

中国科学技术大学

博士学位论文



体系-环境纠缠的光吸收谱 与热涨落谱

作者姓名： 杜鹏理
学科专业： 物理化学
导师姓名： 严以京 教授
完成时间： 二〇二一年四月十二日

University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



System–Environment Entangled Optical Absorption Spectrum and Heat Fluctuation Spectrum

Author: Du Peng-Li

Speciality: Physical Chemistry

Supervisor: Prof. Yan Yi-Jing

Finished time: April 12, 2021

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所提交的学位论文，是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名： _____

签字日期： _____

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一，学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权，即：学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密（ ____ 年）

作者签名： _____

导师签名： _____

签字日期： _____

签字日期： _____

摘 要

对于物理学、化学以及生物学中我们常常感兴趣的实际系统而言，它往往包含大量的自由度。在原则上，它的动力学行为总是可以通过求解包含全体自由度的薛定谔方程所得到。然而，由于计算上的不现实性，在实际中我们总是把其中少量感兴趣的自由度挑选出来作为体系，而剩余部分则作为该体系的环境。由此，我们总可以把复杂系统的问题转化为体系-环境相互作用的问题。因此，体系-环境的纠缠性质对于研究复杂系统的行为，特别是它的量子行为，有着十分重要的作用。

在本文中，基于量子朗之万方程，我们重点介绍了两项与体系-环境纠缠相关的最新研究。首先，对于与高斯环境耦合的任意体系，我们建立了“体系-环境纠缠定理”。该定理表明，只要给出相互作用的环境谱密度函数，就可以将体系-环境的纠缠响应函数与体系-体系的局域响应函数联系起来。这个定理使得仅仅关注体系本身的动力学方法，比如量子主方程理论等，也可以用于计算和研究体系-环境的纠缠特性。作为例子，我们利用该定理对光吸收谱中的 Fano 干涉效应进行了数值模拟。模拟的结果与耗散子运动方程的结果完全一致；耗散子运动方程是研究体系-环境纠缠动力学的严格方法。

体系-环境纠缠定理建立在各响应函数之间，它同时适用于平衡态和非平衡稳态。对处于平衡态的系统而言，相关函数之间的纠缠关系，可以通过涨落-耗散定理直接得到。然而，对于非平衡稳态，涨落-耗散定理的失效使得这类关系无法得到。因此，我们重新回到量子朗之万方程，得到了非平衡稳态相关函数在时间零点的严格表达式。我们所得到的结果，不仅给非平衡格林函数理论提供了新的观察视角，也为进一步研究量子非平衡热力学打下了坚实的基础。作为例子，与耗散子运动方程方法相结合，我们研究了非平衡热输运问题。通过这些理论工具，我们计算和研究了量子热输运中最关键的物理量——热流和热涨落谱，它们集中反映了体系-环境的纠缠特性。

关键词：体系-环境纠缠定理，耗散子运动方程，光吸收谱，Fano 干涉，非平衡格林函数，热涨落谱

ABSTRACT

For the actual systems that are of interest in physics, chemistry, and biology, it often contains a lot of degrees of freedom. In principle, its dynamic behavior can always be obtained by solving the Schrödinger equation containing all degrees of freedom. However, due to computational impracticality, in practice we always select a small number of interested degrees of freedom as the system, and the rest as the environment of the system. As a result, we can always turn the problems of complex systems into problems of system–bath interaction. Therefore, the entangled nature of system–bath plays a very important role in studying the behavior of complex systems, especially its quantum behavior.

In this article, based on the quantum Langevin equation, we focus on two recent studies related to system–bath entanglement. First, for any system coupled with the Gaussian environment, we established the "system–bath entanglement theorem". The theorem shows that as long as the environmental spectral density function of the interaction is given, the system–bath entanglement response function can be connected with the system–system local response function. This theorem enables dynamic methods that focus only on the system itself, such as quantum master equation theory, etc., can also be used to calculate and study the entanglement characteristics of the system–bath. As an example, we use this theorem to numerically simulate the Fano interference effect in the light absorption spectrum. The simulation results are completely consistent with the results of the dissipaton equation of motion; the dissipaton equation of motion is a rigorous method for studying the dynamics of system–bath entanglement.

The system–bath entanglement theorem is established between the response functions, and it is applicable to both the equilibrium state and the nonequilibrium steady state. For a system in an equilibrium state, the entanglement relationship between correlation functions can be directly obtained by the fluctuation–dissipation theorem. However, for the non-equilibrium steady state, the failure of the fluctuation–dissipation theorem makes this type of relationship impossible. Therefore, we return to the quantum Langevin equation and obtain a strict expression of the nonequilibrium steady–state correlation function at time zero. The results we have obtained not only provide a new perspective for the nonequilibrium Green’s function theory, but also lay a solid foundation for the further study of quantum nonequilibrium thermodynamics. As an example, combined with the dissipative equation of motion method, we study the problem of

ABSTRACT

nonequilibrium heat transport. Through these theoretical tools, we have calculated and studied the most critical physical quantities in quantum heat transport—heat flow and thermal fluctuation spectrum, which collectively reflect the entanglement characteristics of the system and the environment.

Key Words: System–bath entanglement theorem, Dissipaton equation of motion, Optical absorption spectrum, Fano Resonance, Nonequilibrium Green’s function, Thermal fluctuation spectrum

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 物理背景	1
1.2 历史简介	2
1.3 全文概览	4
1.4 补充说明	6
第 2 章 体系-环境纠缠定理	7
2.1 线性响应理论与相关函数	7
2.1.1 相关函数、响应函数与线性响应理论	7
2.1.2 谱函数, 色散函数与 Kramers-Kronig 关系	9
2.1.3 平衡态与涨落-耗散定理	10
2.1.4 经典涨落-耗散定理	10
2.2 体系-环境纠缠定理	12
2.2.1 背景介绍与物理模型	12
2.2.2 溶剂化动力学的朗之万方程	14
2.2.3 均值的体系-环境纠缠	15
2.2.4 体系-环境纠缠定理	15
2.3 布朗振子谱	17
2.4 体系-环境纠缠定理的数值验证	21
2.5 多热库情形的相空间体系-环境纠缠定理	25
2.6 本章小结	30
第 3 章 体系与环境纠缠的耗散子理论	31
3.1 相空间耗散子理论	31
3.1.1 背景介绍与物理模型	31
3.1.2 热库相关函数与响应函数	32
3.1.3 DEOM 理论与耗散子代数	32
3.2 耗散子的产生湮灭算符	36
3.2.1 耗散子的湮灭和产生算符	36
3.3 耗散子动力学空间的量子力学	37
3.3.1 均值的计算	38
3.3.2 相关函数的计算	38
3.4 本章小结	40

第 4 章 体系与环境纠缠的光吸收谱	41
4.1 线性吸收光谱	41
4.2 Fano 共振线型	42
4.3 自旋-玻色模型中的 Fano 线型	43
4.4 本章小结	48
第 5 章 体系与环境纠缠的热涨落谱	49
5.1 热流及其涨落的定义	50
5.2 非平衡格林函数方法和稳态热流的 Meir-Wingreen 方程	51
5.3 热输运和非平衡格林函数	52
5.3.1 热流	52
5.3.2 Bogoliubov 变换与等效零温热库	53
5.3.3 重新探讨非平衡格林函数	57
5.4 热输运问题的 DEOM 方案	59
5.4.1 瞬态热流与稳态热流	59
5.4.2 平衡态的热涨落谱	61
5.4.3 非平衡稳态的热涨落谱	61
5.5 热流算符的其他定义	63
5.5.1 热流算符的另一种常见定义	63
5.5.2 热流算符的普遍定义	65
5.6 本章小结	66
第 6 章 理想玻色子环境下量子开放体系的级联动力学方程组 及其截断性质	67
6.1 开放体系的影响泛函	67
6.2 理想玻色子环境下的影响泛函	69
6.3 级联动力学方程组 (第一部分)	71
6.4 环境的涨落-耗散定理与时域关联函数的指数分解	71
6.5 级联动力学方程组 (第二部分)	74
6.6 级联动力学方程组的详细推导	74
6.7 级联动力学方程组的截断及其判据	77
6.8 本章小结	80
第 7 章 总结与展望	81
7.1 总结	81
7.2 展望	81

目 录

参考文献	83
致谢	93
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	95

第1章 绪 论

本文的研究对象是开放量子体系的热力学和动力学性质。在本章中，我们将对开放量子体系的物理背景做个一般的介绍，并综述该领域的理论发展历史。继而我们将勾勒式地介绍每章的主要内容，以及章节之间的逻辑联系。

1.1 物理背景

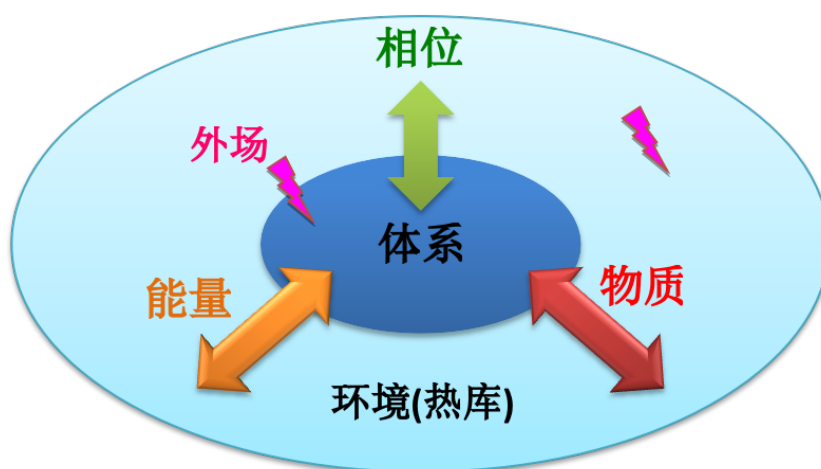


图 1.1 开放量子体系与环境的示意图

量子力学是描述客观物理世界的普遍规律。在原则上，它可以用来描述一切简单或者复杂系统的物理学过程。然而在实际操作中，对复杂系统而言，计算全部自由度通常是不现实的。而且，人们所感兴趣的往往是少数几个自由度。出于以上两方面的原因，对复杂系统物理性质的研究通常可以把总系统分解为体系和环境两部分。^[1-18] 其中，体系包含了人们感兴趣的自由度；而其余自由度被当成该体系的环境，并与体系之间发生相互作用。图1.1中描述了开放体系与环境相互作用的一般情形。对于开放量子体系而言，体系和环境（热库）之间可以交换能量和物质；环境的存在会引起体系的相干相位发生变化，从而导致退相干。环境总是在一定的有限温度保持热平衡，并且对中心的体系具有统计影响，因此也称为热库。^[19,20] 体系与热库之间的相互作用，导致体系无论处在任何初始状态，都要向体系和热库的总复合系统的热平衡移动，这种动力学过程称为“耗散”。除此之外，我们一般还会在体系和环境之上施加外场，以调控系统的具体行为变化。在我们的工作中，总是假定外场是经典的，由一个随时间变化的函数来表示。如图1.2所示，就是我们在化学中常见的一类开放量子体系。在该开放系统，通常我们关注的是溶质分子之间发生的化学反应，因此溶质分子作为我们

的研究主体被称为“体系”。大量溶剂分子通过与溶质分子发生相互作用而影响化学反应。溶剂对溶质分子的作用是统计性的，我们把溶剂称为“环境”。研究单个溶剂分子对化学反应的影响没有太大意义，并且计算量非常大。溶剂作为整体主要通过溶剂化的方式影响着溶质分子之间的化学反应，这是典型的开放量子体系问题。

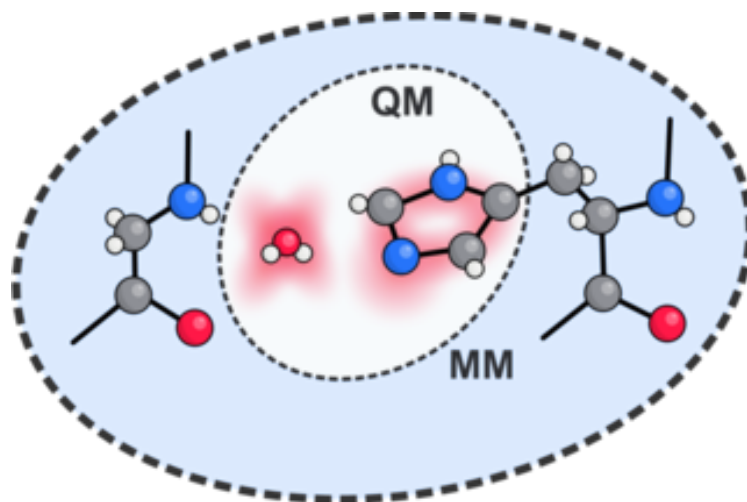


图 1.2 溶液中的化学反应作为开放量子体系

以上就是我们的研究对象——开放量子体系的简要介绍。在下一部分中，我们将简要回顾对它的研究历史。

1.2 历史简介

耗散动力学的早期研究可以追溯到 Smoluchowski 和爱因斯坦对布朗运动现象的解释。在他们的研究中，用随机扩散过程成功地解释了溶剂中花粉颗粒的无规则运动。随后，朗之万通过在方程中引入噪声项，得到了著名的朗之万方程，并以简单的方式得到 Smoluchowski 和爱因斯坦的结果。^① 在朗之万方程的基础上，可以对粒子在耗散溶剂中的经典布朗运动进行广泛的研究。其中，热库作用在布朗粒子上的力分为两种：与运动方向相反的摩擦力，以及方向随机的涨落力。它们之间最基本的关系是著名的涨落-耗散定理。对于热力学平衡态，该定理在抑制颗粒运动的摩擦力与导致颗粒远离任何稳态的随机噪声之间，得到了定量的对应关系。经过较长的时间，整个系统将达到热平衡态或稳态，其中的任何基元过程都要和它的逆过程达到平衡。这个特性被称为细致平衡原理，通过该原理便可得到非常重要的涨落-耗散定理。

从经典的布朗运动开始，耗散过程的研究已经有很大的发展。然而，布朗

^①这个工作还进一步启发了 Wiener 等数学家对布朗运动及随机微分方程这一领域的开拓性研究。由于属于纯数学领域，此处按下不表。

运动不仅限于经典粒子，也会发生在量子层次的物理过程中。与经典的耗散图像不同，如今的量子耗散不仅涉及能量弛豫，^[21-24] 而且还有粒子交换^[25-27] 和退相干过程。^[28-31] 由于量子耗散理论在现代科学的几乎所有领域中都具有非常重要的影响，因此自上个世纪中叶以来，量子耗散理论就一直是活跃的研究话题。它的发展非常多元化，涉及的领域包括核磁共振、^[32-35] 量子光学、^[31,36-43] 量子信息与量子测量、^[44,45] 固体物理与材料科学、^[46-48] 数学物理学、^[15,49-52] 非线性光谱学^[14,29,53-61] 以及统计力学和化学物理学等。^[16,20,62-92]

其中的一大类方法是所谓的主方程方法，它可以通过 Nakajima-Zwanzig-Mori 投影算子的方法建立。文献中通常存在两类形式的主方程。一类是时间非定域主方程（也叫 Chronological-ordering-prescription 方程，简称 COP）；另一类是时间定域主方程（也叫 Partial-ordering-prescription 方程，简称 POP）。^[93,94] 它们的导出通常不得不引入进一步的近似，例如假设体系-环境相互作用较弱，从而仅考虑到二阶，只是部分地把高阶效应包含进来。比如，通过马尔可夫近似，COP 和 POP 可以简化成相同的形式；将其中的耗散张量在体系哈密顿量的本征态下做展开，就可以得到 Redfield 理论。再比如，在谐振子热库模型和马尔可夫近似下，可以通过路径积分影响泛函的方法得到量子 Fokker-Planck 方程。此外，还有在量子信息等领域中被广泛使用的 Lindblad 方程，它采用了弱相互作用近似和时间粗粒近似。

通过 Feynman-Vernon 路径积分影响泛函方法，可以求得高斯型热库下的严格解。^[95-97] 在 20 世纪 90 年代，Tanimura 和 Kubo 得到了它的微分等价形式，这就是级联运动方程组 (Hierarchical equations of motion, 简称 HEOM) 方法。^[86,87,98] 随后，费米型环境的 HEOM 也被成功构建。^[26] 相比于路径积分形式，微分形式的 HEOM 更具有数值优势，它已经成功地模拟和揭示了很多物理问题的潜在机制，例如，激发能与电子输运问题，^[11,99-101] 二维光谱问题^[102-104] 等等。级联方程组的构造如图 1.3 所示，我们在第六章中给出了 HEOM 的详细推导。

以上近似或严格的量子耗散理论，往往仅关注于约化体系的动力学过程，基本无法从中获得环境的动力学信息，特别是高阶动力学关联。从实验的角度来看，在等离子体纳米颗粒、光子晶体和电磁超材料^[105-107] 等固体系统中，当外加光场同时被施加于体系和环境之上的时候（见图 1.4），中心的共振体系与其周围的连续介质环境之间通常都存在着很强的干涉效应。无处不在的 Fano 非对称线型证实了这一点。这种体系与环境之间的强关联和干涉，很难用传统的量子耗散理论去模拟。这是因为，在描述约化体系时，溶剂化模的自由度已经被约化掉了。为此，严以京课题组发展了耗散子运动方程 (Dissipaton equation of motion, 简称 DEOM) 方法。^[108] 利用 DEOM，可以方便地同时处理约化体系动力学及溶剂化模坐标相关的耦合环境动力学。尽管 DEOM 与 HEOM 有着同样结构的运动方程

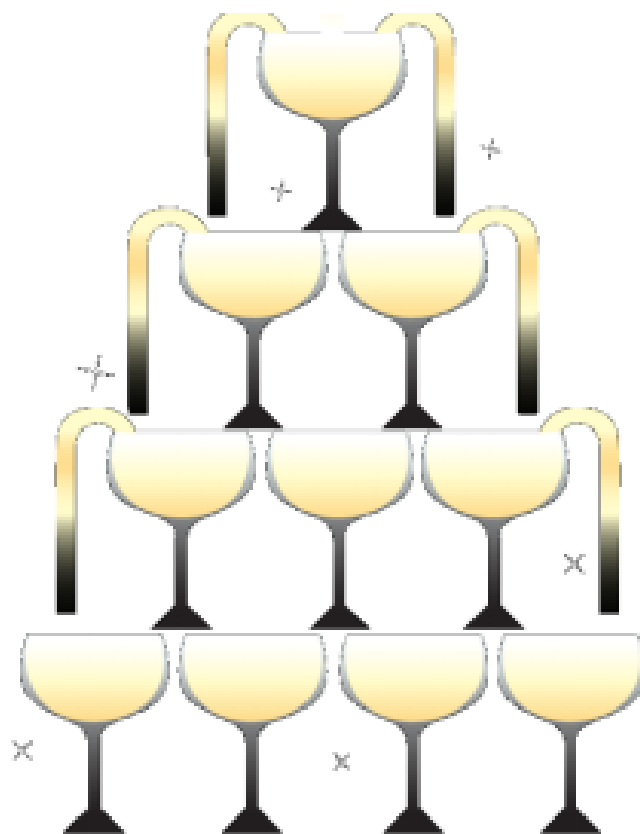


图 1.3 HEOM/DEOM 示意图

(如图1.3), 但是通过耗散子代数, 可以把研究的对象从体系自身扩展到包含环境中溶剂化模的部分。在本文中, 对于所有严格推导的公式或定理, DEOM 都作为一种精确的数值手段对它们进行了验证。在第二章中, 我们用 DEOM 精确验证了体系-环境纠缠定理; 在第五章中, 它又被用来验证非平衡热输运公式。作为作者所知的处理溶剂化模的高阶关联的唯一方法, 我们还在第五章中用 DEOM 计算了热涨落谱。

1.3 全文概览

在这一部分, 我们将逐章介绍全文的内容。本文的主体部分是讨论和总结量子耗散系统中体系-环境的纠缠性质, 以及与之相关的光吸收谱和热涨落谱。论文结构安排如下:

在第二章里, 我们将讨论体系-环境纠缠定理。该定理表明, 对于与高斯环境耦合的任意体系, 只要给出相互作用的环境谱密度函数, 就可以将体系-环境的纠缠响应函数与体系-体系的局域响应函数联系起来。高斯环境是一类具有非常广泛适用范围的环境; 它对开放体系动力学的影响, 完全可以由相互作用的环境相关函数或谱密度函数决定。这个定理使得仅仅关注体系本身的动力学方法,

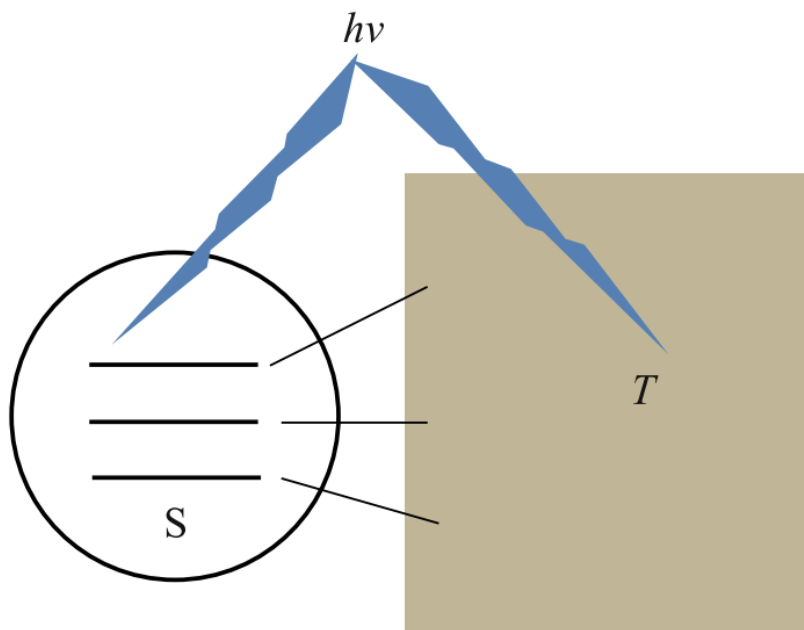


图 1.4 Fano 共振光谱简图

比如量子主方程理论等，都可以用于计算和研究体系-环境的纠缠特性。此外，利用这个定理，可以在全原子模拟和隐式高斯溶剂环境模型之间搭建桥梁。因而对基于开放量子体系方法的分子动力学研究有着重要的意义。特别地，在第二章我们将溶剂化坐标和溶剂化动量的纠缠定理纳入一个统一的理论框架。

第三章中勾勒式地描述和阐释了耗散子理论。为后文讨论非平衡热输运之便，我们在多热库、多模的最一般情形下讨论了耗散子理论的具体框架：探讨了耗散子运动方程（Dissipaton equation of motion，简称 DEOM）的构建、相空间的耗散子代数以及 DEOM 空间的量子力学。本章中介绍的耗散子理论，将作为数值验证体系-环境纠缠定理（见第二章）和非平衡热输运公式（见第五章）的精确方法。同时，在第五章中，它还将被用于热涨落谱的计算。

第四章，我们的研究中心是将体系-环境纠缠定理用于计算光吸收谱中的 Fano 干涉效应。当外加光场不仅与体系发生相互作用，还与环境相耦合时，就会产生 Fano 干涉效应。利用体系-环境纠缠定理，仅仅通过计算体系的偶极响应函数，就可以得到体系加环境总偶极的响应函数。通过涨落-耗散定理，我们便可以得到相应的包含 Fano 效应的吸收光谱。此外，我们还利用 DEOM 的严格方法验证了光谱模拟结果的精确性。其中所反映的体系-环境纠缠效应，对微观纳米器件的光学操控有着重要的借鉴意义。

在第五章中，我们将讨论量子杂质体系的非平衡热输运问题。当体系与多个具有不同温度的热库耦合时，总系统最终会处于非平衡的稳态。非平衡稳态一直是微观纳米体系热力学的研究重点之一。一方面，我们基于量子朗之万方程，通

过纯代数方法得到了 Meir-Wingreen 热流公式。该公式原先是通过非平衡格林函数的方法得到的，我们的代数推导方法为非平衡格林函数提供了全新的观察视角。另一方面，我们利用 DEOM 和相空间耗散子代数计算了得到热涨落谱。热流和热涨落谱是量子热输运中最关键的物理量，它们集中反映了体系-环境的纠缠特性。

我们在第六章中，详细地推导了级联动力学方程组 (HEOM)。在体系与环境的相互作用下，体系会发生不可逆的演化而趋于平衡。在量子力学的范畴内研究该演化的过程，即量子开放体系的动力学演化过程，是第六章的中心问题。我们旨在介绍通过影响泛函路径积分的途径得到理想玻色子环境下量子开放体系的级联动力学方程组 (HEOM) 的方法，继而研究该方程组的截断性质。

我们在第七章中对本文作了总结与展望。再次阐明了体系-环境的纠缠在物理过程中扮演的重要角色，以及它对设计和操控微观纳米器件的实际意义。

1.4 补充说明

在本文中，如果不做特殊说明，均令约化普朗克常数 (Reduced Planck constant) $\hbar = 1$ ，温度倒数 $\beta \equiv 1/(k_B T)$ 。这里 k_B 是玻尔兹曼常数， T 是温度。此外，我们将不加区别的使用“环境”和“热库”这两个词。我们假定读者了解量子力学和统计力学的基础内容，其中的记号和约定将不加申明的被采用。

接下来，我们就从体系-环境纠缠定理出发，来展开对开放体系量子力学在理论和应用上的研究。

第 2 章 体系-环境纠缠定理

相关函数和响应函数在量子耗散理论中都是非常基础非常重要的动力学函数，是线性响应理论中的关键物理量。我们将在本章简要概括相关函数和响应函数的定义和性质，并介绍线性响应理论、细致平衡原理和涨落-耗散定理等量子耗散理论。对于复杂体系而言，体系和环境之间的纠缠在它们的动力学和热力学性质的研究中发挥着重要的作用。然而，一般的量子耗散理论仅仅关注约化体系随时间的演化，而忽略了与体系-环境纠缠相关的物理可观测量。这类物理现象在实际体系中广泛存在，包括 Fano 干涉效应、非 Condon 偶极跃迁等等。对于高斯型环境，一方面，我们在理论上建立了体系-环境的纠缠定理。该定理将体系-环境的纠缠响应函数与体系的局域响应函数关联起来。在此定理的基础上，我们计算了 Fano 干涉谱图。体系-环境纠缠定理是在非平衡稳态情景中建立。因此，本工作与强等离激元场下的等离激元光谱密切相关。其他方法，例如非平衡格林函数技术，也可以通过体系-环境纠缠定理来处理前述的体系-环境纠缠性质。此外，可以利用体系-环境纠缠定理在全原子模拟和隐式高斯型溶剂环境模型之间搭建桥梁。

2.1 线性响应理论与相关函数

线性响应理论，是关于近平衡态系统或近稳态系统的普适理论。在本节，我们将从线性响应理论出发，介绍相关函数、响应函数以及涨落耗散定理。从本节开始，我们设约化普朗克常数 (reduced Planck constant) $\hbar = 1$ ，逆温度 (Thermodynamic beta) $\beta \equiv 1/(k_B T)$ ，这里 k_B 是玻尔兹曼常数， T 是温度。

2.1.1. 相关函数、响应函数与线性响应理论

想象如下场景：存在由哈密顿量 H 表示的系统，一开始处于非平衡稳态 ρ_T^{st} 。随后，施加经典外场 $\epsilon(t)$ 对其进行扰动，假设外场 $\epsilon(t)$ 与系统的力学量 B 发生作用，相互作用为 $-B\epsilon(t)$ ，我们对系统的可观测量 A 进行测量得到期望值 $\bar{A}(t) = \text{Tr}[A\rho_T(t)]$ 。为了方便，我们假定 A 和 B 都是厄米算符。在外场的扰动下，测得期望值 $\bar{A}(t)$ 与稳态时的偏差为 $\delta\bar{A}(t) = \text{Tr}\{A[\rho_T(t) - \rho_T^{\text{st}}]\}$ ，这里 $\rho_T(t)$ 是施加含时外场后系统的密度算符。运用泰勒公式，把 $\delta\bar{A}(t)$ 对外场 $\epsilon(t)$ 做一阶展开，即只保留线性的影响，我们得到

$$\delta\bar{A}(t) = \int_{-\infty}^t d\tau \chi_{AB}(t - \tau) \epsilon(\tau). \quad (2.1)$$

其中，响应函数

$$\chi_{AB}(t - \tau) \equiv i\langle [A(t), B(\tau)] \rangle. \quad (2.2)$$

式中， $[\cdot, \cdot]$ 代表两个算符的对易子， $O(t) \equiv e^{iHt} O e^{-iHt}$ 是海森堡绘景下的算符， $\langle \cdot \rangle \equiv \text{Tr}[\cdot \rho_T^{st}]$ 。从定义式 (2.2) 出发我们可以得到响应函数的时间反演关系

$$\chi_{AB}(-t) = -\chi_{BA}(t). \quad (2.3)$$

显然，对于两个厄米算符，它们之间的响应函数是实函数。 A 和 B 两个算符之间的相关函数定义为

$$\tilde{C}_{AB}(t - \tau) \equiv \langle A(t)B(\tau) \rangle. \quad (2.4)$$

对于稳态， $[H, \rho_T^{st}] = 0$ ，式 (2.2) 中的响应函数 $\chi_{AB}(t - \tau)$ 和式 (2.4) 中的相关函数 $\tilde{C}_{AB}(t - \tau)$ 都只依赖于时间间隔 $t - \tau$ ，而与具体的时间 t 或 τ 无关。对于稳态，力学量的期望值也与时间无关，即 $\langle A(t) \rangle = \langle A \rangle$ ，并且有如下的时间导数关系式

$$\langle \dot{A}(t)B(0) \rangle = -\langle A(t)\dot{B}(0) \rangle. \quad (2.5)$$

相关函数的时间反演关系为

$$\tilde{C}_{BA}(-t) = \tilde{C}_{AB}^*(t), \quad (2.6)$$

注意到，厄米算符 A 与 B 之间的响应函数和相关函数满足如下的关系：

$$\chi_{AB}(t) = -2\text{Im}\tilde{C}_{AB}(t). \quad (2.7)$$

物理上，对于一般的耗散体系，算符只在有限时间内有关联，也就是说，当 $t \rightarrow \infty$ 时，不同的物理量之间会趋向于统计无关，即

$$\tilde{C}_{AB}(t \rightarrow \infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(t)B(0) \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (2.8)$$

下面我们默认相关函数已经减去了极限值，即重新定义相关函数 $\tilde{C}_{AB}(t - \tau) \equiv \langle [A(t) - \langle A \rangle][B(\tau) - \langle B \rangle] \rangle$ ，所以总是有 $\tilde{C}_{AB}(t \rightarrow \infty) = 0$ 。应当注意到，线性响应理论是从初态为稳态的情形出发。稳态密度算符 ρ_T^{st} 是哈密顿量 H 的函数：

$$\rho_T^{st} = \rho(H). \quad (2.9)$$

值得注意的是，一般地，响应函数和相关函数可以定义到任意两个算符之间，包括非厄米算符，例如产生算符和湮灭算符。对于两个厄米算符，它们之间的响应函数是实函数。

2.1.2. 谱函数, 色散函数与 Kramers-Kronig 关系

对上面的相关函数作如下的傅立叶变换,

$$\hat{C}_{AB}(\omega) \equiv \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \tilde{C}_{AB}(t) = C_{AB}(\omega) + iD_{AB}(\omega), \quad (2.10)$$

其中, $C_{AB}(\omega)$ 是谱函数, 而 $D_{AB}(\omega)$ 是色散函数。谱函数 $C_{AB}(\omega)$ 的定义是

$$C_{AB}(\omega) \equiv \frac{1}{2}[\hat{C}_{AB}(\omega) + \hat{C}_{BA}^*(\omega)] = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \tilde{C}_{AB}(t) = C_{BA}^*(\omega), \quad (2.11)$$

色散函数 $D_{AB}(\omega)$ 的定义是

$$D_{AB}(\omega) \equiv \frac{1}{2i}[\hat{C}_{AB}(\omega) - \hat{C}_{BA}^*(\omega)] = D_{BA}^*(\omega). \quad (2.12)$$

由此可知, 谱函数与色散函数分别对应于 $\hat{C}_{AB}(\omega)$ 的厄米部分与反厄米部分, 而不是实部与虚部。

利用 $\hat{C}_{AB}(\omega)$ 函数自身的特征以及复变函数的性质, 我们得到

$$\hat{C}_{AB}(\omega) = \frac{i}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\hat{C}_{AB}(\omega')}{\omega - \omega'}. \quad (2.13)$$

此处, 用 \mathcal{P} 标记主值积分。这就是 Kramers-Kronig 关系, 可以改写成

$$C_{AB}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{D_{AB}(\omega')}{\omega - \omega'}, \quad D_{AB}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{C_{AB}(\omega')}{\omega - \omega'}. \quad (2.14)$$

接下来, 对响应函数作傅立叶变换可得

$$\hat{\chi}_{AB}(\omega) \equiv \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_{AB}(t) = \hat{\chi}_{AB}^{(+)}(\omega) + i\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega), \quad (2.15)$$

类似地, $\hat{\chi}_{AB}^{(+)}(\omega) = [\hat{\chi}_{BA}^{(+)}(\omega)]^*$ 与 $\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega) = [\hat{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega)]^*$ 分别是 $\hat{\chi}_{AB}(\omega)$ 的厄米部分与反厄米部分, $\hat{\chi}_{AB}^{(+)}(\omega)$ 和 $\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)$ 之间同样有 Kramers-Kronig 关系。

通过式 (2.2), (2.10), 以及 (2.15), 我们得到

$$\hat{\chi}_{AB}^{(+)}(\omega) = -[D_{AB}(\omega) + D_{BA}(-\omega)], \quad (2.16a)$$

$$\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega) = C_{AB}(\omega) - C_{BA}(-\omega) = \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_{AB}(t). \quad (2.16b)$$

显然, $\hat{\chi}_{AB}^{(+)}(-\omega) = \hat{\chi}_{BA}^{(+)}(\omega)$, $\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(-\omega) = -\hat{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega)$ 。特别地, $\{\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)\}$ 就是我们通常所说的谱密度函数。

2.1.3. 平衡态与涨落-耗散定理

热力学平衡态时, 相关函数满足细致平衡原理

$$\tilde{C}_{BA}(-t) = \tilde{C}_{AB}(t - i\beta). \quad (2.17)$$

通过傅立叶变换得到频率域的细致平衡原理为

$$C_{BA}(-\omega) = e^{-\beta\omega} C_{AB}(\omega). \quad (2.18)$$

结合式 (2.16b) 的第一个等式, 我们得到

$$\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega) = (1 - e^{-\beta\omega}) C_{AB}(\omega). \quad (2.19)$$

这就是著名的涨落-耗散定理 (Fluctuation-dissipation theorem, 简称 FDT), 再把它变换到时间域, 我们得到

$$\tilde{C}_{AB}(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t} \hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}}. \quad (2.20)$$

通过式 (2.16b) 我们可以建立起相关函数 $\tilde{C}_{AB}(t)$ 和响应函数 $\chi_{AB}(t)$ 之间的关系。显然, 涨落-耗散定理是细致平衡原理的自然推论。

2.1.4. 经典涨落-耗散定理

在这一节中我们讨论涨落-耗散定理的经典版本, 它可以从量子涨落-耗散定理式 (2.20) 通过简单的推导和近似得到。具体过程如下: 首先, 我们将式 (2.20) 重写为两部分, 即

$$\langle \{\hat{A}(t), \hat{B}(0)\} \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \chi_{AB}^{(-)}(\omega) \frac{\cosh(\beta\omega/2)}{\sinh(\beta\omega/2)} \quad (2.21)$$

和 [参照式 (2.16b)]

$$\langle [\hat{A}(t), \hat{B}(0)] \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \chi_{AB}^{(-)}(\omega) = -i\chi_{AB}(t). \quad (2.22)$$

他们分别是式 (2.20) 的对称部分和反对称部分,

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle = \frac{1}{2} \langle \{\hat{A}(t), \hat{B}(0)\} \rangle + \frac{1}{2} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(0)] \rangle. \quad (2.23)$$

当 \hat{A} 和 \hat{B} 都是厄米算符时, 上式可得 $\text{Re}\langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle = \frac{1}{2} \langle \{\hat{A}(t), \hat{B}(0)\} \rangle$, $\text{Im}\langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle = -\frac{i}{2} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(0)] \rangle \equiv -\frac{1}{2} \chi_{AB}(t)$.

