

量子动力学笔记

David Beratan

Duke University

序言

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

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

本书基本按照Dr. Beratan讲课的顺序安排，其中的变化是将含时微扰放在绝热近似之前，这时考虑到主流的绝热定理证明过程都会用到含时微扰，而且在介绍定态体系的演化之后，介绍含时哈密顿量体系的演化就自然而然。在介绍完一般性的处理方法之后，再介绍具体的两种极端情况下的近似，就显得更加合理。

阅读本书不需要具备使用Mathematica的能力，然而出于实用角度，可能会涉及到一些算法实现方面的考虑。本书默认读者已经具有国内一般本科生量子力学课程的基础，具体内容参考曾谨言老师的《量子力学教程》第三版。

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

梁晔
2017.10

目录

第一章	定态哈密顿量体系的时间演化	1
1.1	定态薛定谔方程的含时通解	1
1.2	时间演化算符	2
1.3	实例：静态哈密顿量叠加态的时间演化	3
第二章	含时微扰论与电子跃迁	5
2.1	相互作用绘景	5
2.2	实例：电磁场与体系的相互作用	6
第三章	瞬间演化与绝热演化	7
3.1	绝热近似	7
3.2	瞬变近似	8
第四章	自由粒子的时间演化	9
第五章	密度矩阵的时间演化	10

第一章 定态哈密顿量体系的时间演化

1.1 定态薛定谔方程的含时通解

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

描述非相对论体系下微观粒子运动的薛定谔方程通式为

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

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

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

通常要求波函数归一化，即

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

在本书中，我们主要研究单粒子行为，因此波函数均为单粒子波函数。

哈密顿量 \mathbf{H} 在坐标表象下通常可以写为两项之和

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

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

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

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

通常我们将波函数中的时间部分分离来求解薛定谔方程，设

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

代入(1.1.5)分离变量得

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

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

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

$$f(t) = C e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (1.1.9)$$

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

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

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

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

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

但是在该叠加态的初态上的布居却显然会发生变化：

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

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

在展开各种具体问题之前，我们先进一步了解量子体系时间演化的理论描述。

1.2 时间演化算符

本节参考J. J. Sakurai, Modern QM, Rev ed., 第2章。

我们从另一个角度来描述量子体系时间演化。

记 t 时刻体系量子态为 $|\alpha, t\rangle$ ¹，则初态为

$$|\alpha, 0\rangle \equiv |\alpha\rangle \quad (1.2.1)$$

我们将由时刻0到时刻 t 量子态发生的变化归结为算符作用的结果

$$|\alpha, t\rangle = \mathcal{U}(t) |\alpha\rangle \quad (1.2.2)$$

称之为时间演化算符，或者传播子。

我们观察时间演化算符的性质。首先，算符作用前后量子态保持归一，则时间演化算符一定为酉算符，

$$\mathcal{U}^\dagger(t) \mathcal{U}(t) = 1 \quad (1.2.3)$$

其次，由于时间连续演化，算符也必须有加乘性

$$\mathcal{U}(t_2, t_0) = \mathcal{U}(t_2, t_1) \mathcal{U}(t_1, t_0) \quad (1.2.4)$$

¹更一般的记法为 $|\alpha, t_0; t\rangle$ ，若取 $t_0 = 0$ 则简记为 $|\alpha, t\rangle$ 。对下文算符 $\mathcal{U}(t)$ 同理。

第三，时间是连续变量，那么演化时间微元的算符表示为

$$\mathcal{U}(dt) = 1 - \frac{iHdt}{\hbar} \quad (1.2.5)$$

其中 H 为哈密顿量¹。由这一性质可以推出

$$\mathcal{U}(t+dt) - \mathcal{U}(t) = -\frac{iH}{\hbar}dt\mathcal{U}(t) \quad (1.2.6)$$

写成偏导数形式为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{U}(t) = H\mathcal{U}(t) \quad (1.2.7)$$

此即时间演化算符的薛定谔方程。将方程两边的算符同时作用于量子态，就得到含时薛定谔方程(1.1.1)。也就是说，若能求得时间演化算符 $\mathcal{U}(t)$ ，则相当于求解了含时薛定谔方程。这种方法比上节中直接求解含时薛定谔方程的方法更加方便。

