# Lindblad 主方程

2024 年 11 月 15 日

## 1 简介

量子力学的框架下, 任意初态的演化由可由哈密顿量给出的幺正演化完全确定. 只要我们假设所研究的系统是完全封闭的, 量子系统的动力学演化问题原则上完全可知. 然而对于实际的物理体系, 总存在与外界的耦合. 这时, 我们原则上可以给出一个描述环境的模型, 并假设系统-环境是整体构成由哈密顿量描述, 从而在量子力学框架下计算系统演化, 最后利用某种操作收缩掉环境自由度部分, 得到系统演化后的状态.

不过由于环境往往具有很大的自由度, 这样的直接计算往往是不现实的. 我们因此希望寻找一个新的方程来描述系统演化, 其中系统-环境耦合的相互作用 (近似地) 体现在该方程中. 描述一般的开放系统演化的方程被称为主方程 (master equation), 而其中最简单的一种主方程叫做 Lindblad 方程.

## 2 准备工作

### 2.1 数学记号

1. $\mathcal{H}, \mathcal{H}^*$: 希尔伯特空间及其对偶空间.

2. $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$: 希尔伯特空间中的态矢, 右矢.

3. $\langle\psi| \in \mathcal{H}^*$: 对偶空间中的态矢, 左矢, $\langle\psi| : \mathcal{H} \to \mathbb{R}$.

4. $\langle\psi|\phi\rangle \in \mathbb{C}$: $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 的内积.

5. $\||\psi\rangle\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$: $|\psi\rangle$ 的范数

6. $B(\mathcal{H})$: 作用在希尔伯特空间上的有界算符,$B : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$

7. $\mathbf{1}_{\mathcal{H}} \in B(\mathcal{H})$, $\mathbf{1}_{\mathcal{H}} \in B(\mathcal{H}^*)$: 恒等算符.

8. $|\psi\rangle \langle\phi| \in B(\mathcal{H})$: 算符,$(|\psi\rangle \langle\phi|) |\varphi\rangle = \langle\phi|\varphi\rangle |\psi\rangle, \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}$

9. $O^\dagger \in B(\mathcal{H})$: 算符 $O \in B(\mathcal{H})$ 的厄米共轭.

10. $U \in B(\mathcal{H})$: 幺正算符,$UU^\dagger = U^\dagger U = 1$.

11. $H \in B(\mathcal{H})$: 厄米算符,$H = H^\dagger$.

12. $A \in B(\mathcal{H})$: 正定算符,$\langle\phi| A |\phi\rangle > 0, \forall |\phi\rangle \in \mathcal{H}$.

13. $P \in B(\mathcal{H})$: 投影算符,$PP = P$.

14. $\operatorname{Tr} M$: 算符 $M$ 的迹.

15. $\rho(\mathcal{H})$: 密度矩阵张成的空间, 其中的元素作用在 $\mathcal{H}$ 上并且迹为 1、正定.

16. $|\rho\rangle\rangle$: Fock-Liouville 空间 $\mathcal{F}$ 中的矢量.

17. $\langle\langle \mathrm{A}|\mathrm{B}\rangle\rangle = \operatorname{Tr} A^\dagger B$: Fock-Liouville 空间 $\mathcal{F}$ 中的矢量 $A, B \in B(\mathcal{H})$ 的内积.

18. $\hat{\mathcal{L}}$: Fock-Liouville 空间 $\mathcal{F}$ 中作用在 $|\rho\rangle\rangle$ 上的超算符.

19. $\tilde{O} \in B(\mathcal{H})$: 相互作用绘景下的算符, 普通算符 $O$ 默认在薛定谔绘景下.

20. $[A, B] = AB - BA$: 对易子.

21. $\{A, B\} = AB + BA$: 反对易子.

为了方便推导, 令 $\hbar = 1$,$\beta = \frac{1}{k_B T}$.

## 2.2 量子物理基础

为了拓展量子态, 定义密度算符或密度矩阵

$$\rho = \sum_i p_i \left|\psi_i\right\rangle \left\langle\psi_i\right| \tag{1}$$

其中 $p_i$ 代表系统处于态 $\left|\psi_i\right\rangle$ 的经典概率. 密度矩阵满足 $\operatorname{Tr}\rho = 1, \rho > 0$, 这两者源自于概率的归一性和非负性;$\rho = \rho^\dagger$. 通过密度矩阵, 我们可以定义纯态和混态:$\operatorname{Tr}\rho^2 = 1$ 时, 系统处于纯态, 此时系统的波函数可以显式地写出; $\operatorname{Tr}\rho^2 < 1$ 时, 系统处于混态, 此时系统的波函数无法直接写出, 必须加入统计力学中经典概率的描述. 我们称 $\operatorname{Tr}\rho^2$ 为态的纯度, 可以证明 $\frac{1}{d} \leq \operatorname{Tr}\rho^2 \leq 1$,$d$ 为希尔伯特空间中的维度. 考虑密度算符的矩阵表示 $\left\langle i\right| \rho \left|j\right\rangle = \rho_{ij}$, 对角元 $\rho_{ii} \in \mathbb{R}_0^+$ 称为占据数或布居数, 非对角元 $\rho_{ij} \in \mathbb{C}$ 称为关联.