根据 Kramers-Kronig 关系, 我们得到

$$2\lambda_{AB} \equiv \tilde{\chi}_{AB}(\omega = 0) = \int_0^{\infty} dt \chi_{AB}(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\chi_{AB}^{(-)}(\omega)}{\omega}. \quad (2.24)$$

定义广义摩擦核函数

$$\gamma_{AB}(t) \equiv \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{\chi_{AB}^{(-)}(\omega)}{\omega}. \quad (2.25)$$

它与下面的式子等价 [参见式 (2.16b) and (2.24)],

$$\gamma_{AB}(t) = 2\lambda_{AB} - \int_0^t d\tau \chi_{AB}(\tau) = \gamma_{AB}(0) - \int_0^t d\tau \chi_{AB}(\tau). \quad (2.26)$$

现在我们考虑高温经典极限,

$$\frac{\cosh(\beta\omega/2)}{\sinh(\beta\omega/2)} \approx \frac{2}{\beta\omega} = \frac{2k_B T}{\omega} \quad (2.27)$$

在这个极限下, 对称化的相关函数式 (2.21) 约等于其经典对应项, 即

$$\frac{1}{2} \langle \{ \hat{A}(t), \hat{B}(0) \} \rangle \approx \langle A(t)B(0) \rangle_{\text{cl}} \quad (2.28)$$

其中, [参见式 (2.25)]

$$\langle A(t)B(0) \rangle_{\text{cl}} \equiv \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{\chi_{AB}^{(-)}(\omega)}{\beta\omega} = k_B T \gamma_{AB}(t) \quad (2.29)$$

这里, $A(t)$ 和 $B(0)$ 是经典力学量, 分别对应于量子力学算符 $\hat{A}(t)$ 和 $\hat{B}(0)$ 。方程 (2.29) 是经典涨落-耗散定理。它将经典相关函数 $\langle A(t)B(0) \rangle_{\text{cl}}$ 与广义摩擦核函数 $\gamma_{AB}(t)$ 联系起来。 $\gamma_{AB}(t)$ 的定义在式 (2.25)。当 $t = 0$ 时, 我们有

$$\langle AB \rangle_{\text{cl}} = k_B T \gamma_{AB}(t = 0) = 2k_B T \lambda_{AB} \quad (2.30)$$

等二个等式来自式 (2.24)。

式 (2.22) 描述的反对称部分, 是响应函数 $\chi_{AB}(t)$, 它保持原样不变。另一方面, 根据式 (2.25), 我们得到式 (2.29) 的时间导数为

$$\langle \dot{A}(t)B(0) \rangle_{\text{cl}} = -k_B T \chi_{AB}(t) \quad (2.31)$$

结合式 (2.29) 得到高温经典近似表达式

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle \xrightarrow{\text{高温}} \langle A(t)B(0) \rangle_{\text{cl}} + \frac{i\beta}{2} \langle \dot{A}(t)B(0) \rangle_{\text{cl}} \quad (2.32)$$

值得注意的是, 如果将式 (2.29) 的第一个表达式看作定义的话, 式 (2.29)–(2.31) 可以认为是严格的。

2.2 体系-环境纠缠定理

在这项工作中，我们为耦合了高斯型环境的任意系统建立了一个所谓的“体系-环境纠缠定理”。只要给出相互作用中高斯环境的谱密度，该定理就可以将整个复合空间中体系-环境响应函数、环境-环境响应函数与局域的体系-体系响应函数联系在一起。我们通过精确的耗散子运动方法直接数值计算来验证该定理，得到了很好的结果。因此，这项工作使很多量子耗散理论的应用范围得到扩大，这些量子耗散理论起初仅描述了约化系统的响应函数，即体系-体系响应函数，通过体系-环境纠缠定理，它们可以获得复合空间中的响应函数。利用体系-环境纠缠定理，我们还对自旋玻色子系统的 Fano 干涉光谱进行了数值论证。

2.2.1. 背景介绍与物理模型

体系-环境纠缠在复杂系统的动力学和热力学性质中，扮演者至关重要的角色。然而，大多数量子耗散理论 (Quantum dissipation theory, 简称 QDTs) 只关注系统的约化密度算符。这实际上限制了这些量子耗散理论在处理 Fano 干涉^[107,109-112] 以及发色团与表面等离子体激元之间关联动力学^[106,113,114] 等方面的应用。另外，热力学函数与热输运问题也与体系-环境纠缠有关。

目前，几乎所有的量子耗散理论都是基于高斯环境统计。其中，严格的方法包括费曼-弗农影响泛函路径积分^[62]，以及由之推导而来的级联运动方程方法。^[98,115-117] 量子耗散理论中最常见的近似方法是量子主方程，^[34,39,71,75,80,81,84,118-121] 包括 Redfield 理论及其修正，^[120] 极化子变换主方程^[121] 和自恰玻恩近似改进。^[122-126] 高斯型环境的简便性来源于热力学中的高斯-维克定理。^[20,93,127] 根据线性响应理论，高斯型环境对体系的影响，完全可以在孤立的环境子空间中描述。这一特征广泛地应用于各种量子耗散理论中。

在这部分，我们补充一个前面遗漏的内容，就是所谓的“体系-环境纠缠定理”，该定理对与高斯型环境耦合的任意体系均适用。一般地，完整的体系-环境复合哈密顿量如下

$$H_T = H_S + h_B + H_{SB} \equiv H_S + h_B + \sum_a \hat{Q}_a \hat{F}_a. \quad (2.33)$$

体系哈密顿量 H_S and 体系耗散模 $\{\hat{Q}_a\}$ 是任意的。在上式中，我们把环境哈密顿量用小写字母标记，表示采用的高斯型环境。对于高斯型环境，不仅要求环境哈密顿量 h_B 是谐振子型，还要求杂化环境模式 $\{\hat{F}_a\}$ 是线性的。即

$$h_B = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j (\hat{p}_j^2 + \hat{x}_j^2), \quad \hat{F}_a = \sum_j c_{aj} \hat{x}_j. \quad (2.34)$$

这些微观表达式，采用了无量纲的坐标 $\{\hat{x}_j\}$ 和无量纲的动量 $\{\hat{p}_j\}$ ，在 Sec. 2.2.2 会

明确地阐述。整个这一节，我们设 $\hbar = 1$ 和 $\beta = 1/(k_B T)$, k_B 是玻尔兹曼常数而 T 是温度。

值得注意的是，开放量子系统服从退相干、能量弛豫和输运等规律。这些不可忽视的物理过程超出了整个复合哈密顿量的描述能力。必须还要有一些附加信息，比如温度 T ，以及相互作用中环境部分的统计^[20,93,127] 事实上，式 (2.33) 表示的整个复合哈密顿量 H_T ，描述了一个热力学中所谓的“封闭系统”，它作为整体，是和周围恒定温度 T 下的热库存在热接触的。形成的热平衡态可以用整个体系-环境复合密度算符 $\rho_T^{\text{eq}}(T) = e^{-\beta H_T}/Z_T$ 给出，其中 $Z_T \equiv \text{Tr} e^{-\beta H_T}$ 是热力学中的配分函数。一个典型的例子是化学中的溶液系统，其中 H_s 和 h_b 分别表示溶质和溶剂，而 H_{sb} 表示它们之间的相互作用。显然，物理上一些可观测量是与整个体系-环境复合空间相关的，例如关联函数和响应函数。

高斯型环境的简便性，式 (3.2)，主要体现在，它对约化体系的影响，可以通过线性响应理论，完全在环境子空间中描述。^[20,93,127] 其中，最基本的量就是与体系相互作用的环境的响应函数，

$$\phi_{ab}(t - \tau) \equiv i \langle [\hat{F}_a^{\text{B}}(t), \hat{F}_b^{\text{B}}(\tau)] \rangle_{\text{B}}, \quad (2.35)$$

这儿 $\hat{F}_a^{\text{B}}(t) \equiv e^{i h_B t} \hat{F}_a^{\text{B}} e^{-i h_B t}$, $\langle (\cdot) \rangle_{\text{B}} \equiv \text{tr}_{\text{B}}[(\cdot) \rho_{\text{B}}^0(T)]$, 其中 $\rho_{\text{B}}^0(T) \equiv e^{-\beta h_B} / \text{tr}_{\text{B}}(e^{-\beta h_B})$. 这些都是无关联时纯环境的物理量，相当于 $H_{sb} = 0$ 的情况。与体系相互作用的环境的谱密度函数为^[20,93,127]

$$J_{ab}(\omega) = \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \phi_{ab}(t), \quad (2.36)$$

在各种 QDTs 中，谱密度函数通常在模型中直接给出，是已知量。^[20,82,93,116,127-129] 然而，大部分的这些理论只关注约化体系的动力学和期望值以及各种体系算符 $\{\hat{O}_s\}$ 的关联函数与响应函数。很少涉及到环境子空间或复合空间的物理量。

就像之前提到的，式 (2.33) 表示的整个复合哈密顿量 H_T 描述了一个热力学上的封闭系统。体系-环境纠缠动力学起源于 $H_{sb} = \sum_a \hat{Q}_a \hat{F}_a$, 即式 (2.33) 的最后一项，对它做明确地讨论是很重要的。事实上， H_{sb} 对应于体系和环境杂化过程的自由能变化。^[130] 这时，会需要整个体系-环境复合空间中系统算符 $\{\hat{Q}_a\}$ 和杂化环境模 $\{\hat{F}_a\}$ 之间的响应函数或相关函数。

这个工作中要建立的体系-环境纠缠定理，将 $i \langle [\hat{Q}_a(t), \hat{F}_b(0)] \rangle$ 和 $i \langle [\hat{F}_a(t), \hat{F}_b(0)] \rangle$ 这种类型的响应函数与局域系统的响应函数 $i \langle [\hat{Q}_a(t), \hat{Q}_b(0)] \rangle$ 联系起来。这儿 $\hat{O}(t) \equiv e^{i H_T t} \hat{O} e^{-i H_T t}$ 和 $\langle (\cdot) \rangle \equiv \text{Tr}[(\cdot) \rho_T^{\text{eq}}(T)]$ 是定义在整个体系-环境复合空间中的。显然的， $i \langle [\hat{F}_a(t), \hat{F}_b(0)] \rangle \neq \phi_{ab}(t)$, 式 (2.35)。后面一项 $\phi_{ab}(t)$ 是无关联纯环境子空间的量，它将作为前面提到的响应函数之间关系的桥梁。传统的 QDTs，例如 HEOM 公式，^[98,115-117] 可以很好的计算局域体系的性质。本工作将自然地使

他们能够计算局域体系与非局域环境之间的纠缠响应函数和纠缠相关函数。这些都是 Fano 干涉谱中的重要组成部分。^[107,109,110,131,132]

值得注意的是,我们将在非平衡稳态情景中建立体系-环境纠缠定理。因此,本工作与强等离激元场下的等离激元光谱密切相关。^[106,113,114] 其他方法,例如非平衡格林函数技术,也可以通过体系-环境纠缠定理来处理前述的体系-环境纠缠性质。此外,可以利用体系-环境纠缠定理在全原子模拟和隐式高斯型溶剂环境模型之间搭建桥梁。

2.2.2. 溶剂化动力学的朗之万方程

让我们考虑杂化环境动力学的量子朗之万方程,从式 (2.33) 及式 (3.2), 即整个体系-环境复合哈密顿量 H_T 出发, 令 $\hat{O}(t) \equiv e^{iH_T t} \hat{O} e^{-iH_T t}$. 我们得到

$$\ddot{\hat{x}}_j(t) = -\omega_j^2 \hat{x}_j(t) - \omega_j \sum_a c_{aj} \hat{Q}_a(t). \quad (2.37)$$

该方程的形式解为

$$\hat{x}_j(t) = \hat{x}_j(0) \cos(\omega_j t) + \hat{p}_j(0) \sin(\omega_j t) - \sum_a c_{aj} \int_0^t d\tau \sin[\omega_j(t - \tau)] \hat{Q}_a(\tau). \quad (2.38)$$

结合式 (3.2) 的第二个等式, 推导出

$$\hat{F}_a(t) = \hat{F}_a^B(t) - \sum_b \int_0^t d\tau \phi_{ab}(t - \tau) \hat{Q}_b(\tau), \quad (2.39)$$

其中, 纯环境的随机力算符, $\hat{F}_a^B(t) \equiv e^{ih_B t} \hat{F}_a^B e^{-ih_B t}$ 通过定义式 (2.35) 和谱密度函数 $\phi_{ab}(t)$ 相联系, 它具体表达为

$$\hat{F}_a^B(t) = \sum_j c_{aj} [\hat{x}_j(0) \cos(\omega_j t) + \hat{p}_j(0) \sin(\omega_j t)]. \quad (2.40)$$

容易得到

$$i[\hat{F}_a^B(t), \hat{F}_b(0)] = i[\hat{F}_a^B(t), \hat{F}_b^B(0)] = \phi_{ab}(t). \quad (2.41)$$

这个对易子本身是一个 c-数, 它和纯环境的响应函数相等, 参见式 (2.35)。

方程 (2.39) 描述了杂化环境模的朗之万动力学。它和传统的只关注约化体系的朗之万方程不同。然而, 重要的是, 它将作为后续我们建立体系-环境纠缠定理的出发点。设 $\chi_{AB}(t - \tau) \equiv i\langle[\hat{A}(t), \hat{B}(\tau)]\rangle$ 为整个复合空间的响应函数。根据式 (2.40) 我们可以推断, 对于任意的系统算符 \hat{O}_s , 对易子 $[\hat{F}_a^B(t), \hat{O}_s] = 0$ 均成立。于是, 由式 (2.39) 可得

$$\langle[\hat{F}_a(t), \hat{O}_s(0)]\rangle = - \sum_b \int_0^t d\tau \phi_{ab}(t - \tau) \langle[\hat{Q}_b(\tau), \hat{O}_s(0)]\rangle. \quad (2.42)$$

这个式子把非局域的响应函数表示成纯环境和局域体系的物理量的卷积。

2.2.3. 均值的体系-环境纠缠

对于式 (2.41)，由于两个厄米算符之间的响应函数都是实数，所以 $\phi_{ab}(t)$ 是实数，且满足 $\phi_{ba}(-t) = -\phi_{ab}(t)$ 。纯环境的谱密度由下式给出：

$$J_{ab}(\omega) = \frac{1}{2} [\tilde{\phi}_{ab}(\omega) - \tilde{\phi}_{ab}(-\omega)]. \quad (2.43)$$

为了方便，我们作如下标记：

$$\eta_{ab} \equiv \int_0^\infty dt \phi_{ab}(t) = \tilde{\phi}_{ab}(\omega = 0). \quad (2.44)$$

把式 (2.39) 写作

$$\hat{F}_a(t) = \hat{F}_a^B(t) - \sum_b \phi_{ab}(t) \otimes \hat{Q}_b(t). \quad (2.45)$$

立即导出了

$$\langle \hat{F}_a \rangle = - \sum_b \eta_{ab} \langle \hat{Q}_b \rangle. \quad (2.46)$$

我们还可以通过 DEOM 理论来得到这个有趣的结果。DEOM 理论在高斯环境下是严格的。

2.2.4. 体系-环境纠缠定理

为了研究杂化体系模和环境模，即 $\{\hat{Q}_a\}$ 和 $\{\hat{F}_a\}$ 中的体系-环境纠缠动力学，我们在整个复合空间中定义下面的响应函数，

$$\begin{aligned} \chi_{ab}^{SS}(t) &\equiv i \langle [\hat{Q}_a(t), \hat{Q}_b(0)] \rangle, \\ \chi_{ab}^{SB}(t) &\equiv i \langle [\hat{Q}_a(t), \hat{F}_b(0)] \rangle, \\ \chi_{ab}^{BS}(t) &\equiv i \langle [\hat{F}_a(t), \hat{Q}_b(0)] \rangle, \\ \chi_{ab}^{BB}(t) &\equiv i \langle [\hat{F}_a(t), \hat{F}_b(0)] \rangle. \end{aligned} \quad (2.47)$$

相关的算符都来自于 $H_{SB} = \sum_a \hat{Q}_a \hat{F}_a$ ，其中 $\{\hat{Q}_a\}$ 和 $\{\hat{F}_a\}$ 分别是体系子空间算符和环境子空间算符。从方程 (2.39) 可以得到

$$\chi_{ab}^{BS}(t) = - \sum_{b'} \int_0^t d\tau \phi_{ab'}(t - \tau) \chi_{b'b}^{SS}(\tau) \quad (2.48)$$

运用 $\chi_{ba}^{SB}(t) = -\chi_{ab}^{BS}(-t)$ ，进一步导出

$$\chi_{ba}^{SB}(t) = - \sum_{b'} \int_0^t d\tau \phi_{b'a}(t - \tau) \chi_{bb'}^{SS}(\tau), \quad (2.49)$$

上式的推导，是通过换元法改变积分变量 $\tau' = -\tau$ ，然后对积分号内的两个响应函数使用反对称关系得到的。另外式 (2.39) 还可以推出

$$\chi_{ab}^{BB}(t) = \phi_{ab}(t) - \sum_{b'} \int_0^t d\tau \phi_{ab'}(t - \tau) \chi_{b'b}^{SB}(\tau) \quad (2.50)$$

使用频谱分析, $\tilde{f}(\omega) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} f(t)$, 式 (2.48)–(2.50) 写成

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}_{ab}^{\text{BS}}(\omega) &= - \sum_{b'} \tilde{\phi}_{ab'}(\omega) \tilde{\chi}_{b'b}^{\text{SS}}(\omega) \\ \tilde{\chi}_{ba}^{\text{SB}}(\omega) &= - \sum_{b'} \tilde{\chi}_{bb'}^{\text{SS}}(\omega) \tilde{\phi}_{b'a}(\omega)\end{aligned}\quad (2.51)$$

以及

$$\tilde{\chi}_{ab}^{\text{BB}}(\omega) = \tilde{\phi}_{ab}(\omega) + \sum_{a'b'} \tilde{\phi}_{aa'}(\omega) \tilde{\chi}_{a'b'}^{\text{SS}}(\omega) \tilde{\phi}_{b'b}(\omega) \quad (2.52)$$

令 $\tilde{\chi}^{\text{BS}}(\omega) \equiv \{\tilde{\chi}_{ab}^{\text{BS}}(\omega)\}$, 它是一个矩阵, 其他响应谱类似, 然后式 (2.51) 和方程 (2.52) 可重新表达为

$$\tilde{\chi}^{\text{BS}}(\omega) = -\tilde{\phi}(\omega) \tilde{\chi}^{\text{SS}}(\omega), \quad \tilde{\chi}^{\text{SB}}(\omega) = -\tilde{\chi}^{\text{SS}}(\omega) \tilde{\phi}(\omega), \quad (2.53)$$

以及

$$\tilde{\chi}^{\text{BB}}(\omega) = \tilde{\phi}(\omega) + \tilde{\phi}(\omega) \tilde{\chi}^{\text{SS}}(\omega) \tilde{\phi}(\omega). \quad (2.54)$$

我们将这些等式称为高斯型热库模型下的体系-环境纠缠定理。它们把非局域的响应函数 $\tilde{\chi}^{\text{BS}}(\omega)$, $\tilde{\chi}^{\text{SB}}(\omega)$, $\tilde{\chi}^{\text{BB}}(\omega)$, 与局域体系的响应函数 $\tilde{\chi}^{\text{SS}}(\omega)$ 及纯环境的响应函数 $\tilde{\phi}(\omega)$ 联系起来。定义整体的体系-环境纠缠极化率,

$$\begin{aligned}\chi_{\text{SB}}(\omega) &\equiv \sum_a \tilde{\chi}_{aa}^{\text{SB}}(\omega) = \text{tr} \tilde{\chi}^{\text{SB}}(\omega), \\ \chi_{\text{BS}}(\omega) &\equiv \sum_a \tilde{\chi}_{aa}^{\text{BS}}(\omega) = \text{tr} \tilde{\chi}^{\text{BS}}(\omega).\end{aligned}\quad (2.55)$$

从式 (2.53) 我们立即得到

$$\chi_{\text{SB}}(\omega) = \chi_{\text{BS}}(\omega). \quad (2.56)$$

这描述了整体的体系-环境纠缠极化率的倒易关系。

在热力学平衡态, 有涨落-耗散关系 $\chi(\omega) = (1 - e^{-\beta\omega})\mathcal{C}(\omega)$, 所以我们可以直接获得平衡态相关函数的体系-环境纠缠定理; 但是在非平衡稳态, 上述的涨落-耗散关系不再适用。因此建立非平衡稳态下相关函数的体系-环境纠缠定理, 是一个值得研究的新课题。

值得强调的是, 在本章中, 所有响应函数中的系综平均, 都是在稳态情形下做的。换句话说, 任意体系耦合高斯型稳态环境时, 该定理的整个推导过程, 从式 (2.42) 到式 (2.56), 都是成立的。

值得注意的是, 一般的, 频谱可以表达成 $\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \tilde{\chi}_{AB}^{(+)}(\omega) + i\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)$, 其中 $\tilde{\chi}_{AB}^{(\pm)}(\omega) = [\tilde{\chi}_{BA}^{(\pm)}(\omega)]^*$ 分别是矩阵的厄米部分和反厄米部分。这儿 \hat{A} 和 \hat{B} 都是厄米算符。反厄米部分, $\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)$, 也称为谱密度。在热力学平衡的情形下, 它会和相关函数通过涨落-耗散定理联系起来。^[20,93,127]

2.3 布朗振子谱

考虑一个“静止”的分子，即该分子不发生整体的平动和转动，它的自由度便只剩下电子的自由度以及核振动的自由度。于是，决定该分子动力学演化的 Hamilton 量便可自然地分为三个部分：电子的 Hamilton 量 (H_e)，电子与核振动相互作用的 Hamilton 量 (H_{ev}) 以及核振动的 Hamilton 量 (h_v)，也即

$$H = H_e + H_{ev} + h_v \quad (2.57)$$

为了简化讨论，我们假定，分子只有两个相关的电子能级，分别是基态 $|g\rangle$ 和激发态 $|e\rangle$ ，它们都是 H_e 的本征态：

$$\begin{aligned} H_e|g\rangle &= E_g|g\rangle \\ H_e|e\rangle &= E_e|e\rangle \end{aligned} \quad (2.58)$$

于是，

$$\begin{aligned} H_e &= |g\rangle E_g \langle g| + |e\rangle E_e \langle e| \\ H_{ev} &= |g\rangle \langle g| H_{ev} |g\rangle \langle g| + |e\rangle \langle e| H_{ev} |e\rangle \langle e| + |e\rangle \langle e| H_{ev} |g\rangle \langle g| + |g\rangle \langle g| H_{ev} |e\rangle \langle e| \\ h_v &= |g\rangle h_v \langle g| + |e\rangle h_v \langle e| \end{aligned} \quad (2.59)$$

记

$$\begin{aligned} H_v^{(g)} &= h_v + \langle g| H_{ev} |g\rangle \\ H_v^{(e)} &= h_v + \langle e| H_{ev} |e\rangle \end{aligned} \quad (2.60)$$

则

$$H = |g\rangle (E_g + H_v^{(g)}) \langle g| + |e\rangle (E_e + H_v^{(e)}) \langle e| + |e\rangle \langle e| H_{ev} |g\rangle \langle g| + |g\rangle \langle g| H_{ev} |e\rangle \langle e| \quad (2.61)$$

首先，我们假定，核的振动是简谐的，也就是说，原子核在振动中总是很小地偏离平衡位置。在简正坐标下，它可以看做一系列谐振子的集合。即

$$h_v = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j (p_j^2 + x_j^2) \quad (2.62)$$

其次，我们假定， $\langle g| H_{ev} |g\rangle$ 和 $\langle e| H_{ev} |e\rangle$ 都是溶剂坐标 $x_B = \sum_j c_j x_j$ 的二次函数，即

$$\begin{aligned} \langle g| H_{ev} |g\rangle &= \alpha_0^{(g)} + \alpha_1^{(g)} x_B + \alpha_2^{(g)} x_B^2 \\ \langle e| H_{ev} |e\rangle &= \alpha_0^{(e)} + \alpha_1^{(e)} x_B + \alpha_2^{(e)} x_B^2 \end{aligned} \quad (2.63)$$

而电子与核振动的相互作用无法导致电子态的变化，即

$$\langle e| H_{ev} |g\rangle = \langle g| H_{ev} |e\rangle = 0 \quad (2.64)$$

经过以上一系列的假定，我们可以得到的 Hamilton 量为

$$H = H_S + |g\rangle\langle g|(\alpha_1^{(g)}x_B + \alpha_2^{(g)}x_B^2) + |e\rangle\langle e|(\alpha_1^{(e)}x_B + \alpha_2^{(e)}x_B^2) + h_B \quad (2.65)$$

其中

$$H_S = |g\rangle(E_g + \alpha_0^{(g)})\langle g| + |e\rangle(E_e + \alpha_0^{(e)})\langle e| \quad (2.66)$$

$\alpha_1^{(g)}$ 和 $\alpha_0^{(e)}$ 可视作电子与核振动的相互作用对电子态能量的“重整化”。此外，为了突出物理图像，我们将 h_v 改写为（记作 h_B 以示区别， $h_B = h_v$ ）

$$h_B = \frac{1}{2}\Omega(p_B^2 + x_B^2) + \frac{1}{2}\sum_k \tilde{\omega}_k \left[\tilde{p}_k^2 + \left(\tilde{x}_k - \frac{\tilde{c}_k}{\tilde{\omega}_k}x_B \right)^2 \right] \quad (2.67)$$

我们不妨先单独考察一下在不与电子发生相互作用时原子核的振动，即令 $\alpha_1^{(g)} = \alpha_2^{(g)} = \alpha_1^{(e)} = \alpha_2^{(e)} = 0$ 。此时， h_B 完全决定了核振动的动力学过程。下面我们来求解核坐标（包括溶剂坐标 x_B 和次级环境坐标 $\{\tilde{x}_k\}$ ）及其正则动量（包括 p_B 和 $\{\tilde{p}_k\}$ ）的动力学。现将 h_B 重写如下

$$\begin{aligned} h_B &= \frac{1}{2}\Omega(p_B^2 + x_B^2) + \frac{1}{2}\sum_k \frac{\tilde{c}_k^2}{\tilde{\omega}_k}x_B^2 - x_B \sum_k \tilde{c}_k \tilde{x}_k + \frac{1}{2}\sum_k \tilde{\omega}_k(\tilde{p}_k^2 + \tilde{x}_k^2) \\ &\equiv \frac{1}{2}\Omega(p_B^2 + x_B^2) + \frac{1}{2}\sum_k \frac{\tilde{c}_k^2}{\tilde{\omega}_k}x_B^2 - x_B \tilde{F} + \tilde{h}_B \end{aligned} \quad (2.68)$$

根据 Heisenberg 运动方程，可得

$$\dot{x}_B = i[h_B, x_B] = \Omega p_B \quad (2.69)$$

$$\dot{p}_B = i[h_B, p_B] = -(\Omega + \sum_k \frac{\tilde{c}_k^2}{\tilde{\omega}_k})x_B + \sum_k \tilde{c}_k \tilde{x}_k \quad (2.70)$$

$$\dot{\tilde{x}}_k = i[h_B, \tilde{x}_k] = \tilde{\omega}_k \tilde{p}_k \quad (2.71)$$

$$\dot{\tilde{p}}_k = i[h_B, \tilde{p}_k] = -\tilde{\omega}_k \tilde{x}_k + \tilde{c}_k x_B \quad (2.72)$$

有第三式和第四式得，

$$\ddot{\tilde{x}}_k + \tilde{\omega}_k^2 \tilde{x}_k = \tilde{c}_k \tilde{\omega}_k x_B \quad (2.73)$$

该方程为二阶非齐次线性方程，它的通解为

$$\tilde{x}_k = \tilde{x}_k(0)\cos\tilde{\omega}_k t + \tilde{p}_k(0)\sin\tilde{\omega}_k t + \int_0^t \tilde{c}_k \sin[\tilde{\omega}_k(t - \tau)]x_B(\tau)d\tau \quad (2.74)$$

其中, $\tilde{x}_k(0)$ 和 $\tilde{p}_k(0)$ 分别代表广义坐标和广义动量的 $t = 0$ 时的值。于是

$$\dot{p}_B = - \left(\Omega + \sum_k \frac{\tilde{c}_k^2}{\tilde{\omega}_k} \right) x_B + \sum_k \tilde{c}_k \left\{ \int_0^t \tilde{c}_k \sin[\tilde{\omega}_k(t - \tau)] x_B(\tau) d\tau \right. \quad (2.75)$$

$$\left. + \tilde{x}_k(0) \cos \tilde{\omega}_k t + \tilde{p}_k(0) \sin \tilde{\omega}_k t \right\} \quad (2.76)$$

对最后一项分部积分可得

$$\begin{aligned} \dot{p}_B &= -\Omega x_B - \sum_k \int_0^t \frac{\tilde{c}_k^2 \Omega}{\tilde{\omega}_k} \cos[\tilde{\omega}_k(t - \tau)] p_B(\tau) d\tau \\ &\quad + \sum_k \tilde{c}_k \left(\tilde{x}_k(0) \cos \tilde{\omega}_k t + \tilde{p}_k(0) \sin \tilde{\omega}_k t - \frac{\tilde{c}_k}{\tilde{\omega}_k} x_B(0) \cos \tilde{\omega}_k t \right) \quad (2.77) \\ &\equiv -\Omega x_B - \Omega \int_0^t \tilde{\zeta}(t - \tau) p_B(\tau) d\tau + \tilde{F}(t) - \tilde{\zeta}(t) x_B(0) \end{aligned}$$

其中

$$\tilde{\zeta}(t) \equiv \sum_k \frac{\tilde{c}_k^2}{\tilde{\omega}_k} \cos \tilde{\omega}_k t \quad (2.78)$$

$$\tilde{F}(t) \equiv \sum_k \tilde{c}_k (\tilde{x}_k(0) \cos \tilde{\omega}_k t + \tilde{p}_k(0) \sin \tilde{\omega}_k t) \quad (2.79)$$

很明显, $t = 0$ 时, $\tilde{F}(0) = \sum_k \tilde{c}_k \tilde{x}_k(0)$, 与前面 \tilde{F} 的定义一致。可以证明, $\tilde{F}(t)$ 是算符 \tilde{F} 在次级库 Hamilton 量 \tilde{h}_B 下演化至 t 时刻的结果。即

$$\tilde{F}(t) = e^{i\tilde{h}_B t} \tilde{F} e^{-i\tilde{h}_B t} \quad (2.80)$$

其证明如下

$$\begin{aligned} \tilde{F}(t) &= e^{i\tilde{h}_B t} \tilde{F} e^{-i\tilde{h}_B t} = e^{i\tilde{h}_B t} \left(\sum_k \tilde{c}_k \tilde{x}_k \right) e^{-i\tilde{h}_B t} = \sum_k \tilde{c}_k e^{i\tilde{h}_B t} (\tilde{a}_k + \tilde{a}_k^\dagger) e^{-i\tilde{h}_B t} \\ &= \sum_k \tilde{c}_k (\tilde{a}_k e^{-i\tilde{\omega}_k t} + \tilde{a}_k^\dagger e^{i\tilde{\omega}_k t}) = \sum_k \tilde{c}_k \left(\frac{\tilde{x}_k + i\tilde{p}_k}{2} e^{-i\tilde{\omega}_k t} + \frac{\tilde{x}_k - i\tilde{p}_k}{2} e^{i\tilde{\omega}_k t} \right) \\ &= \sum_k \tilde{c}_k (\tilde{x}_k \cos \tilde{\omega}_k t + \tilde{p}_k \sin \tilde{\omega}_k t) \end{aligned}$$

其中, 用到了 $\tilde{x}_k = \tilde{a}_k + \tilde{a}_k^\dagger$ 和 $\tilde{p}_k = -i(\tilde{a}_k - \tilde{a}_k^\dagger)$, 以及产生湮灭算符在谐振子情形下的运动方程。

接下来, 我们来讨论响应函数。首先, 定义

$$\tilde{\phi}(t) = i \langle [\tilde{F}(t), \tilde{F}(0)] \rangle_B \quad (2.81)$$

计算可得

$$\begin{aligned}
 \tilde{\phi}(t) &= i \sum_{jk} \tilde{c}_j \tilde{c}_k \langle [(\tilde{x}_j \cos \tilde{\omega}_j t + \tilde{p}_j \sin \tilde{\omega}_j t), \tilde{x}_k] \rangle_B \\
 &= i \sum_{jk} \tilde{c}_j \tilde{c}_k \sin \tilde{\omega}_j t \langle [\tilde{p}_j, \tilde{x}_k] \rangle_B \\
 &= i \sum_{jk} \tilde{c}_j \tilde{c}_k \sin \tilde{\omega}_j t (-i) \delta_{jk} \\
 &= \sum_k \tilde{c}_k^2 \sin \tilde{\omega}_k t
 \end{aligned}$$

可以发现

$$\tilde{\phi}(t) = -\dot{\zeta}(t) \quad (2.82)$$

定义 $\tilde{\phi}(t)$ 的半傅立叶变换为 $\tilde{\phi}(\omega) = \int_0^\infty e^{i\omega t} \tilde{\phi}(t) dt$ 且 $\zeta(\omega) = \int_0^\infty e^{i\omega t} \zeta(t) dt$, 则

$$\tilde{\phi}(\omega) = -\int_0^\infty e^{i\omega t} d\tilde{\zeta} = \tilde{\zeta}(0) + i\omega \tilde{\zeta}(\omega) \quad (2.83)$$

然后, 定义

$$\chi(t) = i \langle [x_B(t), x_B(0)] \rangle_B \quad (2.84)$$

因为

$$\ddot{x}_B(t) = \Omega \dot{p}_B(t) = -\Omega^2 x_B - \Omega^2 \int_0^t \tilde{\zeta}(t-\tau) p_B(\tau) d\tau + \Omega \tilde{F}(t) - \Omega \tilde{\zeta}(t) x_B(0)$$

所以

$$\begin{aligned}
 \ddot{\chi}(t) + \Omega^2 \chi(t) + i\Omega^2 \int_0^t \tilde{\zeta}(t-\tau) \langle [p_B(\tau), x_B] \rangle_B d\tau &= 0 \\
 \ddot{\chi}(t) + \Omega^2 \chi(t) + \Omega \int_0^t \tilde{\zeta}(t-\tau) (i) \langle [x_B(\tau), x_B] \rangle_B d\tau &= 0
 \end{aligned}$$

也就是

$$\ddot{\chi}(t) + \Omega^2 \chi(t) + \Omega \int_0^t \tilde{\zeta}(t-\tau) \dot{\chi}(\tau) d\tau = 0 \quad (2.85)$$

定义 $\chi(t)$ 的半傅立叶变换为 $\chi(\omega) = \int_0^\infty e^{i\omega t} \chi(t) dt$, 则

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty e^{i\omega t} \dot{\chi}(t) dt &= \chi(0) - i\omega \chi(\omega) = -i\omega \chi(\omega) \\
 \int_0^\infty e^{i\omega t} \ddot{\chi}(t) dt &= -\dot{\chi}(0) - i\omega(\chi(0) - i\omega \chi(\omega)) = -\Omega - \omega^2 \chi(\omega)
 \end{aligned}$$

其中用到初始条件 $\chi(0) = 0$ 和 $\dot{\chi}(0) = \Omega$ 。于是

$$-\Omega - \omega^2 \chi(\omega) + \Omega^2 \chi(\omega) - i\omega \Omega \tilde{\zeta}(\omega) \chi(\omega) = 0 \quad (2.86)$$

其中用到卷积的半傅立叶变换性质。移项后可得

$$\chi(\omega) = \frac{\Omega}{\Omega^2 - \omega^2 - i\omega \Omega \tilde{\zeta}(\omega)} \quad (2.87)$$

这就是布朗振子谱的谱密度函数。

2.4 体系-环境纠缠定理的数值验证

为了数值验证体系-环境纠缠定理，我们考虑一个二能级体系，它与声子库耦合。体系的哈密顿量 H_s 和体系的耗散模 \hat{Q} 以泡利算符的形式给出，即

$$H_s = \frac{1}{2} \Delta \hat{\sigma}_z, \quad \hat{Q} = \hat{\sigma}_x. \quad (2.88)$$

$$\begin{aligned} \chi_{QQ}(t) &\equiv i \langle [\hat{Q}(t), \hat{Q}(0)] \rangle_{\mathcal{T}} \\ &= i \text{Tr} \{ [\hat{Q}(t), \hat{Q}(0)] \rho_{\mathcal{T}}(t) \} \\ &= i \text{Tr} \{ \hat{Q}(t) [\hat{Q}(0), \rho_{\mathcal{T}}(t)] \} \\ &= i \text{Tr} \{ \hat{Q} e^{-i\mathcal{L}_{\mathcal{T}}t} [\hat{Q}, \rho_{\mathcal{T}}(t)] \} \end{aligned} \quad (2.89)$$

图2.1, 图2.3, 图2.5画出了不同环境谱密度时, $\chi_{SB}(t)$ 与 $\chi_{BS}(t)$ 的实部和虚部。图中可以看到, 不论环境谱密度是哪种形式, 都有 $\chi_{SB}(t) = \chi_{BS}(t)$ 。作傅立叶变换, 可以得到 $\chi_{SB}(\omega) = \chi_{BS}(\omega)$ 。

图2.2, 图2.4, 图2.6给出了不同环境谱密度时, 体系-环境纠缠定理的验证结果。从图中可知, 无论环境谱密度是哪种形式, 相关的响应函数都很好的满足体系-环境纠缠定理。

对于声子库, 我们首先采用 Drude 谱,

$$J_{\text{ph}}(\omega) = \frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.90)$$

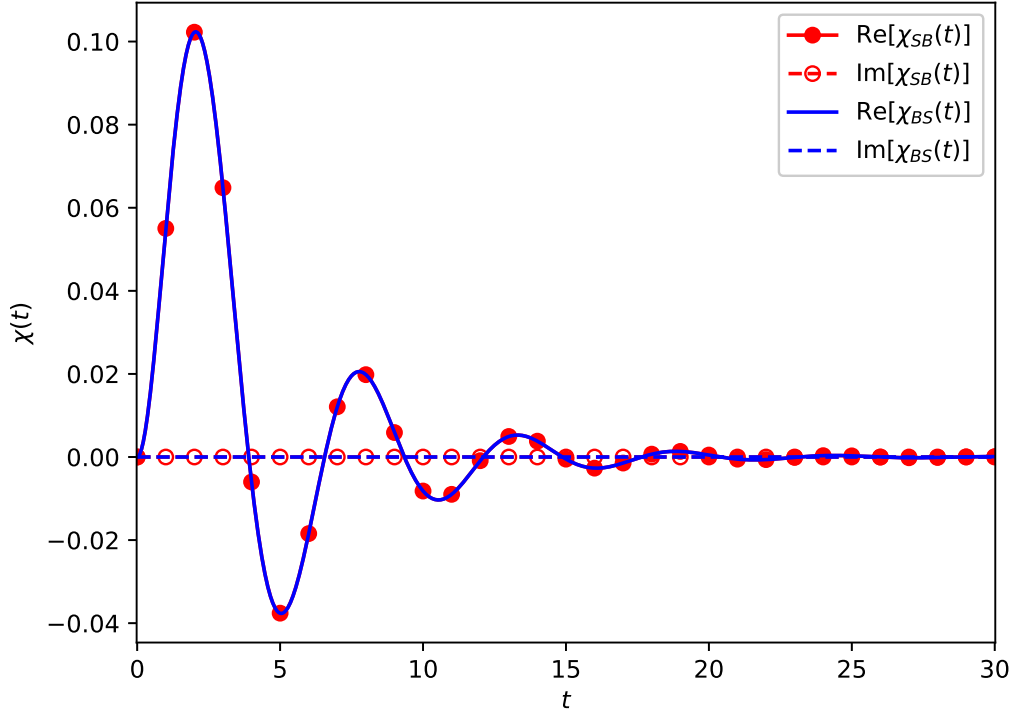


图 2.1 响应函数 $\chi(t)$ 随时间 t 的变化, 环境为 Drude 谱。模拟参数为温度 $T = 1.0$, $\epsilon = 0.5$, $\Delta = 0.0$, $\lambda = 0.5$, $\gamma = 1.0$.

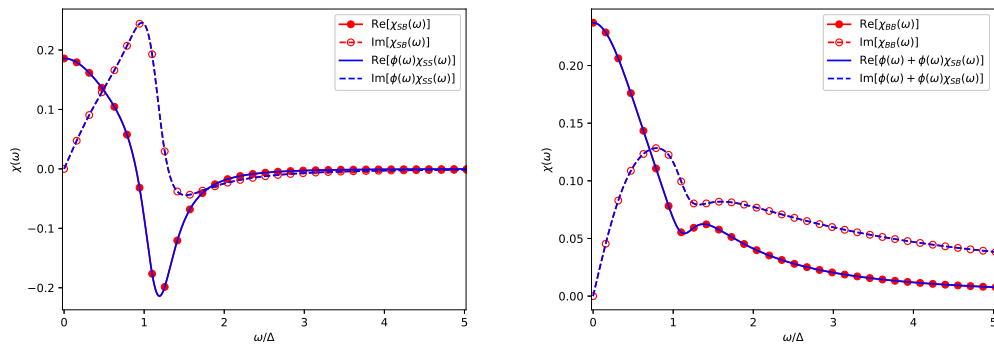


图 2.2 响应函数 $\chi(\omega)$ 随频率 ω 的变化, 环境为 Drude 谱。模拟参数为温度 $T = 1.0$, $\epsilon = 0.5$, $\Delta = 0.0$, $\lambda = 0.5$, $\gamma = 1.0$.