我们将所有时间演化问题根据其哈密顿量分为三种情况：

第一种：若哈密顿量不含时，则时间演化算符为

$$\mathcal{U}(t) = \exp\left(\frac{-iHt}{\hbar}\right) \quad (1.2.8)$$

作用时算符可以写为

$$\mathcal{U}(t) = \sum_n \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right) |n\rangle\langle n| \quad (1.2.9)$$

其中态 $|n\rangle$ 为哈密顿量的一组完备的本征态。可以验证作用结果与上节所求得的结果完全一致。

第二种：若哈密顿量含时，但是在任意不同时间下的哈密顿量对易，即 $[H(t_1), H(t_2)] \equiv 0$ ，则时间演化算符为

$$\mathcal{U}(t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(\tau) d\tau\right] \quad (1.2.10)$$

由于哈密顿量含时，因此其本征态可能随时间变化。

第三中：若哈密顿量含时，且不同时间下的哈密顿量不对易，那么时间演化算符写为戴森级数

$$\mathcal{U}(t) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n H(t_1)H(t_2) \cdots H(t_n) \quad (1.2.11)$$

本章我们主要介绍哈密顿量不含时的情况。关于后两种哈密顿量含时的情况将于下一章讨论。

1.3 实例：静态哈密顿量叠加态的时间演化

本章参考Nitzan 第2章, pp 57–63。

¹推导细节参考Goldstein 1980, 407-8)

我们以最简单的二能级体系来讨论这个问题。

假设态 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$ 是零阶哈密顿量 $H^{(0)}$ 的正交归一的本征态，能量本征值分别为 E_a, E_b 。现在该体系中加入一个微扰 V ，不失一般性，令 V 的对角元为0，而非对角元可以取复数

$$V_{ab} = V_{ba}^* = V e^{-i\eta} \quad (1.3.1)$$

这里 V 是非负实数， η 为实数。则哈密顿量为

$$H = \begin{pmatrix} E_a & V e^{-i\eta} \\ V e^{i\eta} & E_b \end{pmatrix} \quad (1.3.2)$$

设此时哈密顿量的本征态为 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ ，其本征值可以由哈密顿量对角化得到

$$E_{\pm} = \frac{E_a + E_b \pm \sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4V^2}}{2} \quad (1.3.3)$$

并解出这两个本征态在零阶表象下的表示

$$|+\rangle = \cos \theta e^{-i\eta/2} |a\rangle + \sin \theta e^{i\eta/2} |b\rangle \quad (1.3.4)$$

$$|-\rangle = -\sin \theta e^{-i\eta/2} |a\rangle + \cos \theta e^{i\eta/2} |b\rangle \quad (1.3.5)$$

其中

$$\theta \equiv \arctan \frac{E_+ - E_a}{V} = \arctan \frac{\Delta - \sqrt{\Delta^2 + 4V^2}}{2V}, \quad \Delta = E_a - E_b \quad (1.3.6)$$

我们可以反解出此时的零阶本征态

$$|a\rangle = e^{i\eta/2} (\cos \theta |+\rangle - \sin \theta |-\rangle) \quad (1.3.7)$$

$$|b\rangle = e^{-i\eta/2} (\sin \theta |+\rangle + \cos \theta |-\rangle) \quad (1.3.8)$$

对照(1.2.9)，我们可以写出两个零阶本征态的含时演化

$$|a, t\rangle = e^{i\eta/2} (\cos \theta e^{-\frac{iE_+ t}{\hbar}} |+\rangle - \sin \theta e^{-\frac{iE_- t}{\hbar}} |-\rangle) \quad (1.3.9)$$

$$|b, t\rangle = e^{-i\eta/2} (\sin \theta e^{-\frac{iE_+ t}{\hbar}} |+\rangle + \cos \theta e^{-\frac{iE_- t}{\hbar}} |-\rangle) \quad (1.3.10)$$

假设初态为 $|a\rangle$ ，我们希望观察体系向态 $|b\rangle$ 上转移的概率，即

$$P_b(t) = |\langle b|a, t\rangle|^2 = |\sin \theta \cos \theta (e^{-\frac{-iE_+ t}{\hbar}} - e^{-\frac{-iE_- t}{\hbar}})|^2 \quad (1.3.11)$$