在纯态中, 算符平均为 $\langle O\rangle = \left\langle\psi\right| O \left|\psi\right\rangle$; 在混态中, 算符平均为 $\langle O\rangle = \operatorname{Tr}(O\rho)$, 其中包括量子态平均和系综平均.

考虑量子态的演化. 我们断言有限希尔伯特空间中的态都可以通过有限的物理操作实现. 在海森堡绘景下, 我们可以写出算符的时间演化方程

$$\dot{O}(t) = i[H, O(t)]$$

同样的, 我们也可以在薛定谔绘景下写出密度矩阵的时间演化方程, 即冯诺依曼方程

$$\dot{\rho} = -i[H, \rho] \equiv \mathcal{L}\rho \tag{2}$$

容易验证在厄米动力学的演化下 $\frac{d}{dt}\operatorname{Tr}\rho^2 = 0$. 注意到普通算符和密度算符的演化方程相差一个负号, 从绘景变换以及密度算符的逆变性和普通算符的协变性来看, 符号差异很自然的.

考虑不同系统之间的耦合. 如果我们只希望研究其中一个子系统, 那么定义部分迹是很方便的. 简单起见, 只考虑两个系统 $A, B$ 的耦合, 希尔伯特

空间表示为 $\mathcal{H}=\mathcal{H}_A\otimes\mathcal{H}_B$, 纯态和混态可分别表示为

$$|\psi\rangle=\sum_{i,j}|\psi_i\rangle_A\otimes|\psi_j\rangle_B\,,\quad \rho=\sum_{i,j}\rho_{i,A}\otimes\rho_{j,B}$$

如果态可表示为 $|\psi_1\rangle_A\otimes|\psi_2\rangle_B$ 或 $\rho=\rho_{1,A}\otimes\rho_{2,B}$, 则称该态是非纠缠态, 反之则是纠缠态. 需要注意的是纯态、混态的分类和纠缠态、非纠缠态的分类并无直接关系. 定义部分迹

$$\rho_A\equiv\mathrm{Tr}_B\,\rho=\sum_i(\mathbf{1}_{\mathcal{H},A}\otimes\langle i|_B)\rho(\mathbf{1}_{\mathcal{H},A}\otimes|i\rangle_B) \tag{3}$$

通过这种操作可以把我们不关心的环境信息收缩掉, 从而将原系统简化成我们关心的子系统. 这在思想上与统计力学中积分掉无关态的操作相似, 但注意这与 Feynman 图技术中缩并内态的操作本质上不同, 因为内态不是真实的态 (不符合在壳条件). 为了行文方便, 后面可能会略去代表系统的脚标.

为了方便推导, 我们引入 Fock-Liouville 空间 $\mathcal{F}$. 希尔伯特空间中的密度矩阵可以同构到 Fock-Liouville 空间中,$\rho\to|\rho\rangle\rangle\in\rho(\mathcal{H})\subset\mathcal{F}$. 相应可以定义 $\mathcal{F}$ 中的超算符 $\hat{\mathcal{L}}:\mathcal{F}\to\mathcal{F}$. 一个常见的超算符定义是 $\hat{\mathcal{L}}\,|\rho\rangle\rangle=\mathcal{L}\rho=-i[H,\rho]$, 其中 $\mathcal{L}=-i[H,\cdot]$.

为了研究不同部分的相互作用, 我们引入相互作用绘景. 设系统哈密顿量为 $H_T=H+V$, 在相互作用绘景下, 态写为

$$|\psi\rangle^I=e^{iHt}\,|\psi\rangle^S\,,\quad \tilde{\rho}(t)=e^{iHt}\rho(t)e^{-iHt}$$

算符写为

$$\tilde{O}(t)=e^{iHt}Oe^{-iHt}$$

微扰中常用相互作用绘景.

### 2.3 CPT 映射

我们已经定义了空间 $\rho(\mathcal{H})$, 下面考虑密度矩阵如何在该空间中演化,$\mathcal{V}: \rho(\mathcal{H}) \to \rho(\mathcal{H})$. 为了满足映射后 $\rho(\mathcal{H})$ 中元素的性质, 映射 $\mathcal{V}$ 需要满足: 保持迹不变,$\mathrm{Tr}\,(\mathcal{V}\rho) = \mathrm{Tr}\,\rho, \forall \rho \in \rho(\mathcal{H})$; 保持元素的正定性, 即映射是完全正的. 任何满足上面两条性质的映射称为 CPT 映射 (completely positive and trace-preserving map). 第一条性质的表述很易懂, 但是第二条性质的表述需要我们更详细地考察. 为此, 下面给出两条定义.

定义 1. 映射 $\mathcal{V}$ 是正的 (positive) 当且仅当 $\forall A \in B(\mathcal{H}), s.t. A \geq 0 \Rightarrow \mathcal{V}A \geq 0$.

定义 2. 映射 $\mathcal{V}$ 是完全正的 (completely positive) 当且仅当 $\forall n \in \mathbb{N}, s.t. \mathcal{V} \otimes \mathbf{1}_{\mathcal{H},n}$ 是正的.

完全正性是比正性更强的性质, 存在反例满足正性但不满足完全正性, 这可以通过转置变换构造出来.