然后采用布朗振子谱,

$$J_{\text{ph}}(\omega) = \frac{2\lambda\Omega^2\zeta\omega}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \zeta^2\omega^2}. \quad (2.91)$$

过阻尼布朗振子谱情形

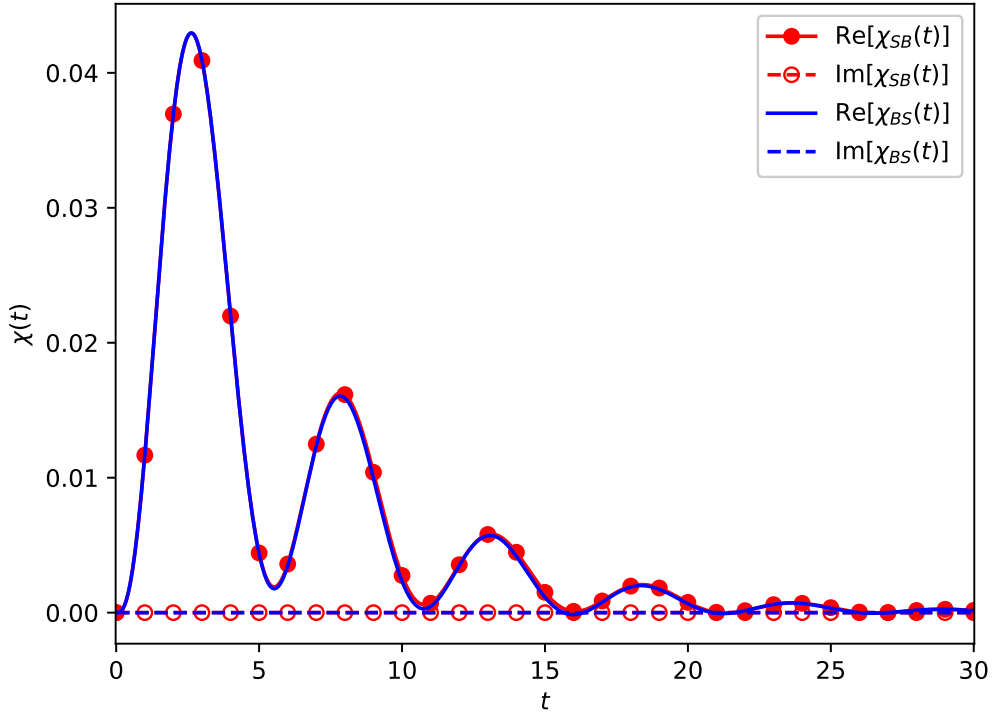


图 2.3 响应函数 $\chi(t)$ 随时间 t 的变化, 环境为过阻尼布朗振子谱。模拟参数为温度 $T = 1.0$, $\epsilon = 0.5, \Delta = 0.0, \lambda = 0.5, \Omega = 1.0, \zeta = 4.0$ 。

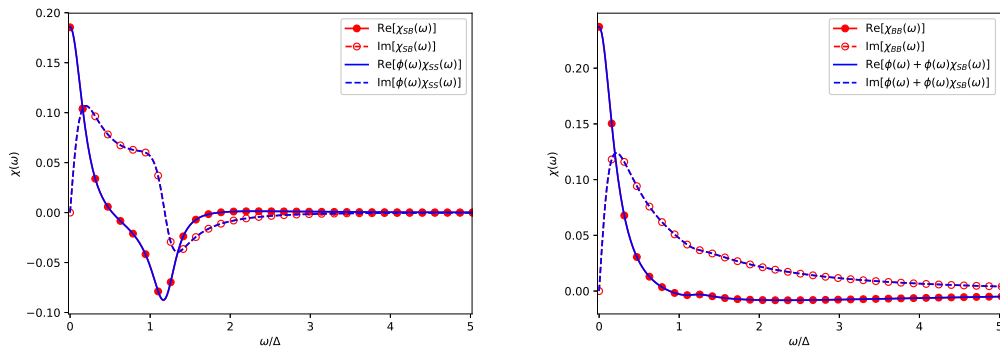


图 2.4 响应函数 $\chi(\omega)$ 随频率 ω 的变化, 环境为过阻尼布朗振子谱。模拟参数为温度 $T = 1.0, \epsilon = 0.5, \Delta = 0.0, \lambda = 0.5, \Omega = 1.0, \zeta = 4.0$ 。

欠阻尼布朗振子谱情形

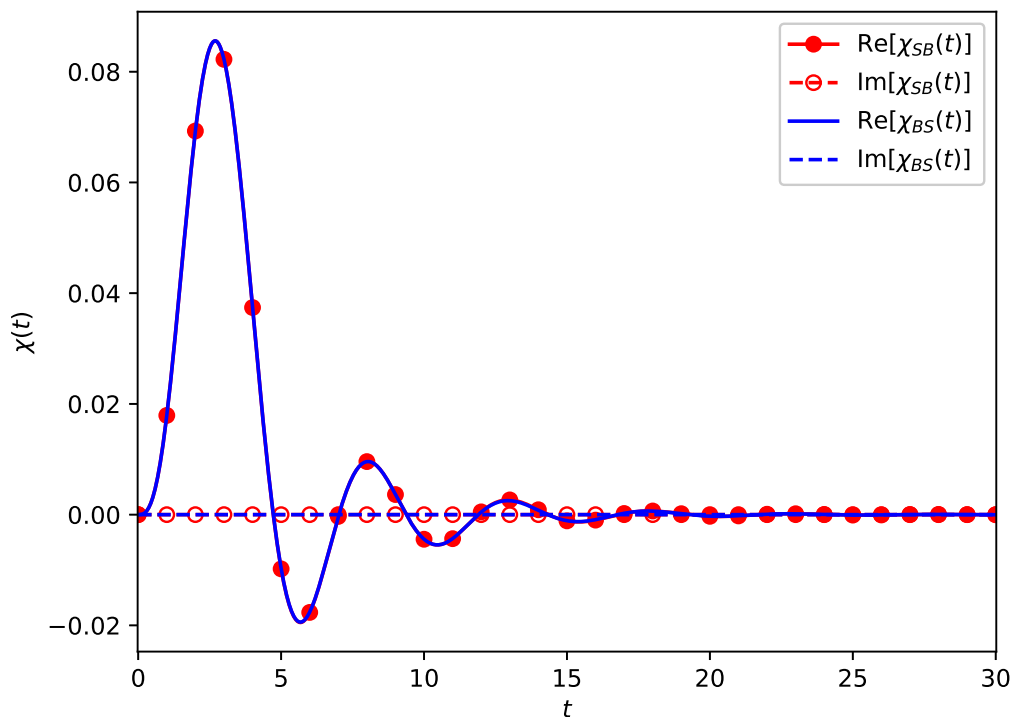


图 2.5 响应函数 $\chi(t)$ 随时间 t 的变化, 环境为欠阻尼布朗振子谱。模拟参数为温度 $T = 1.0$, $\epsilon = 0.5, \Delta = 0.0, \lambda = 0.5, \Omega = 1.0, \zeta = 1.0$ 。

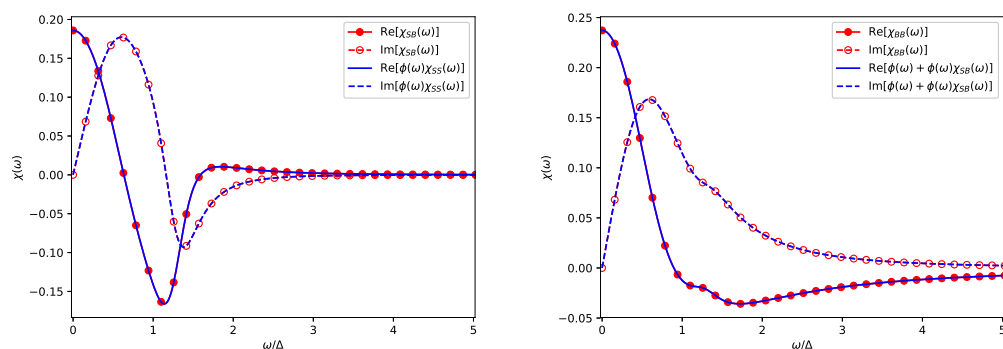


图 2.6 响应函数 $\chi(\omega)$ 随频率 ω 的变化, 环境为欠阻尼布朗振子谱。模拟参数为温度 $T = 1.0, \epsilon = 0.5, \Delta = 0.0, \lambda = 0.5, \Omega = 1.0, \zeta = 1.0$ 。

2.5 多热库情形的相空间体系-环境纠缠定理

通常的, 多热库情形的复合哈密顿量可以表示为

$$H_{\Gamma} = H_S + \sum_{\alpha=L,R} \left(\sum_u \hat{Q}_u \hat{F}_{\alpha u} + h_{\alpha} \right) \quad (2.92)$$

其中, 体系哈密顿量 H_S 和体系耗散模 $\{\hat{Q}_u\}$ 是任意的。而环境则是高斯环境的情形。也就是说 h_{α} 是谐振子型的, 并且杂化的环境模 $\{\hat{F}_{\alpha u}\}$ 是线性的。即

$$h_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_j \omega_{\alpha j} (\hat{p}_{\alpha j}^2 + \hat{x}_{\alpha j}^2), \quad \hat{F}_{\alpha u} = \sum_j c_{\alpha u j} \hat{x}_{\alpha j}. \quad (2.93)$$

这一章我们设 $\hbar = 1$, $\beta_{\alpha} = 1/(k_B T_{\alpha})$, 其中 k_B 是玻尔兹曼常数, T_{α} 是第 r 个热库的温度。

这里最基本的一个量就是纯环境的响应函数

$$\phi_{\alpha uv}(t - \tau) \equiv i \langle [\hat{F}_{\alpha u}^B(t), \hat{F}_{\alpha v}^B(\tau)] \rangle_B, \quad (2.94)$$

其中, $\hat{F}_{\alpha u}^B(t) \equiv e^{ih_{\alpha}t} \hat{F}_{\alpha u} e^{-ih_{\alpha}t}$, $\langle (\cdot) \rangle_B \equiv \text{tr}_B[(\cdot) \rho_B^0(T)]$, 这儿 $\rho_B^0(T) \equiv e^{-\beta h_B} / \text{tr}_B(e^{-\beta h_B})$, $h_B = h_L + h_R$ 。这些都是无关联时纯环境的物理量。相互作用的环境谱密度函数为^[20,93,127]

$$J_{\alpha uv}(\omega) = \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \phi_{\alpha uv}(t), \quad (2.95)$$

在大多数量子耗散理论中, 谱密度函数通常会用模型来给出。^[20,82,93,116,127-129]

让我们考虑杂化环境动力学的量子朗之万方程, 从式 (2.92) 及式 (2.93), 即整个体系-环境复合哈密顿量 H_{Γ} 出发, 令 $\hat{O}(t) \equiv e^{iH_{\Gamma}t} \hat{O} e^{-iH_{\Gamma}t}$ 。我们得到

$$\ddot{\hat{x}}_{\alpha j}(t) = -\omega_{\alpha j}^2 \hat{x}_{\alpha j}(t) - \omega_{\alpha j} \sum_u c_{\alpha u j} \hat{Q}_u(t). \quad (2.96)$$

它的形式解是

$$\begin{aligned} \hat{x}_{\alpha j}(t) &= \hat{x}_{\alpha j}(0) \cos(\omega_{\alpha j}t) + \hat{p}_{\alpha j}(0) \sin(\omega_{\alpha j}t) \\ &\quad - \sum_u c_{\alpha u j} \int_0^t d\tau \sin[\omega_{\alpha j}(t - \tau)] \hat{Q}_u(\tau). \end{aligned} \quad (2.97)$$

结合式 (2.93) 的第二个等式, 可得

$$\hat{F}_{\alpha u}(t) = \hat{F}_{\alpha u}^B(t) - \sum_v \int_0^t d\tau \phi_{\alpha uv}(t - \tau) \hat{Q}_v(\tau), \quad (2.98)$$

其中, 纯环境的随机力算符, $\hat{F}_{\alpha u}^B(t) \equiv e^{ih_{\alpha}t} \hat{F}_{\alpha u} e^{-ih_{\alpha}t}$ 通过定义式 (2.35) 和谱密度函数 $\phi_{\alpha uv}(t)$ 相联系, 它具体表达为

$$\hat{F}_{\alpha u}^B(t) = \sum_j c_{\alpha u j} [\hat{x}_{\alpha j}(0) \cos(\omega_{\alpha j}t) + \hat{p}_{\alpha j}(0) \sin(\omega_{\alpha j}t)]. \quad (2.99)$$

容易得到

$$i[\hat{F}_{\alpha u}^B(t), \hat{F}_{\alpha v}(0)] = i[\hat{F}_{\alpha u}^B(t), \hat{F}_{\alpha v}^B(0)] = \phi_{\alpha uv}(t). \quad (2.100)$$

这个对易子本身是个 c -数, 它和纯环境的响应函数相等, 参见式 (2.94)。

公式 (2.98) 描述了环境模坐标的朗之万方程。设 $\chi_{AB}(t-\tau) \equiv i\langle[\hat{A}(t), \hat{B}(\tau)]\rangle$ 为两个算符之间响应函数。对于任意的体系算符 \hat{O}_s , 显然, $[\hat{F}_{\alpha u}^B(t), \hat{O}_s] = 0$ 。因此通过公式 (2.98) 我们得到

$$\langle[\hat{F}_{\alpha u}(t), \hat{O}_s(0)]\rangle = -\sum_v \int_0^t d\tau \phi_{\alpha uv}(t-\tau) \langle[\hat{Q}_v(\tau), \hat{O}_s(0)]\rangle. \quad (2.101)$$

这个式子是得到后面体系-环境纠缠定理的关键, 它把非局域的响应函数表示成纯环境和局域体系的物理量的卷积。

为了得到多热库情形下关于溶剂化模坐标的体系-环境纠缠定理, 我们定义下面的响应函数:

$$\begin{aligned} \chi_{uv}^{SS}(t) &\equiv i\langle[\hat{Q}_u(t), \hat{Q}_v(0)]\rangle, \\ \chi_{u\alpha v}^{SF}(t) &\equiv i\langle[\hat{Q}_u(t), \hat{F}_{\alpha v}(0)]\rangle, \\ \chi_{\alpha uv}^{FS}(t) &\equiv i\langle[\hat{F}_{\alpha u}(t), \hat{Q}_v(0)]\rangle, \\ \chi_{\alpha u\alpha'v}^{FF}(t) &\equiv i\langle[\hat{F}_{\alpha u}(t), \hat{F}_{\alpha'v}(0)]\rangle. \end{aligned} \quad (2.102)$$

从方程 (2.98) 可以得到

$$\chi_{\alpha uv}^{FS}(t) = -\sum_{v'} \int_0^t d\tau \phi_{\alpha uv'}(t-\tau) \chi_{v'v}^{SS}(\tau) \quad (2.103)$$

运用 $\chi_{v\alpha u}^{SF}(t) = -\chi_{\alpha uv}^{FS}(-t)$, 进一步导出

$$\chi_{v\alpha u}^{SF}(t) = -\sum_{v'} \int_0^t d\tau \phi_{\alpha v'u}(t-\tau) \chi_{vv'}^{SS}(\tau), \quad (2.104)$$

上式的推导, 是通过换元法改变积分变量 $\tau' = -\tau$, 然后对积分号内的两个响应函数使用反对称关系得到的。另外, 式 (2.98) 还可以推出

$$\chi_{\alpha u\alpha'v}^{FF}(t) = \delta_{\alpha\alpha'} \phi_{\alpha uv}(t) - \sum_{v'} \int_0^t d\tau \phi_{\alpha uv'}(t-\tau) \chi_{v'\alpha'v}^{SF}(\tau) \quad (2.105)$$

定义杂化环境模坐标的共轭动量

$$\hat{\Phi}_{\alpha u} \equiv i[H_T, \hat{F}_{\alpha u}] = i[h_{\alpha}, \hat{F}_{\alpha u}]. \quad (2.106)$$

类似坐标算符和动量算符的正则对易关系, 溶剂化模坐标算符和溶剂化模动量算符的对易子 $[\hat{F}_{\alpha u}, \hat{\Phi}_{\alpha'v}] = i\delta_{\alpha\alpha'} \Omega_{\alpha uv}$, 其中 $\Omega_{\alpha uv} \equiv \sum_j c_{\alpha u j} c_{\alpha v j} \omega_{\alpha j}$.

海森堡绘景中的动量算符为

$$\hat{\Phi}_{\alpha u}(t) \equiv \dot{\hat{F}}_{\alpha u}(t) = i \left[H_{\text{T}}, \hat{F}_{\alpha u}(t) \right]. \quad (2.107)$$

h_{B} -相互作用绘景中的动量算符为

$$\hat{\Phi}_{\alpha u}^{\text{B}}(t) \equiv \dot{\hat{F}}_{\alpha u}^{\text{B}}(t) = i \left[h_{\alpha}, \hat{F}_{\alpha u}^{\text{B}}(t) \right]. \quad (2.108)$$

对式 (2.98) 两边求导可得

$$\hat{\Phi}_{\alpha u}(t) = \dot{\hat{F}}_{\alpha u}^{\text{B}}(t) - \sum_v \int_0^t d\tau \dot{\phi}_{\alpha uv}(t - \tau) \hat{Q}_v(\tau) \quad (2.109)$$

其中,

$$\dot{\hat{F}}_{\alpha u}^{\text{B}}(t) = \sum_j c_{\alpha u j} \omega_{\alpha j} [-\hat{x}_{\alpha j}(0) \sin(\omega_{\alpha j} t) + \hat{p}_{\alpha j}(0) \cos(\omega_{\alpha j} t)]. \quad (2.110)$$

并且 $[\hat{\Phi}_{\alpha u}^{\text{B}}(t), \hat{O}_{\text{s}}] = 0$ 。同样地, 通过公式 (2.109) 我们得到

$$\langle [\hat{\Phi}_{\alpha u}(t), \hat{O}_{\text{s}}(0)] \rangle = - \sum_v \int_0^t d\tau \dot{\phi}_{\alpha uv}(t - \tau) \langle [\hat{Q}_v(\tau), \hat{O}_{\text{s}}(0)] \rangle. \quad (2.111)$$

为了得到多热库情形的相空间体系-环境纠缠定理, 我们再定义下面的响应函数:

$$\begin{aligned} \chi_{u\alpha v}^{\text{S}\Phi}(t) &\equiv i \langle [\hat{Q}_u(t), \hat{\Phi}_{\alpha v}(0)] \rangle, \\ \chi_{\alpha uv}^{\Phi\text{S}}(t) &\equiv i \langle [\hat{\Phi}_{\alpha u}(t), \hat{Q}_v(0)] \rangle, \\ \chi_{\alpha u \alpha' v}^{\text{F}\Phi}(t) &\equiv i \langle [\hat{F}_{\alpha u}(t), \hat{\Phi}_{\alpha' v}(0)] \rangle, \\ \chi_{\alpha u \alpha' v}^{\Phi\text{F}}(t) &\equiv i \langle [\hat{\Phi}_{\alpha u}(t), \hat{F}_{\alpha' v}(0)] \rangle, \\ \chi_{\alpha u \alpha' v}^{\Phi\Phi}(t) &\equiv i \langle [\hat{\Phi}_{\alpha u}(t), \hat{\Phi}_{\alpha' v}(0)] \rangle. \end{aligned} \quad (2.112)$$

同样地, 方程 (2.109) 还可以得到

$$\chi_{\alpha uv}^{\Phi\text{S}}(t) = - \sum_{v'} \int_0^t d\tau \dot{\phi}_{\alpha uv'}(t - \tau) \chi_{v'v}^{\text{SS}}(\tau) \quad (2.113)$$

其实, 根据前面提到的线性响应理论, 我们有

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha uv}^{\Phi\text{S}}(t) &\equiv i \langle [\hat{\Phi}_{\alpha u}(t), \hat{Q}_v(0)] \rangle \\ &= i \langle [\dot{\hat{F}}_{\alpha u}(t), \hat{Q}_v(0)] \rangle \\ &= \dot{\chi}_{\alpha uv}^{\text{FS}}(t) \end{aligned} \quad (2.114)$$

运用 $\chi_{v\alpha u}^{s\Phi}(t) = -\chi_{\alpha uv}^{\Phi s}(-t)$ ，我们获得

$$\begin{aligned}\chi_{v\alpha u}^{s\Phi}(t) &= \sum_{v'} \int_0^{-t} d\tau \dot{\phi}_{\alpha uv'}(-t-\tau) \chi_{v'v}^{ss}(\tau) \\ &= \sum_{v'} \int_0^t d\tau \dot{\phi}_{\alpha v'u}(t-\tau) \chi_{vv'}^{ss}(\tau),\end{aligned}\quad (2.115)$$

同样地，根据线性响应理论，我们有

$$\begin{aligned}\chi_{v\alpha u}^{s\Phi}(t) &\equiv i\langle[\hat{Q}_v(t), \hat{\Phi}_{\alpha u}(0)]\rangle \\ &= i\langle\hat{Q}_v(t)\hat{\Phi}_{\alpha u}(0)\rangle - i\langle\hat{\Phi}_{\alpha u}(0)\hat{Q}_v(t)\rangle \\ &= i\langle\hat{Q}_v(t)\dot{\hat{F}}_{\alpha u}(0)\rangle - i\langle\dot{\hat{F}}_{\alpha u}(0)\hat{Q}_v(t)\rangle \\ &= -i\langle\dot{\hat{Q}}_v(t)\hat{F}_{\alpha u}(0)\rangle + i\langle\hat{F}_{\alpha u}(0)\dot{\hat{Q}}_v(t)\rangle \\ &= -i\langle[\dot{\hat{Q}}_v(t), \hat{F}_{\alpha u}(0)]\rangle \\ &= -\dot{\chi}_{v\alpha u}^{s\Phi}(t)\end{aligned}\quad (2.116)$$

我们还可以推导出

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha u\alpha'v}^{\Phi F}(t) &= \dot{\chi}_{\alpha u\alpha v}^{\Phi F}(t) \\ &= \delta_{\alpha\alpha'}\dot{\phi}_{\alpha uv}(t) - \sum_{v'} \int_0^t d\tau \dot{\phi}_{\alpha uv'}(t-\tau) \chi_{v'\alpha'v}^{s\Phi}(\tau)\end{aligned}\quad (2.117)$$

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha u\alpha'v}^{F\Phi}(t) &= -\dot{\chi}_{\alpha u\alpha v}^{\Phi F}(t) = -\chi_{\alpha u\alpha'v}^{\Phi F}(t) \\ &= -\delta_{\alpha\alpha'}\dot{\phi}_{\alpha uv}(t) + \sum_{v'} \int_0^t d\tau \dot{\phi}_{\alpha uv'}(t-\tau) \chi_{v'\alpha'v}^{s\Phi}(\tau)\end{aligned}\quad (2.118)$$

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha u\alpha'v}^{\Phi\Phi}(t) &= \dot{\chi}_{\alpha u\alpha v}^{\Phi\Phi}(t) = -\dot{\chi}_{\alpha u\alpha v}^{\Phi F}(t) = -\ddot{\chi}_{\alpha u\alpha v}^{\Phi F}(t) \\ &= -\delta_{\alpha\alpha'}\ddot{\phi}_{\alpha uv}(t) + \sum_{v'} \int_0^t d\tau \ddot{\phi}_{\alpha uv'}(t-\tau) \chi_{v'\alpha'v}^{s\Phi}(\tau)\end{aligned}\quad (2.119)$$

变换到频率域， $\tilde{f}(\omega) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} f(t)$ ，我们有

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}_{\alpha uv}^{FS}(\omega) &= -\sum_{v'} \tilde{\phi}_{\alpha uv'}(\omega) \tilde{\chi}_{v'v}^{ss}(\omega) \\ \tilde{\chi}_{v\alpha u}^{sF}(\omega) &= -\sum_{v'} \tilde{\chi}_{vv'}^{ss}(\omega) \tilde{\phi}_{\alpha v'u}(\omega) \\ \tilde{\chi}_{\alpha u\alpha'v}^{FF}(\omega) &= \delta_{\alpha\alpha'} \tilde{\phi}_{\alpha uv}(\omega) + \sum_{u'v'} \tilde{\phi}_{\alpha uu'}(\omega) \tilde{\chi}_{u'v'}^{ss}(\omega) \tilde{\phi}_{\alpha'v'v}(\omega)\end{aligned}\quad (2.120)$$

以及

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}_{\alpha uv}^{\Phi S}(\omega) &= i \sum_{v'} \omega \tilde{\phi}_{\alpha v v'}(\omega) \tilde{\chi}_{v' v}^{\text{SS}}(\omega) \\ \tilde{\chi}_{v \alpha u}^{\text{S}\Phi}(\omega) &= -i \sum_{v'} \omega \tilde{\chi}_{v v'}^{\text{SS}}(\omega) \tilde{\phi}_{\alpha v' u}(\omega)\end{aligned}\quad (2.121)$$

令 $\tilde{\chi}^{\text{FS}}(\omega) \equiv \{\tilde{\chi}_{\alpha uv}^{\text{FS}}(\omega)\}$ ，它是一个矩阵，其他响应谱类似，然后我们可以把式 (2.106) 和 (2.107) 重新表达为

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}^{\text{FS}}(\omega) &= -\tilde{\phi}(\omega) \tilde{\chi}^{\text{SS}}(\omega), \quad \tilde{\chi}^{\text{SF}}(\omega) = -\tilde{\chi}^{\text{SS}}(\omega) \tilde{\phi}(\omega), \\ \tilde{\chi}^{\Phi S}(\omega) &= i\omega \tilde{\phi}(\omega) \tilde{\chi}^{\text{SS}}(\omega), \quad \tilde{\chi}^{\text{S}\Phi}(\omega) = -i\omega \tilde{\chi}^{\text{SS}}(\omega) \tilde{\phi}(\omega),\end{aligned}\quad (2.122)$$

以及

$$\tilde{\chi}^{\text{FF}}(\omega) = \tilde{\phi}(\omega) + \tilde{\phi}(\omega) \tilde{\chi}^{\text{SS}}(\omega) \tilde{\phi}(\omega). \quad (2.123)$$

我们将这些等式称为高斯型热库模型下的多热库相空间体系-环境纠缠定理。它们把非局域响应函数 $\tilde{\chi}^{\text{FS}}(\omega)$, $\tilde{\chi}^{\text{SF}}(\omega)$, $\tilde{\chi}^{\text{FF}}(\omega)$ ，与局域体系的响应函数 $\tilde{\chi}^{\text{SS}}(\omega)$ 及纯环境的响应函数 $\tilde{\phi}(\omega)$ 联系起来。定义整体的体系-环境纠缠极化率，

$$\begin{aligned}\chi_{\text{SF}}(\omega) &\equiv \sum_a \tilde{\chi}_{aa}^{\text{SF}}(\omega) = \text{tr} \tilde{\chi}^{\text{SF}}(\omega), \\ \chi_{\text{FS}}(\omega) &\equiv \sum_a \tilde{\chi}_{aa}^{\text{FS}}(\omega) = \text{tr} \tilde{\chi}^{\text{FS}}(\omega). \\ \chi_{\text{S}\Phi}(\omega) &\equiv \sum_a \tilde{\chi}_{aa}^{\text{S}\Phi}(\omega) = \text{tr} \tilde{\chi}^{\text{S}\Phi}(\omega), \\ \chi_{\Phi\text{S}}(\omega) &\equiv \sum_a \tilde{\chi}_{aa}^{\Phi\text{S}}(\omega) = \text{tr} \tilde{\chi}^{\Phi\text{S}}(\omega).\end{aligned}\quad (2.124)$$

从式 (2.122) 我们立即得到

$$\chi_{\text{SF}}(\omega) = \chi_{\text{FS}}(\omega). \quad (2.125)$$

$$\chi_{\text{S}\Phi}(\omega) = -\chi_{\Phi\text{S}}(\omega) = i\omega \chi_{\text{SF}}(\omega) = i\omega \chi_{\text{FS}}(\omega). \quad (2.126)$$

这描述了整体的体系-环境纠缠极化率的倒易关系。

2.6 本章小结

在本章，我们推导出了体系-环境纠缠定理式 (2.53) 和 (2.54)，该定理对与高斯型环境耦合的任意体系均成立。体系-环境纠缠定理表明，当环境的相互作用谱密度 $\{\phi_{ab}(t)\}$ 给定的时候，体系-环境的纠缠性质可以与开放体系的定域性质直接联系起来。该定理使得传统的量子耗散理论也可以用来处理体系-环境的纠缠性质，尽管它们只是关注约化体系的动力学行为。

第3章 体系与环境纠缠的耗散子理论

耗散子运动方程 (DEOM) 是处理开放量子体系动力学的精确理论。DEOM 中的动力学变量称为耗散子密度算符 (DDOs)。其中不仅包括体系的约化密度矩阵 $\rho_S(t) \equiv \text{tr}_B \rho_T(t)$ ，还包括一组关于环境耗散子结构的约化密度算符。

本章讨论玻色子的 DEOM 理论及其对体系和杂化声子热库的动力学的计算。

3.1 相空间耗散子理论

在本节中，我们将重新讨论耗散子运动方程 (DEOM) 理论，^[133–135] 重点是把它扩展到杂化环境的相空间动力学。

3.1.1. 背景介绍与物理模型

当环境的非 Markov 性和非微扰无法忽视时，纠缠的体系–环境动力学就会有至关重要的作用。就严格的方法而言，人们经常利用级联运动方程 (HEOM) 理论，^[86,98,115–117,136] 它与 Feynman–Vernon 影响泛函路径积分公式^[62] 的求导结果等价。对于耦合高斯型环境的任意体系，HEOM 和 Feynman–Vernon 影响泛函路径积分都是严格的方法。然而，HEOM 中包含大量没有物理意义的数学上的辅助密度矩阵 (ADOs)，这限制了 HEOM 的适用范围。在这个意义上说，HEOM 主要是研究约化体系的理论，而 DEOM 不仅可以研究约化体系，还可以直接研究杂化环境的性质。其实，DEOM 理论包含 HEOM 理论。

对于开放量子系统，DEOM 理论是一个严格的非微扰多体方法。相空间耗散子理论使 DEOM 成为一个模拟热输运过程的强有力工具。

考虑任意一个体系同时与左右两个不同温度的热库耦合，两热库的温度分别为 T_L 和 T_R 。标记 α -库的哈密顿量为 h_α ，其中 $\alpha = L$ 或 R 。不失一般性的，整个体系–热库复合哈密顿量可以写为

$$H_T = H_S + \sum_{\alpha} (h_{\alpha} + \sum_u \hat{Q}_u \hat{F}_{\alpha u}). \quad (3.1)$$

这儿， u 标记了不同的耦合模式。体系的哈密顿量 H_S 与耗散模 $\{\hat{Q}_u\}$ 是任意的。在上面的方程中，我们用小写字母标记环境的哈密顿量，表示是高斯型环境的情形。这不仅要求 h_α 是谐振子型的，还要求杂化环境模 $\{\hat{F}_{\alpha u}\}$ 关于环境坐标算符是线性的，即

$$h_\alpha = \frac{1}{2} \sum_j \omega_{\alpha j} (\hat{p}_{\alpha j}^2 + \hat{x}_{\alpha j}^2) \quad \text{and} \quad \hat{F}_{\alpha u} = \sum_j c_{\alpha u j} \hat{x}_{\alpha j}. \quad (3.2)$$

$$\hat{\Phi}_{\alpha u} = \sum_j c_{\alpha u j} \omega_{\alpha j} \hat{p}_{\alpha j} \quad (3.3)$$

环境的微观描述即频率为 $\{\omega_{\alpha j}\}$ 、坐标为 $\{x_{\alpha j}\}$ 、动量为 $\{p_{\alpha j}\}$ 的大量谐振子，它们与体系以 $\{c_{\alpha u j}\}$ 的强度耦合。

整个这一章，我们设 $\hbar = 1$ ， $\beta_\alpha = 1/(k_B T_\alpha)$ ，其中 k_B 是玻尔兹曼常数， T_α 是第 α 个热库的温度。

3.1.2. 热库相关函数与响应函数

前面的关系式都是定义在整个系统空间的。为了更好的分析耗散系统，此后我们采用体系与环境的约化描述。假设热库通过环境空间的算符集合 $\{F_a^B(t) \equiv e^{i\hbar B t} F_a e^{-i\hbar B t}\}$ 与体系发生相互作用，并引起体系的能量弛豫和退相干。类似地，热库相关函数定义为

$$\tilde{C}_{ab}(t) \equiv \text{tr}_B[F_a^B(t) F_b^B(0) \rho_B^{\text{eq}}] \equiv \langle F_a^B(t) F_b^B(0) \rangle_B. \quad (3.4)$$

为了避免混淆，我们把热库响应函数 $\chi_{ab}(t)$ 重新标记为

$$\phi_{ab}(t) \equiv i \langle [F_a^B(t), F_b^B(0)] \rangle_B. \quad (3.5)$$

环境的谱密度函数 $\hat{\phi}_{ab}^{(-)}(\omega)$ [或 $\hat{\chi}_{ab}^{(-)}(\omega)$] 重新标记为 $J_{ab}(\omega)$ 。显然，本节前面的所有关系式对热库相关函数与响应函数仍然适用。

$$J_{\alpha uv}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [F_{\alpha u}^B(t), F_{\alpha v}^B(0)] \rangle_B, \quad (3.6)$$

举个例子，式 (2.20) 对应的涨落–耗散定理现在改写为

$$\tilde{C}_{ab}(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t} J_{ab}(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}}. \quad (3.7)$$

3.1.3. DEOM 理论与耗散子代数

对于高斯型热库 (在本节中我们有时候也叫高斯型环境)，它们对体系的影响可以通过谱函数 $J_{\alpha\alpha'uv}(\omega) = \delta_{\alpha\alpha'} J_{\alpha uv}(\omega)$ 来表征，当 $\omega \geq 0$ 的时候，

$$J_{\alpha uv}(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_j c_{\alpha u j} c_{\alpha v j} \delta(\omega - \omega_{\alpha j}). \quad (3.8)$$

$J_{\alpha uv}(\omega)$ 与热库相关函数可以通过涨落–耗散定理^[20,93] 联系起来，

$$\langle \hat{F}_{\alpha u}^B(t) \hat{F}_{\alpha v}^B(0) \rangle_B = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t} J_{\alpha uv}(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}} \simeq \sum_{k=1}^K \eta_{\alpha uv k} e^{-\gamma_{\alpha k} t}. \quad (3.9)$$

这儿, $h_B \equiv \sum_{\alpha} h_{\alpha}$, 而 $\hat{F}_{\alpha u}^B(t) \equiv e^{ih_B t} \hat{F}_{\alpha u} e^{-ih_B t}$ 是 h_B 相互作用绘景中的杂化环境算符。 $\langle \hat{O} \rangle_B \equiv \text{tr}_B(\hat{O} e^{-\beta_{\alpha} h_B}) / \text{tr}_B(e^{-\beta_{\alpha} h_B})$ 表示对任意一个算符 \hat{O} 在纯环境的热力学平衡态做系综平均。最后一个等式的 e 指数分解可以用一些先进的“极点求和” (sum-over-pole) 方案^[137-141] 容易地实现。来自玻色函数分解的极点, 其指数项和对应的指前因子均为实数。来自谱密度函数分解的极点, 其指数项和对应的指前因子, 要么是实数, 要么以复共轭的形式成对出现。因此, 根据式 (3.9), 我们可以从时间反演关系 $\langle \hat{F}_{\alpha v}^B(0) \hat{F}_{\alpha u}^B(t) \rangle_B = \langle \hat{F}_{\alpha u}^B(t) \hat{F}_{\alpha v}^B(0) \rangle_B^*$, 得到

$$\langle \hat{F}_{\alpha v}^B(0) \hat{F}_{\alpha u}^B(t) \rangle_B = \sum_{k=1}^K \eta_{\alpha v u \bar{k}}^* e^{-\gamma_{\alpha k} t}; \quad (\gamma_{\alpha \bar{k}} = \gamma_{\alpha k}^*). \quad (3.10)$$

耗散子代数的构造是从耗散子分解出发的,

$$\hat{F}_{\alpha u} = \sum_k \hat{f}_{\alpha u k}. \quad (3.11)$$

为了使溶剂化模坐标可以满足式 (3.9) 和 (3.10), 我们让这组耗散子 $\{\hat{f}_{\alpha u k}\}$ 服从

$$\begin{aligned} \langle \hat{f}_{\alpha u k}(t) \hat{f}_{\alpha' v k'}(0) \rangle_B &= \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{k k'} \eta_{\alpha v k} e^{-\gamma_{\alpha k} t}, \\ \langle \hat{f}_{\alpha' v k'}(0) \hat{f}_{\alpha u k}(t) \rangle_B &= \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{k k'} \eta_{\alpha v k}^* e^{-\gamma_{\alpha k} t}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

这样就可以得到广义扩散方程^[133,134]

$$\text{tr}_B \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{f}_{\alpha u k} \right)_B \rho_{\Gamma}(t) \right] = -\gamma_{\alpha k} \text{tr}_B [\hat{f}_{\alpha u k} \rho_{\Gamma}(t)]. \quad (3.13)$$

DEOM 中的动力学变量是耗散子密度算符 (DDOs):^[133-135]

$$\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t) \equiv \text{tr}_B \left[\left(\prod_{\alpha u k} \hat{f}_{\alpha u k}^{n_{\alpha u k}} \right)^{\circ} \rho_{\Gamma}(t) \right]. \quad (3.14)$$

这里, $\mathbf{n} \equiv \{n_{\alpha u k}\}$ 表征了所有 n 阶耗散子的结构, 其中 $n = \sum_{\alpha u k} n_{\alpha u k}$ 。对于玻色型耗散子, 要求 $n_{\alpha u k} \geq 0$

体系约化密度算符是其中的 $\rho_0^{(0)}$ 。 $(\dots)^{\circ}$ 中的耗散子算符乘积是不可约的, 对于玻色型耗散子, 即满足 $(\hat{f}_{\alpha u k} \hat{f}_{\alpha' v k'})^{\circ} = (\hat{f}_{\alpha' v k'} \hat{f}_{\alpha u k})^{\circ}$ 。广义扩散方程 (3.13) 用 DDOs 的形式表示为

$$\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; h_B^{\times}) = -i \left(\sum_{\alpha u k} n_{\alpha u k} \gamma_{\alpha k} \right) \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t). \quad (3.15)$$