代入所有临时变量，得到

$$P_b(t) = \frac{4|V_{ab}|^2}{(E_a - E_b)^2 + 4|V_{ab}|^2} \sin^2 \left(\frac{\Omega_R}{2} t \right) \quad (1.3.12)$$

其中

$$\Omega_R = \frac{1}{\hbar} \sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4|V_{ab}|^2} \quad (1.3.13)$$

称为拉比频率。

由此，我们可以使用时间演化算符解决任何静态哈密顿量体系的时间演化问题。下面我们将处理动态哈密顿量体系的时间演化问题。

第二章 含时微扰论与电子跃迁

上一章我们处理了哈密顿量不含时间时体系的时间演化问题。这一章我们利用一些近似手段来处理含时哈密顿量体系的时间演化问题。

2.1 相互作用绘景

本章参考J. J. Sakurai Modern QM Rev. ed., 5.5节。

当哈密顿量含时间变量时，我们可以尝试用微扰论思想处理问题。设哈密顿量 H 可以分为不含时与含时两部分

$$H(t) = H_0 + V(t) \quad (2.1.1)$$

其中 H_0 有已知的本征解

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (2.1.2)$$

然而，由于 $V(t) \neq 0$ ，哈密顿量含时，即使初态是哈密顿量的本征态，体系也不能始终保持在该态上。 $V(t)$ 将会使体系向其他初始本征态转移。

一般地，体系的初态可以写为

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n(0)|n\rangle \quad (2.1.3)$$

在 t 时刻时，我们将其写为

$$|\alpha, t\rangle = \sum_n c_n(t)e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}|n\rangle \quad (2.1.4)$$

这样写的理由是，由上节可知，假如哈密顿量中不含时间演化部分 $V(t)$ ，系数 $e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$ 依然存在；这样由 $V(t)$ 导致的时间演化就全部归结为系数 $c_n(t)$ 的演化。

假若体系处于本征态 $|i\rangle$ ，若哈密顿量不含时，则 $c_n(t) = c_n(0) = \delta_{ni}$ 。由此可以再次确认此时体系不会转移到别的本征态上去。

假若体系处于本征态 $|i\rangle$ 且哈密顿量含时，则 $c_n(t) \neq c_n(0)$ ，这就允许了态的转移， t 时间后转移到初始本征态 $|n\rangle$ 上的布居为 $|c_n(t)|^2$ 。这样只要求 $c_n(t)$ 就可以决定体系的时间演化。

将时间演化按照不同的要素分开正是**相互作用绘景**的主要思想。下面我们介绍这一框架。

设 t 时刻体系的态为 $|\alpha, t\rangle$ 。一直以来，我们使用的这种描述体系时间演化的方法被称为薛定谔绘景，为了使其区分与相互作用绘景，我们将其记为 $|\alpha, t\rangle_S$ 。我们定义相互作用绘景下态的表示为

$$|\alpha, t\rangle_I \equiv e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\alpha, t\rangle_S \quad (2.1.5)$$

相应地，相互作用绘景下的算符表达为

$$A_I \equiv e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} A_S e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} \quad (2.1.6)$$

而哈密顿量中的含时部分 $V(t)$ 则可以表示为

$$V_I \equiv e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V(t) e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} \quad (2.1.7)$$

这样定义的优点在于，我们可以将薛定谔方程改写为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t\rangle_I = V_I |\alpha, t\rangle_I \quad (2.1.8)$$

同时将海森堡方程改写为

$$\frac{dA_I}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A_I, H_0] \quad (2.1.9)$$

而在零阶哈密顿量表象下态可以写为

$$|\alpha, t\rangle_I = \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad (2.1.10)$$

最终，可以得出 $c_n(t)$ 的一般的微分方程组

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}t} & \cdots \\ V_{21}e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.1.11)$$