# 3 Lindblad 方程

### 3.1 从微观动力学出发推导 Lindblad 方程

本节中我们将以开放量子体系为背景推导出 Lindblad 方程. 整个系统 $\mathcal{H}_T = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}_E$ 的演化由冯诺依曼方程(2)给出

$$\dot{\rho}_T(t) = -i[H_T, \rho_T(t)] \tag{4}$$

其中全系统的哈密顿量

$$H_T = H \otimes \mathbf{1}_E + \mathbf{1} \otimes H_E + \alpha H_I = H + H_E + \alpha H_I, \tag{5}$$

系统的哈密顿量 $H \in B(\mathcal{H})$, 环境的哈密顿量 $H \in B(\mathcal{H}_E)$, 相互作用能 $\alpha H_I \in B(\mathcal{H}_T)$, 相互作用的强度由 $\alpha$ 表征. 不失一般性, 相互作用项可以写

为

$$H_I = \sum_i S_i \otimes E_i \tag{6}$$

其中 $S_i \in B(\mathcal{H}), E_i \in B(\mathcal{H}_E)$.

为简化推导, 在相互作用绘景中考虑,(4)对应的时间演化方程为

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_T(t) = -i\alpha[\tilde{H}_I(t), \tilde{\rho}_T(t)] \tag{7}$$

其中 $\tilde{H}_I(t) = e^{i(H+H_E)t}H_I e^{-i(H+H_E)t}$.(7)积分得

$$\tilde{\rho}_T(t) = \tilde{\rho}_T(s) - i\alpha \int_s^t ds'[\tilde{H}_I(s'), \tilde{\rho}_T(s')] \tag{8}$$

在(8)中取 $s = 0$, 代入(7)得

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_T(t) = -i\alpha[\tilde{H}_I(t), \tilde{\rho}_T(0)] - \alpha^2 \int_0^t ds[\tilde{H}_I(t), [\tilde{H}_I(s), \tilde{\rho}_T(s)]] \tag{9}$$

再次在(8)中取 $s = s$, 将 $\tilde{\rho}_T(s)$ 的表达式代入(9)得

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_T(t) = -i\alpha[\tilde{H}_I(t), \tilde{\rho}_T(0)] - \alpha^2 \int_0^t ds[\tilde{H}_I(t), [\tilde{H}_I(s), \tilde{\rho}_T(t)]] + O(\alpha^3)$$

在此我们做近似 1(Markovian 近似?), 假设相互作用足够弱 $H_E \gg H \gg \alpha H_I$, $\alpha \ll 1$ 并扔掉 $\alpha$ 的高阶项 $O(\alpha^3)$

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_T(t) = -i\alpha[\tilde{H}_I(t), \tilde{\rho}_T(0)] - \alpha^2 \int_0^t ds[\tilde{H}_I(t), [\tilde{H}_I(s), \tilde{\rho}_T(t)]] \tag{10}$$

相当于对 $\tilde{\rho}_T(s)$ 做了替换 $s \to t$. 为了得到我们关心的系统的时间演化, 我们对(10)做部分迹

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t) = -i\alpha\,\mathrm{Tr}_E[\tilde{H}_I(t), \tilde{\rho}_T(0)] - \alpha^2 \int_0^t ds\,\mathrm{Tr}_E[\tilde{H}_I(t), [\tilde{H}_I(s), \tilde{\rho}_T(t)]] \tag{11}$$

得到系统的时间演化方程.

然而(11)对于 $\tilde{\rho}(t)$ 不是封闭的, 还需要 $\tilde{\rho}_T(t)$ 的信息. 为了使(11)封闭, 我们需要继续引入近似, 即给出更强的约束. 首先做近似 2, 我们假设初态

可分离, 即 $\rho_T(0)=\rho(0)\otimes\rho_E(0)$, 这意味着初始时刻系统和环境没有纠缠或只存在短时纠缠; 再做近似 3, 我们假设环境已热化, 即 $\rho_E=\rho_E(0)=\frac{e^{-\beta H_E}}{Z}$, 其中 $Z=\operatorname{Tr} e^{-\beta H_E}$. 展开 $\tilde{H}_I$ 和 $\tilde{\rho}_T$ 并代入(11)第一项

$$\begin{aligned}\operatorname{Tr}_E[\tilde{H}_I(t),\tilde{\rho}_T(0)]&=\sum_i\left(\tilde{S}_i(t)\tilde{\rho}(0)\operatorname{Tr}[\tilde{E}_i(t)\tilde{\rho}_E(0)]-\tilde{\rho}(0)\tilde{S}_i(t)\operatorname{Tr}[\tilde{\rho}_E(0)\tilde{E}_i(t)]\right)\\&=0\end{aligned} \tag{12}$$

最后一个等号使用了 $\langle E_i\rangle=\operatorname{Tr}[\tilde{E}_i(t)\tilde{\rho}_E]=0$. 需要注意的是这个公式并不是一个假设, 如果 $\langle E_i\rangle\neq 0$, 我们总可以通过重写哈密顿量平移能量零点 $H_T=H'+H_E+\alpha H_I'$, 其中 $H'=H+\alpha\sum_i\langle E_i\rangle S_i$, $H_I'=\sum_i S_i\otimes(E_i-\langle E_i\rangle)$, 从而 $\langle E_i'\rangle=\langle E_i-\langle E_i\rangle\rangle=0$. 可以验证这种操作不会破坏 $H$ 原来的对易关系, 进而不会改变系统的动力学. 这种操作在有关平衡态和近平衡态的文献中很常见.