上式体现了环境哈密顿量的作用。这里, 我们标记 $\hat{A}^{\times}(\cdot) \equiv [\hat{A}, \cdot]$ 。耗散子代数是 Liouville 空间到 DEOM 空间一个很自然的拓展。任意一个 \mathcal{O} 算符作用到式 (3.14) 中的 $\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t)$ 上, 即作用到 DDO 上, 可以表示为

$$\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \mathcal{O}) \equiv \text{tr}_B \left[\left(\prod_{\alpha u k} \hat{f}_{\alpha u k}^{n_{\alpha u k}} \right)^{\circ} \rho_{\Gamma}(t; \mathcal{O}) \right] \quad (3.16)$$

其中 $\rho_{\text{T}}(t; \mathcal{O}) \equiv \mathcal{O}\rho_{\text{T}}(t)$. 全文将采用上面的记号。对于 Liouville 空间任意一个力学量算符 \hat{A} 的作用, 我们记作

$$\begin{aligned}\hat{A}^{\gt} \rho_{\text{T}}(t) &\equiv \hat{A}\rho_{\text{T}}(t), \\ \hat{A}^{\lt} \rho_{\text{T}}(t) &\equiv \rho_{\text{T}}(t)\hat{A}.\end{aligned}\quad (3.17)$$

体系-环境耦合作用采用广义 Wick 定理^[133,134] 来处理,

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{f}_{\alpha uk}^{\gt}) &= \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t) + \sum_{\alpha'vk'} n_{\alpha'vk'} \langle \hat{f}_{\alpha'vk'} \hat{f}_{\alpha uk} \rangle_{\text{B}}^{\gt} \rho_{\mathbf{n}_{\alpha'vk'}^-}^{(n-1)}(t), \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{f}_{\alpha uk}^{\lt}) &= \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t) + \sum_{\alpha'vk'} n_{\alpha'vk'} \langle \hat{f}_{\alpha uk} \hat{f}_{\alpha'vk'} \rangle_{\text{B}}^{\lt} \rho_{\mathbf{n}_{\alpha'vk'}^-}^{(n-1)}(t).\end{aligned}\quad (3.18)$$

下标 $\mathbf{n}_{\alpha uk}^{\pm}$ 与 \mathbf{n} 的差别是在特定的 $\hat{f}_{\alpha uk}$ 耗散子上布局数 $n_{\alpha uk}$ 相差 ± 1 . 而且, 根据式 (3.12),

$$\begin{aligned}\langle \hat{f}_{\alpha uk} \hat{f}_{\alpha'vk'} \rangle_{\text{B}}^{\gt} &\equiv \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{kk'} \langle \hat{f}_{\alpha uk}(0+) \hat{f}_{\alpha'vk'} \rangle_{\text{B}} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{kk'} \eta_{\alpha uvk}, \\ \langle \hat{f}_{\alpha'vk'} \hat{f}_{\alpha uk} \rangle_{\text{B}}^{\lt} &\equiv \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{kk'} \langle \hat{f}_{\alpha'vk'} \hat{f}_{\alpha uk}(0+) \rangle_{\text{B}} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{kk'} \eta_{\alpha uv\bar{k}}^*.\end{aligned}\quad (3.19)$$

因此式 (3.18) 可化为,

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{f}_{\alpha uk}^{\gt}) &= \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t) + \sum_v n_{\alpha vk} \eta_{\alpha uvk} \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t), \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{f}_{\alpha uk}^{\lt}) &= \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t) + \sum_v n_{\alpha vk} \eta_{\alpha uv\bar{k}}^* \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t).\end{aligned}\quad (3.20)$$

由于溶剂化模坐标 $\hat{F}_{\alpha u}$ 具有明确的物理意义, 我们给出

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{F}_{\alpha u}^{\gt}) &= \sum_k \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t) + \sum_{vk} n_{\alpha vk} \eta_{\alpha uvk} \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t), \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{F}_{\alpha u}^{\lt}) &= \sum_k \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t) + \sum_{vk} n_{\alpha vk} \eta_{\alpha uv\bar{k}}^* \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t).\end{aligned}\quad (3.21)$$

该式反映了溶剂化模坐标在耗散子约化密度算符上作用形式。

对式 (3.14) 中的整个复合密度算符 $\rho_{\text{T}}(t)$ 应用 Liouville-von Neumann 方程, 然后利用式 (3.11) 和 (3.15), 结合坐标空间的耗散子代数 (3.20), 我们最终得到所谓的 DEOM^[133] 公式

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{\mathbf{n}}^{(n)} &= - \left(i\mathcal{L}_s + \sum_{\alpha uk} n_{\alpha uk} \gamma_{\alpha k} \right) \rho_{\mathbf{n}}^{(n)} - i \sum_{\alpha uk} [\hat{Q}_u, \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}] \\ &\quad - i \sum_{\alpha vk} n_{\alpha vk} \left[\eta_{\alpha uvk} \hat{Q}_u \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)} - \eta_{\alpha uv\bar{k}}^* \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)} \hat{Q}_u \right].\end{aligned}\quad (3.22)$$

$H_s, \{\hat{Q}_u\}, \{\eta_{\alpha uvk}\}, \{\gamma_{\alpha k}\}$ 唯一确定了一个级联方程组。该式和 HEOM 公式描述了相同的动力学。^[86,98,115-117,136]

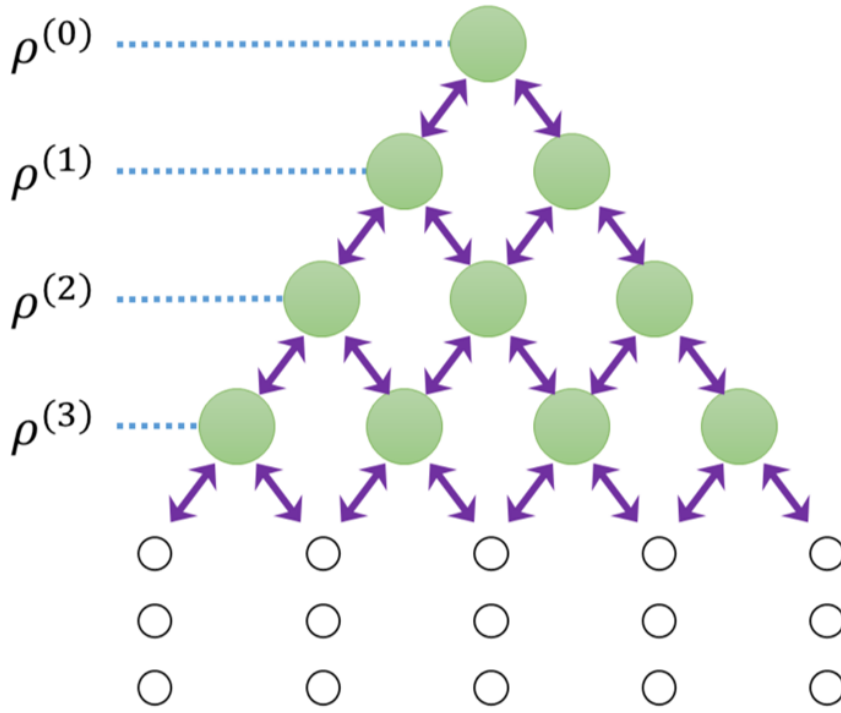


图 3.1 DEOM 级联结构示意图

我们定义溶剂化模动量

$$\hat{\Phi}_{\alpha u} \equiv i[H_T, \hat{F}_{\alpha u}] = i[h_{\alpha}, \hat{F}_{\alpha u}]. \quad (3.23)$$

则有对易关系

$$[\hat{F}_{\alpha u}, \hat{\Phi}_{\alpha' v}] = i\delta_{\alpha\alpha'}\Omega_{\alpha uv}. \quad (3.24)$$

其中, $\Omega_{\alpha uv}$ 是一个常数

$$\Omega_{\alpha uv} \equiv \sum_j c_{\alpha u j} c_{\alpha v j} \omega_{\alpha j}. \quad (3.25)$$

通过式 (3.8), 容易证明

$$\Omega_{\alpha uv} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega J_{\alpha uv}(\omega). \quad (3.26)$$

根据式 (3.9), 还可以得到

$$\Omega_{\alpha uv} = -2i \sum_k \gamma_{\alpha k} \eta_{\alpha uv k} = 2i \sum_k \gamma_{\alpha k} \eta_{\alpha uv k}^*. \quad (3.27)$$

类比式 (3.11) 我们可以对溶剂化模动量进行分解

$$\hat{\Phi}_{\alpha u} = \sum_k \hat{\varphi}_{\alpha uk}. \quad (3.28)$$

最终我们得到关于 $\{\hat{\varphi}_{\alpha uk}\}$ 的动量空间的耗散子代数

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{\varphi}_{\alpha uk}^{\gt}) &= -\gamma_{\alpha k} \left[\rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t) - \sum_v n_{\alpha vk} \eta_{\alpha v k} \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t) \right], \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{\varphi}_{\alpha uk}^{\lt}) &= -\gamma_{\alpha k} \left[\rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t) - \sum_v n_{\alpha vk} \eta_{\alpha v \bar{k}}^* \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t) \right].\end{aligned}\quad (3.29)$$

同样地, 由于溶剂化模动量 $\hat{\Phi}_{\alpha u}$ 具有明确的物理意义, 我们给出

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{\Phi}_{\alpha u}^{\gt}) &= -\sum_k \gamma_{\alpha k} \left[\rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t) - \sum_v n_{\alpha vk} \eta_{\alpha v k} \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t) \right], \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{\Phi}_{\alpha u}^{\lt}) &= -\sum_k \gamma_{\alpha k} \left[\rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t) - \sum_v n_{\alpha vk} \eta_{\alpha v \bar{k}}^* \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t) \right].\end{aligned}\quad (3.30)$$

该式反映了溶剂化模动量在耗散子约化密度算符上作用形式。耗散子坐标的代数式 (3.20) 和耗散子动量的代数式 (3.29) 一起构成了相空间的耗散子代数。作如下定义

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; [\hat{f}_{\alpha uk}, \hat{\varphi}_{\alpha vk'}]^{\gt}) &\equiv \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}[t; (\hat{f}_{\alpha uk} \hat{\varphi}_{\alpha vk'})^{\gt}] - \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}[t; (\hat{\varphi}_{\alpha vk'} \hat{f}_{\alpha uk})^{\gt}], \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; [\hat{f}_{\alpha uk}, \hat{\varphi}_{\alpha vk'}]^{\lt}) &\equiv \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}[t; (\hat{f}_{\alpha uk} \hat{\varphi}_{\alpha vk'})^{\lt}] - \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}[t; (\hat{\varphi}_{\alpha vk'} \hat{f}_{\alpha uk})^{\lt}].\end{aligned}\quad (3.31)$$

根据前述的相空间耗散子代数, 可以得到

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; [\hat{f}_{\alpha uk}, \hat{\varphi}_{\alpha vk'}]^{\gt}) &= 2\gamma_{\alpha k} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{kk'} \eta_{\alpha v k} \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t), \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; [\hat{f}_{\alpha uk}, \hat{\varphi}_{\alpha vk'}]^{\lt}) &= -2\gamma_{\alpha k} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{kk'} \eta_{\alpha v \bar{k}}^* \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t).\end{aligned}\quad (3.32)$$

于是我们推导出

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; [\hat{F}_{\alpha u}, \hat{\Phi}_{\alpha'v}]^{\gt}) &= 2 \left(\sum_k \gamma_{\alpha k} \eta_{\alpha v k} \right) \delta_{\alpha\alpha'} \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t) = i \delta_{\alpha\alpha'} \Omega_{\alpha v} \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t), \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; [\hat{F}_{\alpha u}, \hat{\Phi}_{\alpha'v}]^{\lt}) &= -2 \left(\sum_k \gamma_{\alpha k} \eta_{\alpha v \bar{k}}^* \right) \delta_{\alpha\alpha'} \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t) = i \delta_{\alpha\alpha'} \Omega_{\alpha v} \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t).\end{aligned}\quad (3.33)$$

由此可见, 正如式 (3.24) 所描述的, $[\hat{F}_{\alpha u}, \hat{\Phi}_{\alpha v}]$ 是一个常数, 所以与耗散子密度算符 (DDOs) 对易, 左作用和右作用的结果都一样, 都是直接乘到耗散子密度算符 (DDOs) 上面。

3.2 耗散子的产生湮灭算符

3.2.1 耗散子的湮灭和产生算符

根据 (3.20) 和式 (3.29), 可得

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}\left(t; \frac{1}{2}(\hat{f}_{\alpha uk}^{\gt} + \frac{1}{\gamma_{\alpha k}} \hat{\varphi}_{\alpha uk}^{\gt})\right) &= \sum_v n_{\alpha vk} \eta_{\alpha v k} \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t), \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}\left(t; \frac{1}{2}(\hat{f}_{\alpha uk}^{\lt} + \frac{1}{\gamma_{\alpha k}} \hat{\varphi}_{\alpha uk}^{\lt})\right) &= \sum_v n_{\alpha vk} \eta_{\alpha v \bar{k}}^* \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t),\end{aligned}\quad (3.34)$$

以及

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}\left(t; \frac{1}{2}(\hat{f}_{\alpha uk}^> - \frac{1}{\gamma_{\alpha k}}\hat{\varphi}_{\alpha uk}^>)\right) &= \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t), \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}\left(t; \frac{1}{2}(\hat{f}_{\alpha uk}^< - \frac{1}{\gamma_{\alpha k}}\hat{\varphi}_{\alpha uk}^<)\right) &= \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t).\end{aligned}\quad (3.35)$$

定义耗散子的湮灭算符和产生算符

$$\hat{d}_{\alpha uk}^> = \frac{1}{2}(\hat{f}_{\alpha uk}^> + \frac{1}{\gamma_{\alpha k}}\hat{\varphi}_{\alpha uk}^>), \quad \hat{d}_{\alpha uk}^+ = \frac{1}{2}(\hat{f}_{\alpha uk}^> - \frac{1}{\gamma_{\alpha k}}\hat{\varphi}_{\alpha uk}^>), \quad (3.36)$$

$$\hat{d}_{\alpha uk}^< = \frac{1}{2}(\hat{f}_{\alpha uk}^< + \frac{1}{\gamma_{\alpha k}}\hat{\varphi}_{\alpha uk}^<), \quad \hat{d}_{\alpha uk}^- = \frac{1}{2}(\hat{f}_{\alpha uk}^< - \frac{1}{\gamma_{\alpha k}}\hat{\varphi}_{\alpha uk}^<). \quad (3.37)$$

相应地, 逆变换为

$$\hat{f}_{\alpha uk}^> = (\hat{d}_{\alpha uk}^- + \hat{d}_{\alpha uk}^+), \quad \hat{\varphi}_{\alpha uk}^> = \gamma_{\alpha k}(\hat{d}_{\alpha uk}^- - \hat{d}_{\alpha uk}^+), \quad (3.38)$$

$$\hat{f}_{\alpha uk}^< = (\hat{d}_{\alpha uk}^- + \hat{d}_{\alpha uk}^+), \quad \hat{\varphi}_{\alpha uk}^< = \gamma_{\alpha k}(\hat{d}_{\alpha uk}^- - \hat{d}_{\alpha uk}^+). \quad (3.39)$$

此时根据 (3.34)–式 (3.35), 便有

$$\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{d}_{\alpha uk}^-) = \sum_v n_{\alpha vk} \eta_{\alpha v k} \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t), \quad \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{d}_{\alpha uk}^+) = \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t), \quad (3.40)$$

$$\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{d}_{\alpha uk}^-) = \sum_v n_{\alpha vk} \eta_{\alpha v k}^* \rho_{\mathbf{n}_{\alpha vk}^-}^{(n-1)}(t), \quad \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{d}_{\alpha uk}^+) = \rho_{\mathbf{n}_{\alpha uk}^+}^{(n+1)}(t). \quad (3.41)$$

这就是耗散子的湮灭算符和产生算符对耗散子密度算符的作用。此外, 通过定义 (3.36) 和式 (3.37), 利用式 (3.32), 可以证明:

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; [\hat{d}_{\alpha uk}^-, \hat{d}_{\alpha v k'}^+]^>) &= -\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{kk'} \eta_{\alpha v k} \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t), \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; [\hat{d}_{\alpha uk}^-, \hat{d}_{\alpha v k'}^+]^<) &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{kk'} \eta_{\alpha v k}^* \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t).\end{aligned}\quad (3.42)$$

这是耗散子湮灭和产生算符之间的对易关系。

3.3 耗散子动力学空间的量子力学

耗散子理论包括耗散子运动式 (3.22)、耗散子代数 (关于溶剂化坐标的耗散子代数 (3.11) 和式 (3.20) 以及关于溶剂化动量的耗散子代数 (3.28) 和式 (3.29)。这些公式一起构成了耗散子动力学空间的量子力学的理论基础。耗散子动力学空间的量子力学可计算和以下三类物理量有关的期望值和相关函数:

$$\hat{A} \in \{\hat{A}_S, \hat{A}_S \hat{F}_{\alpha u}, \hat{A}_S \hat{\Phi}_{\alpha u}\}, \quad (3.43)$$

式中, \hat{A}_S 是体系空间的任意力学量。

3.3.1. 均值的计算

耗散子动力学空间的量子力学是 Liouville 空间的量子力学的自然推广。在耗散子动力学空间中，总系统的密度算符 $\rho_{\text{T}}(t)$ 被映射为

$$\rho_{\text{T}}(t) \rightarrow \boldsymbol{\rho}(t) = \{\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t); n = 0, 1, 2, \dots\}. \quad (3.44)$$

相应地，我们把力学量算符也映射到耗散子动力学空间，即

$$\hat{A} \rightarrow \hat{\mathbf{A}} \equiv \{\hat{A}_{\mathbf{n}}^{(n)}; n = 0, 1, 2, \dots\}, \quad (3.45)$$

从而，力学量期望值

$$\bar{A}(t) \equiv \text{Tr}[\hat{A}\rho_{\text{T}}(t)] = \sum_{\mathbf{n}} \text{tr}_{\text{S}}[\hat{A}_{\mathbf{n}}^{(n)}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t)]. \quad (3.46)$$

式 (3.43) 中的三类物理量的映射分别为

$$\hat{A}_{\text{S}} \rightarrow \hat{\mathbf{A}} = \{\hat{A}^{(0)} = \hat{A}_{\text{S}}; \hat{A}_{\mathbf{n}}^{(n>0)} = 0\}, \quad (3.47)$$

$$\hat{A}_{\text{S}}\hat{F}_{\alpha u} \rightarrow \hat{\mathbf{A}} = \{\hat{A}_{\alpha'vk}^{(1)} = \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{uv}\hat{A}_{\text{S}}; \hat{A}_{\mathbf{n}}^{(n\neq 1)} = 0\}, \quad (3.48)$$

$$\hat{A}_{\text{S}}\hat{\Phi}_{\alpha u} \rightarrow \hat{\mathbf{A}} = \{\hat{A}_{\alpha'vk}^{(1)} = -\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{uv}\gamma_{\alpha k}\hat{A}_{\text{S}}; \hat{A}_{\mathbf{n}}^{(n\neq 1)} = 0\}. \quad (3.49)$$

具体地，三类物理量的期望值为：

$$\bar{A}_{\text{S}}(t) \equiv \text{Tr}[\hat{A}_{\text{S}}\rho_{\text{T}}(t)] = \text{tr}_{\text{S}}[\hat{A}_{\text{S}}\rho^{(0)}(t)]. \quad (3.50)$$

$$\text{Tr}[\hat{A}_{\text{S}}\hat{F}_{\alpha u}\rho_{\text{T}}(t)] = \text{tr}_{\text{S}}\{\hat{A}_{\text{S}}\text{tr}_{\text{B}}[\hat{F}_{\alpha u}\rho_{\text{T}}(t)]\} = \sum_k \text{tr}_{\text{S}}\{\hat{A}_{\text{S}}\rho_{\alpha uk}^{(1)}(t)\}. \quad (3.51)$$

$$\text{Tr}[\hat{A}_{\text{S}}\hat{\Phi}_{\alpha u}\rho_{\text{T}}(t)] = \text{tr}_{\text{S}}\{\hat{A}_{\text{S}}\text{tr}_{\text{B}}[\hat{\Phi}_{\alpha u}\rho_{\text{T}}(t)]\} = -\sum_k \gamma_{\alpha k}\text{tr}_{\text{S}}\{\hat{A}_{\text{S}}\rho_{\alpha uk}^{(1)}(t)\}. \quad (3.52)$$

3.3.2. 相关函数的计算

\hat{A} 与 \hat{B} 之间的相关函数为

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle = \langle \hat{A}e^{-i\mathcal{L}\tau t}\hat{B}^>\rho_{\text{T}}^{\text{st}} \rangle \equiv \langle \hat{A}\rho_{\text{T}}(t; \hat{B}^>) \rangle, \quad (3.53)$$

通过 Liouville 空间到耗散子动力学空间的映射，相关函数表示为

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle = \sum_{\mathbf{n}} \text{tr}_{\text{S}}[\hat{A}_{\mathbf{n}}^{(n)}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{B}^>)]. \quad (3.54)$$

其中的 $\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{B}^>) \equiv \{\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{B}^>)\}$ 满足耗散子运动式 (3.22)。它的初值 $\rho_{\text{T}}(0; \hat{B}^>) = \hat{B}^>\rho_{\text{T}}^{\text{st}}$ ，可以通过下式确定

$$\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(0; \hat{B}^>) \equiv \text{tr}_{\text{B}}\left[\left(\prod_{\alpha uk} \hat{f}_{\alpha uk}^{n\alpha uk}\right)^{\circ} \hat{B}^>\rho_{\text{T}}^{\text{st}}\right]. \quad (3.55)$$

于是, 对于式 (3.43) 中的三类算符, 我们有

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(0; \hat{B}_s^>) &= \hat{B}_s \rho_{\mathbf{n}}^{(n);st}, \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(0; (\hat{B}_s \hat{F}_{\alpha u})^>) &= \hat{B}_s \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(0; (\hat{F}_{\alpha u})^>), \\ \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(0; (\hat{B}_s \hat{\Phi}_{\alpha u})^>) &= \hat{B}_s \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(0; (\hat{\Phi}_{\alpha u})^>).\end{aligned}\quad (3.56)$$

利用耗散子代数, 可得

$$\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(0; (\hat{F}_{\alpha u})^>) = \sum_k \left[\rho_{\mathbf{n}_{\alpha u k}^+}^{(n+1);st} + \sum_v n_{\alpha v k} \eta_{\alpha v k} \rho_{\mathbf{n}_{\alpha v k}^-}^{(n-1);st} \right], \quad (3.57)$$

以及

$$\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(0; (\hat{\Phi}_{\alpha u})^>) = - \sum_k \gamma_{\alpha k} \left[\rho_{\mathbf{n}_{\alpha u k}^+}^{(n+1);st} - \sum_v n_{\alpha v k} \eta_{\alpha v k} \rho_{\mathbf{n}_{\alpha v k}^-}^{(n-1);st} \right]. \quad (3.58)$$

这里的 $\{\rho_{\mathbf{n}}^{(n);st}\}$ 是动力学式 (3.22) 的稳态解。相关函数的计算步骤如下: 第一步, 计算 DEOM 的稳态解 $\{\rho_{\mathbf{n}}^{(n);st}\}$, 可以通过平衡演化或自洽迭代;^[142] 第二步, 通过 (3.56)–式 (3.58), 确定初始值 $\{\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(0; \hat{B}^>)\}$; 第三步, 根据 DEOM 式 (3.22) 演化, 以得到 $\{\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t; \hat{B}^>)\}$; 第四步通过 (3.50)–式 (3.49), 计算 $\langle \hat{A}(t) \hat{B}(0) \rangle$ 。这里的 \hat{A} 或 \hat{B} 都可以是式 (3.43) 中所涉及的物理量。

3.4 本章小结

本章主要介绍了耗散子理论，包括耗散子运动式 (3.22)、耗散子代数（关于溶剂化坐标的耗散子代数 (3.11) 和式 (3.20) 以及关于溶剂化动量的耗散子代数 (3.28) 和式 (3.29)）。这些公式一起构成了耗散子动力学空间的量子力学的理论基础。有了耗散子动力学空间的量子力学，我们就可计算物理可观测量的期望值和相关函数。

第4章 体系与环境纠缠的光吸收谱

光谱,是表征物质结构最为常用和有效的手段之一。当所施加的光场不仅与体系发生相互作用,而且还会与环境相耦合时,就会产生所谓的 Fano 效应。在本章中,我们的研究中心是体系与环境纠缠的光吸收谱,以及其中的 Fano 干涉线型。我们同时利用体系-环境纠缠定理和耗散子运动方程 (DEOM) 理论,计算和讨论了不同环境偶极的情形下, Fano 干涉线型的变化。这其中所反映的体系-环境纠缠效应,对微观纳米器件的光学操控有着重要的借鉴意义。

4.1 线性吸收光谱

在本节中,我们简要介绍一下线性吸收光谱。线性吸收光谱是线性光谱学中最重要的一类,它被广泛应用于分子和固体的表征。根据第2章中介绍的线性响应理论,外场 $E(t)$ 作用下的一阶极化响应为

$$P^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^t d\tau \chi(t-\tau)E(\tau). \quad (4.1)$$

这里的

$$\chi(t-\tau) = i\langle[\hat{\mu}(t), \hat{\mu}(\tau)]\rangle \quad (4.2)$$

是偶极-偶极响应函数。根据电动力学的理论,一阶极化所发射的电场强度为

$$E^{(1)}(t) \propto -iP^{(1)}(t). \quad (4.3)$$

探测器所测量的是长时间内总光场的强度总和,即

$$\int_0^{\infty} dt |E(t) + E^{(1)}(t)|^2 = \int_0^{\infty} dt \left\{ |E(t)|^2 + |E^{(1)}(t)|^2 + 2\text{Re}[E(t)E^{(1)}(t)] \right\}. \quad (4.4)$$

线性吸收光谱的实验装置如图4.1所示。其中,光谱仪的作用就是对电场作傅里叶变换,转到频率域:

$$|E_0(\omega) + E^{(1)}(\omega)|^2 = |E_0(\omega)|^2 + |E^{(1)}(\omega)|^2 + 2\text{Re}E_0(\omega)E^{(1)}(\omega). \quad (4.5)$$

因为我们讨论的是微扰情形,上式右边第二项作为高阶微扰可以忽略。测量吸收谱时,通常会用透过前的光强对透过后的光强进行归一化,即

$$\frac{I}{I_0} \equiv \frac{|E_0(\omega) + E^{(1)}(\omega)|^2}{|E_0(\omega)|^2} = 1 + \frac{2\text{Re}E_0(\omega)E^{(1)}(\omega)}{|E_0(\omega)|^2}. \quad (4.6)$$

线性微扰下,吸收光谱可以表示为

$$A(\omega) \propto -\frac{|E_0(\omega) + E^{(1)}(\omega)|^2}{|E_0(\omega)|^2} + 1 = -\frac{2\text{Re}E_0(\omega)E^{(1)}(\omega)}{|E_0(\omega)|^2} = -2\text{Re}E^{(1)}(\omega) \quad (4.7)$$

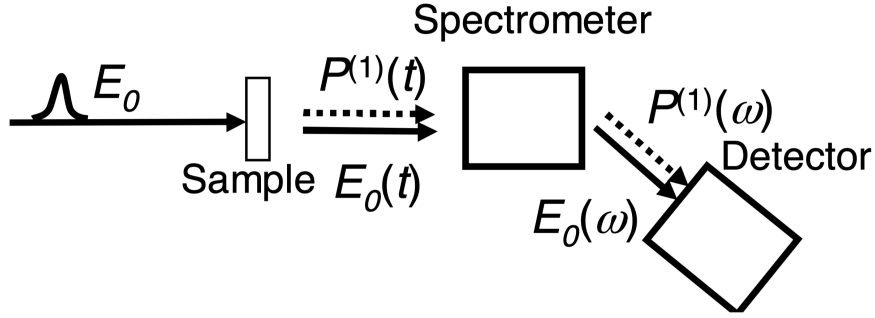


图 4.1 线性吸收光谱的实验装置简图，图片选自 Peter Hamm, Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy: A Practical Approach.

最终，我们得到吸收光谱

$$A(\omega) \propto \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \tilde{C}'(t) = C_{AB}. \quad (4.8)$$

这里的

$$\chi(t - \tau) = i \langle \hat{\mu}(t) \hat{\mu}(\tau) \rangle \quad (4.9)$$

是偶极-偶极相关函数。

4.2 Fano 共振线型

Fano 共振是一种会产生非对称线形的散射共振现象，是相互作用量子系统的一个特征，存在于原子和半导体异质结构等体系的光谱学中，大量研究已证实电磁超材料和光子晶体等结构中也可以诱导 Fano 共振的产生，并且在激光器、传感器和光学领域有很大的应用潜力^[143-145]。当电子的跃迁或隧穿过程发生在两个相互作用的态之间，其中的一个态是离散态（孤立能级），而另一个态是连续态，并且孤立能级处于连续态的能量范围，由于跃迁过程导致的发射光谱或者隧穿过程出现的共振隧穿峰，会出现由于两个态的量子干涉所造成的非对称线型，这种现象就称为 Fano 共振，对应的线型称为 Fano 线型。图4.2 基于离散态和连续态的叠加阐述解释了 Fano 共振现象。

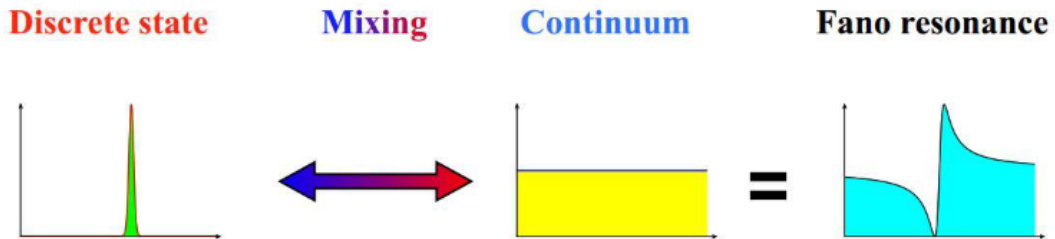


图 4.2 基于离散态和连续态叠加来阐述解释 Fano 共振的示意图^[146]

4.3 自旋-玻色模型中的 Fano 线型

我们重点研究单耗散模的自旋-玻色模型，并计算 Fano 干涉谱。我们将会看到，基于体系-环境纠缠定理的间接计算，与 DEOM 直接计算^[131]的结果完全一致。

有外场 $E(t)$ 时，设整个体系-环境复合模型的 Hamilton 量为

$$H_T(t) = \frac{\Omega}{2} \hat{\sigma}_z + h_B + \hat{\sigma}_x \hat{F} - \hat{\mu}_T E(t), \quad (4.10)$$

其中

$$\hat{\mu}_T = \mu_S \hat{\sigma}_x + \nu_B \hat{F}. \quad (4.11)$$

第一项， $\hat{\mu}_S = \mu_S \hat{\sigma}_x$ ，代表二能级体系（或溶质分子）的跃迁偶极，体系本身没有永久偶极。式 (4.11) 第二项描述的是外光场 $E(t)$ 诱导的热库（溶剂）偶极。从物理上讲，这对应于单个溶剂分子的极性较小但方向随机的情况。因此，大部分溶剂在非极性溶质分子周围是各向同性的。假设外光场是线性极化的，外光场将破坏原来的各向同性的对称性，诱导溶剂极化。另一方面，由于式 (4.10) 中存在的体系-环境耦合作用，溶质体系的跃迁偶极也可以诱导溶剂发生极化，即溶剂化模坐标 \hat{F} 发生改变。

尽管如此，为了完成我们当前的工作，我们假设环境的极化，即式 (4.11) 的第二项，形式为 $\hat{\mu}_B = \nu_B \hat{F}$ 。整个复合系统的极化率表示为

$$\Xi(\omega) \equiv i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\hat{\mu}_T(t), \hat{\mu}_T(0)] \rangle = \mu_S^2 \chi_{SS}(\omega) + 2\mu_S \nu_B \chi_{SB}(\omega) + \nu_B^2 \chi_{BB}(\omega), \quad (4.12)$$

其中 [参见式 (2.47) 和 (2.56)]

$$\begin{aligned} \chi_{SS}(\omega) &\equiv i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\hat{\sigma}_x(t), \hat{\sigma}_x(0)] \rangle, \\ \chi_{SB}(\omega) &\equiv i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\hat{\sigma}_x(t), \hat{F}(0)] \rangle, \\ \chi_{BB}(\omega) &\equiv i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\hat{F}(t), \hat{F}(0)] \rangle. \end{aligned} \quad (4.13)$$

运用体系-环境纠缠定理式 (2.53) 与 (2.54)，可以使式 (4.12) 重写为

$$\Xi(\omega) = \nu_B^2 \tilde{\phi}(\omega) + [\mu_S - \nu_B \tilde{\phi}(\omega)]^2 \chi_{SS}(\omega). \quad (4.14)$$

进一步，我们标记

$$\begin{aligned} \phi_r(\omega) &\equiv \text{Re } \tilde{\phi}(\omega), \quad \phi_i(\omega) \equiv \text{Im } \tilde{\phi}(\omega), \\ q(\omega) &\equiv \mu_S - \nu_B \phi_r(\omega). \end{aligned} \quad (4.15)$$

再引入

$$z(\omega) \equiv \frac{\chi_{SS}(\omega)}{|\chi_{SS}(\omega)|^2} \equiv z_r(\omega) + iz_i(\omega). \quad (4.16)$$

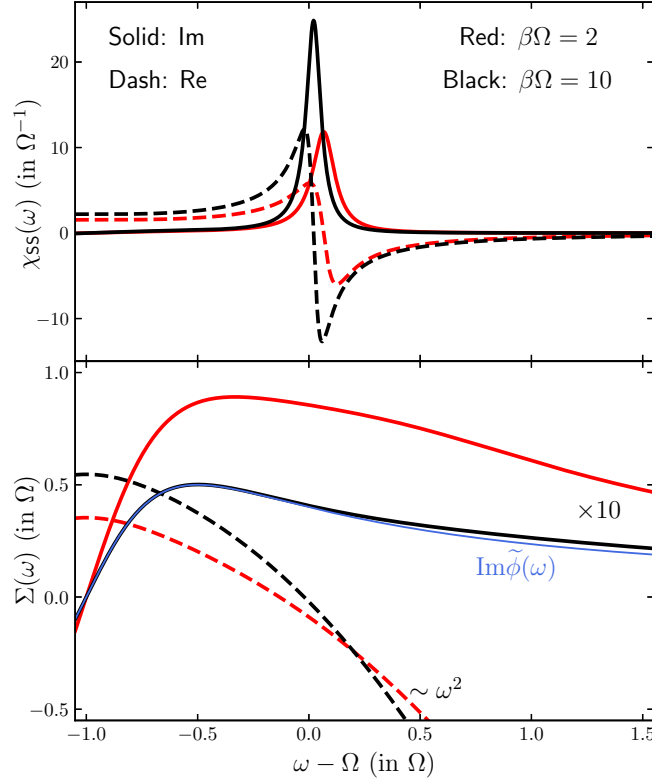


图 4.3 上半图是 $\chi_{ss}(\omega)$ 的实部（虚线）和虚部（实线），下半图是 $\Sigma(\omega)$ ，黑线表示低温情形 ($\beta\Omega = 10$)，红线表示高温情形 ($\beta\Omega = 2$)。作为比较， $\text{Im} \tilde{\phi}(\omega)$ （蓝色细线）也画在一起。为了作图方便且清楚，下半图的实线纵坐标都放大了 10 倍。Re $\Sigma(\omega)$ 在 ω 趋于 $+\infty$ 的渐进行为是二次的。环境采用的是 Drude 谱 $\tilde{\phi}(\omega) = 2\lambda\gamma/(\gamma - i\omega)$ ，参数的选取如下： $\lambda = 0.05\Omega$ ， $\gamma = 0.5\Omega$ 。

这儿， $z_r(\omega) \equiv \text{Re} z(\omega)$ ， $z_i(\omega) \equiv \text{Im} z(\omega)$ 。通过一些简单的代数可以从式 (4.14) 得到

$$\begin{aligned} \frac{\text{Re} \Xi(\omega)}{|\chi_{ss}(\omega)|^2} &= \frac{\nu_B^2 \phi_r(\omega)}{|\chi_{ss}(\omega)|^2} + 2\nu_B \phi_i(\omega) q(\omega) z_i(\omega) \\ &\quad + [q^2(\omega) - \nu_B^2 \phi_i^2(\omega)] z_r(\omega), \end{aligned} \quad (4.17)$$

以及

$$\begin{aligned} \frac{\text{Im} \Xi(\omega)}{|\chi_{ss}(\omega)|^2} &= [z_i(\omega) - \phi_i(\omega)] [q^2(\omega) + \nu_B^2 \phi_i(\omega) z_i(\omega)] \\ &\quad + \phi_i(\omega) [q(\omega) - \nu_B z_r(\omega)]^2. \end{aligned} \quad (4.18)$$

