rho}_{\mathrm{S}}(t)$$

公式 2.439

下面，我们就可以通过数值积分的方式得到开放体系的时间演化。

最后，需要指出的是我们给出的例子中仅仅考虑了振幅阻尼和纯退相位这两个最常用的耗散通道，用来分别说明能量弛豫和相干性衰减。在量子开放系统中，还有很多其它的量子通道。比如，比特翻转、相位翻转、比特-相位翻转、退极化、热激发、广义振幅阻尼以及粒子损失等。这都是人们经常用到的耗散通道。它们分别描述不同的噪声、能量交换和环境耦合机制。严格意义上，任何一个满足 CPTP 要求的 Kraus 映射都可以贡献一个耗散通道。在 Markov 近似下，都可以通过相应的 Lindblad 算符写入主方程。Lindblad 方程提供了统一的连续时间描述：给定系统哈密顿量和相应的 Lindblad 算符，就可以构造满足物理要求的非幺正动力学，并通过数值方法研究量子态的演化。至此，我们也完成了从总体系幺正演化到子系统有效非幺正动力学的讨论。

2.5 量子动力学的未竟边界与前沿挑战

到这里，我们已经沿着一条相对清楚的路线讨论了量子动力学。对于封闭体系，我们从时间演化算符和不同绘景出发，建立了描述量子态随时间变化的基本语言；对于可以精确处理的模型，我们看到了自由粒子、简谐振子和两能级系统中的相干演化；面对真实体系，我们进一步引入含时微扰论、费米黄金规则、玻

恩–奥本海默近似、绝热近似、贝里相位、诱导规范场、非绝热效应和 Landau–Zener 近似；最后，我们通过密度算符、Kraus 映射和 Lindblad 方程，讨论了环境存在时子系统的非幺正动力学。

这些内容构成了量子动力学中一套重要而实用的理论工具。但工具的建立并不意味着问题已经结束。恰恰相反，量子动力学最有生命力的部分，往往存在于这些工具的适用边界上。我们在本节所说的“未竟”，并不是说已有理论不可靠，而是说：当体系更加复杂、时间尺度更加丰富、关联更加长程、环境更加具有记忆时，简单模型与真实世界之间仍然存在距离。

第一个边界来自量子多体问题，这也是我们下一章的主题。对于一个粒子，或者少数几个自由度，波函数和密度矩阵原则上仍可以直接处理；但当粒子数增加时，希尔伯特空间的维数通常呈指数增长。即使哈密顿量的形式并不复杂，完整波函数也会迅速超出直接存储和精确传播的能力。量子多体问题的困难并不只是计算量变大，更在于相互作用会产生纠缠、关联和多尺度动力学，使得“单粒子态的集合”不再足以描述体系的主要物理内容。如何在保留关键量子关联的同时降低计算复杂度，是量子动力学持续面对的基本问题。

第二个边界来自多自由度耦合。玻恩–奥本海默近似和绝热近似利用了时间尺度或能量尺度的分离，使电子与原子核、快变量与慢变量可以被分层处理。然而在近交叉点、锥形交叉、强外场和超快过程附近，这种分离可能失效。非绝热跃迁不再是一个小修正，而可能决定化学反应、光诱导过程和材料中的载流子输运。Landau–Zener 模型能够抓住局部避免交叉的核心机制，但面对多个电子态、多个核坐标和连续波包传播时，仍需要更一般的多态、多维非绝热理论。如何在精度和计算规模之间取得平衡，仍是第一性原理动力学的重要挑战。

第三个边界来自开放体系的环境记忆。Lindblad 方程为 Markov 环境下的连续时间动力学提供了统一框架，但真实环境未必总能被看作无记忆的热浴。环境可能具有有限相关时间、结构化谱密度、强耦合和明显的信息回流。此时，系统未来的演化不只由当前的约化密度矩阵决定，还会依赖系统与环境在过去形成的关联。记忆核、非 Markov 动力学、强耦合主方程以及多时刻量子过程，正是对这一问题的进一步发展。如何从微观系统–环境模型出发，在不牺牲物理一致性的前提下建立可计算的约化动力学，是开放量子体系仍在发展的方向。

第四个边界来自理论近似与实验可观测量之间的关系。绝热近似、微扰展开、Markov 近似和旋转波近似都把复杂问题转化为可以处理的形式，但每一种近似都带有适用条件。一个形式上漂亮的方程，如果不能说明其参数如何由第一性原理计算或实验测量确定，就还没有真正完成对物理问题的描述。因此，现代量子动力学不仅关心方程能否写出，也关心模型参数是否可解释、近似误差能否评估、数值结果能否与实验直接比较。

此外，量子动力学还面临控制和反演方面的新问题。过去我们主要研究“给定哈密顿量和初态，系统将如何演化”；现在人们越来越关心“如何设计外场，使系统按照预定目标演化”，以及“能否从有限的测量数据重建体系的状态、哈密顿量或环境性质”。量子控制、量子态制备、量子过程层析和机器学习辅助的动力学模拟，正在改变人们研究量子运动的方式。因此，量子动力学的前沿并不是离开薛定谔方程或刘维尔–冯诺依曼方程，而是在更复杂的体系中重新思考它们的作用：哪些自由度必须保留，哪些自由度可以消去；哪些近似能够控制，哪些关联不能忽略；什么时候幺正动力学足够，什么时候必须采用约化的非幺正描述。对这些问题的回答，构成了从基础量子力学走向量子化学、凝聚态物理、量

子光学、量子信息和量子材料研究的共同基础。

我们前面强调过好多次，在笔者看来《高等量子力学》课程是我们物理学专业中多数方向的学生在进入前沿研究前必修的课程。因此，大家可以把本章介绍的内容看作是一张进入前沿研究的地图，而不是量子动力学的终点。时间演化算符告诉我们如何表达运动，绝热与非绝热理论告诉我们如何处理不同时间尺度，Landau–Zener 近似告诉我们如何理解能级转换，Kraus 映射和 Lindblad 方程则告诉我们如何面对被忽略的环境自由度。真正困难、也真正值得研究的问题，正是在这些理论之间的边界上不断出现的。