将(12)代入(11)有

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t)=-\alpha^2\int_0^t ds\operatorname{Tr}_E[\tilde{H}_I(t),[\tilde{H}_I(s),\tilde{\rho}_T(t)]] \tag{13}$$

(13)依旧不封闭, 为了继续简化方程, 我们需要引入更强的假设. 考虑到系统与环境是弱耦合的, 相关时间尺度 $\tau_{\text{corr}}$ 和环境的弛豫时间尺度 $\tau_{\text{rel}}$ 都远小于典型的系统时间尺度 $\tau_{\text{sys}}$, 因此我们做近似 4(Born 近似), 假设在整个时间演化过程中系统和环境解耦, 即 $\tilde{\rho}_T(t)=\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E(t)=\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E(0)$, 后一个等号是因为环境处于平衡态. 此时(13)化为

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t)=-\alpha^2\int_0^t ds\operatorname{Tr}_E[\tilde{H}_I(t),[\tilde{H}_I(s),\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E]] \tag{14}$$

(14)现在是封闭的, 但不是马尔可夫的, 这是因为其演化取决于积分中隐含的历史. 为了将其变为马尔可夫过程, 我们引入近似 5(Markovian 近似?): 由于(14)积分内函数衰减很快, 因此可以将积分上限提升至正无穷而不给结果带来有限大的改变. 这种技巧在凝聚态理论中很常见. 先做换元 $s\to t-s$,

再改变积分上限, 我们得到著名的Redfield 方程

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t) &= -\alpha^2\int_t^0 d(t-s)\,\mathrm{Tr}_E[\tilde{H}_I(t),[\tilde{H}_I(t-s),\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E]]\\ &= -\alpha^2\int_0^t ds\,\mathrm{Tr}_E[\tilde{H}_I(t),[\tilde{H}_I(t-s),\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E]]\\ &= -\alpha^2\int_0^\infty ds\,\mathrm{Tr}_E[\tilde{H}_I(t),[\tilde{H}_I(t-s),\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E]]\end{aligned} \tag{15}$$

(15)并不能保证密度矩阵的演化是 CPT 映射. 为了保证演化是完全正的, 我们需要更强的约束. 为此, 我们需要先分析如下超算符的谱,$\hat{H}A \equiv [H,A], \forall A \in B(\mathcal{H})$. 在薛定谔绘景下将相互作用中的系统部分谱分解

$$S_k = \sum_\omega S_k(\omega) \tag{16}$$

分解得到的系数已经吸收进本征算符 $S_k(\omega)$ 中, 本征算符满足

$$\hat{H}S_k(\omega) = [H, S_k(\omega)] = -\omega S_k(\omega), \quad \hat{H}S_k^\dagger(\omega) = [H, S_k^\dagger(\omega)] = \omega S_k^\dagger(\omega) \tag{17}$$

回到相互作用绘景, 有

$$\tilde{S}_k(t) = e^{iHt}S_k e^{-iHt} = e^{-i\hat{H}t}S_k = \sum_\omega e^{-i\omega t}S_k(\omega) \tag{18}$$

其中第二步使用了 Baker-Hausdorff 公式, 这在计算绘景变换尤其是超算符谱分析时很有用, 计算如下

$$\begin{aligned}e^{iHt}Se^{-iHt} &= S + it[H,S] + \frac{(it)^2}{2!}[H,[H,S]] + \cdots\\ &= S + it\hat{H}S + \frac{(it)^2}{2!}\hat{H}^2S + \cdots\\ &= e^{i\hat{H}t}S\end{aligned}$$

将(18)代回 $\tilde{H}_I(t) = \sum_{k,\omega}\tilde{S}_k(t)\otimes\tilde{E}_k(t)$, 有

$$\tilde{H}_I(t) = \sum_{k,\omega} e^{-i\omega t}S_k(\omega)\otimes\tilde{E}_k(t) = \sum_{k,\omega} e^{i\omega t}S_k^\dagger(\omega)\otimes\tilde{E}_k^\dagger(t) \tag{19}$$

后一个等号是因为 $\tilde{H}_I = \tilde{H}_I^\dagger$.

为了将(19)代入 Redfield 方程(15), 先展开积分内的对易子, 得

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t) = &- \alpha^2 \operatorname{Tr}_E \int_0^\infty ds \Big[\tilde{H}_I(t)\tilde{H}_I(t-s)\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E \\ &- \tilde{H}_I(t)\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\tilde{H}_I(t-s) - \tilde{H}_I(t-s)\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\tilde{H}_I(t) \\ &+ \tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\tilde{H}_I(t-s)\tilde{H}_I(t)\Big]\end{aligned} \tag{20}$$

将 $\tilde{H}_I$ 的表达式代入(20), 第一项

$$\begin{aligned}&\tilde{H}_I(t)\tilde{H}_I(t-s)\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E \\ =&\left[\sum_{k,\omega'} e^{i\omega' t} S_k^\dagger(\omega')\otimes\tilde{E}_k^\dagger(t)\right]\left[\sum_{l,\omega} e^{-i\omega(t-s)} S_l(\omega)\otimes\tilde{E}_l(t-s)\right]\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E \\ =&\, e^{i\omega s}\sum_{\substack{\omega,\omega',\\ k,l}} e^{i(\omega'-\omega)t}\left[S_k^\dagger(\omega')S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)\right]\otimes\left[\tilde{E}_k^\dagger(t)\tilde{E}_l(t-s)\tilde{\rho}_E\right]\end{aligned}$$