下面是上式的推导过程：

$$\chi(\omega) = \nu_B^2 \tilde{\phi}(\omega) + [\mu_s - \nu_B \tilde{\phi}(\omega)]^2 \tilde{\chi}_{ss}(\omega) \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\chi(\omega)}{|\tilde{\chi}_{ss}(\omega)|^2} &= \nu_B^2 \tilde{\phi}(\omega) |\xi(\omega)|^2 + [\mu_s - \nu_B \tilde{\phi}(\omega)]^2 \xi(\omega) \\
 &= \nu_B^2 \tilde{\phi}(\omega) |\xi(\omega)|^2 + [\mu_s - \nu_B \tilde{\phi}'(\omega) - i\nu_B \tilde{\phi}''(\omega)]^2 \xi(\omega)
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\chi(\omega)}{\nu_B^2 |\tilde{\chi}_{ss}(\omega)|^2} &= \tilde{\phi}(\omega) |\xi(\omega)|^2 + [\mu'_s - \tilde{\phi}(\omega)]^2 \xi(\omega) \\
 &= \tilde{\phi}(\omega) |\xi(\omega)|^2 + [\mu'_s - \tilde{\phi}'(\omega) - i\tilde{\phi}_i(\omega)]^2 \xi(\omega) \\
 &= \tilde{\phi}(\omega) |\xi(\omega)|^2 + [\bar{q}(\omega) - i\tilde{\phi}_i(\omega)]^2 \xi(\omega) \\
 &= \tilde{\phi}(\omega) |\xi(\omega)|^2 + [\bar{q}^2(\omega) - \tilde{\phi}_i^2(\omega) - 2i\bar{q}(\omega)\tilde{\phi}_i(\omega)] \xi(\omega)
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\chi_i(\omega)}{\nu_B^2 |\tilde{\chi}_{ss}(\omega)|^2} &= \tilde{\phi}_i(\omega) [\xi_r^2(\omega) + \xi_i^2(\omega)] + [\bar{q}^2(\omega) - \tilde{\phi}_i^2(\omega)] \xi_i(\omega) - 2\bar{q}(\omega)\tilde{\phi}_i(\omega)\xi_r(\omega) \\
 &= \tilde{\phi}_i(\omega)\xi_r^2(\omega) - 2\tilde{\phi}_i(\omega)\bar{q}(\omega)\xi_r(\omega) + \tilde{\phi}_i(\omega)\bar{q}^2(\omega) - \tilde{\phi}_i(\omega)\bar{q}^2(\omega) \\
 &\quad + \tilde{\phi}_i(\omega)\xi_i^2(\omega) + \bar{q}^2(\omega)\xi_i(\omega) - \tilde{\phi}_i^2(\omega)\xi_i(\omega) \\
 &= \tilde{\phi}_i(\omega)[\xi_r(\omega) - \bar{q}(\omega)]^2 + \bar{q}^2(\omega)\xi_i(\omega) - \tilde{\phi}_i(\omega)\bar{q}^2(\omega) \\
 &\quad + \tilde{\phi}_i(\omega)\xi_i^2(\omega) - \tilde{\phi}_i^2(\omega)\xi_i(\omega) \\
 &= \tilde{\phi}_i(\omega)[\xi_r(\omega) - \bar{q}(\omega)]^2 + \bar{q}^2(\omega)[\xi_i(\omega) - \tilde{\phi}_i(\omega)] \\
 &\quad + \tilde{\phi}_i(\omega)\xi_i(\omega)[\xi_i(\omega) - \tilde{\phi}_i(\omega)] \\
 &= \tilde{\phi}_i(\omega)[\xi_r(\omega) - \bar{q}(\omega)]^2 + [\xi_i(\omega) - \tilde{\phi}_i(\omega)][\bar{q}^2(\omega) + \tilde{\phi}_i(\omega)\xi_i(\omega)]
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

$$\bar{q}(\omega) \equiv \mu'_s - \tilde{\phi}_r(\omega). \tag{4.23}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\chi_r(\omega)}{\nu_B^2 |\tilde{\chi}_{ss}(\omega)|^2} &= \tilde{\phi}_r(\omega) [\xi_r^2(\omega) + \xi_i^2(\omega)] + [\bar{q}^2(\omega) - \tilde{\phi}_i^2(\omega)] \xi_r(\omega) \\
 &\quad + 2\bar{q}(\omega)\tilde{\phi}_i(\omega)\xi_i(\omega)
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\chi_r(\omega)}{\nu_B^2} &= \tilde{\phi}_r(\omega) + \frac{[\bar{q}^2(\omega) - \tilde{\phi}_i^2(\omega)] \xi_r(\omega)}{\xi_r^2(\omega) + \xi_i^2(\omega)} \\
 &\quad + \frac{2\bar{q}(\omega)\tilde{\phi}_i(\omega)\xi_i(\omega)}{\xi_r^2(\omega) + \xi_i^2(\omega)}
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

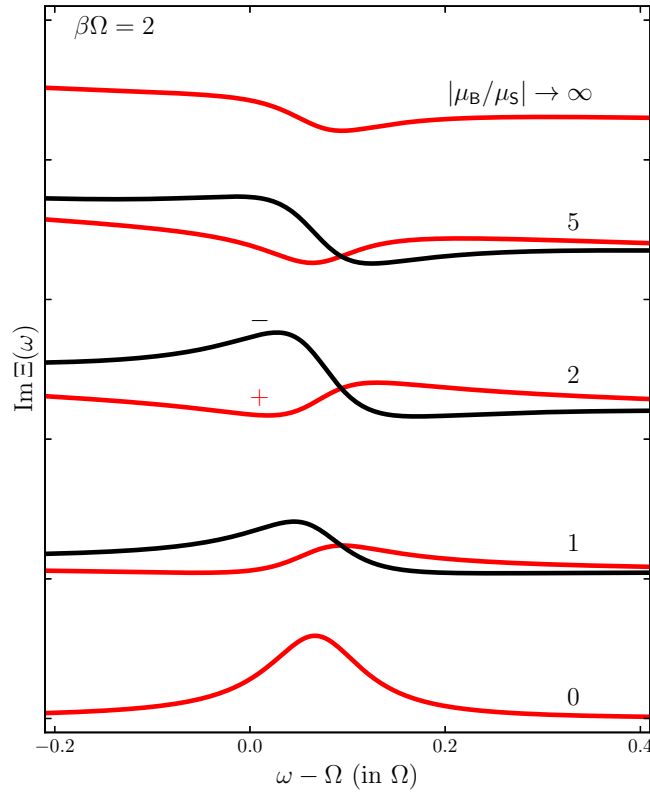


图 4.4 图 4.3 中高温情形的响应谱 $\text{Im } \Xi(\omega)$ [cf. 式 (4.14)], 各线型的环境偶极 $\mu_B \equiv 2\lambda\nu_B$ 分别取为 $\mu_B/\mu_S = \infty, \pm 5, \pm 2, \pm 1, 0$. 红线对应 + 号, 黑线对应 - 号。

事实上, 式 (4.16) 中的 $z(\omega)$ 与下式的自能 $\Sigma(\omega)$ 有关,

$$\chi_{ss}(\omega) = \frac{\Omega}{\Omega^2 - \omega^2 - \Omega\Sigma(\omega)}, \quad (4.26)$$

具体关系是

$$\begin{aligned} \text{Re } \Sigma(\omega) &\equiv [\Omega^2 - \omega^2 - \Omega z_r(\omega)]/\Omega, \\ \text{Im } \Sigma(\omega) &\equiv z_i(\omega). \end{aligned} \quad (4.27)$$

注意到, 玻色-玻色模型的自能 $\Sigma(\omega) = \tilde{\phi}(\omega)$.^[20,93,127] 然而, 对于自旋-玻色模型, 自能需要通过 $\chi_{ss}(\omega)$ 用特定量子耗散理论的方法去计算。

图 4.1 描绘了 $\chi_{ss}(\omega)$ (上半图) 和相应的自能 $\Sigma(\omega)$ (下半图), 黑线表示低温情形 ($\beta\Omega = 10$), 红线表示高温情形 ($\beta\Omega = 2$)。这里, 自能 $\Sigma(\omega)$ 是通过式 (4.26) 求出来的。式 (4.26) 中的 $\chi_{ss}(\omega)$ 是通过严格的 DEOM 方法计算得到。^[133,134] 在环境没有发生极化的情形下, DEOM 方法与 HEOM 方法等价。^[98,115-117] 在环境没有发生极化的情形下 ($\nu_B = 0$), 物理上, $\text{Im } \chi_{ss}(\omega)$ 对应约化体系的线性响应谱, 而 $\text{Re } \chi_{ss}(\omega)$ 对应色散谱。正如我们预测的, 低温时光谱的峰更窄并且更强。下半图中, 我们发现 $\text{Re } \Sigma(\omega)$ 在 ω 趋于 $+\infty$ 的渐进行为是二次的。 $z_r(\omega)$ 也有相同的渐进行为, 参考式 (4.27)。正如之前提到的, 玻色-玻色模型中 $\Sigma(\omega) = \tilde{\phi}(\omega)$ 。我

们观察到，低温情形 $\text{Im } \Sigma(\omega) \approx \phi_i(\omega)$ 。这也符合我们的预期，因为低温时，玻色体系的布居主要被限制在基态和第一激发态，非常接近于自旋体系的特征。作为参照， $\tilde{\phi}_i(\omega)$ 在下半图中用蓝色细线画了出来。可以看到，这条线和黑色实线 $\text{Im } \Sigma(\omega)$ 非常接近。

图 4.2 展示了在不同相对环境偶极强度 μ_B/μ_S 的情况下，Fano 干涉光谱 $\text{Im } \Xi(\omega)$ 的线型，这里 $\mu_B \equiv 2\lambda\nu_B$ 。注意到极化率可正可负。图中，+ 号表示环境偶极与体系偶极平行，- 号表示环境偶极与体系偶极反平行。如前所述，随着温度的降低， $\text{Im } \Sigma(\omega)$ 和 $\phi_i(\omega)$ 的差别会减小，这将导致自旋-玻色模型和玻色-玻色模型的 Fano 干涉线型会更加接近。^[131,132] 可以参考式 (4.23)。这里，所有 $\Xi(\omega)$ 的结果都是通过式 (4.14) 计算的，所需的量只有 $\chi_{SS}(\omega)$ 和 $\tilde{\phi}(\omega) \equiv \phi_r(\omega) + i\phi_i(\omega)$ 。我们发现，这种使用式 (4.14) 间接计算 $\Xi(\omega)$ 的结果，与通过式 (4.12) 直接用 DEOM 计算 $\Xi(\omega)$ 的结果，是完全一致的。^[131,132] 因此体系-环境纠缠定理 [式 (2.53) 和 (2.54)] 再一次得到了数值验证。

4.4 本章小结

为使体系-环境纠缠定理“形象化”，对于自旋-玻色系统的 Fano 干涉谱，我们可对式 (4.12) 使用 DEOM 方法直接求解，或者对式 (4.14) 使用纠缠定理的方法间接求解。这两种方法得到的结果完全一致。这里所做的 Fano 分析，即式 (4.11)–(4.27)，可以很容易地扩展到更复杂的体系，注意到这里的体系-环境纠缠定理是在非平衡稳态情形下建立的。因此，我们认为体系-环境纠缠定理与具有强等离子激元场的等离子体光谱学密切相关。此外，有了体系-环境纠缠定理之后，其他方法，比如非平衡格林函数方法也可用来研究体系-环境的纠缠特性。

第5章 体系与环境纠缠的热涨落谱

热输运是自然界中非常基本、十分普遍的一种物理现象。在很多物理过程中，热输运现象扮演着非常重要的角色。热输运问题的研究是非平衡热输运理论和线性响应理论的重要组成部分。

1882年，傅立叶发表《热的解析理论》，标志着经典热传导的建立。傅立叶在热传导实验的基础上，得到线性响应下热流与温度梯度的关系，即傅立叶定律：热传导达到稳态时，热流的大小与系统中的温度梯度成正比，即

$$\mathcal{J} = -\kappa(T)\Delta T. \quad (5.1)$$

其中 \mathcal{J} 代表热流， $\kappa(T)$ 是热导率， ΔT 为温度梯度。傅立叶定律是热传导中最基本的定律，通过该定律，可以将热流与可观测量温度联系起来。傅立叶定律是比较普适的，不仅适用于固体热传导，也适用于液体热传导和气体热传导。

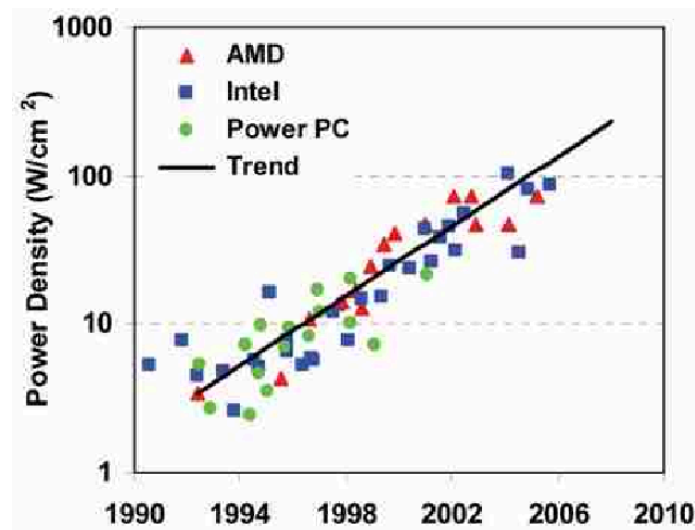


图 5.1 微集成电路中的功率密度的发展^[147]

目前宏观材料的热输运理论的发展已经很成熟，并且在实践工作中有良好的应用。随着科技的不断发展，当代电子器件的精密度越来越高，所以，纳米体系的热运输的研究引起了人们越来越多的关注，纳米体系的热输运性质是一个值得研究的方向。纳米体系热输运性质的研究可以帮助我们解决电子器件中的散热问题、设计高性能的热电器件等等。研究纳米体系的量子热输运问题，对理论发展以及工业应用有着极其重要的意义。举个例子，散热问题是阻碍超级计算机发展的重要原因之一。1971年，Intel公司生产的世界首台计算机的CPU集成了2300个晶体管；2004年，Intel公司推出的64位处理器计算机的CPU集成了5亿个晶体管。如图5.1所示，集成电路的功率密度随着电子器件体积的减小而不

断变大, 最近几年有了长足的发展, 达到了 $150\text{W}/\text{cm}^2$, 与核反应堆相当。但如果还想进一步提高芯片的性能, 芯片产生的热量以指数的形式增长 [2], 这将导致局部热度过高, 严重影响芯片的寿命和性能; 同时, 目前的芯片结构越来越复杂, 使散热变得非常困难。在未来的集成电子器件当中, 为了使电子器件发挥稳定的性能, 除了找寻高热导的散热材料, 还要着重考虑电子器件的热输运性质。纳米体系的热输运性质的研究对未来纳米电子学、集成电路的发展很重要。

对处于纳米尺度的体系而言, 量子效应会凸显。在过去的几年中, 热量和粒子的量子输运问题受到了广泛的关注。一方面, 它与基本物理学密切相关, 例如量子世界中的非平衡热力学。另一方面, 它在能源和量子信息等应用中也起着重要作用。这类问题的理论研究主要是根据非平衡格林函数 (NEGF) 方法进行的。

本章中, 我们将前面提到的体系-环境纠缠定理扩展到非平衡稳态的情形。这里采用的还是 Gauss-Wick 型环境。^[93,148] 这是在很多耗散理论中广泛采用的一类环境。包括形式上严格的 Feynman-Vernon 影响泛函理论,^[62] 以及与之等价的级联运动方程组 (HEOM) 方法。^[26,98,115-117,136,141] 前面提到的体系-环境纠缠定理只能处理响应函数, 我们扩展的理论主要是为了解决流经分子结的非平衡稳态热流的问题。在这种情形下, 扩展的体系-环境纠缠定理提供了获得非平衡态格林函数公式的另一种途径。值得注意的是, 新的理论是建立在广义朗之万方程的基础上的, 它可以容易地计算纠缠体系-环境的相关函数, 而该相关函数与非平衡态量子热力学密切关联。传统的涨落-耗散定理 (FDT), 可以将相关函数和响应函数联系起来, 但只适用于平衡态的情形。非平衡态的相关函数和响应函数之间没有普适的关系。可以预期, 这个基于朗之万方程的方法对于解决量子非平衡态的问题, 例如涨落定理, 是可行的。为了清楚起见, 以下我们集中讨论量子热输运问题。有没有对应的量子版本傅立叶定律, 是我们关心的。本章主要是探讨量子热输运现象, 研究量子热输运中的热流和热涨落谱。

5.1 热流及其涨落的定义

考虑任意一个体系, 它同时和左右两个热库耦合, 两个热库的温度分别为 T_L 和 T_R 。我们标记热库 α 的哈密顿量为 h_α , 其中 $\alpha = L$ 或 R 。不失一般性的, 整个体系-热库复合哈密顿量可以写为

$$H_T = H_s + \sum_{\alpha} (h_{\alpha} + \sum_u \hat{Q}_u \hat{F}_{\alpha u}). \quad (5.2)$$

这儿, u 标记了不同的耦合模式。体系的哈密顿量 H_s 与耗散模 $\{\hat{Q}_u\}$ 是任意的。在上面的方程中, 我们用小写字母标记环境的哈密顿量, 表示是 Gauss 型环境的情形。这不仅要求 h_α 是谐振子型的, 还要求杂化环境模 $\{\hat{F}_{\alpha u}\}$ 关于环境坐标算

符是线性的，即

$$h_\alpha = \frac{1}{2} \sum_j \omega_{\alpha j} (\hat{p}_{\alpha j}^2 + \hat{x}_{\alpha j}^2) \quad \text{and} \quad \hat{F}_{\alpha u} = \sum_j c_{\alpha u j} \hat{x}_{\alpha j}. \quad (5.3)$$

环境的微观描述即频率为 $\{\omega_{\alpha j}\}$ 、坐标为 $\{x_{\alpha j}\}$ 、动量为 $\{p_{\alpha j}\}$ 的大量谐振子，它们与体系以 $\{c_{\alpha u j}\}$ 的强度耦合。

整个这一章，我们设 $\hbar = 1$ ， $\beta_\alpha = 1/(k_B T_\alpha)$ ，其中 k_B 是玻尔兹曼常数， T_α 是第 α 个热库的温度。

定义流经热库 α 的热流算符

$$\hat{\mathcal{J}}_\alpha \equiv -\frac{dh_\alpha}{dt} = -i[H_T, h_\alpha]. \quad (5.4)$$

流经热库 α 的瞬态热流为

$$\mathcal{J}_\alpha(t) = \text{Tr}[\hat{\mathcal{J}}_\alpha \rho_T(t)] = -i \text{Tr}\{[H_T, h_\alpha] \rho_T(t)\}, \quad (5.5)$$

达到稳态时， $\rho_T = \rho_T^{\text{st}}$ ，稳态热流

$$\mathcal{J}_\alpha^{\text{st}} = \text{Tr}[\hat{\mathcal{J}}_\alpha \rho_T^{\text{st}}] = -i \text{Tr}([H_T, h_\alpha] \rho_T^{\text{st}}), \quad (5.6)$$

值得注意的是，稳态时，流经各热库的热流将不随时间发生变化，并且所有这些热流之和为 0，即 $\sum_\alpha \mathcal{J}_\alpha^{\text{st}} = 0$ 。尽管稳态热流是与时间无关的量，但它会在期望值附近发生涨落，涨落振幅由热流算符的相关函数给出，

$$\mathcal{K}_{\alpha\alpha'}(t) = \langle \delta \hat{\mathcal{J}}_\alpha(t) \delta \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'}(0) \rangle = \text{Tr}[\delta \hat{\mathcal{J}}_\alpha e^{-i\mathcal{L}_T t} \delta \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'} \rho_T^{\text{st}}]. \quad (5.7)$$

这里 $\langle \cdot \rangle$ 是在整个系统稳态密度算符 ρ_T^{st} 下的平均值。其中， $\delta \hat{\mathcal{J}}_\alpha = \hat{\mathcal{J}}_\alpha - \langle \hat{\mathcal{J}}_\alpha \rangle$ 。热涨落谱定义为 $\mathcal{K}_{\alpha\alpha'}(t)$ 的半傅立叶变换：

$$\tilde{\mathcal{K}}_{\alpha\alpha'}(\omega) \equiv \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \mathcal{K}_{\alpha\alpha'}(t) \quad (5.8)$$

5.2 非平衡格林函数方法和稳态热流的 Meir-Wingreen 方程

为了处理非热平衡态上的物理量随时间演化的问题，20 世纪 60 年代，由 Schwinger 提出、Keldysh 发展了非平衡格林函数，又名 Keldysh 格林函数、闭路格林函数。

非平衡态格林函数方法，是研究热输运问题的一个有力工具。基于该方法得到的 Meir-Wingreen 方程，已被广泛用于稳态热流的计算。此方程可以通过局域

体系的相关函数（或格林函数），求出稳态热流。

$$\begin{aligned}
 \mathcal{J}_\alpha^{st} &= \text{Tr}[\hat{\mathcal{J}}_\alpha \rho_\Gamma^{st}] \\
 &= -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \omega \sum_{u,v} J_{\alpha uv}(\omega) \left\{ [1 + n_\alpha(\omega)] C_{uv}^{\text{SS}}(-\omega) - n_\alpha(\omega) C_{vu}^{\text{SS}}(\omega) \right\} \\
 &= -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \omega \sum_{u,v} J_{\alpha uv}(\omega) \left\{ \left[1 + \frac{1}{e^{\beta\omega} - 1} \right] C_{uv}^{\text{SS}}(-\omega) - \frac{1}{e^{\beta\omega} - 1} C_{vu}^{\text{SS}}(\omega) \right\} \\
 &= -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \omega \sum_{u,v} J_{\alpha uv}(\omega) \left\{ \frac{C_{uv}^{\text{SS}}(-\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}} + \frac{C_{vu}^{\text{SS}}(\omega)}{1 - e^{\beta\omega}} \right\} \\
 &= -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega \omega \sum_{u,v} J_{\alpha uv}(\omega) \frac{C_{vu}^{\text{SS}}(\omega)}{1 - e^{\beta\omega}} \tag{5.9}
 \end{aligned}$$

两边热库温度相等时，开放系统最终会达到热力学平衡态，这时存在细致平衡关系

$$C_{uv}^{\text{SS}}(-\omega) = e^{-\beta\omega} C_{vu}^{\text{SS}}(\omega) \tag{5.10}$$

和涨落耗散定理 (FDT)

$$\tilde{\chi}_{vu}^{\text{SS}(-)}(\omega) = (1 - e^{-\beta\omega}) C_{vu}^{\text{SS}}(\omega). \tag{5.11}$$

从而，平衡态热流

$$\mathcal{J}_\alpha^{eq} = 0. \tag{5.12}$$

5.3 热输运和非平衡格林函数

5.3.1. 热流

我们考虑从热库 α 流入中心体系的热流，该热流对应的算符为

$$\hat{\mathcal{J}}_\alpha \equiv -\frac{dh_\alpha}{dt} = -i \sum_u [\hat{Q}_u \hat{F}_{\alpha u}, h_\alpha] = \sum_u \hat{Q}_u \hat{\Phi}_{\alpha u}, \tag{5.13}$$

这里

$$\hat{\Phi}_{\alpha u} \equiv \dot{\hat{F}}_{\alpha u} = i[H_\Gamma, \hat{F}_{\alpha u}] = i[h_\alpha, \hat{F}_{\alpha u}]. \tag{5.14}$$

前面两个等式分别是热流定义和海森堡运动方程， $\dot{\hat{A}} = i[H_\Gamma, \hat{A}]$ ，其中总的哈密顿量为式 (2.33) 中的 H_Γ 。利用对易关系 $[H_s, \hat{F}_{\alpha u}] = 0$ 和 $[\hat{Q}_{u'} \hat{F}_{\alpha' u'}, \hat{F}_{\alpha u}] = 0$ ，很容易得到最后一个等式。值得注意的是，热流算符的定义还有其他约定，例如，把与环境杂化模 $\hat{F}_{\alpha u}$ 相关的相互作用哈密顿量的时间变化率，也纳入热流算符。^[149–151] 还有一些热流算符是以上两种的线性组合。现有的耗散子运动方程理

论, 可以用来直接计算热流及其噪声谱。^[133,135,152] 如果存在对应的体系-环境纠缠定理, 则可以根据局域体系的相关函数进行间接的计算。这将在接下来的小节中讨论。我们需要计算的量是式 (5.13) 和式 (5.14) 所描述的热流算符的期望值

$$\mathcal{J}_\alpha \equiv \langle \hat{\mathcal{J}}_\alpha \rangle = \sum_u \langle \hat{Q}_u \hat{\Phi}_{\alpha u} \rangle. \quad (5.15)$$

在接下来的小节中, 我们将计算 $\langle \hat{Q}_v \hat{\Phi}_{\alpha v} \rangle$.

5.3.2. Bogoliubov 变换与等效零温热库

首先我们介绍一下 GHJW(Gisin-Hughstom-Josza-Wooters) 定理。

混合态纯化: 对于任何一个密度算符 ρ_A , 总可以找到扩展 Hilbert 空间的纯态 $|\psi_{AB}\rangle$, 满足 $\rho_A = \text{Tr}_B[|\psi_{AB}\rangle\langle\psi_{AB}|]$ 。扩展纯态 $|\psi_{AB}\rangle$ 一定存在, 但不唯一。

考虑一个混态密度算符

$$\rho_A = \sum_i p_i |i_A\rangle\langle i_A|. \quad (5.16)$$

显然,

$$|\psi_{AB}^{(1)}\rangle = \sum_i \sqrt{p_i} |i_A\rangle |i'_B\rangle \quad (5.17)$$

和

$$|\psi_{AB}^{(2)}\rangle = \sum_i \sqrt{p_i} |i_A\rangle |\tilde{i}_B\rangle \quad (5.18)$$

都是 ρ_A 的纯化态, 其中

$$|\tilde{i}_B\rangle = U_B |i'_B\rangle. \quad (5.19)$$

我们得到,

$$|\psi_{AB}^{(2)}\rangle = \sum_i \sqrt{p_i} |i_A\rangle U_B |i'_B\rangle = (I_A \otimes U_B) |\psi_{AB}^{(1)}\rangle \quad (5.20)$$

GHJW 定理: 同一密度算符的任意两个纯化态之间相差一个纯化空间 (扩展空间) 的么正变换。

混合态可以看作是一个更高维 Hilbert 空间中某些纯态的约化。这种纯态称为初始混合态的纯化态。现在我们尝试找到热平衡态的纯化态。为简单起见, 让我们从单热库单模 ($\omega_{\alpha j}$) 的情形出发, 这时的热态密度算符写作

$$\rho_{\alpha j} = \frac{e^{-\beta_\alpha \omega_{\alpha j} a_{\alpha j}^\dagger a_{\alpha j}}}{Z_{\alpha j}} = \sum_{n_{\alpha j}} \frac{e^{-\beta_\alpha n_{\alpha j} \omega_{\alpha j}}}{Z_{\alpha j}} |n_{\alpha j}\rangle\langle n_{\alpha j}|, \quad (5.21)$$

式中配分函数 $Z_{\alpha j} = (1 - e^{-\beta_\alpha \omega_{\alpha j}})^{-1}$ 。式 (5.21) 所述混合态的纯化态为

$$|\xi_{\alpha j}\rangle = \frac{1}{\sqrt{Z_{\alpha j}}} \sum_{n_{\alpha j}} e^{-\beta_\alpha n_{\alpha j} \omega_{\alpha j}/2} |n_{\alpha j}\rangle |n_{\alpha j}\rangle'. \quad (5.22)$$

这里, 我们标记 $|n_{\alpha j}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{n_{\alpha j}!}}(a_{\alpha j}^\dagger)^{n_{\alpha j}}|0_{\alpha j}\rangle$ 和 $|n_{\alpha j}\rangle' \equiv \frac{1}{\sqrt{n_{\alpha j}!}}(b_{\alpha j}^\dagger)^{n_{\alpha j}}|0_{\alpha j}\rangle'$ 。其中 $a_{\alpha j}^\dagger/a_{\alpha j}$ 和 $b_{\alpha j}^\dagger/b_{\alpha j}$ 分别是原 Fock 空间和扩展 Fock 空间的产生/湮灭算符。真空态通过下式定义:

$$a_{\alpha j}|0_{\alpha j}\rangle = b_{\alpha j}|0_{\alpha j}\rangle' = 0. \quad (5.23)$$

容易验证 $\rho_{\alpha j} = \text{tr}'(|\xi_{\alpha j}\rangle\langle\xi_{\alpha j}|)$, 这儿 tr' 表示对扩展空间自由度求偏迹。对于多模情形, 密度算符和对应的纯化态仅仅是将单模情形作直积, 即 $\rho_\alpha = \prod_k \rho_{\alpha j}$, $|\xi_\alpha\rangle = \prod_k |\xi_{\alpha j}\rangle$ 。

为了获得等效的零温热库, 我们进一步进行 Bogoliubov 变换。即

$$a_{\alpha j} = \sqrt{1 + \bar{n}_{\alpha j}}c_{\alpha j} + \sqrt{\bar{n}_{\alpha j}}d_{\alpha j}^\dagger, \quad (5.24a)$$

$$b_{\alpha j} = \sqrt{1 + \bar{n}_{\alpha j}}d_{\alpha j} + \sqrt{\bar{n}_{\alpha j}}c_{\alpha j}^\dagger, \quad (5.24b)$$

此处 $\bar{n}_{\alpha j} = (e^{\beta\omega_{\alpha j}} - 1)^{-1}$ 是平均占据数。反过来,

$$c_{\alpha j} = \sqrt{1 + \bar{n}_{\alpha j}}a_{\alpha j} - \sqrt{\bar{n}_{\alpha j}}b_{\alpha j}^\dagger, \quad (5.25a)$$

$$d_{\alpha j} = \sqrt{1 + \bar{n}_{\alpha j}}b_{\alpha j} - \sqrt{\bar{n}_{\alpha j}}a_{\alpha j}^\dagger. \quad (5.25b)$$

可以证明,

$$c_{\alpha j}|\xi_{\alpha j}\rangle = d_{\alpha j}|\xi_{\alpha j}\rangle = 0, \quad (5.26)$$

还可以验证对易关系

$$[c_{k\alpha}, c_{\alpha j}^\dagger] = [d_{\alpha j}, d_{\alpha j}^\dagger] = 1, \quad \text{其他} = 0. \quad (5.27)$$

下面是上式的证明过程:

这里我们只讨论玻色子, 实际上费米子也有类似的 Bogoliubov 变换, 但我们正文中不会涉及。Fock 态是由不同种类玻色子的粒子数 n_i 来表征的, 例如,

$$|n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle. \quad (5.28)$$

产生算符和湮灭算符的作用如下:

$$\begin{aligned} a_l^\dagger |n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle &= \epsilon_l \sqrt{n_l + 1} |n_1 n_2 \cdots n_l + 1 \cdots\rangle, \\ a_l |n_1 n_2 \cdots n_l \cdots\rangle &= \epsilon_l \sqrt{n_l} |n_1 n_2 \cdots n_l - 1 \cdots\rangle. \end{aligned} \quad (5.29)$$

这里 $\epsilon_l = \epsilon^{n_1 + n_2 + \cdots + n_{l-1}}$, 对于玻色子 ϵ 是 1。为了证明 Eq.(5.26), 只需证明下式

$$c_i|\xi_i\rangle = 0 \quad \text{以及} \quad d_i|\xi_i\rangle = 0. \quad (5.30)$$

利用 Bogoliubov 变换 Eq.(5.24a) 和 (5.24b) 以及它们的 Hermit 共轭, 我们可以容易地得到逆变换如下

$$\begin{aligned} c_i &= \sqrt{1 + \bar{n}_i} a_i - \sqrt{\bar{n}_i} b_i^\dagger, \\ d_i &= \sqrt{1 + \bar{n}_i} b_i - \sqrt{\bar{n}_i} a_i^\dagger. \end{aligned} \quad (5.31)$$

对于玻色子, $n_i = 0, 1, 2, \dots$, 因此,

$$\begin{aligned} c_i |\xi_i\rangle &\propto \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \omega_i / 2} (\sqrt{1 + \bar{n}_i} a_i - \sqrt{\bar{n}_i} b_i^\dagger) |n_i\rangle_a |n_i\rangle_b, \\ &\propto \sum_{n_i=1}^{\infty} e^{-\beta n_i \omega_i / 2} \sqrt{1 + \bar{n}_i} \sqrt{n_i} |n_i - 1\rangle_a |n_i\rangle_b \\ &\quad - \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \omega_i / 2} \sqrt{\bar{n}_i} \sqrt{n_i + 1} |n_i\rangle_a |n_i + 1\rangle_b, \\ &\propto \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta (n_i+1) \omega_i / 2} \sqrt{1 + \bar{n}_i} \sqrt{n_i + 1} |n_i\rangle_a |n_i + 1\rangle_b \\ &\quad - \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \omega_i / 2} \sqrt{\bar{n}_i} \sqrt{n_i + 1} |n_i\rangle_a |n_i + 1\rangle_b, \\ &\propto \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \omega_i / 2} (e^{-\beta \omega_i / 2} \sqrt{1 + \bar{n}_i} - \sqrt{\bar{n}_i}) \cdot \\ &\quad \sqrt{n_i + 1} |n_i\rangle_a |n_i + 1\rangle_b = 0, \end{aligned}$$

并且

$$\begin{aligned} d_i |\xi_i\rangle &\propto \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \omega_i / 2} (\sqrt{1 + \bar{n}_i} b_i - \sqrt{\bar{n}_i} a_i^\dagger) |n_i\rangle_a |n_i\rangle_b \\ &\propto \sum_{n_i=1}^{\infty} e^{-\beta n_i \omega_i / 2} \sqrt{1 + \bar{n}_i} \sqrt{n_i} |n_i\rangle_a |n_i - 1\rangle_b \\ &\quad - \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \omega_i / 2} \sqrt{\bar{n}_i} \sqrt{n_i + 1} |n_i + 1\rangle_a |n_i\rangle_b \\ &\propto \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta (n_i+1) \omega_i / 2} \sqrt{1 + \bar{n}_i} \sqrt{n_i + 1} |n_i + 1\rangle_a |n_i\rangle_b \\ &\quad - \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \omega_i / 2} \sqrt{\bar{n}_i} \sqrt{n_i + 1} |n_i + 1\rangle_a |n_i\rangle_b \\ &\propto \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \omega_i / 2} (e^{-\beta \omega_i / 2} \sqrt{1 + \bar{n}_i} - \sqrt{\bar{n}_i}) \cdot \\ &\quad \sqrt{n_i + 1} |n_i + 1\rangle_a |n_i\rangle_b = 0. \end{aligned}$$

两式的最后一步, 我们都使用了玻色子的关系式 $e^{-\beta \omega_i / 2} \sqrt{1 + \bar{n}_i} = \sqrt{\bar{n}_i}$ 。

Eq.(5.27) 的证明非常直接,

$$\begin{aligned} [c_i, c_j^\dagger] &= [\sqrt{1 + \bar{n}_i} a_i - \sqrt{\bar{n}_i} b_i^\dagger, \sqrt{1 + \bar{n}_j} a_j^\dagger - \sqrt{\bar{n}_j} b_j] \\ &= (1 + \bar{n}_i) \delta_{ij} - \bar{n}_i \delta_{ij} = \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (5.32)$$

以及

$$\begin{aligned} [d_i, d_j^\dagger] &= [\sqrt{1 + \bar{n}_i} b_i - \sqrt{\bar{n}_i} a_i^\dagger, \sqrt{1 + \bar{n}_j} b_j^\dagger - \sqrt{\bar{n}_j} a_j] \\ &= (1 + \bar{n}_i) \delta_{ij} - \bar{n}_i \delta_{ij} = \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (5.33)$$

式 (5.27) 中 $\text{others} = 0$ 是很显然的。

因此, $|\xi_{\alpha j}\rangle$ 可以看作是湮灭算符 $\{c_{\alpha j}\}$ 和 $\{d_{\alpha j}\}$ 下的等效真空态, 即

$$|\xi_{\alpha j}\rangle = |0_{\alpha j}\rangle_{\text{BT}} |0_{\alpha j}\rangle'_{\text{BT}}. \quad (5.34)$$

这里, 我们定义 $c_{\alpha j} |0_{\alpha j}\rangle_{\text{BT}} = d_{\alpha j} |0_{\alpha j}\rangle'_{\text{BT}} = 0$.