其中

$$\omega_{mn} \equiv \frac{E_n - E_m}{\hbar} \quad (2.1.12)$$

2.2 实例：电磁场与体系的相互作用

第三章 瞬间演化与绝热演化

本章我们分析两种极端情况下体系时间演化的近似。

3.1 绝热近似

本节参考L. I. Schiff QM 3rd ed., 35节, pp 289-291。

相对于体系内部运动，体系外非常缓慢的改变导致体系的缓慢演化称为**绝热过程**。

在量子体系中，假设哈密顿量的变化极其缓慢，则**绝热定理**称，假如体系初态为初始哈密顿量的第 n 个态上，则末态就处于终止哈密顿量的第 n 个态上。

绝热定理的证明如下：

对于满足含时薛定谔方程的态 $|\alpha, t\rangle$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t\rangle = H(t) |\alpha, t\rangle \quad (3.1.1)$$

将其在 t 时刻哈密顿量 $H(t)$ 表象下展开，按照绝热假设¹，

$$|\alpha, t\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(\tau) d\tau \right] \quad (3.1.2)$$

代入方程(3.1.1)，得到

$$\sum_n \left[\dot{c}_n(t) |n\rangle + c_n(t) \frac{\partial}{\partial t} |n\rangle \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(\tau) d\tau \right] = 0 \quad (3.1.3)$$

得到关于 $c_n(t)$ 的微分方程

$$\dot{c}_k(t) = - \sum_n c_n \langle k | \dot{n} \rangle \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (E_n - E_k) d\tau \right] \quad (3.1.4)$$

其中

$$\langle k | \dot{n} \rangle \equiv \langle k | \frac{\partial}{\partial t} |n\rangle \quad (3.1.5)$$

由于

$$\frac{\partial H}{\partial t} |n\rangle + H \frac{\partial}{\partial t} |n\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial t} |n\rangle + E_n \frac{\partial}{\partial t} |n\rangle \quad (3.1.6)$$

¹以下 $|n\rangle$ 为 $|n, t\rangle$ 的简记。

等式两边左乘 $\langle k|$ 得到

$$\langle k|\frac{\partial H}{\partial t}|n\rangle = (E_n - E_k)\langle k|\dot{n}\rangle, \quad k \neq n \quad (3.1.7)$$

而对于 $\langle k|\dot{k}\rangle$ ，由归一化条件 $\langle k|k\rangle = 1$ 两边求导，得到

$$\langle \dot{k}|k\rangle + \langle k|\dot{k}\rangle = 0 \quad (3.1.8)$$

则 $\langle k|\dot{k}\rangle$ 为纯虚数，可设为 $ia_k(t)$ ，其中 $a_k(t)$ 为实函数。现在可以将式(3.1.4)写为

$$\dot{c}_k(t) = -c_k\langle k|\dot{k}\rangle - \sum_{n \neq k} c_n \frac{\langle k|\frac{\partial H}{\partial t}|n\rangle}{E_n - E_k} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (E_n - E_k) d\tau\right] \quad (3.1.9)$$

现按照绝热假设，视 $\frac{\partial H}{\partial t}$ 可以忽略，则

$$\dot{c}_k(t) = -c_k\langle k|\dot{k}\rangle \quad (3.1.10)$$

是简单的微分方程，解之得

$$c_k(t) = c_k(0) \exp\left[-\int_0^t \langle k|\dot{k}\rangle d\tau\right] = c_k(0) e^{-i \int_0^t a_k(t) dt} \equiv c_k(0) e^{-i\gamma_k(t)} \quad (3.1.11)$$

这里 $\gamma_k(t)$ 称为几何相因子。最终，

$$|\alpha, t\rangle = \sum_n c_n(0) |n\rangle \exp\left[-i \left(\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(\tau) d\tau + \gamma_n(t)\right)\right] \quad (3.1.12)$$

由此可见，在绝热近似下，态在本征态上的布居不发生改变；发生改变的只是多了一个几何相因子。

一个典型的绝热近似是玻恩-奥本海默近似。

3.2 瞬变近似

本节参考L. I. Schiff QM 3rd ed., 35节, pp 292-293。

与绝热近似相反，瞬变近似假设体系在瞬间发生改变。我们认为，在哈密顿量发生瞬间变化的同时，波函数仍保留瞬间的状态，也就是说瞬间前后的哈密顿量本征态不同，虽然体系的态瞬间不变，但是时间演化的方式会发生变化。

在实际问题中，我们将改变瞬间的波函数直接用新的本征态展开并讨论时间演化即可。

第四章 自由粒子的时间演化

第五章 密度矩阵的时间演化