第二项

$$\begin{aligned}&\tilde{H}_I(t)\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\tilde{H}_I(t-s) \\ =&\left[\sum_{l,\omega'} e^{-i\omega' t} S_l(\omega')\otimes\tilde{E}_l(t)\right]\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\left[\sum_{k,\omega} e^{i\omega(t-s)} S_k^\dagger(\omega)\otimes\tilde{E}_k^\dagger(t-s)\right] \\ =&\, e^{-i\omega s}\sum_{\substack{\omega,\omega',\\ k,l}} e^{i(\omega-\omega')t}\left[S_l(\omega')\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)\right]\otimes\left[\tilde{E}_l(t)\tilde{\rho}_E\tilde{E}_k^\dagger(t-s)\right]\end{aligned}$$

第三项

$$\begin{aligned}&\tilde{H}_I(t-s)\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\tilde{H}_I(t) \\ =&\left[\sum_{l,\omega} e^{-i\omega(t-s)} S_l(\omega)\otimes\tilde{E}_l(t-s)\right]\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\left[\sum_{k,\omega'} e^{i\omega' t} S_k^\dagger(\omega')\otimes\tilde{E}_k^\dagger(t)\right] \\ =&\, e^{i\omega s}\sum_{\substack{\omega,\omega',\\ k,l}} e^{i(\omega'-\omega)t}\left[S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega')\right]\otimes\left[\tilde{E}_l(t-s)\tilde{\rho}_E\tilde{E}_k^\dagger(t)\right]\end{aligned}$$

第四项

$$
\begin{aligned}
&\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\tilde{H}_I(t-s)\tilde{H}_I(t)\\
=&\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\left[\sum_{k,\omega}e^{i\omega(t-s)}S_k^\dagger(\omega)\otimes\tilde{E}_k^\dagger(t-s)\right]\left[\sum_{l,\omega'}e^{-i\omega' t}S_l(\omega')\otimes\tilde{E}_l(t)\right]\\
=&e^{-i\omega s}\sum_{\substack{\omega,\omega',\\k,l}}e^{i(\omega-\omega')t}\left[\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega')\right]\otimes\left[\tilde{\rho}_E\tilde{E}_k^\dagger(t-s)\tilde{E}_l(t)\right]
\end{aligned}
$$

计算第一项和第三项合并

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{Tr}_E\left[\tilde{H}_I(t)\tilde{H}_I(t-s)\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E-\tilde{H}_I(t-s)\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\tilde{H}_I(t)\right]\\
=&e^{i\omega s}\sum_{\substack{\omega,\omega',\\k,l}}e^{i(\omega'-\omega)t}\Big\{S_k^\dagger(\omega')S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)\,\mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_k^\dagger(t)\tilde{E}_l(t-s)\tilde{\rho}_E\right]\\
&-\quad S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega')\,\mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_l(t-s)\tilde{\rho}_E\tilde{E}_k^\dagger(t)\right]\Big\}\\
=&e^{i\omega s}\sum_{\substack{\omega,\omega',\\k,l}}e^{i(\omega'-\omega)t}\,\mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_k^\dagger(t)\tilde{E}_l(t-s)\tilde{\rho}_E\right]\left[S_k^\dagger(\omega'),S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)\right]
\end{aligned}
\tag{21}
$$

其中第二个等号利用了迹的轮换不变性. 计算第二项和第四项合并

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{Tr}\left[-\tilde{H}_I(t)\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\tilde{H}_I(t-s)+\tilde{\rho}(t)\otimes\tilde{\rho}_E\tilde{H}_I(t-s)\tilde{H}_I(t)\right]\\
=&e^{-i\omega s}\sum_{\substack{\omega,\omega',\\k,l}}e^{i(\omega-\omega')t}\Big\{-S_l(\omega')\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)\,\mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_l(t)\tilde{\rho}_E\tilde{E}_k^\dagger(t-s)\right]\\
&+\quad\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega')\,\mathrm{Tr}\left[\tilde{\rho}_E\tilde{E}_k^\dagger(t-s)\tilde{E}_l(t)\right]\Big\}\\
=&e^{-i\omega s}\sum_{\substack{\omega,\omega',\\k,l}}e^{i(\omega-\omega')t}\,\mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_k^\dagger(t-s)\tilde{E}_l(t)\tilde{\rho}_E\right]\left[\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega),S_l(\omega')\right]
\end{aligned}
\tag{22}
$$

其中第二个等号利用了迹的轮换不变性. 观察计算得到的表达式(21)(22), 定义格林函数 (更严格地说, 两点关联函数)

$$
\begin{aligned}
G_{kl}(t,t-s)&=\mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_k^\dagger(t)\tilde{E}_l(t-s)\tilde{\rho}_E\right]\\
&=\mathrm{Tr}\left[e^{iH_Et}E_k^\dagger e^{-iH_Et}e^{iH_E(t-s)}E_le^{-iH_E(t-s)}\tilde{\rho}_E\right]\\
&=\mathrm{Tr}\left[e^{iH_Es}E_k^\dagger e^{-iH_Es}E_l\tilde{\rho}_E\right]\\
&=\mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_k^\dagger(s)E_l\tilde{\rho}_E\right]
\end{aligned}
$$