设整个开放系统的哈密顿量为

$$H_{\text{T}} = H_{\text{S}} + \sum_{\alpha} h_{\alpha} + \sum_{\alpha u} \hat{Q}_u \hat{F}_{\alpha u}. \quad (5.35)$$

其中,

$$h_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_j \omega_{\alpha j} a_{\alpha j}^\dagger a_{\alpha j}, \quad \hat{F}_{\alpha u} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j c_{\alpha u j} (\hat{a}_{\alpha j}^\dagger + \hat{a}_{\alpha j}). \quad (5.36)$$

现在我们给每个热库增加一个扩展库, 它们不会影响原有的体系-环境动力学。

具体地, 扩展库的哈密顿量为

$$h'_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_j \omega_{\alpha j} (a_{\alpha j}^\dagger a_{\alpha j} - b_{\alpha j}^\dagger b_{\alpha j}) = \frac{1}{2} \sum_j \omega_{\alpha j} (c_{\alpha j}^\dagger c_{\alpha j} - d_{\alpha j}^\dagger d_{\alpha j}). \quad (5.37)$$

通过 Bogoliubov 变换 [参见 式 (5.24a) 和 (5.24b)], 总的哈密顿量变为

$$H_{\text{T}} = H_{\text{S}} + \sum_{\alpha} h'_{\alpha} + \sum_{\alpha u} \hat{Q}_u \hat{F}_{\alpha u}. \quad (5.38)$$

式中, h'_{α} 的定义为 式 (5.37),

$$\hat{F}_{\alpha u} = \sum_j c_{\alpha u j} (\sqrt{1 + \bar{n}_{\alpha j}} \hat{y}_{\alpha j} + \sqrt{\bar{n}_{\alpha j}} \hat{z}_{\alpha j}). \quad (5.39)$$

这里

$$\hat{y}_{\alpha j} \equiv (c_{\alpha j} + c_{\alpha j}^\dagger)/\sqrt{2}, \quad \hat{z}_{\alpha j} \equiv (d_{\alpha j} + d_{\alpha j}^\dagger)/\sqrt{2}. \quad (5.40)$$

然后, 我们建立在零温时等效的环境及体系-环境耦合。类比式 (2.38), 我们得到

$$\begin{aligned}\hat{y}_{\alpha j}(t) &= \hat{y}_{\alpha j} \cos[\omega_{\alpha j}(t - t_0)] + \hat{p}_{\alpha j;y} \sin[\omega_{\alpha j}(t - t_0)] \\ &\quad - \sqrt{1 + \bar{n}_{\alpha j}} \sum_u c_{\alpha u j} \int_{t_0}^t d\tau \sin[\omega_{\alpha j}(t - \tau)] \hat{Q}_u(\tau),\end{aligned}\quad (5.41)$$

$$\begin{aligned}\hat{z}_{\alpha j}(t) &= \hat{z}_{\alpha j}(0) \cos[\omega_{\alpha j}(t - t_0)] - \hat{p}_{\alpha j;z}(0) \sin[\omega_{\alpha j}(t - t_0)] \\ &\quad + \sqrt{\bar{n}_{\alpha j}} \sum_u c_{\alpha u j} \int_{t_0}^t d\tau \sin[\omega_{\alpha j}(t - \tau)] \hat{Q}_u(\tau).\end{aligned}\quad (5.42)$$

利用式 (5.37), 我们有 $\dot{\hat{y}}_{\alpha j}(t) = \omega_{\alpha j} \hat{p}_{\alpha j;y}(t)$ 和 $\dot{\hat{z}}_{\alpha j}(t) = -\omega_{\alpha j} \hat{p}_{\alpha j;z}(t)$ 。

5.3.3. 重新探讨非平衡格林函数

这一次, 我们将式 (5.39) 中的 $\hat{F}_{\alpha u}$ 分解为

$$\hat{F}_{\alpha u} = \sum_{\sigma=+,-} \hat{F}_{\alpha u}^{\sigma}.\quad (5.43)$$

其中,

$$\hat{F}_{\alpha u}^{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j c_{\alpha u j} (\sqrt{1 + \bar{n}_{\alpha j}} \hat{c}_{\alpha j}^{\sigma} + \sqrt{\bar{n}_{\alpha j}} \hat{d}_{\alpha j}^{\sigma}).\quad (5.44)$$

这里, 我们标记 $c_{\alpha j}^{\dagger} = c_{\alpha j}^{\dagger} = (c_{\alpha j}^{-})^{\dagger}$, $d_{\alpha j}^{\pm}$ 也是如此。类比式 (2.38), 通过式 (5.38) 和式 (5.39) 可得到

$$\hat{F}_{\alpha u}^{\sigma}(t) = \hat{F}_{\alpha u}^{\text{B};\sigma}(t) - \sum_v \int_{t_0}^t d\tau \phi_{uv}^{\alpha;\sigma}(t - \tau) \hat{Q}_v(\tau),\quad (5.45)$$

其中,

$$\hat{F}_{\alpha u}^{\text{B};\sigma} = \sum_j \frac{c_{\alpha u j}}{\sqrt{2}} (\sqrt{1 + \bar{n}_{\alpha j}} \hat{c}_{\alpha j}^{\sigma} e^{i\omega_{\alpha j} t} + \sqrt{\bar{n}_{\alpha j}} \hat{d}_{\alpha j}^{\sigma} e^{-i\omega_{\alpha j} t}),\quad (5.46)$$

$$\phi_{uv}^{\alpha;\sigma}(t) = \sum_j \frac{c_{\alpha u j} c_{\alpha v j}}{2} [\sin(\omega_{\alpha j} t) - \sigma i (1 + 2\bar{n}_{\alpha j}) \cos(\omega_{\alpha j} t)].\quad (5.47)$$

根据式 (5.14) 和 (5.45), 我们有

$$\begin{aligned}\hat{\Phi}_{\alpha u}^{\sigma}(t) &= \hat{\Phi}_{\alpha u}^{\text{B};\sigma}(t) - \sum_v \int_{t_0}^t d\tau \dot{\phi}_{uv}^{\alpha;\sigma}(t - \tau) \hat{Q}_v(\tau) \\ &\quad + \sigma i \sum_{vj} c_{\alpha u j} c_{\alpha v j} \left(\bar{n}_{\alpha j} + \frac{1}{2} \right) \hat{Q}_v(t).\end{aligned}\quad (5.48)$$

式中 $\hat{\Phi}_{\alpha u}^{\text{B};\sigma}(t) = \hat{F}_{\alpha u}^{\text{B};\sigma}(t)$. 现在我们作如下分解

$$\langle \hat{Q}_v \hat{\Phi}_{\alpha u} \rangle = \langle \hat{\Phi}_{\alpha u}^+ \hat{Q}_v \rangle + \langle \hat{Q}_v \hat{\Phi}_{\alpha u}^- \rangle = \langle \hat{\Phi}_{\alpha u}^+ \hat{Q}_v \rangle + \text{c.c.},\quad (5.49)$$

接下来我们求解 $\langle \hat{\Phi}_{\alpha u}^+ \hat{Q}_v \rangle$ 。在稳态，由于时间平移不变性以及式 (5.48)，我们有以下推导：

$$\begin{aligned} \langle \hat{\Phi}_{\alpha u}^+ \hat{Q}_v \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \text{Tr}[\hat{\Phi}_{\alpha u}^+(t) \hat{Q}_v(t) \rho'_T(t_0)], \\ &= \text{(I)} + \text{(II)} + \text{(III)}. \end{aligned} \quad (5.50)$$

这里，第一项

$$\text{(I)} = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \text{Tr}[\hat{\Phi}_{\alpha u}^{\text{B};+}(t) \hat{Q}_v(t) \rho'_T(t_0)] = 0, \quad (5.51)$$

这是由于处在 Bogoliubov 等效真空态。[参考式 (5.34)]。第二项

$$\begin{aligned} \text{(II)} &= - \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \sum_{v'} \int_{t_0}^t d\tau \dot{\phi}_{uv'}^{\alpha;+}(t - \tau) \text{Tr}[\hat{Q}_{v'}(\tau) \hat{Q}_v(t) \rho'_T(t_0)] \\ &= - \sum_{v'} \int_0^\infty d\tau \dot{\phi}_{uv'}^{\alpha;+}(\tau) \langle \hat{Q}_{v'}(0) \hat{Q}_v(\tau) \rangle. \end{aligned} \quad (5.52)$$

第三项

$$\begin{aligned} \text{(III)} &= \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \sigma i \sum_{v'j} c_{\alpha u j} c_{\alpha v' j} \left(\bar{n}_{\alpha j} + \frac{1}{2} \right) \text{Tr}[\hat{Q}_{v'}(t) \hat{Q}_v(t) \rho'_T(t_0)] \\ &= \sigma i \sum_{v'j} c_{\alpha u j} c_{\alpha v' j} \left(\bar{n}_{\alpha j} + \frac{1}{2} \right) \langle \hat{Q}_{v'} \hat{Q}_v \rangle, \end{aligned} \quad (5.53)$$

我们看到第三项是纯虚数。因此，只有第二项 (II) 对式 (5.49) 有贡献。所以，

$$\langle \hat{Q}_v \hat{\Phi}_{\alpha u} \rangle = -2\text{Re} \sum_{v'} \int_0^\infty d\tau \dot{\phi}_{uv'}^{\alpha;+}(\tau) \langle \hat{Q}_{v'}(0) \hat{Q}_v(\tau) \rangle. \quad (5.54)$$

具体地，

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_{uv}^{\alpha;\sigma}(t) &= \sum_j \frac{c_{\alpha u j} c_{\alpha v j} \omega_{\alpha j}}{2} [\cos(\omega_{\alpha j} t) + i(1 + 2\bar{n}_{\alpha j}) \sin(\omega_{\alpha j} t)], \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{uv}^\alpha(\omega) \omega \cos(\omega t) \\ &\quad + \frac{i}{\pi} \int_0^\infty d\omega J_{uv}^\alpha(\omega) \omega [1 + 2\bar{n}_\alpha(\omega)] \sin(\omega t). \end{aligned} \quad (5.55)$$

由于 $J_{uv}^\alpha(\omega) = J_{vu}^\alpha(\omega)$ ，根据式 (5.15)，我们有

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_\alpha &= -\frac{2}{\pi} \sum_{uv} \int_0^\infty d\omega \omega J_{uv}^\alpha(\omega) \int_0^\infty dt \{ \cos(\omega t) \text{Re} C_{uv}(t) \\ &\quad + [1 + 2\bar{n}_\alpha(\omega)] \sin(\omega t) \text{Im} C_{uv}(t) \} \\ &= -\frac{2}{\pi} \sum_{uv} \int_0^\infty d\omega \omega J_{uv}^\alpha(\omega) \{ [1 + \bar{n}_\alpha(\omega)] C_{uv}(-\omega) \\ &\quad - \bar{n}_\alpha(\omega) C_{uv}(\omega) \}. \end{aligned} \quad (5.56)$$

这里 $C_{uv}(t) \equiv \langle \hat{Q}_u(t) \hat{Q}_v(0) \rangle$ ，式中

$$C_{uv}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} C_{uv}(t). \quad (5.57)$$

公式 (5.56) 和前面非平衡格林函数方法得到的稳态热流的 Meir-Wingreen 方程完全一致!

5.4 热输运问题的 DEOM 方案

在本节中，我们考虑一个非平衡自旋-玻色 (NESB) 模型，该模型的具体内容为：一个二能级体系，我们称它为 spin，该体系同时和左右两个玻色型热库耦合，两个热库的温度分别为 T_L 和 T_R ，如图 5.2 所示。

NESB 总的哈密顿量为

$$H_T = \frac{\epsilon}{2} \hat{\sigma}_z + \Delta \hat{\sigma}_x + \sum_{\alpha,j} \left[\omega_{\alpha j} \hat{b}_{\alpha j}^\dagger \hat{b}_{\alpha j} + \hat{\sigma}_z \otimes c_{\alpha j} (\hat{b}_{\alpha j}^\dagger + \hat{b}_{\alpha j}) \right], \quad (5.58)$$

这儿， ϵ 是二能级体系的能级差， Δ 代表两能级之间的耦合。两个谐振子热库标记为 $\alpha = L$ 和 R 。对于热库 α 中第 j 个振子，它的频率为 $\omega_{\alpha j}$ ，产生算符和湮灭算符分别是 $\hat{b}_{\alpha j}^\dagger$ 和 $\hat{b}_{\alpha j}$ ，它与 spin 体系的耦合强度为 $c_{\alpha j}$ 。

非平衡自旋-玻色模型，是研究非平衡量子热输运的最小模型。我们首先考察该模型下量子热输运的机制：假设二能级体系刚开始处于基态，高温热库 T_L 中会流出(湮灭)一个声子，使得二能级体系吸收声子而被激发；二能级体系再回到基态时，会辐射出一个声子，低温热库 T_R 流入(产生)该声子。从而，总体上高温热库的声子流入了低温热库，通过这种方式实现了热输运。经过足够长的时间后，热输运会趋于稳定，从而达到非平衡稳态热输运。

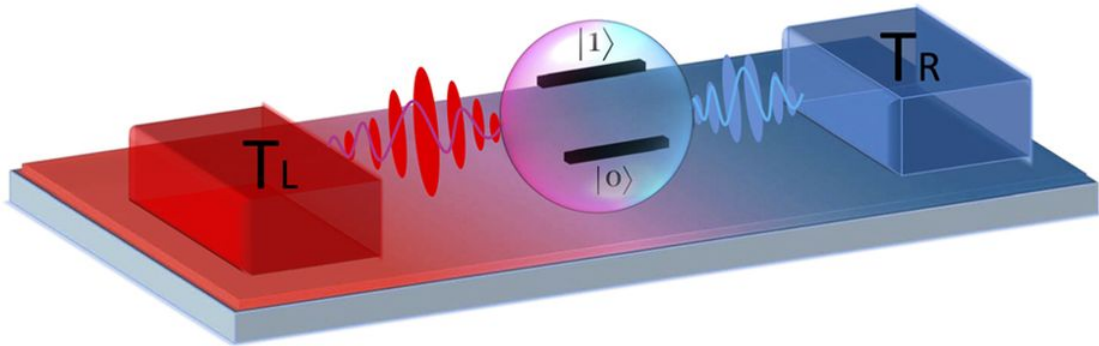


图 5.2 非平衡自旋-玻色模型示意图

5.4.1. 瞬态热流与稳态热流

前面提到的 Meir-Wingreen 方程，只能求解稳态热流，而对瞬态热流无能为力。相空间的耗散子理论，可以容易地获得瞬态热流。

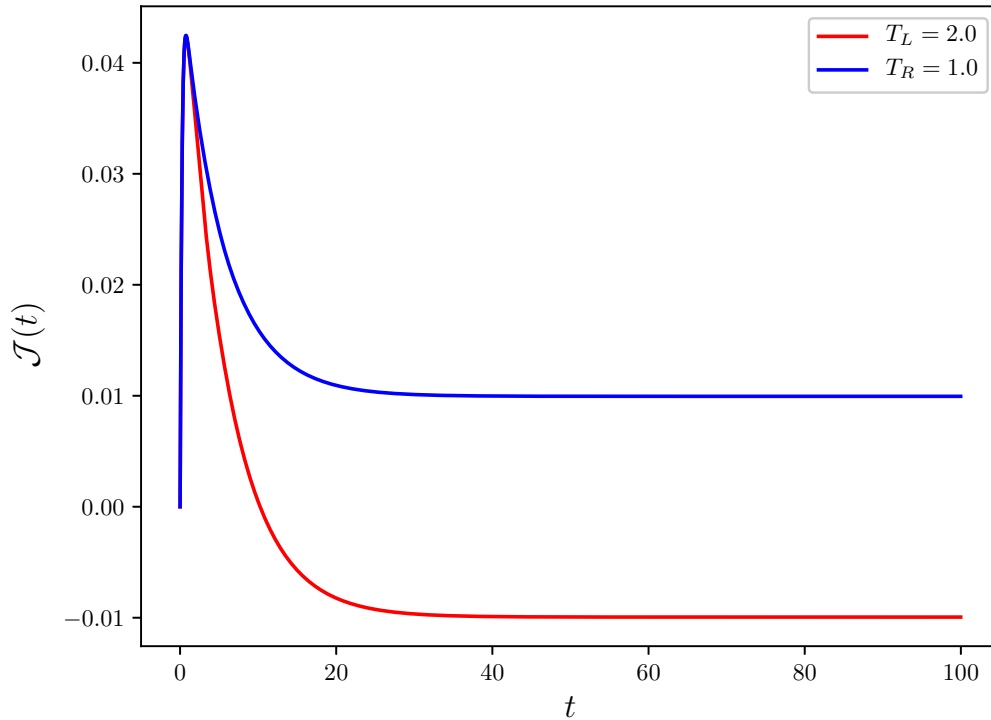
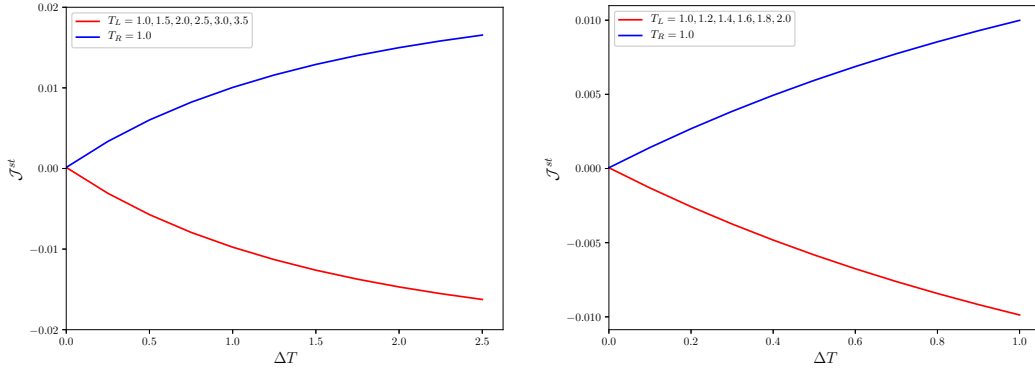


图 5.3 瞬态热流随时间的演化。环境采用过阻尼布朗振子谱, $T_L = 2.0, T_R = 1.0$, 谱密度函数的参数为 $\lambda_L = \lambda_R = 0.1, \Omega_L = \Omega_R = 1.0, \zeta_L = \zeta_R = 4.0$.

图5.3展示了瞬态热流随时间的演化。一段时间后, 热流达到稳定状态。可以看到, 稳态时, 高温热库 L 的热流值为负, 低温热库 R 的热流值为正。这一结果和我们对热流的定义有关, 我们是通过热库 α 的哈密顿时间变化率来定义热流的。热输运使得高温热库 L 的能量降低, 所以热流为负; 热输运使得低温热库 R 的能量升高, 所以热流为正。另外, 我们注意到稳态时两个热库的热流之和为 0。这个结果是预料之中的, 因为稳态时, 二能级体系的所有物理量都不再发生变化, 流入体系的净热流为 0, 即流入体系的热流等于流出体系的热流。

图5.4展示了稳态热流随两边热库温差 ΔT 的变化。在稳态, 温度高的库 (热库 L) 的热流为负, 即能量降低。温度低的库 (热库 R) 的热流为正, 即能量升高。并且热流之和为 0。两热库温度相同时, 即 $\Delta T = 0$ 时, 流经两个热库的热流均为 0。计算结果和之前我们的分析一致。两热库温差越大, 热流越大, 这一现象和经典热输运是一致的。从图5.4中还可以看出, 在温度变化较小的时候, 热流和温差基本上呈现正比的关系, 经典的傅里叶定律在量子力学中有对应。不过, 这时候不存在温度梯度, 取而代之的是两个热库之间的温度差。在温度变化较大的时候, 热流和温差有一个非线性的函数关系。而很小范围内的线性关系, 可认为是忽略二阶小量的一个近似。我们通过计算还发现, 即使温差 ΔT 相同, 不同



(a) 温差范围较大时的稳态热流 $\mathcal{J}_\alpha^{\text{st}}$;

(b) 温差范围较小时的稳态热流 $\mathcal{J}_\alpha^{\text{st}}$;

图 5.4 稳态热流随两边热库温差 ΔT 的变化。除温度外，其余热库参数同图 5.3

的温度值 T 也会获得不同的稳态热流。这说明热导率是和温度有关的量。

5.4.2. 平衡态的热涨落谱

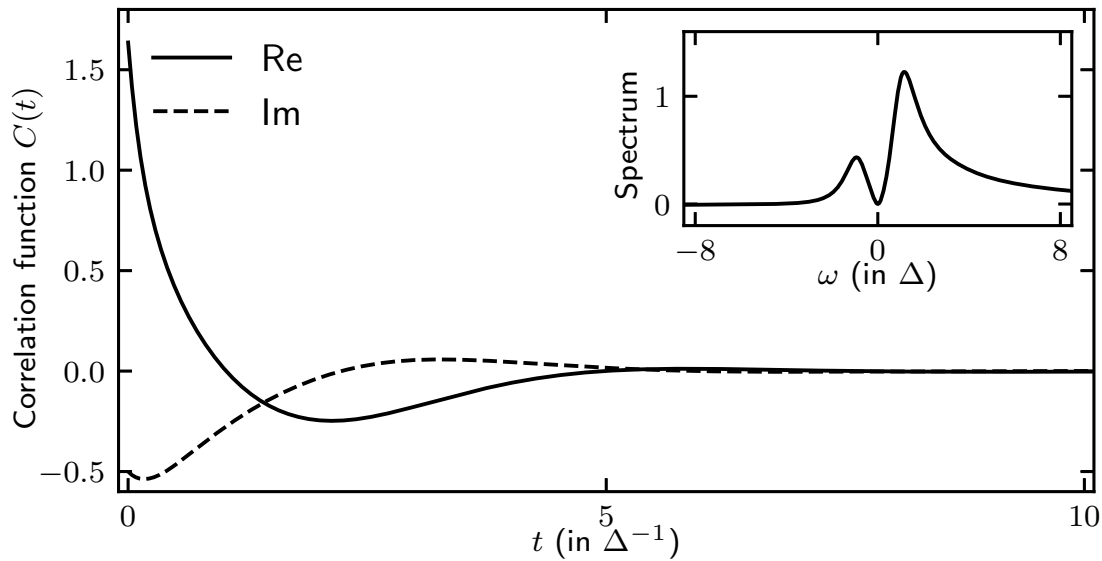


图 5.5 自旋-玻色模型平衡态的热涨落谱

图 5.5 给出了自旋-玻色模型平衡态的热流相关函数和热涨落谱，体系算符为 $H_s = \frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_z + \frac{V}{2} \hat{\sigma}_x$ ， $\hat{Q}_s = \Delta \hat{\sigma}_x$ 。环境谱密度是 $J_B(\omega) = (\omega_B \zeta_B \omega) / [(\omega_B^2 - \omega^2)^2 + \zeta_B^2 \omega^2]$ 。参数为 $V = \omega_B = \zeta_B = k_B T = \Delta$ 。图中只画了实部部分。

5.4.3. 非平衡稳态的热涨落谱

图 5.6 展示了自旋-玻色模型在非平衡稳态时的热流自相关函数和热涨落谱。从图 5.6(b) 可以看出，对于同一个热库流出的热流，其自相关函数对应的热涨落谱（实线）在全频率域是正定的。

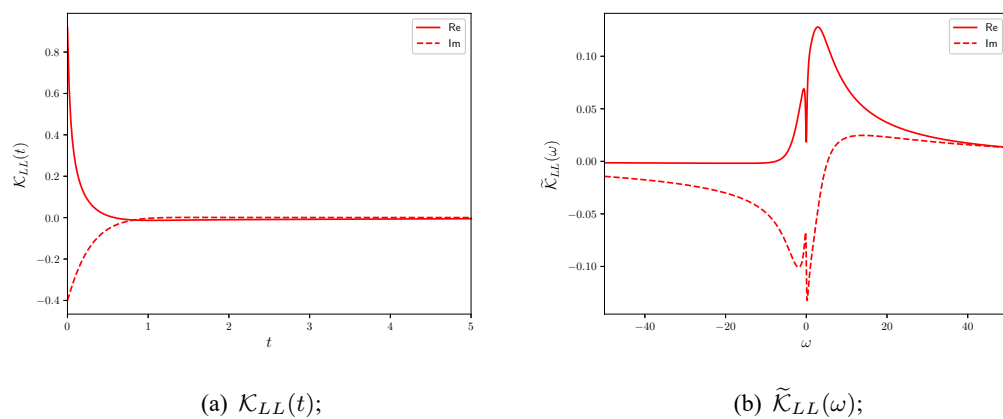


图 5.6 NESB 模型非平衡稳态的热流自相关函数与热涨落谱，热库参数同图5.3

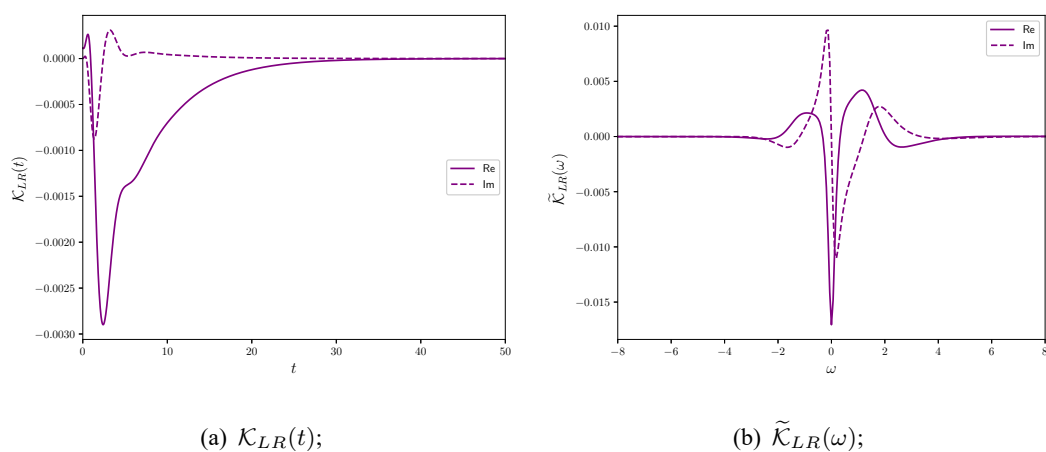


图 5.7 NESB 模型非平衡稳态时不同热库之间的热流相关函数与热涨落谱，热库参数同图5.3

图5.7展示了自旋-玻色模型在非平衡稳态时不同热库热流之间的相关函数和热涨落谱。希望可以通过对热流相关函数和热涨落谱的研究，来启发我们对量子热输运的更深层次理解。

5.5 热流算符的其他定义

5.5.1. 热流算符的另一种常见定义

我们定义热流算符

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{I}}_\alpha &\equiv -\frac{d}{dt}(h_\alpha + H_{S-\alpha}) = -i[H_\Gamma, h_\alpha + H_{S-\alpha}] \\ &= -i[H_S, H_{S-\alpha}] = -2\Delta\hat{\sigma}_y \otimes \hat{F}_\alpha.\end{aligned}\quad (5.59)$$

则瞬态热流

$$\mathcal{I}_\alpha(t) \equiv \text{Tr}[\hat{\mathcal{I}}_\alpha \rho_\Gamma(t)] = -2\Delta \cdot \text{Tr}[\hat{\sigma}_y \otimes \hat{F}_\alpha \cdot \rho_\Gamma(t)], \quad (5.60)$$

稳态热流

$$\mathcal{I}_\alpha^{\text{st}} = \text{Tr}[\hat{\mathcal{I}}_\alpha \rho_\Gamma^{\text{st}}] = -2\Delta \cdot \text{Tr}[\hat{\sigma}_y \otimes \hat{F}_\alpha \cdot \rho_\Gamma^{\text{st}}]. \quad (5.61)$$

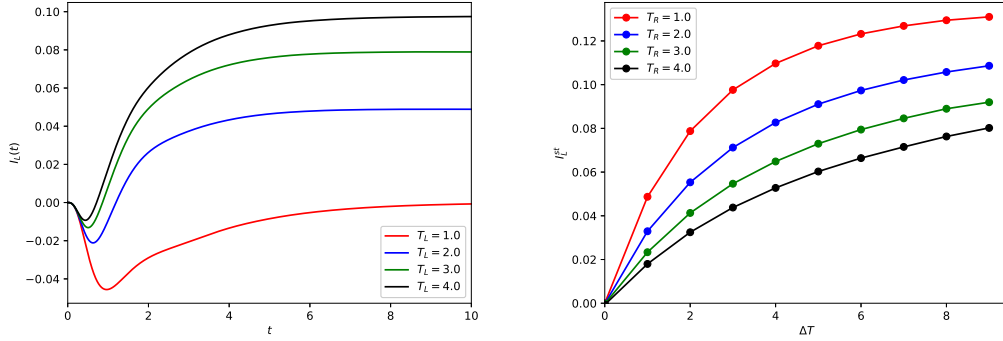
热流之间的相关函数

$$C_{\alpha\alpha'}(t) \equiv \text{Tr}(\delta\hat{\mathcal{I}}_\alpha e^{-i\mathcal{L}_\Gamma t} \delta\hat{\mathcal{I}}_{\alpha'} \rho_\Gamma^{\text{st}}), \quad (5.62)$$

这里， $\delta\hat{\mathcal{I}}_\alpha = \hat{\mathcal{I}}_\alpha - \langle \hat{\mathcal{I}}_\alpha \rangle$ 。热涨落谱

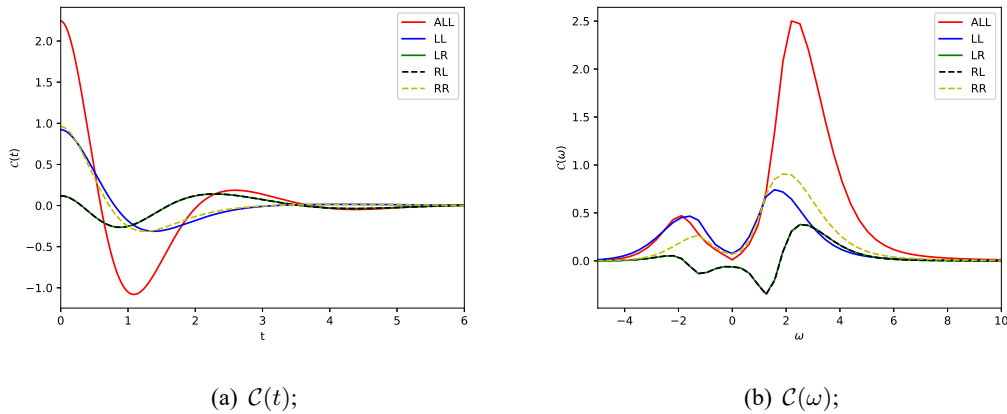
$$\tilde{C}_{\alpha\alpha'}(\omega) \equiv \int_0^\infty dt e^{i\omega t} C_{\alpha\alpha'}(t). \quad (5.63)$$

采用式 (5.59) 定义热流算符的情形下，图5.8和图5.9描绘了上述相关物理量。



(a) 不同温差 ΔT 下的瞬态热流 $I(t)$, 其中 $T_R=1.0$; (b) 稳态热流 I^{st} 随温差 ΔT 的变化;

图 5.8 环境采用过阻尼布朗振子谱, 谱密度函数的参数为 $\lambda_L = \lambda_R = 0.5, \Omega_L = \Omega_R = 1.0, \zeta_L = \zeta_R = 4.0$.



(a) $C(t)$; (b) $C(\omega)$;

图 5.9 NESB 模型非平衡稳态的热流的相关函数与热涨落谱, 环境采用过阻尼布朗振子谱, $T_L = 1.1, T_R = 1.0$, 谱密度函数的参数为 $\lambda_L = \lambda_R = 0.1, \Omega_L = \Omega_R = 1.0, \zeta_L = \zeta_R = 4.0$.

5.5.2. 热流算符的普遍定义

定义流经 α 库的热流对应的算符为

$$\hat{\mathcal{J}}_{\alpha}(\lambda) \equiv -\frac{d(h_{\alpha} + \lambda H_{S-\alpha})}{dt}. \quad (5.64)$$

这里，可调参数 $0 \leq \lambda \leq 1$ 。在文献中， λ 通常取 0 或 1。

根据海森堡运动方程，

$$\hat{\mathcal{J}}_{\alpha}(\lambda) = -i[H_{\text{T}}, h_{\alpha} + \lambda H_{S-\alpha}] = -i[\lambda H_{\text{S}} + (\lambda - 1)h_{\alpha}, H_{S-\alpha}], \quad (5.65)$$

其中

$$H_{S-\alpha} = \sum_u \hat{Q}_u \hat{F}_{\alpha u}, \quad (5.66)$$

因此流经 α 库的热流对应的算符可写为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}(\lambda) &\equiv -\frac{d(h_{\alpha} + \lambda \sum_u \hat{Q}_u \hat{F}_{\alpha u})}{dt} = -i \left[H_{\text{T}}, h_{\alpha} + \lambda \sum_u \hat{Q}_u \hat{F}_{\alpha u} \right] \\ &= -i \left[\lambda H_{\text{S}} + (\lambda - 1)h_{\alpha}, \sum_u \hat{Q}_u \hat{F}_{\alpha u} \right]. \end{aligned} \quad (5.67)$$

5.6 本章小结

本章我们主要是探讨量子热输运现象，研究量子热输运中的热流和热涨落谱。通过第三章介绍的多模情形下相空间耗散子理论，我们可以容易地获得热流和热涨落谱的 DEOM 解决方案。对于热流，该方案可以同时处理瞬态热流与稳态热流。而传统的基于非平衡格林函数的 Meir-Wingreen 方程，只能处理稳态热流。通过精确的数值计算，我们发现，DEOM 所得稳态热流与 Meir-Wingreen 方程得到的热流结果完全一致，这验证了用 DEOM 方案解决热输运问题的合理性。除此之外，我们还计算了热流-热流相关函数和热涨落谱。希望通过这些数据能为热机效率、芯片散热等实际问题提供依据。

第 6 章 理想玻色子环境下量子开放体系的级联动力学方程组及其截断性质

本章旨在介绍通过影响泛函路径积分的途径得到理想玻色子环境下量子开放体系的级联动力学方程组 (HEOM) 的方法, 继而研究该方程组的截断性质。

不同于封闭体系, 一个开放体系会和环境发生相互作用。在这种相互作用下, 体系会发生不可逆的演化而趋于平衡。在量子力学的范畴内研究该演化的过程, 即量子开放体系的动力学演化过程, 是本章的中心问题。开放体系和环境一起组成了一个封闭的系统, 它的 Hamilton 量 (\hat{H}_{tot}) 可以分为三个部分,

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H} + \hat{H}_{\text{SB}} + \hat{h}_{\text{B}} \quad (6.1)$$

分别是, 体系的 Hamilton 量 (\hat{H} , 在存在外场的情况下可以含时), 体系与环境相互作用的 Hamilton 量 (\hat{H}_{SB}) 和环境的 Hamilton 量 (\hat{h}_{B})。

体系与环境相互作用的 Hamilton 量, 总可以形式地写为体系和环境各自算符的线性组合,

$$\hat{H}_{\text{SB}} = - \sum_a \hat{Q}_a \hat{F}_a \quad (6.2)$$

这里, \hat{Q}_a 和 \hat{F}_a 分别是体系和环境的算符。值得注意的是, 相互作用的 Hamilton 量, 在这里只是形式地写为体系和环境算符的线性展开式, 并没有实质上的意义。

本章中, 除了密度算符和传播子以外, 算符上方一律标记 $\hat{\quad}$ 符号, 普通数则不作标记。此外, 本文采用自然单位制, 即令 $\hbar = c = 1$ 。

6.1 开放体系的影响泛函

首先引入 \hat{h}_{B} - 相互作用绘景, 在该绘景下, (6.1) 和 (6.2) 中只有 \hat{F}_a 需要改写为 $\hat{F}_a(t) \equiv e^{i\hat{h}_{\text{B}}t} \hat{F}_a e^{-i\hat{h}_{\text{B}}t}$ (在 t 时刻), 其余算符的形式保持不变。

记 $|\alpha; i\rangle \equiv |\alpha\rangle|i\rangle$ 为体系态 $|\alpha\rangle$ 和环境态 $|i\rangle$ 的直积态。记 $\rho_{\text{tot}}^{\text{I}}(t)$ 为在 \hat{h}_{B} - 相互作用绘景 ($t=0$ 取作绘景变换的起点) 中演化至 t 时刻的整体 (包括体系和环境) 密度算符, 并记相应的传播子为 $U_{\text{tot}}^{\text{I}}(t, 0; \{\hat{F}_a(t)\})$ 。这里, $\{\hat{F}_a(t)\} \equiv \{\hat{F}_a(t), a = 1, 2, \dots\}$ 。于是,

$$\begin{aligned} & \langle \alpha; i | \rho_{\text{tot}}^{\text{I}}(t) | \alpha'; i' \rangle \\ &= \langle \alpha; i | U_{\text{tot}}^{\text{I}}(t, 0; \{\hat{F}_a(t)\}) \rho_{\text{tot}}^{\text{I}}(0) U_{\text{tot}}^{\text{I}\dagger}(t, 0; \{\hat{F}_a(t)\}) | \alpha'; i' \rangle \\ &= \int dq_1 dq_1' dq_2 dq_2' dx_1 dx_1' dx_2 dx_2' \langle \alpha; i | q_1; x_1 \rangle \langle q_1; x_1 | U_{\text{tot}}^{\text{I}}(t, 0; \{\hat{F}_a(t)\}) | q_1'; x_1' \rangle \\ & \quad \langle q_1'; x_1' | \rho_{\text{tot}}^{\text{I}}(0) | q_2; x_2' \rangle \langle q_2; x_2' | U_{\text{tot}}^{\text{I}\dagger}(t, 0; \{\hat{F}_a(t)\}) | q_2; x_2 \rangle \langle q_2; x_2 | \alpha'; i' \rangle \end{aligned} \quad (6.3)$$

这里, $\{|q_i\rangle, |q_i'\rangle, i = 1, 2\}$ 和 $\{|x_i\rangle, |x_i'\rangle, i = 1, 2\}$ 分别代表体系和环境的自由度所对应的坐标本征态 (通常包含多个坐标量子数)。

根据 Feynman 路径积分的思想, 该传播子及其反向传播子在坐标本征态下的表达式可以由泛函积分的形式写出,

$$\begin{aligned} \langle q_1; x_1 | U_{\text{tot}}^I(t, 0; \{\hat{F}_a(t)\}) | q'_1; x'_1 \rangle &= \langle x_1 | \int_{q'_1}^{q_1} Dq e^{iB[q]} \\ &\quad T_+ e^{-i \int_0^t d\tau [H(q(\tau); \tau) - \sum_a Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau)]} | x'_1 \rangle \\ \langle q'_2; x'_2 | U_{\text{tot}}^{I\dagger}(t, 0; \{\hat{F}_a(t)\}) | q_2; x_2 \rangle &= \langle x'_2 | \int_{q'_2}^{q_2} Dq' e^{-iB[q']} \\ &\quad T_- e^{i \int_0^t d\tau [H(q'(\tau); \tau) - \sum_a Q_a(q'(\tau)) \hat{F}_a(\tau)]} | x_2 \rangle \end{aligned} \quad (6.4)$$

这里 $B[q] = \int_0^t p(\tau) \dot{q}(\tau) d\tau$, 使用体系坐标在末态固定的条件 ($\dot{q}(t) = 0$), 可以证明 $B[q]$ 对时间变量而言是个常量 ($\frac{dB[q]}{dt} = p(t) \dot{q}(t) = 0$). 值得注意的是, (6.4) 中的 q 和 q' 是 τ 的函数, H 和 $\{Q_a, a = 1, 2, \dots\}$ 只是普通的数, 而不再是算符. 此外, 其中的 T_+ 和 T_- 是只作用在 $\{\hat{F}_a(t)\}$ 上的时序和反时序算符.