其中第二个等号变换到薛定谔绘景, 第三个等号利用了 $[H_E, \tilde{\rho}_E] = 0$, 这是因为 $\rho_E$ 处于平衡态, 其分布是完全由哈密顿量控制的玻尔兹曼分布. 格林函数的结果只与两点时间差有关, 可以令 $G_{kl}(t, t-s) = \Gamma_{kl}(s)$ 并定义考虑因果的傅里叶变换

$$\Gamma_{kl}(\omega) = \int_0^\infty ds e^{i\omega s}\Gamma_{kl}(s) = \int_{-\infty}^\infty ds e^{i\omega s}\theta(s-0)\Gamma_{kl}(s), \tag{23}$$

$$\Gamma_{kl}(s) = \mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_k^\dagger(s)E_l\tilde{\rho}_E\right] = \langle\tilde{E}_k^\dagger(s)E_l\rangle \tag{24}$$

其中 $\theta(t-t_0)$ 是阶跃函数. 接下来我们称 $\Gamma_{kl}(\omega)$ 为辅助函数 (也可称为格林函数 $\Gamma_{kl}(s)$ 的谱). 更多有关格林函数的讨论见线性响应理论. 下面考察辅助函数 $\Gamma_{kl}$ 的共轭

$$\begin{aligned}\Gamma_{lk}^*(\omega) &= \int_0^\infty ds \left\{e^{i\omega s}\,\mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_l^\dagger(t)\tilde{E}_k(t-s)\tilde{\rho}_E\right]\right\}^* \\ &= \int_0^\infty ds e^{-i\omega s}\,\mathrm{Tr}\left[\left(\tilde{E}_l^\dagger(t)\tilde{E}_k(t-s)\tilde{\rho}_E\right)^\dagger\right] \\ &= \int_0^\infty ds e^{-i\omega s}\,\mathrm{Tr}\left[\tilde{\rho}_E\tilde{E}_k^\dagger(t-s)\tilde{E}_l(t)\right] \\ &= \int_0^\infty ds e^{-i\omega s}\,\mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_k^\dagger(t-s)\tilde{E}_l(t)\tilde{\rho}_E\right]\end{aligned} \tag{25}$$

将(21)(22)(23)(25)代入(20)中

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t) = &-\alpha^2\sum_{\substack{\omega,\omega',\\k,l}}\left\{e^{i(\omega'-\omega)t}\,\Gamma_{kl}(\omega)\left[S_k^\dagger(\omega'), S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)\right]\right. \\ &\left.+\, e^{i(\omega-\omega')t}\Gamma_{lk}^*(\omega)\left[\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega), S_l(\omega')\right]\right\}\end{aligned}$$

将系数 $\alpha^2$ 吸收进 $H_I$ 中并整理得

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t) = &\sum_{\substack{\omega,\omega',\\k,l}}\left\{e^{i(\omega'-\omega)t}\,\Gamma_{kl}(\omega)\left[S_l(\omega)\tilde{\rho}(t), S_k^\dagger(\omega')\right]\right. \\ &\left.+\, e^{i(\omega-\omega')t}\Gamma_{lk}^*(\omega)\left[S_l(\omega'), \tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)\right]\right\}\end{aligned} \tag{26}$$

回到我们原来的目的, 为了保证演化是完全正的, 对(26)做近似 6(旋转波近似): 当 $|\omega-\omega'| \gg \alpha^2$ 时, 这些项的振荡速度远快于系统演化的典型时

间尺度从而贡献相消, 而考虑到 $\alpha$ 很小, 因此我们认为 $\omega=\omega'$ 的项贡献了主要的动力学, (26)只需要取这些项就可以得到很精确的时间演化方程

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t)=\sum_{\omega,k,l}\left\{\Gamma_{kl}(\omega)\left[S_l(\omega)\tilde{\rho}(t),S_k^\dagger(\omega)\right]+\Gamma_{lk}^*(\omega)\left[S_l(\omega),\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)\right]\right\} \tag{27}$$

再次考虑辅助函数的共轭

$$\begin{aligned}\Gamma_{kl}^*(s)&=\mathrm{Tr}\left[\left(\tilde{E}_k^\dagger(s)E_l\tilde{\rho}_E\right)^\dagger\right]\\&=\mathrm{Tr}\left[\tilde{\rho}_E E_l^\dagger e^{iH_Es}E_k e^{-iH_Es}\right]\\&=\mathrm{Tr}\left[\tilde{E}_l^\dagger(-s)E_k\tilde{\rho}_E\right]\\&=\Gamma_{lk}(-s)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Gamma_{kl}^*(\omega)&=\int_0^\infty ds e^{-i\omega s}\Gamma_{kl}^*(s)\\&=\int_0^\infty ds e^{i\omega(-s)}\Gamma_{lk}(-s)\\&=\int_{-\infty}^0 e^{i\omega s}\Gamma_{lk}(s)\end{aligned}$$