假定在初始时刻, 体系和环境的状态可分, 即整体密度算符可以写作体系和环境密度算符的直积 $\rho_{\text{tot}}^I(0) \equiv \rho(0) \otimes \rho_B^I(0)$, 且环境处于平衡态, 即 $\rho_B^I(0) = \rho_B^{\text{eq}} \equiv \frac{e^{-\beta \hat{h}_B}}{Z_B}$, 配分函数定义为 $Z_B = \text{tr}_B(e^{-\beta \hat{h}_B})$. 则

$$\langle q'_1; x'_1 | \rho_{\text{tot}}^I(0) | q'_2; x'_2 \rangle = \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle x'_1 | \frac{e^{-\beta \hat{h}_B}}{Z_B} | x'_2 \rangle \quad (6.5)$$

如果只关心体系的密度算符 $\rho(t)$, 可以对 $\rho_{\text{tot}}^I(t)$ 中的环境自由度求偏迹,

$$\langle \alpha | \rho(t) | \alpha' \rangle = \langle \alpha | \text{tr}_B \rho_{\text{tot}}^I(t) | \alpha' \rangle = \int di \langle \alpha; i | \rho_{\text{tot}}^I(t) | \alpha'; i \rangle \quad (6.6)$$

将 (6.4) 和 (6.5) 代入 (6.3), 并进一步代入 (6.6), 可以得到 (去掉 $\rho(t)$ 的表象)

$$\rho(t) = \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 | q_1 \rangle \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \quad (6.7)$$

其中,

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) &= \int_{q'_1}^{q_1} Dq \int_{q'_2}^{q_2} Dq' e^{-i \int_0^t d\tau H(q(\tau); \tau)} \\ &\quad \mathcal{F}(q, q'; t) e^{i \int_0^t d\tau H(q'(\tau); \tau)} e^{i(B[q] - B[q'])} \end{aligned} \quad (6.8)$$

而 (记 $\langle \cdot \rangle_{B; \text{eq}} \equiv \text{tr}_B(\cdot \frac{e^{-\beta \hat{h}_B}}{Z_B})$),

根据 (6.7) 和 (6.8) 的定义,

$$\begin{aligned} &\mathcal{F}(q, q'; t) \\ &= \int di dx_1 dx'_1 dx_2 dx'_2 \langle i | x_1 \rangle \langle x_1 | T_+ e^{i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau)]} | x'_1 \rangle \langle x'_1 | \frac{e^{-\beta \hat{h}_B}}{Z_B} | x'_2 \rangle \\ &\quad \langle x'_2 | T_- e^{-i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q'(\tau)) \hat{F}_a(\tau)]} | x_2 \rangle \langle x_2 | i \rangle \\ &= \text{tr}_B(T_+ e^{i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau)]} e^{-\beta \hat{h}_B} T_- e^{-i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q'(\tau)) \hat{F}_a(\tau)]} \frac{e^{-\beta \hat{h}_B}}{Z_B} e^{\beta \hat{h}_B}) \\ &= \text{tr}_B(T_+ e^{i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau - i\beta)]} T_- e^{-i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q'(\tau)) \hat{F}_a(\tau)]} \frac{e^{-\beta \hat{h}_B}}{Z_B}) \\ &\equiv \left\langle T_+ e^{i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau - i\beta)]} T_- e^{-i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q'(\tau)) \hat{F}_a(\tau)]} \right\rangle \end{aligned}$$

其中，第二个等号是恒等式变换，第三个等号用到了求迹的轮换不变性(时序算符对不含时的 \hat{h}_B 不起作用)。此外，值得注意的是，在时序/反时序算符内部，算符之间的顺序可以自由地交换(下一小节中会用到这一性质)。

$$\mathcal{F}(q, q'; t) = \left\langle T_+ e^{i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau - i\beta)]} T_- e^{-i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q'(\tau)) \hat{F}_a(\tau)]} \right\rangle \quad (6.9)$$

便被称作 **Feynman-Vernon 影响泛函**。

接下来，对影响泛函 (6.9) 的处理成为问题的核心，这使得环境的性质需要加以考察。

6.2 理想玻色子环境下的影响泛函

首先介绍理想玻色子环境算符的时域关联函数(具体定义见第 5 节)的 **Wick 定理**。该定理表明，若 \hat{F}_a 等为线性算符(环境产生湮灭算符的一阶形式)，则

$$\langle T_+ \hat{F}_a(t_a) \hat{F}_b(t_b) \cdots T_- \hat{F}_{a'}(t'_a) \hat{F}_{b'}(t'_b) \cdots \rangle = \sum_{\text{all contractions}} \prod_{\text{all couples}} \langle \hat{F}_1(t_1) \hat{F}_2(t_2) \rangle \quad (6.10)$$

也即，高阶时域关联函数可以写作所有可能的二阶配对之积的和。

现将影响泛函写成如下便于处理的形式

$$\mathcal{F}(q, q'; t) = e^{-\Phi(q, q'; t)} \quad (6.11)$$

利用上述的理想玻色子环境的性质，可以证明

$$\Phi(q, q'; t) = \sum_a \int_0^t d\tau \left\{ Q_a(q(\tau)) - Q_a(q'(\tau)) \right\} \left\{ \tilde{Q}_a(q(\tau)) - \tilde{Q}_a^*(q'(\tau)) \right\} \quad (6.12)$$

此处，

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_a(q(t)) &\equiv \sum_b \int_0^t d\tau \langle F_a(t) F_b(\tau) \rangle Q_b(q(\tau)) \\ \tilde{Q}_a^*(q'(t)) &\equiv \sum_b \int_0^t d\tau \langle F_a(t) F_b(\tau) \rangle^* Q_b(q'(\tau)) \end{aligned} \quad (6.13)$$

接下来我们验证 6.11。

进一步展开 $\Phi(q, q'; t)$ 的表达式

$$\begin{aligned} \Phi(q, q'; t) &= \sum_a \int_0^t d\tau \left\{ Q_a(q(\tau)) - Q_a(q'(\tau)) \right\} \left\{ \tilde{Q}_a(q(\tau)) - \tilde{Q}_a^*(q'(\tau)) \right\} \\ &= \sum_a \int_0^t d\tau [Q_a(q(\tau)) \tilde{Q}_a(q(\tau)) - Q_a(q(\tau)) \tilde{Q}_a^*(q'(\tau)) - Q_a(q'(\tau)) \tilde{Q}_a(q(\tau)) + Q_a(q'(\tau)) \tilde{Q}_a^*(q'(\tau))] \\ &= \sum_{ab} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' [Q_a(q(\tau)) C_{ab}(\tau - \tau') Q_b(q(\tau')) - Q_a(q(\tau)) C_{ab}^*(\tau - \tau') Q_b(q'(\tau')) \\ &\quad - Q_a(q'(\tau)) C_{ab}(\tau - \tau') Q_b(q(\tau')) + Q_a(q'(\tau)) C_{ab}^*(\tau - \tau') Q_b(q'(\tau'))] \\ &= \sum_{ab} \frac{1}{2} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' [Q_a(q(\tau)) \langle T_+ F_a(\tau) F_b(\tau') \rangle Q_b(q(\tau')) + Q_a(q'(\tau)) \langle T_- F_b(\tau') F_a(\tau) \rangle Q_b(q'(\tau'))] \\ &\quad - \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' Q_a(q(\tau)) \langle F_b(\tau') F_a(\tau) \rangle Q_b(q'(\tau')) \end{aligned}$$

于是, 要证 $\mathcal{F}(q, q'; t) = e^{-\Phi(q, q'; t)}$, 只需证其左右两边相等即可。

先展开右边

$$\begin{aligned}
 & \text{r.h.s} \\
 &= \prod_{ab} \exp \left[- \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' Q_a(q(\tau)) C_{ab}(\tau - \tau') Q_b(q(\tau')) - Q_a(q'(\tau)) C_{ab}^*(\tau - \tau') Q_b(q'(\tau')) \right. \\
 & \quad \left. + \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' Q_a(q(\tau)) C_{ab}^*(\tau - \tau') Q_b(q'(\tau')) \right] \\
 &= \prod_{ab} \sum_{K_{ab}=0} \sum_{J_{ab}=0} \sum_{L_{ab}=0} \frac{(-1)^{K_{ab}}}{K_{ab}!} \left(\int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' Q_a(q(\tau)) C_{ab}(\tau - \tau') Q_b(q(\tau')) \right)^{K_{ab}} \\
 & \quad \frac{(-1)^{J_{ab}}}{J_{ab}!} \left(\int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' (Q_a(q'(\tau)) C_{ab}^*(\tau - \tau') Q_b(q'(\tau')))^{J_{ab}} \right. \\
 & \quad \left. \frac{1}{L_{ab}!} \left(\int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' Q_a(q(\tau)) C_{ab}^*(\tau - \tau') Q_b(q'(\tau')) \right)^{L_{ab}} \right) \\
 &= \sum_{\{K_{ab} J_{ab} L_{ab}\}} \prod_{ab} \frac{(-1)^{K_{ab}}}{K_{ab}!} \frac{(-1)^{J_{ab}}}{J_{ab}!} \frac{1}{L_{ab}!} \left(\frac{1}{2} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' Q_a(q(\tau)) \langle T_+ F_a(\tau) F_b(\tau') \rangle Q_b(q(\tau')) \right)^{K_{ab}} \\
 & \quad \left(\frac{1}{2} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' Q_a(q'(\tau)) \langle T_- F_b(\tau') F_a(\tau) \rangle Q_b(q'(\tau')) \right)^{J_{ab}} \\
 & \quad \left(\int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' Q_a(q(\tau)) \langle T_- F_b(\tau') F_a(\tau) \rangle Q_b(q'(\tau')) \right)^{L_{ab}}
 \end{aligned}$$

这相当于在画收缩所对应的 Feynman 图时, 若从连线考虑, Feynman 图形状相同的, 仅计入一次。出现 1/2 的原因是: 当 $a \neq b$ 时, 重复计数了 ab 对和 ba 对; 当 $a = b$ 时, 增加了一个对称性因子。

再展开左边

$$\begin{aligned}
 & \text{l.h.s} \\
 &= \left\langle T_+ e^{i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau - i\beta)]} T_- e^{-i \int_0^t d\tau [\sum_a Q_a(q'(\tau)) \hat{F}_a(\tau)]} \right\rangle_{\text{B;eq}} \\
 &= \left\langle T_+ \prod_a e^{i \int_0^t d\tau [Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau - i\beta)]} T_- \prod_b e^{-i \int_0^t d\tau [Q_b(q'(\tau)) \hat{F}_b(\tau)]} \right\rangle_{\text{B;eq}} \\
 &= \left\langle T_+ \prod_a \sum_{n=0} \frac{(i \int_0^t d\tau [Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau - i\beta)])^n}{n!} T_- \prod_b \sum_{m=0} \frac{(-i \int_0^t d\tau [Q_b(q'(\tau)) \hat{F}_b(\tau)]^m}{m!} \right\rangle_{\text{B;eq}} \\
 &= \left\langle T_+ \sum_{\{n_a\}} \prod_a \frac{(i \int_0^t d\tau [Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau - i\beta)]^{n_a}}{n_a!} T_- \sum_{\{m_b\}} \prod_b \frac{(-i \int_0^t d\tau [Q_b(q'(\tau)) \hat{F}_b(\tau)]^{m_b}}{m_b!} \right\rangle_{\text{B;eq}} \\
 &= \sum_{\{n_a, m_b\}} \left\langle T_+ \prod_a \frac{(i \int_0^t d\tau [Q_a(q(\tau)) \hat{F}_a(\tau - i\beta)]^{n_a}}{n_a!} T_- \prod_b \frac{(-i \int_0^t d\tau [Q_b(q'(\tau)) \hat{F}_b(\tau)]^{m_b}}{m_b!} \right\rangle_{\text{B;eq}}
 \end{aligned}$$

利用 Wick 定理, 展开为所有可能配对的和。这表明, 从点考虑, 收缩对应的 Feynman 图若形状相同, 仅计入一次。

不难看出左右两边相等。

有了上述的影响泛函的表达式, 便可以开始推导级联动力学方程组。

6.3 级联动力学方程组 (第一部分)

现在, 将 (6.8) 式的左右侧分别对时间 t 求导, 并利用 (6.11)(6.12) 和 (6.13) 式, 可以得到

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{U}}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) = & [-iH(q_1, t) - \sum_a (Q_a(q_1) - Q_a(q_2))(\tilde{Q}_a(q_1) - \tilde{Q}_a^*(q_2)) \\ & + iH(q_2, t)] \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \end{aligned} \quad (6.14)$$

继而, 将 (6.14) 代入 (6.7), 可得

$$\dot{\rho}(t) = -i[H(t), \rho] - i \sum_a [Q_a, \rho_{n_a=1}] \quad (6.15)$$

这里,

$$\begin{aligned} \rho_{n_a=1}(t) \equiv & \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle (-i)(\tilde{Q}_a(q_1, t) - \tilde{Q}_a^*(q_2, t)) \cdot \\ & \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \end{aligned} \quad (6.16)$$

进而定义,

$$\begin{aligned} \rho_{n_1 n_2 \dots n_M}(t) \equiv & \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \prod_a (-i)^{n_a} (\tilde{Q}_a(q_1, t) - \tilde{Q}_a^*(q_2, t))^{n_a} \cdot \\ & \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \end{aligned} \quad (6.17)$$

对其求导, 可得

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{n_1 n_2 \dots n_M}(t) = & -i \sum_{ab} n_a (Q_b \langle F_a F_b \rangle \rho_{n_1 n_2 \dots n_a-1 \dots n_M} - \langle F_a F_b \rangle^* \rho_{n_1 n_2 \dots n_a-1 \dots n_M} Q_b) \\ & + \sum_a n_a \tilde{\rho}_{n_1 n_2 \dots n_M}(t) - i[H(t), \rho_{n_1 n_2 \dots n_M}] - i \sum_a [Q_a, \rho_{n_1 n_2 \dots n_a+1 \dots n_M}] \end{aligned} \quad (6.18)$$

其中, $\tilde{\rho}_{n_1 n_2 \dots n_M}(t)$ 的定义为

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{n_1 n_2 \dots n_M}(t) \equiv & \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 \sum_b |q_1\rangle (-i)^{n_a} (\tilde{Q}_a(q_1, t) - \tilde{Q}_a^*(q_2, t))^{n_a-1} \cdot \\ & \prod_{c \neq a} (-i)^{n_c} (\tilde{Q}_c(q_1, t) - \tilde{Q}_c^*(q_2, t))^{n_c} \left(\int_0^t \langle \dot{F}_a(t) F_b(\tau) \rangle Q_b(q(\tau)) \right. \\ & \left. - \int_0^t \langle \dot{F}_a(t) F_b(\tau) \rangle^* Q_b(q(\tau)) \right) \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \end{aligned} \quad (6.19)$$

由 (6.18) 和 (6.19) 可知两点。第一, 当 $n_1 = n_2 = \dots = n_M = 0$ 时, $\rho_{n_1 n_2 \dots n_M}(t)$ 就是体系的约化密度算符; 第二, 除了 ρ 系列外, 方程组中还有 $\tilde{\rho}$ 系列的动力学变量。为了使方程组中只存在 ρ 系列变量, 需要进一步利用环境的性质——对环境算符的时域关联函数进行指数分解。

6.4 环境的涨落-耗散定理与时域关联函数的指数分解

在本节中, 关于环境的涨落-耗散定理将首先被给出并证明, 继而利用它对关联函数进行指数分解。本节同时考察玻色子和费米子环境, 但仅有关于玻色子环境的定理在本文其后的部分将有所应用。

首先, 给出时域推迟 Green 函数的定义。环境的两个算符 \hat{F}_a 和 \hat{F}_b 的时域推迟 Green 函数定义为

$$G_{ab}(t, t') \equiv i\theta(t - t')\langle[\hat{F}_a(t), \hat{F}_b(t')]_{\mp}\rangle \quad (6.20)$$

其中, $\theta(t)$ 为阶跃函数, $[\cdot, \cdot]_{\mp}$ 代表对易子/反对易子, 分别对应玻色子和费米子环境。其余符号在以上部分均有定义。

可以证明, 推迟 Green 函数具有时间平移不变性, 这意味着它仅是时间间隔的函数。也就是说

$$G_{ab}(t, t') = G_{ab}(t - t') \quad (6.21)$$

证明如下

$$G_{ab}(t, t') = i\theta(t - t') \left(\langle\hat{F}_a(t)\hat{F}_b(t')\rangle_{\mp} - \langle\hat{F}_b(t')\hat{F}_a(t)\rangle \right) \quad (6.22)$$

而

$$\begin{aligned} \langle\hat{F}_a(t)\hat{F}_b(t')\rangle &= \frac{\text{tr}_{\text{B}}(e^{ih_{\text{B}}t}\hat{F}_a e^{-ih_{\text{B}}t} e^{ih_{\text{B}}t'}\hat{F}_b e^{-ih_{\text{B}}t'} e^{-\beta h_{\text{B}}})}{Z} \\ &= \frac{\text{tr}_{\text{B}}(e^{ih_{\text{B}}(t-t')}\hat{F}_a e^{-ih_{\text{B}}(t-t')}\hat{F}_b e^{-\beta h_{\text{B}}})}{Z} = \langle\hat{F}_a(t-t')\hat{F}_b\rangle \\ \langle\hat{F}_b(t')\hat{F}_a(t)\rangle &= \frac{\text{tr}_{\text{B}}(e^{ih_{\text{B}}t'}\hat{F}_b e^{-ih_{\text{B}}t'} e^{ih_{\text{B}}t}\hat{F}_a e^{-ih_{\text{B}}t} e^{-\beta h_{\text{B}}})}{Z} \\ &= \frac{\text{tr}_{\text{B}}(e^{ih_{\text{B}}(t'-t)}\hat{F}_b e^{-ih_{\text{B}}(t'-t)}\hat{F}_a e^{-\beta h_{\text{B}}})}{Z} = \langle\hat{F}_b(t'-t)\hat{F}_a\rangle \end{aligned}$$

由 (6.22) 中各项均仅为 $t - t'$ 的函数可得证 (6.21)。

接下来, 作为本节中心内容的涨落-耗散定理将被给出并加以证明。该定理表明

$$\langle\hat{F}_a(t)\hat{F}_b\rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J_{ab}(\omega)e^{-i\omega t}}{1 \mp e^{-\beta\omega}} \quad (6.23)$$

这里 $J_{ab}(\omega)$ 是 $G_{ab}(\omega)$ 的虚部, 被称作谱函数, 而 $G_{ab}(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dt G_{ab}(t)e^{i(\omega+i0^+)t}$ (这里 ω 加上一个无穷小的虚部以保证积分收敛)。

证明如下

$$\begin{aligned} G_{ab}(\omega) &= i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \theta(t) \left(\langle\hat{F}_a(t)\hat{F}_b\rangle_{\mp} - \langle\hat{F}_b\hat{F}_a(t)\rangle \right) e^{i(\omega+i0^+)t} \\ &= i \int_0^{+\infty} dt \left(\langle\hat{F}_a(t)\hat{F}_b\rangle_{\mp} - \langle\hat{F}_b\hat{F}_a(t)\rangle \right) e^{i(\omega+i0^+)t} \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} \langle\hat{F}_a(t)\hat{F}_b\rangle &= \frac{\text{tr}_{\text{B}}(e^{ih_{\text{B}}t}\hat{F}_a e^{-ih_{\text{B}}t}\hat{F}_b e^{-\beta h_{\text{B}}})}{Z} = \frac{\sum_{\mu\nu} \langle\mu|e^{ih_{\text{B}}t}\hat{F}_a e^{-ih_{\text{B}}t}|\nu\rangle \langle\nu|\hat{F}_b e^{-\beta h_{\text{B}}}| \mu\rangle}{Z} \\ &= \frac{\sum_{\mu\nu} \langle\mu|\hat{F}_a|\nu\rangle \langle\nu|\hat{F}_b|\mu\rangle e^{i(\epsilon_{\mu}-\epsilon_{\nu})t} e^{-\beta\epsilon_{\mu}}}{Z} \\ \langle\hat{F}_b\hat{F}_a(t)\rangle &= \frac{\text{tr}_{\text{B}}(\hat{F}_b e^{ih_{\text{B}}t}\hat{F}_a e^{-ih_{\text{B}}t} e^{-\beta h_{\text{B}}})}{Z} = \frac{\sum_{\mu\nu} \langle\mu|\hat{F}_b|\nu\rangle \langle\nu|e^{ih_{\text{B}}t}\hat{F}_a e^{-ih_{\text{B}}t} e^{-\beta h_{\text{B}}}| \mu\rangle}{Z} \\ &= \frac{\sum_{\mu\nu} \langle\mu|\hat{F}_b|\nu\rangle \langle\nu|\hat{F}_a|\mu\rangle e^{-i(\epsilon_{\mu}-\epsilon_{\nu})t} e^{-\beta\epsilon_{\mu}}}{Z} \end{aligned} \quad (6.24)$$

这里, $|\mu\rangle$ 和 $|\nu\rangle$ 均为环境能量的本征态。所以

$$G_{ab}(\omega) = i \sum_{\mu\nu} \int_0^{+\infty} dt \frac{\langle \mu | \hat{F}_a | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_b | \mu \rangle e^{i(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)t} e^{-\beta\epsilon_\mu} \mp \langle \mu | \hat{F}_b | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_a | \mu \rangle e^{-i(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)t} e^{-\beta\epsilon_\mu}}{Z} e^{i(\omega + i0^+)t}$$

$$= -\frac{1}{Z} \sum_{\mu\nu} \left(\langle \mu | \hat{F}_a | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_b | \mu \rangle \frac{e^{-\beta\epsilon_\mu}}{\omega + \epsilon_\mu - \epsilon_\nu + i0^+} \mp \langle \mu | \hat{F}_b | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_a | \mu \rangle \frac{e^{-\beta\epsilon_\mu}}{\omega - \epsilon_\mu + \epsilon_\nu + i0^+} \right)$$

进而, 利用公式

$$\frac{1}{x \pm i0^+} = \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (6.25)$$

可知,

$$J_{ab}(\omega) = \text{Im} G_{ab}(\omega) = \frac{\pi}{Z} \sum_{\mu\nu} \left(\langle \mu | \hat{F}_a | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_b | \mu \rangle e^{-\beta\epsilon_\mu} \delta(\omega + \epsilon_\mu - \epsilon_\nu) \mp \langle \mu | \hat{F}_b | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_a | \mu \rangle e^{-\beta\epsilon_\mu} \delta(\omega - \epsilon_\mu + \epsilon_\nu) \right)$$

代入 (6.23) 的右侧, 可得

$$\langle \hat{F}_a(t) \hat{F}_b \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mu\nu} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\left(\langle \mu | \hat{F}_a | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_b | \mu \rangle \delta(\omega + \epsilon_\mu - \epsilon_\nu) \mp \langle \mu | \hat{F}_b | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_a | \mu \rangle \delta(\omega - \epsilon_\mu + \epsilon_\nu) \right) e^{-i\omega t} e^{-\beta\epsilon_\mu}}{1 \mp e^{-\beta\omega}}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{\mu\nu} \frac{\langle \mu | \hat{F}_a | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_b | \mu \rangle e^{i(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)t} e^{-\beta\epsilon_\mu}}{1 \mp e^{\beta(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)}} \mp \frac{\langle \mu | \hat{F}_b | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_a | \mu \rangle e^{-i(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)t} e^{-\beta\epsilon_\mu}}{1 \mp e^{-\beta(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)}}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{\mu\nu} \frac{\langle \mu | \hat{F}_a | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_b | \mu \rangle e^{i(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)t} (e^{-\beta\epsilon_\mu} \mp e^{-\beta\epsilon_\nu})}{1 \mp e^{\beta(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)}}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{\mu\nu} \langle \mu | \hat{F}_a | \nu \rangle \langle \nu | \hat{F}_b | \mu \rangle e^{i(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)t} e^{-\beta\epsilon_\mu}$$

与 (6.24) 的第一式比较即可得证。

利用涨落-耗散定理, 并对谱函数选择特定的模型以后, 就可以对关联函数进行指数分解。比如选定 Drude 模型,

$$J_{ab}(\omega) = J_{aa}(\omega) \delta_{ab} = \frac{2\lambda_a \gamma_a \omega}{\omega^2 + \gamma_a^2} \delta_{ab} \quad (6.26)$$

这里, λ_a 和 γ_a 是 Drude 模型的参数。将其代入 (6.23) 中 (仅考虑玻色子环境),

$$\langle \hat{F}_a(t) \hat{F}_b \rangle = \delta_{ab} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{2\lambda_a \gamma_a \omega}{\omega^2 + \gamma_a^2} \frac{e^{-i\omega t}}{1 - e^{-\beta\omega}} \quad (6.27)$$

接下来, 使用 [N/N] 型的 Pade 谱分解来近似处理玻色函数,

$$\frac{1}{1 - e^{-\beta\omega}} \approx f^{[N/N]}(\beta\omega) = \frac{1}{\beta\omega} + \frac{1}{2} + \sum_{k=1}^N \frac{2\eta_k \beta\omega}{x^2 + \xi_k^2} + R_N \beta\omega \quad (6.28)$$

这里, η_k , ξ_k 和 R_N 都可以被确定地算出。将上式代入 (6.27) 中, 并利用围道积分, 可算得

$$\langle \hat{F}_a(t) \hat{F}_b \rangle = \delta_{ab} \left(\sum_{k=D,1}^N c_{ak} e^{-\gamma_{ak} t} + 2\Delta_{aN} \delta(t) \right) \quad (6.29)$$

其中

$$\gamma_{aD} = \gamma_a \quad \gamma_{ak} = \xi_k / \beta \quad (k = 1, 2, \dots, N)$$

$$c_{aD} = -2i\lambda_a \gamma_a f^{[N/N]}(\beta z)|_{z=-i\gamma_a} \quad c_{ak} = \frac{2\eta_k}{i\beta} J_{aa}(z)|_{z=-i\gamma_k} \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (6.30)$$

$$\Delta_{aN} = 2\lambda_a \beta \gamma_a R_N$$

重写 (6.29) 为

$$C_{ab}(t) \equiv \langle \hat{F}_a(t) \hat{F}_b \rangle = \sum_{k=D,1}^N c_{abk} e^{-\gamma_{ak}t} + 2\delta_{ab}\Delta_{aN}\delta(t) \equiv \sum_{k=D,1}^N C_{abk}(t) + \delta C_{abN}(t) \quad (6.31)$$

这里定义 $c_{abk} \equiv \delta_{ab}c_{ak}$, $C_{abk}(t) \equiv c_{abk}e^{-\gamma_{ak}t}$ 和 $\delta C_{abN}(t) \equiv 2\delta_{ab}\Delta_{aN}\delta(t)$, 这就实现了时域关联函数的指数分解。

后面可以看到, 这种分解将极大地简化和改造级联动力学方程组。

6.5 级联动力学方程组 (第二部分)

根据关于环境算符的时域关联函数的指数分解的结果, 重新定义动力学变量, 记 $\mathbf{n} = \{n_{ak}\}$ ($a = 1, 2, \dots, M; k = D, 1, 2, \dots, N$)

$$\begin{aligned} \rho_{n_1 n_2 \dots n_M}(t) \equiv & \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \prod_a (-i)^{n_a} (\tilde{Q}_{ak}(q_1, t) - \tilde{Q}_{ak}^*(q_2, t))^{n_a} \cdot \\ & \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \end{aligned} \quad (6.32)$$

其中

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{ak}(q(t)) \equiv & \sum_b \int_0^t d\tau C_{abk}(t-\tau) Q_b(q(\tau)) = c_{ak} \int_0^t d\tau e^{-\gamma_{ak}(t-\tau)} Q_a(q(\tau)) \\ \tilde{Q}_{ak}^*(q'(t)) \equiv & \sum_b \int_0^t d\tau C_{abk}(t-\tau)^* Q_b(q'(\tau)) = c_{ak}^* \int_0^t d\tau e^{-\gamma_{ak}^*(t-\tau)} Q_a(q(\tau)) \end{aligned} \quad (6.33)$$

对其求导, 可得

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{\mathbf{n}}(t) = & -i \sum_{ak} n_{ak} (c_{ak} Q_a \rho_{\mathbf{n}_{ak}^-} - c_{ak}^* \rho_{\mathbf{n}_{ak}^-} Q_a) - \sum_{ak} n_{ak} \gamma_{ak} \rho_{\mathbf{n}} - i[H(t), \rho_{\mathbf{n}}] \\ & - i \sum_{ak} [Q_a, \rho_{\mathbf{n}_{ak}^+}] - \sum_{ab} \Delta_{ab} [Q_a, [Q_b, \rho_{\mathbf{n}}]] \end{aligned}$$

其中 $\mathbf{n}_{ak}^{\pm} = \{n_1, n_2, \dots, n_{ak} \pm 1, \dots\}$ 而 $\Delta_{ab} = \delta_{ab}\Delta_{aN}$ 。

6.6 级联动力学方程组的详细推导

将 (6.8) 式的左右侧分别对时间 t 求导, 并利用 (6.11)(6.12) 和 (6.13) 式, 可以得到

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{U}}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) = & \textcircled{1} + \textcircled{2} + \textcircled{3} = [-iH(q_1, t) - \sum_a (Q_a(q_1) - Q_a(q_2))(\tilde{Q}_a(q_1) - \tilde{Q}_a^*(q_2)) \\ & + iH(q_2, t)] \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
 \textcircled{1} &= \int_{q'_1}^{q_1} Dq \int_{q'_2}^{q_2} Dq' \frac{de^{-i \int_0^t d\tau H(q(\tau); \tau)}}{dt} \mathcal{F}(q, q'; t) e^{i \int_0^t d\tau H(q'(\tau); \tau)} e^{i(B[q] - B[q'])} \\
 &= \int_{q'_1}^{q_1} Dq \int_{q'_2}^{q_2} Dq' e^{-i \int_0^t d\tau H(q(\tau); \tau)} (-iH(q_1, t)) \mathcal{F}(q, q'; t) e^{i \int_0^t d\tau H(q'(\tau); \tau)} e^{i(B[q] - B[q'])} \\
 &= -iH(q_1, t) \cdot \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \\
 \textcircled{2} &= \int_{q'_1}^{q_1} Dq \int_{q'_2}^{q_2} Dq' e^{-i \int_0^t d\tau H(q(\tau); \tau)} \frac{d\mathcal{F}(q, q'; t)}{dt} e^{i \int_0^t d\tau H(q'(\tau); \tau)} e^{i(B[q] - B[q'])} \\
 &= \int_{q'_1}^{q_1} Dq \int_{q'_2}^{q_2} Dq' e^{-i \int_0^t d\tau H(q(\tau); \tau)} \mathcal{F}(q, q'; t) \left(-\frac{d\Phi}{dt}\right) e^{i \int_0^t d\tau H(q'(\tau); \tau)} e^{i(B[q] - B[q'])} \\
 &= \int_{q'_1}^{q_1} Dq \int_{q'_2}^{q_2} Dq' e^{-i \int_0^t d\tau H(q(\tau); \tau)} \mathcal{F}(q, q'; t) \left[-\sum_a (Q_a(q_1) - Q_a(q_2)) (\tilde{Q}_a(q_1) - \tilde{Q}_a^*(q_2))\right] \cdot \\
 &\quad e^{i \int_0^t d\tau H(q'(\tau); \tau)} e^{i(B[q] - B[q'])} \\
 &= \left[-\sum_a (Q_a(q_1) - Q_a(q_2)) (\tilde{Q}_a(q_1) - \tilde{Q}_a^*(q_2))\right] \cdot \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \\
 \textcircled{3} &= \int_{q'_1}^{q_1} Dq \int_{q'_2}^{q_2} Dq' e^{-i \int_0^t d\tau H(q(\tau); \tau)} \mathcal{F}(q, q'; t) \frac{de^{i \int_0^t d\tau H(q'(\tau); \tau)}}{dt} e^{i(B[q] - B[q'])} \\
 &= \int_{q'_1}^{q_1} Dq \int_{q'_2}^{q_2} Dq' e^{-i \int_0^t d\tau H(q(\tau); \tau)} (iH(q_2, t)) \mathcal{F}(q, q'; t) e^{i \int_0^t d\tau H(q'(\tau); \tau)} e^{i(B[q] - B[q'])} \\
 &= iH(q_2, t) \cdot \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0)
 \end{aligned}$$

继而, 将 (6.14) 代入 (6.7), 可得

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho}(t) &= \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \dot{\mathcal{U}}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \\
 &= \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \left[-iH(q_1, t) - \sum_a (Q_a(q_1) - Q_a(q_2)) (\tilde{Q}_a(q_1) - \tilde{Q}_a^*(q_2))\right. \\
 &\quad \left.+ iH(q_2, t)\right] \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \\
 &= -i\hat{H}\rho - \sum_a \hat{Q}_a \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle (\tilde{Q}_a(q_1) - \tilde{Q}_a^*(q_2)) \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \\
 &\quad + \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle (\tilde{Q}_a(q_1, t) - \tilde{Q}_a^*(q_2, t)) \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \hat{Q}_a + i\rho\hat{H} \\
 &= -i[H(t), \rho] - i \sum_a [Q_a, \rho_{n_a=1}(t)]
 \end{aligned}$$

这里,

$$\rho_{n_a=1}(t) \equiv \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle (-i) (\tilde{Q}_a(q_1, t) - \tilde{Q}_a^*(q_2, t)) \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 |$$

进而定义,

$$\rho_{n_1 n_2 \dots n_M}(t) \equiv \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \prod_a (-i)^{n_a} (\tilde{Q}_a(q_1, t) - \tilde{Q}_a^*(q_2, t))^{n_a} \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 |$$

对其求导, 可得

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho}_{n_1 n_2 \dots n_M}(t) &= \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \frac{d \prod_a (-i)^{n_a} (\tilde{Q}_a(q_1, t) - \tilde{Q}_a^*(q_2, t))^{n_a}}{dt} \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \\
 &\quad + \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \prod_a (-i)^{n_a} (\tilde{Q}_a(q_1, t) - \tilde{Q}_a^*(q_2, t))^{n_a} \dot{\mathcal{U}}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \\
 &= \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 \sum_{ab} |q_1\rangle (-i)^{n_a} n_a (\tilde{Q}_a(q_1, t) - \tilde{Q}_a^*(q_2, t))^{n_a-1} \\
 &\quad \times \prod_{c \neq a} (-i)^{n_c} (\tilde{Q}_c(q_1, t) - \tilde{Q}_c^*(q_2, t))^{n_c} \left(\langle F_a F_b \rangle Q_b(q_1) - \langle F_a F_b \rangle^* Q_b(q_2) \right. \\
 &\quad \left. + \int_0^t \langle \dot{F}_a(t) F_b(\tau) \rangle Q_b(q(\tau)) - \int_0^t \langle \dot{F}_a(t) F_b(\tau) \rangle^* Q_b(q(\tau)) \right) \\
 &\quad \times \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | - i [H(t), \rho_{n_1 n_2 \dots n_M}] - i \sum_a [Q_a, \rho_{n_1 n_2 \dots n_a+1 \dots n_M}] \\
 &= -i \sum_{ab} n_a (Q_b \langle F_a F_b \rangle \rho_{n_1 n_2 \dots n_a-1 \dots n_M} - \langle F_a F_b \rangle^* \rho_{n_1 n_2 \dots n_a-1 \dots n_M} Q_b) \\
 &\quad + \sum_a n_a \tilde{\rho}_{n_1 n_2 \dots n_M}(t) - i [H(t), \rho_{n_1 n_2 \dots n_M}] - i \sum_a [Q_a, \rho_{n_1 n_2 \dots n_a+1 \dots n_M}]
 \end{aligned}$$

此处,

$$\begin{aligned}
 \tilde{\rho}_{n_1 n_2 \dots n_M}(t) &\equiv \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 \sum_b |q_1\rangle (-i)^{n_a} (\tilde{Q}_a(q_1, t) - \tilde{Q}_a^*(q_2, t))^{n_a-1} \\
 &\quad \times \prod_{c \neq a} (-i)^{n_c} (\tilde{Q}_c(q_1, t) - \tilde{Q}_c^*(q_2, t))^{n_c} \left(\int_0^t \langle \dot{F}_a(t) F_b(\tau) \rangle Q_b(q(\tau)) \right. \\
 &\quad \left. - \int_0^t \langle \dot{F}_a(t) F_b(\tau) \rangle^* Q_b(q(\tau)) \right) \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 |
 \end{aligned}$$

重新定义动力学变量, 记 $\mathbf{n} = \{n_{ak}\}$ ($a = 1, 2, \dots, M; k = D, 1, 2, \dots, N$)

$$\rho_{\mathbf{n}}(t) \equiv \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \prod_a (-i)^{n_{ak}} (\tilde{Q}_{ak}(q_1, t) - \tilde{Q}_{ak}^*(q_2, t))^{n_{ak}} \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 |$$

其中

$$\begin{aligned}
 \tilde{Q}_{ak}(q(t)) &= c_{ak} \int_0^t d\tau e^{-\gamma_{ak}(t-\tau)} Q_a(q(\tau)) \\
 \tilde{Q}_{ak}^*(q'(t)) &= c_{ak}^* \int_0^t d\tau e^{-\gamma_{ak}^*(t-\tau)} Q_a(q'(\tau))
 \end{aligned}$$

对其求导, 记 $\Delta_{ab} \equiv \delta_{ab}\Delta_{aN}$,

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho}_{\mathbf{n}}(t) &= \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \frac{d \prod_{ak} (-i)^{n_{ak}} (\tilde{Q}_{ak}(q_1, t) - \tilde{Q}_{ak}^*(q_2, t))^{n_{ak}}}{dt} \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \\
 &\quad + \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \prod_{ak} (-i)^{n_{ak}} (\tilde{Q}_{ak}(q_1, t) - \tilde{Q}_{ak}^*(q_2, t))^{n_{ak}} \dot{\mathcal{U}}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \\
 &= \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 \sum_{ak} |q_1\rangle (-i)^{n_{ak}} n_{ak} (\tilde{Q}_{ak}(q_1, t) - \tilde{Q}_{ak}^*(q_2, t))^{n_{ak}-1} \\
 &\quad \times \prod_{cl \neq ak} (-i)^{n_{cl}} (\tilde{Q}_{cl}(q_1, t) - \tilde{Q}_{cl}^*(q_2, t))^{n_{cl}} \left(c_{ak} Q_a(q_1) - c_{ak}^* Q_a(q_2) \right. \\
 &\quad \left. - \gamma_{ak} \tilde{Q}_{ak}(q_1, t) + \gamma_{ak} \tilde{Q}_{ak}^*(q_2, t) \right) \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | - i[H(t), \rho_{\mathbf{n}}] \\
 &\quad - \int dq_1 dq'_1 dq_2 dq'_2 |q_1\rangle \sum_a (Q_a(q_1) - Q_a(q_2)) (\tilde{Q}_a(q_1) - \tilde{Q}_a^*(q_2)) \mathcal{U}(q_1, q_2, t; q'_1, q'_2, 0) \langle q'_1 | \rho(0) | q'_2 \rangle \langle q_2 | \\
 &= -i \sum_{ak} n_{ak} (c_{ak} Q_a \rho_{\mathbf{n}_{ak}^-} - c_{ak}^* \rho_{\mathbf{n}_{ak}^-} Q_a) - \sum_{ak} n_{ak} \gamma_{ak} \rho_{\mathbf{n}} - i[H(t), \rho_{\mathbf{n}}] \\
 &\quad - i \sum_{ak} [Q_a, \rho_{\mathbf{n}_{ak}^+}] - \sum_{ab} \Delta_{ab} [Q_a, [Q_b, \rho_{\mathbf{n}}]]
 \end{aligned}$$

最后一个等号中, 用到了

$$\int_0^t d\tau \delta(t - \tau) f(\tau) \approx \frac{f(t)}{2}$$

6.7 级联动力学方程组的截断及其判据

改用超算符的形式, 级联动力学方程组可以写作

$$\dot{\rho}_{\mathbf{n}} = -(i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} + \sum_{ak} n_{ak} \gamma_{ak}) \rho_{\mathbf{n}} - i \sum_{ak} (n_{ak} \mathcal{C}_{ak} \rho_{\mathbf{n}_{ak}^-} + \mathcal{A}_a \rho_{\mathbf{n}_{ak}^+}) \quad (6.34)$$

这里,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_s(\cdot) &\equiv [\hat{H}_s, \cdot] & \delta\mathcal{R}(\cdot) &\equiv \sum_{ab} \Delta_{ab} [\hat{Q}_a, [\hat{Q}_b, \cdot]] \\
 \mathcal{C}_{ak}(\cdot) &\equiv \sum_b \eta_{abk} \hat{Q}_b(\cdot) - \eta_{abk}^* (\cdot) \hat{Q}_b & \mathcal{A}_a(\cdot) &\equiv [\hat{Q}_a, \cdot]
 \end{aligned} \quad (6.35)$$

如下截断方案被称作**微分截断**。在此方案下, 所有的动力学变量 $\{\rho_{\mathbf{n}}\}$ 可以分为三类:

第一类, $\rho_{\mathbf{n}}$ 参与动力学演化, 且不做截断。它的动力学方程即 (6.34)。

第二类, ρ_t 参与动力学演化, 并做截断。它的截断方程为

$$\rho_t = \frac{-i \sum_{ak} t_{ak} \mathcal{C}_{ak} \rho_{\mathbf{n}_{ak}^-}}{i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} + \sum_{ak} t_{ak} \gamma_{ak}} \quad (6.36)$$

第三类, 不参与动力学演化。

在此截断方案的基础上, 可以讨论截断的判据。所谓判据, 就是对每个 $\rho_{\mathbf{n}}$ 赋予一个数值, 以此来判断其属于以上三类中的哪一类。

引入传播超算符

$$\rho_{\mathbf{n}}(t) \equiv \mathcal{U}_{\mathbf{n}}(t)\rho(0) \quad (6.37)$$

可知 $\mathcal{U}_{\mathbf{n}}(0) = \delta_{\mathbf{n}0}$ (由于初始条件 $\rho_{\text{tot}}(0) \equiv \rho(0) \otimes \rho_{\text{B}}^{\text{eq}}$)