为了更好的研究 $\Gamma_{kl}(\omega)$ 的结构进而化简(27), 将其视为矩阵 $\Gamma$ 的元素并分离出厄米部分 $\gamma$ 和反厄米部分 $\pi$: $\Gamma_{kl}(\omega)=\frac{1}{2}\gamma_{kl}(\omega)+i\pi_{kl}(\omega)$, 其中

$$\pi_{kl}(\omega)=\frac{1}{2i}(\Gamma_{kl}(\omega)-\Gamma_{lk}^*(\omega)) \tag{28}$$

$$\gamma_{kl}(\omega)=\Gamma_{kl}(\omega)+\Gamma_{lk}^*(\omega)=\int_{-\infty}^\infty e^{i\omega s}\Gamma_{kl}(s) \tag{29}$$

并且

$$\pi_{kl}^*(\omega)=\pi_{lk}(\omega),\gamma_{kl}^*(\omega)=\gamma_{lk}(\omega) \tag{30}$$

$$\Gamma_{kl}(\omega)=\frac{1}{2}\gamma_{kl}(\omega)+i\pi_{kl}(\omega) \tag{31}$$

$$\Gamma_{lk}^*(\omega)=\frac{1}{2}\gamma_{kl}(\omega)-i\pi_{kl}(\omega) \tag{32}$$

$\gamma_{kl}(\omega)$ 代表了 $\Gamma_{kl}(s)$ 完整的傅里叶变换. 这一系列操作在计算关联函数和响应函数的谱时很常用, 如涨落耗散定理.

将(31)(32)代入(27)中

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t) = & \sum_{\omega,k,l}\left\{\left[\frac{1}{2}\gamma_{kl}(\omega)+i\pi_{kl}(\omega)\right]\left[S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)-S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)\right]\right.\\
& \left.+\left[\frac{1}{2}\gamma_{lk}(\omega)-i\pi_{lk}(\omega)\right]\left[S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)-\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)\right]\right\}\\
= & \sum_{\omega,k,l}\left\{\frac{1}{2}\gamma_{kl}(\omega)\left[2S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)-S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)-\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)\right]\right.\\
& \left.+i\pi_{kl}(\omega)\left[\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)-S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)\right]\right\}\\
= & \sum_{\omega,k,l}\left(\frac{1}{2}\gamma_{kl}(\omega)\left[2S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)-\left\{S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega),\tilde{\rho}(t)\right\}\right]\right.\\
& \left.+i\pi_{kl}(\omega)\left[\tilde{\rho}(t),S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)\right]\right)\\
= & -i\left[H_{Ls},\tilde{\rho}(t)\right]+\sum_{\omega,k,l}\gamma_{kl}(\omega)\cdot\\
& \left[S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)-\frac{1}{2}\left\{S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega),\tilde{\rho}(t)\right\}\right]
\end{aligned} \tag{33}$$

其中 $H_{Ls}=\sum_{\omega,k,l}\pi_{kl}(\omega)S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)$, 符号 $\{A,B\}=AB+BA$.

将(33)从相互作用绘景变回海森堡绘景, 左边变为

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t)=\frac{d}{dt}\left(e^{iHt}\rho(t)e^{-iHt}\right)=e^{iHt}\left(i[H,\rho(t)]+\frac{d\rho(t)}{dt}\right)e^{-iHt} \tag{34}$$

右边变为

$$\begin{aligned}
& -i\left[H_{Ls},\tilde{\rho}(t)\right]+\sum_{\omega,k,l}\gamma_{kl}(\omega)\left[S_l(\omega)\tilde{\rho}(t)S_k^\dagger(\omega)-\frac{1}{2}\left\{S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega),\tilde{\rho}(t)\right\}\right]\\
= & -i\left[H_{Ls},e^{iHt}\rho(t)e^{-iHt}\right]+\sum_{\omega,k,l}\gamma_{kl}(\omega)\cdot\\
& \left[S_l(\omega)e^{iHt}\rho(t)e^{-iHt}S_k^\dagger(\omega)-\frac{1}{2}\left\{S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega),e^{iHt}\rho(t)e^{-iHt}\right\}\right]\\
= & -ie^{iHt}\left[H_{Ls},\rho(t)\right]e^{-iHt}+\\
& e^{iHt}\sum_{\omega,k,l}\gamma_{kl}(\omega)\left[S_l(\omega)\rho(t)S_k^\dagger(\omega)-\frac{1}{2}\left\{S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega),\rho(t)\right\}\right]e^{-iHt}
\end{aligned} \tag{35}$$

其中第三个等号利用了几个等式, 证明如下

$$\begin{aligned}\left[H, S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)\right] &= S_k^\dagger(\omega)\left[H, S_l(\omega)\right] + \left[H, S_k^\dagger(\omega)\right]S_l(\omega)\\ &= S_k^\dagger(\omega)(-\omega S_l(\omega)) + (\omega S_k^\dagger(\omega))S_l(\omega)\\ &= 0\end{aligned}$$

$$[H, H_{Ls}] = \sum_{\omega,k,l}\pi_{kl}(\omega)\left[H, S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)\right] = 0$$

$$\begin{aligned}S_l(\omega)e^{iHt}\rho(t)e^{-iHt}S_k^\dagger(\omega) &= e^{iHt}e^{-iHt}S_l(\omega)e^{iHt}\rho(t)e^{-iHt}S_k^\dagger(\omega)e^{iHt}e^{-iHt}\\ &= e^{iHt}e^{i\omega t}S_l(\omega)\rho(t)e^{-i\omega t}S_k^\dagger(\omega)e^{-iHt}\\ &= e^{iHt}S_l(\omega)\rho(t)S_k^\dagger(\omega)e^{-iHt}\end{aligned}$$

其中第二个等号利用了(18). 将(34)(35)代回(33), 整理即得薛定谔绘景下的时间演化方程

$$\begin{aligned}\frac{d\rho(t)}{dt} = &-i\left[H + H_{Ls}, \rho(t)\right] + \sum_{\omega,k,l}\gamma_{kl}(\omega)\cdot\\ &\left[S_l(\omega)\rho(t)S_k^\dagger(\omega) - \frac{1}{2}\left\{S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega), \rho(t)\right\}\right]\end{aligned} \tag{36}$$

(36)的形式是第一类马尔可夫主方程的形式, 我们尝试把他对角化. 由 $\gamma_{kl}(\omega)$ 诱导出的矩阵 $\gamma(\omega) \geq 0$, 这是由于 $\gamma_{kl}$ 的厄米性(30)和平衡态时关联函数的正性保证其本征值全大于等于 0. 因此可以通过幺正变换对角化 $\gamma_{kl}(\omega)$

$$U(\omega)\gamma(\omega)U^\dagger(\omega) = diag(d_1(\omega), \cdots, d_N(\omega))$$

其中 $d_i(\omega) = \sum_{k,l}U_{ik}(\omega)\gamma_{kl}(\omega)U_{il}^\dagger(\omega)$. 定义 Lindblad 算符

$$L_i(\omega) \equiv \sqrt{d_i(\omega)}\sum_k U_{ik}S_k(\omega) \tag{37}$$

对角化(36)求和内的第一项

$$
\begin{aligned}
&\sum_{\omega,k,l}\gamma_{kl}(\omega)S_l(\omega)\rho(t)S_k^\dagger(\omega)\\
=&\sum_{i,\omega,k,l}U_{ik}^\dagger(\omega)U_{ik}(\omega)\gamma_{kl}(\omega)U_{il}^\dagger(\omega)U_{il}(\omega)S_l(\omega)\rho(t)S_k^\dagger(\omega)\\
=&\sum_{i,\omega}d_i(\omega)\sum_{k,l}U_{ki}^*(\omega)U_{il}(\omega)S_l(\omega)\rho(t)S_k^\dagger(\omega)\\
=&\sum_{i,\omega}d_i(\omega)\sum_{k,l}U_{il}(\omega)S_l(\omega)\rho(t)U_{ki}^*(\omega)S_k^\dagger(\omega)\\
=&\sum_{i,\omega}L_i(\omega)\rho(t)L_i^\dagger(\omega)
\end{aligned}
$$

同样地, 对角化(36)求和内的第二项

$$
\sum_{\omega,k,l}\gamma_{kl}(\omega)S_k^\dagger(\omega)S_l(\omega)=\sum_{i,\omega}L_i^\dagger(\omega)L_i(\omega)
$$

于是对角化后的主方程(36)化为

$$
\dot\rho(t)=-i\left[H+H_{Ls},\rho(t)\right]+\sum_{i,\omega}\left[L_i(\omega)\rho(t)L_i^\dagger(\omega)-\frac{1}{2}\left\{L_i^\dagger L_i(\omega),\rho(t)\right\}\right] \tag{38}
$$

这就是Lindblad 主方程,(36)求和中的系数已经吸收进 Lindblad 算符(37)中.

形式上 Lindblad 方程(38)也可以写成

$$
\frac{d\rho(t)}{dt}=\hat{\mathcal{L}}\rho(t) \tag{39}
$$

其中

$$
\hat{\mathcal{L}}=[H+H_{Ls},\cdot\,]+\sum_{i,\omega}\left[L_i(\omega)\,\cdot\,L_i^\dagger(\omega)-\frac{1}{2}\left\{L_i^\dagger(\omega)L_i(\omega),\cdot\right\}\right]
$$

(39)的解可以形式地写成 $\rho(t)=\rho(0)e^{\hat{\mathcal{L}}t}$. 若系统哈密顿量含时, 那么自然可以写出 Dyson 级数形式的解

$$
\rho(t)=\mathcal{T}\exp\left[\int_{t_0}^{t}\hat{\mathcal{L}}(t_1)\rho(t_1)dt_1\right]\rho(0) \tag{40}
$$

其中 $\mathcal{T}$ 是时序算符. 可以证明 $\hat{\mathcal{L}}$ 是 CPT 映射.

Lindblad 主方程(38)中的 $H_{Ls}$ 可以看做是由于与环境的作用而对系统能级的修正, 称为 Lamb 移位. 不同的 $L_i(\omega)$ 对应着不同的能量耗散的通道, 这是因为系统与环境的相互作用隐含在 $\gamma_{kl}(\omega)$ 中, 因此对角化后相互作用信息转移到了 $d_i(\omega)$ 中, 进而隐含在了 Lindblad 算符中, 出于这个原因也称 $L_i(\omega)$ 为 jump 算符. 厄米的 Lindblad 算符不引起系统的耗散. 通过设计非厄米的 Lindblad 算符可以在体系中引入我们需要的耗散, 这就引入了非厄米物理.

# 参考文献

[1] Daniel Manzano. A short introduction to the Lindblad master equation https://doi.org/10.1063/1.5115323

[2] J.J. Sakurai. Modern Quantum Mechanics