对 $\mathcal{U}_{\mathbf{n}}(t)$ 作半傅立叶变换 ($f(\omega) \equiv \int_0^\infty dt e^{i\omega t} f(t)$), 可以得到

$$\begin{aligned} \delta_{n0} &= (i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} + \sum_{ak} n_{ak}\gamma_{ak} - i\omega)\mathcal{U}_{\mathbf{n}}(\omega) + i \sum_{ak} n_{ak}\mathcal{C}_{ak}\mathcal{U}_{\mathbf{n}_{ak}^-}(\omega) + i \sum_{ak} \mathcal{A}_a\mathcal{U}_{\mathbf{n}_{ak}^+} \\ 0 &= (i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} + \sum_{ak} t_{ak}\gamma_{ak})\mathcal{U}_{\mathbf{t}}(\omega) + i \sum_{ak} t_{ak}\mathcal{C}_{ak}\mathcal{U}_{\mathbf{t}_{ak}^-}(\omega) \end{aligned} \quad (6.38)$$

定义 Green 函数

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_0(\omega) &\equiv \mathcal{G}^{(0)}(\omega) \\ \mathcal{U}_{\mathbf{n}}(\omega) &\equiv -i\mathcal{G}^{(\mathbf{n})}(\omega) \sum_{ak} n_{ak}\mathcal{C}_{ak}\mathcal{U}_{\mathbf{n}_{ak}^-} \end{aligned} \quad (6.39)$$

对于第二类动力学算符, 由 (6.38) 的第二式

$$0 = i[-(i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} + \sum_{bj} t_{bj}\gamma_{bj})\mathcal{G}^{(\mathbf{t})}(\omega) + 1] \sum_{ak} t_{ak}\mathcal{C}_{ak}\mathcal{U}_{\mathbf{t}_{ak}^-} \quad (6.40)$$

于是

$$\mathcal{G}^{(\mathbf{t})}(\omega) = \frac{1}{i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} + \sum_{ak} t_{ak}\gamma_{ak}} \quad (6.41)$$

对于第一类动力学算符, 分两种情况讨论。

第一种情况, $\mathbf{n} = \mathbf{0}$, 此时, 由 (6.38) 的第一式,

$$\begin{aligned} 1 &= (i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} - i\omega)\mathcal{U}_0(\omega) + i \sum_{ak} \mathcal{A}_a\mathcal{U}_{\mathbf{0}_{ak}^+} \\ &= (i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} - i\omega)\mathcal{U}_0(\omega) + i \sum_{ak;bj} \mathcal{A}_a(-i\mathcal{G}^{(\mathbf{0}_{ak}^+)})\delta_{ak\ bj}\mathcal{C}_{bj}\mathcal{U}_0(\omega) \\ &= (i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} - i\omega)\mathcal{G}^{(0)}(\omega) + \sum_{ak} \mathcal{A}_a\mathcal{G}^{(\mathbf{0}_{ak}^+)}\mathcal{C}_{ak}\mathcal{G}^{(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (6.42)$$

于是

$$\mathcal{G}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} - i\omega + \sum_{ak} \mathcal{A}_a\mathcal{G}^{(\mathbf{0}_{ak}^+)}\mathcal{C}_{ak}} \quad (6.43)$$

第二种情况, $\mathbf{n} \neq \mathbf{0}$, 此时, 由 (6.38) 的第一式,

$$\begin{aligned} 0 &= (i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} + \sum_{bj} n_{bj}\gamma_{bj} - i\omega)(-i\mathcal{G}^{(\mathbf{n})}) \sum_{ak} n_{ak}\mathcal{C}_{ak}\mathcal{U}_{\mathbf{n}_{ak}^-} + i \sum_{ak} n_{ak}\mathcal{C}_{ak}\mathcal{U}_{\mathbf{n}_{ak}^-}(\omega) \\ &\quad + i \sum_{ak\ bj} \mathcal{A}_a(-i)\mathcal{G}^{(\mathbf{n}_{ak}^+)}\mathcal{C}_{bj}\mathcal{U}_{\mathbf{n}_{ak}^-} \end{aligned} \quad (6.44)$$

又

$$\begin{aligned}
 & i \sum_{ak \ bj} \mathcal{A}_a(-i) \mathcal{G}^{(n_{ak}^+)}(n_{ak}^+)_{bj} \mathcal{C}_{bj} \mathcal{U}_{n_{ak}^+ \ b_j^-} \\
 &= (-i) \sum_{ak \ bj \ cp} \mathcal{A}_a \mathcal{G}^{(n_{ak}^+)}(n_{ak}^+)_{bj} \mathcal{C}_{bj} \mathcal{G}^{(n_{ak}^+ \ b_j^-)}(n_{ak}^+ \ b_j^-)_{cp} \mathcal{C}_{cp} \mathcal{U}_{n_{ak}^+ \ b_j^- \ cp} \\
 &= (-i) \sum_{ak=bj \ cp} \mathcal{A}_a \mathcal{G}^{(n_{ak}^+)}(n_{ak}^+) \mathcal{C}_{ak} \mathcal{G}^{(n)} n_{cp} \mathcal{C}_{cp} \mathcal{U}_{n_{cp}^-} \\
 & \quad + (-i) \sum_{ak \neq bj \ cp} \mathcal{A}_a \mathcal{G}^{(n_{ak}^+)}(n_{ak}^+)_{bj} \mathcal{C}_{bj} \mathcal{G}^{(n_{ak}^+ \ b_j^-)}(n_{ak}^+ \ b_j^-)_{cp} \mathcal{C}_{cp} \mathcal{U}_{n_{ak}^+ \ b_j^- \ cp} \\
 & \approx (-i) \sum_{ak \ cp} \mathcal{A}_a \mathcal{G}^{(n_{ak}^+)}(n_{ak}^+) \mathcal{C}_{ak} \mathcal{G}^{(n)} n_{cp} \mathcal{C}_{cp} \mathcal{U}_{n_{cp}^-}
 \end{aligned} \tag{6.45}$$

可以推知

$$\mathcal{G}^{(n)}(\omega) = \frac{1}{i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} + \sum_{ak} n_{ak} \gamma_{ak} - i\omega + \sum_{ak} \mathcal{A}_a \mathcal{G}^{(n_{ak}^+)}(n_{ak}^+) \mathcal{C}_{ak}} \tag{6.46}$$

推导中使用了局域近似, 即

$$\sum_{ak \neq bj \ cp} \mathcal{A}_a \mathcal{G}^{(n_{ak}^+)}(n_{ak}^+)_{bj} \mathcal{C}_{bj} \mathcal{G}^{(n_{ak}^+ \ b_j^-)}(n_{ak}^+ \ b_j^-)_{cp} \mathcal{C}_{cp} \mathcal{U}_{n_{ak}^+ \ b_j^- \ cp} \approx 0 \tag{6.47}$$

下面来推导判据的形式。假设 ρ_d 需要被截断, 则

$$\mathcal{G}^{(d)}(\omega) = \frac{1}{i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} + \sum_{ak} d_{ak} \gamma_{ak}} \tag{6.48}$$

假设 ρ_d 不被截断, 但 $\forall ep, \rho_{d_{ep}^+}$ 需截断, 则 (此时 Green 函数上加 $\bar{\cdot}$ 以示区别)

$$\bar{\mathcal{G}}^{(d)}(\omega) = \frac{1}{i\mathcal{L}_s + \delta\mathcal{R} + \sum_{ak} d_{ak} \gamma_{ak} - i\omega + \bar{\Sigma}^{(d)}} \tag{6.49}$$

此处

$$\bar{\Sigma}^{(d)} \equiv \sum_{ak} \mathcal{A}_a \mathcal{G}^{(d_{ak}^+)}(d_{ak}^+) \mathcal{C}_{ak} \tag{6.50}$$

利用 Dyson 方程, 可知

$$\bar{\mathcal{G}}^{(d)} = \mathcal{G}^{(d)} [1 - (\bar{\Sigma}^{(d)} - i\omega) \bar{\mathcal{G}}^{(d)}] \tag{6.51}$$

当 $\bar{\mathcal{G}}^{(d)}$ 可以被 $\mathcal{G}^{(d)}$ 取代时, 该截断被认为是可靠的。由 (6.51) 可推知

$$\bar{\Sigma}^{(d)} \mathcal{G}^{(d)} \ll 1 \tag{6.52}$$

由于 (6.51) 中还有 $-i\omega$ 一项, 导致判据 (6.52) 前会增加一个 (含参数的) 标度因子。

6.8 本章小结

不同于封闭体系，一个开放体系会和环境发生相互作用。在这种相互作用下，体系会发生不可逆的演化而趋于平衡。在量子力学的范畴内研究该演化的过程，即量子开放体系的动力学演化过程，是本章的中心问题。本章旨在介绍通过影响泛函路径积分的途径得到理想玻色子环境下量子开放体系的级联动力学方程组 (HEOM) 的方法，继而研究该方程组的截断性质。具体地，本章首先介绍了开放体系的影响泛函、理想玻色子环境下的影响泛函，然后利用环境的涨落-耗散定理与时域关联函数的指数分解，详细推导了级联动力学方程组，最后还讨论了级联动力学方程组的截断及其判据。

第7章 总结与展望

7.1 总结

在本文中，我们从新发展的体系-环境纠缠定理和耗散子理论出发，具体讨论了体系-环境纠缠对光吸收谱和热涨落谱性质的影响。在简短的引言之后，我们在第二章中讨论了对 Gauss 型环境严格成立的体系-环境纠缠定理。该定理表明，当环境的相互作用谱密度给定的时候，体系-环境的纠缠性质可以与开放体系的定域性质直接关联起来，因此对研究开放体系有着十分重要的意义。特别地，我们将溶剂化坐标和溶剂化动量的纠缠定理纳入一个统一的理论框架。在第三章中，我们对耗散子理论进行了勾勒式的描述和阐释。我们在多热库、多模的情形下讨论了具体的理论框架，探讨了 DEOM 运动方程的构建、相空间的好耗散子代数以及耗散子动力学空间的量子力学。以上两章对理论方法的讨论，为后两章中的应用研究打下了基础。

在第四章中，我们的研究中心是体系的光吸收谱。当光不仅与体系发生相互作用，还与环境相耦合时，会产生 Fano 效应。我们同时利用体系-环境纠缠定理和耗散子理论，讨论和计算了不同偶极情形下的 Fano 线型。其中所反映的体系-环境纠缠效应，对微观纳米器件的光学操控有着重要的借鉴意义。第五章具体研究了量子杂货体系的热输运问题。当体系与多个具有不同温度的热库耦合时，总系统最终会处于非平衡的稳态。非平衡稳态一直是微观纳米体系热力学的研究重点。我们希望通过严格的数值模拟，得到关于它的热力学性状的信息。除此之外，利用耗散子理论，我们还可以对热涨落谱进行计算。利用热涨落谱，我们可以得到关于热输运过程的更多具体信息。以上两章的应用研究表明，体系-环境的纠缠在具体的物理过程常常扮演着非常重要的角色，我们的理论研究和数值模拟有着重要的参考价值。

我们在第六章中，通过影响泛函路径积分的途径，详细推导了理想玻色子环境下量子开放体系的级联动力学方程组，并且研究了其截断性质。利用影响泛函路径积分推导出来的级联动力学方程组，与第三章利用耗散子代数推导出来的耗散子动力学方程组，形式上完全一致。这是对前面章节理论部分的补充与完善。

7.2 展望

关于本文所涉及的理论和应用研究，还有许多可以拓展的方面。比如，对于热平衡体系，第二章中关于响应函数的纠缠定理，可以通过涨落-耗散定理，没

有困难地运用到相关函数之上。然而，对于非平衡稳态，由于涨落-耗散定理的失效，使得相关函数的纠缠定理无法直接得到。我们在这方面做了些初步的探索。这些探索表明，要得到相关函数的纠缠定理，可能需要注入新的理论元素。非平衡格林函数理论可能对此定理的发展提供重要的借鉴。

关于光吸收谱中的 Fano 效应，我们希望将相关的讨论拓展到非线性光谱的领域。由此得到的结果可能为揭示分子体系的动态结构有着一定的意义。

在热输运问题的研究中，一方面，我们希望通过更多的理论手段（比如，非平衡 Green 函数等）进行平行的研究；另一方面，我们希望通过耗散子的理论框架拓展现有非平衡热力学的研究范围。特别地，我们希望对微观体系远离平衡的性质进行探索，比如涨落定理等。

总而言之，通过考察体系-环境的纠缠性质，我们可以扩展原有理论的应用范围，以期望得到更多具有深刻内涵的物理结果。与此同时，相应的研究也会对我们设计和操控微观纳米器件有着实际的意义。

参考文献

- [1] GROSSWEINTER L I, MATHESON M S. The kinetics of the dihalide ions from the flash photolysis of aqueous alkali halide solutions[J]. *J. Phys. Chem.*, 1957, 61: 1089–1095.
- [2] CHANDRASEKHAR J, SMITH S F, JORGENSEN W L. Theoretical examination of the S_N2 reaction involving chloride ion and methyl chloride in the gas phase and aqueous solution[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107: 154.
- [3] ALI D P, HYNES J T. Activated hydrogen atom tunneling reactions in solution[M]// JORTNER J, PULLMAN B. Tunneling. Boston: D. Reidel Publishing Company, 1986: 205.
- [4] RISKEN H. The Fokker-Planck Equation, Methods of Solution and Applications[M]. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1989.
- [5] BENJAMIN I, LIU A, WILSON K R, et al. Dynamical stereochemistry of elementary reactions in solution[J]. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 3937.
- [6] LI D Q, RATNER M A, MARKS T J, et al. Chromophoric self-assembled multilayers - organic superlattice approaches to thin-film nonlinear optical materials[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112: 7389–7390.
- [7] KHUNDKAR L R, ZEWAIL A H. Ultrafast molecular reaction dynamics in real-time: Progress over a decade[J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1990, 41: 15.
- [8] WARSHEL A. Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions[M]. New York: Wiley, 1991.
- [9] MIRKIN C A, LETSINGER R L, MUCIC R C, et al. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials[J]. *Nature*, 1996, 382: 607.
- [10] R.~X.~XU, Y.~J.~YAN, KÜHN O. Quantum chemical construction of a reduced reaction Hamiltonian and T_1 -relaxation and pure T_2 -dephasing rates for the proton transfer in 3-chlorotropolone[J]. *Eur. Phys. J. D*, 2002, 19: 293–305.
- [11] CHEN Y, XU R X, KE H W, et al. Electron transfer theory revisited: Motional narrowing induced non-Markovian rate processes[J]. *Chin. J. Chem. Phys.*, 2007, 20: 438–444.
- [12] XU R X, CHEN Y, CUI P, et al. The quantum solvation, adiabatic versus nonadiabatic, and Markovian versus non-Markovian nature of electron-transfer rate processes[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111: 9618–9626.
- [13] PERSHIN Y V, DI~VENTRA M. Memory effects in complex materials and nanoscale systems[J]. *Adv. Phys.*, 2011, 60: 145.
- [14] MUKAMEL S. Reduced equations of motion for collisionless molecular multiphoton pro-

- cesses[J]. *Adv. Chem. Phys.*, 1981, 47: 509–553.
- [15] ROYER A. Reduced dynamics with initial correlations, and time-dependent environment and Hamiltonians[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3272–3275.
- [16] XU R X, YAN Y J, OHTSUKI Y, et al. Optimal control of quantum non-Markovian dissipation: Reduced Liouville-space theory[J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120: 6600–6608.
- [17] YANG M. A reduce density-matrix theory of absorption line shapre of molecular aggregate [J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123: 124705.
- [18] LUO J Y, JIAO H J, LI F, et al. Reduced dynamics with renormalization in solid-state charge qubit measurement[J]. *J. Phys. Cond. Matt.*, 2009, 21: 385801.
- [19] ZWANZIG R. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*[M]. New York: Oxford University Press, 2001.
- [20] WEISS U. *Quantum Dissipative Systems*[M]. Singapore: World Scientific, 2008.
- [21] REIMERS J R, HUSH N S. Electron tranfer and energy transfer through bridged system. I. formalism[J]. *Chem. Phys.*, 1989, 134: 323.
- [22] VAN-GRONDELLE R, NOVODEREZHKIN V I. Energy transfer in photosynthesis: Experimental insights and qunatitive models[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8: 793–807.
- [23] ISHIZAKI A, FLEMING G R. On the adequacy of the Redfield equation and related approaches to the study of quantum dynamics in electronic energy transfer[J]. *J. Chem. Phys.*, 2009, 130: 234110.
- [24] ISHIZAKI A, FLEMING G R. Unified treatment of quantum coherent and incoherent hopping dynamics in electronic energy transfer: Reduced hierarchy equation approach[J]. *J. Chem. Phys.*, 2009, 130: 234111.
- [25] LUO J Y, S. K. Wang X L H, LI X Q, et al. Real-time counting of single electron tunneling through a T-shaped double quantum dot system[J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108: 83720.
- [26] JIN J S, ZHENG X, YAN Y J. Exact dynamics of dissipative electronic systems and quantum transport: Hierarchical equations of motion approach[J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 128: 234703.
- [27] JIANG F, JIN J S, WANG S K, et al. Inelastic electron transport through mesoscopic systems: Heating versus cooling and sequential tunneling versus cotunneling processes[J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 85: 245427.
- [28] OXTOBY D W. Dephasing of molecular vibrations in liquids[J]. *Adv. Chem. Phys.*, 1979, 40: 1.
- [29] YAN Y J, MUKAMEL S. Electronic dephasing, vibrational relaxation, and solvent friction in molecular nonlinear optical lineshapes[J]. *J. Chem. Phys.*, 1988, 89: 5160–5176.
- [30] YAN Y J, MUKAMEL S. Rate theories, dephasing processes, and nonlinear optical line shapes[J]. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93: 6991–6996.

- [31] XU R X, YAN Y J, LI X Q. Cavity quantum electrodynamics in the presence of energy relaxation and pure dephasing: A unified quantum master equation approach[J]. *Phys. Rev. A*, 2002, 65: 023807.
- [32] WANGSNESS R K, BLOCH F. The dynamical theory of nuclear induction[J]. *Phys. Rev.*, 1953, 89: 728–739.
- [33] BLOCH F. Generalized theory of relaxation[J]. *Phys. Rev.*, 1957, 105: 1206–1222.
- [34] REDFIELD A G. The theory of relaxation processes[J]. *Adv. Magn. Reson.*, 1965, 1: 1–32.
- [35] GOLDEN M. Formal theory of spin-lattice relaxation[J]. *J. Magn. Reson.*, 2001, 149: 160–187.
- [36] AGARWAL G S. Master equations in phase-space formulation of quantum optics[J]. *Phys. Rev.*, 1969, 178: 2025–2035.
- [37] AGARWAL G S. Brownian motion of a quantum oscillator[J]. *Phys. Rev. A*, 1971, 4: 739–747.
- [38] LOUISELL W H. *Quantum Statistical Properties of Radiation*[M]. New York: Wiley, 1973.
- [39] HAAKE F. *Statistical treatment of open systems by generalized master equations*[M]// HÖHLER G. *Quantum Stat. Opt. Solid State Phys. Springer Tracts Mod. Physics*, Vol.~66. Berlin: Springer, 1973: 98–168.
- [40] HAKEN H. *Laser Theory*[M]. Berlin: Springer, 1970.
- [41] SARGENT~III M, SCULLY M O, W. E. Lamb J. *Laser Physics*[M]. Reading, MA: Addison-Wesley, 1974.
- [42] GARDINER C W, PARKINS A S, ZOLLER P. Wave-function quantum stochastic differential equations and quantum-jump simulation methods[J]. *Phys. Rev. A*, 1992, 46: 4363–4381.
- [43] DALIBARD J, CASTIN Y, MOLMER K. Wave-function approach to dissipative processes in quantum optics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68: 580–583.
- [44] GOAN H S S, MILBURN G J, WISEMAN H M, et al. Continuous quantum measurement of two coupled quantum dots using a point contact: A quantum trajectory approach[J]. *Phys. Rev. B*, 2004, 63: 125326.
- [45] GAMBETTA J, WISEMAN H M. Non-Markovian stochastic Schrodinger equations: Generalization to real-valued noise using quantum-measurement theory[J]. *Phys. Rev. A*, 2002, 66: 12108.
- [46] BORN M, HUANG K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*[M]. New York: Oxford University Press, 1985.
- [47] HOLSTEIN T. Studies of polaron motion {Part I.\ The} molecular-crystal model[J]. *Ann. Phys.*, 1959, 8: 325–342.
- [48] HOLSTEIN T. Studies of polaron motion {Part II.\ The} “small” polaron[J]. *Ann. Phys.*,

- 1959, 8: 343–389.
- [49] FORD G W, KAC M, MAZUR P. Statistical mechanics of assemblies of coupled oscillators [J]. *J. Math. Phys.*, 1965, 6: 504–515.
- [50] LINDBLAD G. On the generators of quantum dynamical semigroups[J]. *Commun. Math. Phys.*, 1976, 48: 119–130.
- [51] GORINI V, KOSSAKOWSKI A, SUDARSHAN E C G. Completely positive dynamical semigroups of $\mathcal{B}(\mathcal{H})$ -level systems[J]. *J. Math. Phys.*, 1976, 17: 821–825.
- [52] ALICKI R, LENZI K. *Quantum Dynamical Semigroups and Applications: Lecture Notes in Physics 286*[M]. New York: Springer, 1987.
- [53] MUKAMEL S. *The Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*[M]. New York: Oxford University Press, 1995.
- [54] YAN Y J, MUKAMEL S. Femtosecond pump-probe spectroscopy of polyatomic molecules in condensed phases[J]. *Phys. Rev. A*, 1990, 41: 6485–6505.
- [55] YAN Y J, MUKAMEL S. Photon echoes of polyatomic molecules in condensed phases[J]. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94: 179–190.
- [56] F.~SHUANG, C.~YANG, Y.~J.~YAN. Dynamical semigroup Fokker-Planck equation approach to transient absorption and fluorescence upconversion spectroscopies[J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, 114: 3868–3879.
- [57] CHERNYAK V, MUKAMEL S. Collective coordinates for nuclear spectral densities in energy transfer and femtosecond spectroscopy of molecular aggregates[J]. *J. Chem. Phys.*, 1996, 105: 4565–4583.
- [58] TANIMURA Y, MUKAMEL S. Two-dimensional femtosecond vibrational spectroscopy of liquids[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 99: 9496–9511.
- [59] TANIMURA Y, MUKAMEL S. Real-time path-integral approach to quantum coherence and dephasing in nonadiabatic transitions and nonlinear optical response[J]. *Phys. Rev. E*, 1993, 47: 118–136.
- [60] TANIMURA Y, MUKAMEL S. Multistate quantum Fokker-Planck approach to nonadiabatic wave packet dynamics in pump-probe spectroscopy[J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101: 3049–3061.
- [61] OKUMURA K, TANIMURA Y. Energy-level diagrams and their contribution to fifth-order Raman and second-order infrared responses: Distinction between relaxation models by two-dimensional spectroscopy[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107: 8092–8105.
- [62] FEYNMAN R P, \mbox{Vernon, Jr. F L. The theory of a general quantum system interacting with a linear dissipative system[J]. *Ann. Phys.*, 1963, 24: 118–173.
- [63] GRABERT H, SCHRAMM P, INGOLD G L. *Quantum Brownian motion: The functional*

- integral approach[J]. *Phys. Rep.*, 1988, 168: 115–207.
- [64] KUBO R, TODA M, HASHITSUME N. *Statistical physics ii: Nonequilibrium statistical mechanics*[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1991.
- [65] NAKAJIMA S. On quantum theory of transport phenomena – Steady diffusion[J]. *Prog. Theor. Phys.*, 1958, 20: 948–959.
- [66] ZWANZIG R. Ensemble method in the theory of irreversibility[J]. *J. Chem. Phys.*, 1960, 33: 1338–1341.
- [67] ZWANZIG R W. *Statistical Mechanics of Irreversibility: Lectures in Theoretical Physics: Iii* [M]. New York: Wiley, 1961.
- [68] ZWANZIG R W. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics[J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1965, 16: 67–102.
- [69] MORI H. Transport, collective motion, and Brownian motion[J]. *Prog. Theor. Phys.*, 1965, 33: 423–455.
- [70] FANO U. Pressure broadening as a prototype of relaxation[J]. *Phys. Rev.*, 1963, 131: 259–268.
- [71] BERNE B J. Time-dependent properties of condensed media[M]//EYRING H, HENDERSON D, JOST W. *Phys. Chem. An Adv. Treatise: 8B*. New York: Academic, 1971: 539–716.
- [72] BLUM K. *Density Matrix Theory and Applications*[M]. New York: Plenum, 1981.
- [73] MUKAMEL S. Non-Markovian Theory of Molecular Relaxation. I. Vibrational Relaxation and Dephasing in Condensed Phases[J]. *Chem. Phys.*, 1979, 37: 33–47.
- [74] DEKKER H. Classical and quantum mechanics of the damped harmonic oscillator[J]. *Phys. Rep.*, 1981, 80: 1–110.
- [75] CALDEIRA A O, LEGGETT A J. Path integral approach to quantum Brownian motion[J]. *Physica A*, 1983, 121: 587–616.
- [76] CALDEIRA A O, LEGGETT A J. Quantum tunnelling in a dissipative system[J]. *Ann. Phys.*, 1983, 149: 374–456.
- [77] POLLARD W T, FELTS A K, FRIESNER R A. The Redfield equation in condensed-phase quantum dynamics[J]. *Adv. Chem. Phys.*, 1996, 93: 77–134.
- [78] KOHEN D, MARSON C C, TANNOR D J. Phase space approach to theories of quantum dissipation[J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, 107: 5236–5253.
- [79] CAO J. A phase-space study of Bloch-Redfield theory[J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, 107: 3204–3209.
- [80] Y.-J.-YAN, F.-SHUANG, R.-X.-XU, et al. Unified approach to the Bloch-Redfield theory and quantum Fokker-Planck equations[J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, 113: 2068–2078.
- [81] Y.-J.-YAN. Quantum Fokker-Planck theory in a non-Gaussian-Markovian medium[J]. *Phys.*

- Rev. A, 1998, 58: 2721–2732.
- [82] MEIER C, TANNOR D J. Non-Markovian evolution of the density operator in the presence of strong laser fields[J]. J. Chem. Phys., 1999, 111: 3365–3376.
- [83] MANČAL T, MAY V. Interplay of non-Markovian relaxation and ultrafast optical state preparation in molecular systems: The Laguerre polynomial method[J]. J. Chem. Phys., 2001, 114: 1510–1523.
- [84] XU R X, YAN Y J. Theory of open quantum systems[J]. J. Chem. Phys., 2002, 116: 9196–9206.
- [85] XU R, MO Y, CUI P, et al. Non-markovian quantum dissipation in the presence of external fields[M]//[S.l.]: Springer, 2003: 7–40.
- [86] TANIMURA Y, KUBO R. Time evolution of a quantum system in contact with a nearly Gaussian-Markovian noise bath[J]. J. Phys. Soc. Jpn., 1989, 58: 101–114.
- [87] TANIMURA Y, WOLYNES P G. Quantum and classical Fokker-Planck equations for a Gaussian-Markovian noise bath[J]. Phys. Rev. A, 1991, 43: 4131–4142.
- [88] TANIMURA Y, WOLYNES P G. The interplay of tunneling, resonance, and dissipation in quantum barrier crossing: A numerical study[J]. J. Chem. Phys., 1992, 96: 8485–8496.
- [89] BERMAN M, KOSLOFF R, TAL-EZER H. Solution of the time-dependent Liouville-von Neumann equation: dissipative evolution[J]. J. Phys. A Math. Gen., 1992, 25: 1283–1307.
- [90] BAER R, KOSLOFF R. Quantum dissipative dynamics of adsorbates near metal surfaces: A surrogate Hamiltonian theory applied to hydrogen on nickel[J]. J. Chem. Phys., 1997, 106: 8862–8875.
- [91] KOSLOFF R, RATNER M A, DAVIS W B. Dynamics and relaxation in interacting systems: Semigroup methods[J]. J. Chem. Phys., 1997, 106: 7036–7043.
- [92] HÄNGGI P, TALKNER P, BORKOVEC M. Reaction-rate theory: Fifty years after Kramers [J]. Rev. Mod. Phys., 1990, 62: 251–341.
- [93] YAN Y J, XU R X. Quantum mechanics of dissipative systems[J]. Annu. Rev. Phys. Chem., 2005, 56: 187–219.
- [94] WANG Y, PAN Z J, ZHANG H D, et al. Dissipaton dynamics theory versus quantum master equations[J]. Chem. Phys., 2018, 515: 94–101.
- [95] MAKRI N. Numerical path integral techniques for long time dynamics of quantum dissipative systems[J]. J. Math. Phys., 1995, 36: 2430–2457.
- [96] MAKRI N. Quantum dissipative dynamics: A numerically exact methodology[J]. J. Phys. Chem. A, 1998, 102: 4414–4427.
- [97] THOMPSON K, MAKRI N. Influence functionals with semiclassical propagators in combined forward–backward time[J]. J. Chem. Phys., 1999, 110: 1343–1353.

- [98] XU R X, CUI P, LI X Q, et al. Exact quantum master equation via the calculus on path integrals[J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, 122: 41103.
- [99] XU R X, TIAN B L, XU J, et al. Hierarchical quantum master equation with semiclassical Drude dissipation[J]. *J. Chem. Phys.*, 2009, 131: 214111.
- [100] ISHIZAKI A, FLEMING G R. Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2009, 106: 17255–17260.
- [101] KREISBECK C, KRAMER T, RODRÍGUEZ M, et al. High-performance solution of hierarchical equations of motion for studying energy transfer in light-harvesting complexes[J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, 7: 2166–2174.
- [102] CHEN L P, ZHENG R H, SHI Q, et al. Two-dimensional electronic spectra from the hierarchical equations of motion method: Application to model dimers[J]. *J. Chem. Phys.*, 2010, 132(2): 24505.
- [103] XU J, XU R X, ABRAMAVICIUS D, et al. Advancing hierarchical equations of motion for efficient evaluation of coherent two-dimensional spectroscopy[M]//*Chinese J. Chem. Phys.*: volume 24. 2011: 497–506. DOI: 10.1088/1674-0068/24/05/497-506.
- [104] ZHANG H D, XU J, XU R X, et al. Quantum dynamics in dissipative molecular systems[J]. *Advances In Multi-photon Processes And Spectroscopy*, Vol 21, 2013, 21: 175.
- [105] LEE W R, KIM J U, SIM H S. Fano resonance in a two-level quantum dot side-coupled to leads[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(3): 033305.
- [106] LUK'YANCHUK B, ZHELUDEV N I, MAIER S A, et al. The fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials[J]. *Nature Materials*, 2010, 9: 707–15.
- [107] MIROSHNICHENKO A E, FLACH S, KIVSHAR Y S. Fano resonances in nanoscale structures[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82: 2257–2298.
- [108] YAN Y, JIN J, XU R X, et al. Dissipation equation of motion approach to open quantum systems[J]. *Frontiers of Physics*, 2016, 11(4): 110306.
- [109] FANO U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts[J]. *Phys. Rev.*, 1961, 124: 1866.
- [110] LIMONOV M F, RYBIN M V, PODDUBNY A N, et al. Fano resonances in photonics[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11: 543–54.
- [111] ZHANG Y, TANG T T, GIRIT C, et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene[J/OL]. *Nature*, 2009, 459: 820–823. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19516337>.
- [112] TANG T T, ZHANG Y, PARK C H, et al. A tunable phonon-exciton Fano system in bilayer graphene[J]. *Nat. Nanotech.*, 2010, 5: 32–36.

- [113] FRONTIERA R R, GRUENKE N L, Van Duyne R P. Fano-like resonances arising from long-lived molecule-plasmon interactions in colloidal nanoantennas.[J/OL]. *Nano Lett.*, 2012, 12 (11): 5989–94. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23094821>. DOI: 10.1021/nl303488m.
- [114] RODRIGO D, LIMA O, JANNER D, et al. Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene[J]. *Science*, 2015, 349: 165–168.
- [115] TANIMURA Y. Nonperturbative expansion method for a quantum system coupled to a harmonic-oscillator bath[J]. *Phys. Rev. A*, 1990, 41: 6676–6687.
- [116] TANIMURA Y. Stochastic Liouville, Langevin, Fokker-Planck, and master equation approaches to quantum dissipative systems[J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2006, 75: 82001.
- [117] YAN Y A, YANG F, LIU Y, et al. Hierarchical approach based on stochastic decoupling to dissipative systems[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 395: 216–221.
- [118] LINDBLAD G. Brownian motion of a quantum harmonic oscillator[J]. *Rep. Math. Phys.*, 1976, 10: 393–406.
- [119] VAN KAMPEN N G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*[M]. Amsterdam: North-Holland, 1992.
- [120] ZHANG W M, MEIER T, CHERNYAK V, et al. Exciton-migration and three-pulse femtosecond optical spectroscopies of photosynthetic antenna complexes[J]. *J. Chem. Phys.*, 1998, 108: 7763–7774.
- [121] JANG S, CHENG Y C, REICHMAN D R, et al. Theory of coherent resonance energy transfer [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129: 101104.
- [122] LAIRD B B, BUDIMIR J, SKINNER J L. Quantum-mechanical derivation of the Bloch equations: Beyond the weak-coupling limit[J]. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94: 4391–4404.
- [123] JANG S, CAO J S, SILBEY R J. Fourth-order quantum master equation and its Markovian bath limit[J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, 116: 2705–2717.
- [124] ESPOSITO M, GALPERIN M. Transport in molecular states language: Generalized quantum master equation approach[J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 79(20): 205303.
- [125] MAVROS M G, Van Voorhis T. Resummed memory kernels in generalized system-bath master equations[J]. *J. Chem. Phys.*, 2014, 141: 54112.
- [126] JIN J S, LI J, LIU Y, et al. Improved master equation approach to quantum transport: From born to self-consistent born approximation[J]. *J. Chem. Phys.*, 2014, 140: 244111.
- [127] KLEINERT H. *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets*[M]. 5th ed. Singapore: World Scientific, 2009.
- [128] LEGGETT A J, CHAKRAVARTY S, DORSEY A T, et al. Dynamics of the dissipative two-state system[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1987, 59: 1–85.
- [129] THOSS M, WANG H B, MILLER W H. Self-consistent hybrid approach for complex dys-

- tems: Application to the spin-boson model with Debye spectral density[J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, 115: 2991–3005.
- [130] KIRKWOOD J G. Statistical mechanics of fluid mixtures[J/OL]. *J. Chem. Phys.*, 1935, 3 (5): 300–313. <https://doi.org/10.1063/1.1749657>. DOI: 10.1063/1.1749657.
- [131] ZHANG H D, XU R X, ZHENG X, et al. Nonperturbative spin-boson and spin-spin dynamics and nonlinear Fano interferences: A unified dissipaton theory based study[J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, 142(2): 024112. DOI: 10.1063/1.4905494.
- [132] XU R X, ZHANG H D, ZHENG X, et al. Dissipaton equation of motion for system-and-bath interference dynamics[M]//*Sci. China Chem.*: volume 58. 2015: 1816–1824. DOI: 10.1007/s11426-015-5499-2.
- [133] YAN Y J. Theory of open quantum systems with bath of electrons and phonons and spins: Many-dissipaton density matrixes approach[J]. *J. Chem. Phys.*, 2014, 140: 54105.
- [134] YAN Y J, JIN J S, XU R X, et al. Dissipaton equation of motion approach to open quantum systems[J]. *Front. Phys.*, 2016, 11: 110306. DOI: 10.1007/s11467-016-0513-5.
- [135] ZHANG H D, XU R X, ZHENG X, et al. Statistical quasi-particle theory for open quantum systems[J]. *Mol. Phys.*, 2018, 116: 780–812. DOI: 10.1080/00268976.2018.1431407.
- [136] XU R X, YAN Y J. Dynamics of quantum dissipation systems interacting with bosonic canonical bath: Hierarchical equations of motion approach[J]. *Phys. Rev. E*, 2007, 75: 31107.
- [137] HU J, XU R X, YAN Y J. Padé spectrum decomposition of Fermi function and Bose function [J]. *J. Chem. Phys.*, 2010, 133: 101106.
- [138] HU J, LUO M, JIANG F, et al. Padé spectrum decompositions of quantum distribution functions and optimal hierarchical equations of motion construction for quantum open systems[J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, 134: 244106.
- [139] DING J J, XU J, HU J, et al. Optimized hierarchical equations of motion for Drude dissipation with applications to linear and nonlinear optical responses[J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, 135(16): 164107.
- [140] DING J J, XU R X, YAN Y J. Optimizing hierarchical equations of motion for quantum dissipation and quantifying quantum bath effects on quantum transfer mechanisms[J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, 136(22): 224103.
- [141] ZHENG X, XU R X, XU J, et al. Hierarchical equations of motion for quantum dissipation and quantum transport[J]. *Prog. Chem.*, 2012, 24: 1129–1152.
- [142] ZHANG H D, QIAO Q, XU R X, et al. Efficient steady-state solver for hierarchical quantum master equations[J]. *J. Chem. Phys.*, 2017, 147(4): 044105. DOI: 10.1063/1.4995424.
- [143] YE J, WEN F, SOBHANI H, et al. Plasmonic nanoclusters: near field properties of the fano resonance interrogated with sers[J]. *Nano letters*, 2012, 12(3): 1660–1667.

-
- [144] NIKOLAENKO A E, DE ANGELIS F, BODEN S A, et al. Carbon nanotubes in a photonic metamaterial[J]. *Physical review letters*, 2010, 104(15): 153902.
- [145] HUO Y, JIA T, ZHANG Y, et al. Spaser based on fano resonance in a rod and concentric square ring-disk nanostructure[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(11): 113104.
- [146] MIROSHNICHENKO A E, FLACH S, KIVSHAR Y S. Fano resonances in nanoscale structures[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82(3): 2257.
- [147] POP E, SINHA S, GOODSON K E. Heat generation and transport in nanometer-scale transistors[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2006, 94(8): 1587–1601.
- [148] WEISS U. *Quantum Dissipative Systems*[M]. 4th ed. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2012: 588.
- [149] SONG L, SHI Q. Hierarchical equations of motion method applied to nonequilibrium heat transport in model molecular junctions: Transient heat current and high-order moments of the current operator[J]. *Phys. Revi. B*, 2017, 95(6): 064308. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.064308.
- [150] ESPOSITO M, OCHOA M A, GALPERIN M. Nature of heat in strongly coupled open quantum systems[J]. *Physical Review B*, 2015, 92(23): 235440.
- [151] SCHMIDT R, CARUSELA M F, PEKOLA J P, et al. Work and heat for two-level systems in dissipative environments: Strong driving and non-markovian dynamics[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(22): 224303.
- [152] WANG Y, XU R X, YAN Y. Entangled system-and-environment dynamics: Phase-space dissipation theory[J]. *The Journal of chemical physics*, 2020, 152(4): 041102.

致 谢

光阴荏苒，日月如梭，转眼间，在中国科大已经生活学习七年。回首往昔，感慨良多。科大是一所学术氛围很浓厚、管理非常人性化的高校，秉持“红专并进，理实交融”的校训，这里的师生正如校歌《永恒的东风》中描述的一样，团结互助、活泼英勇。在科大的这段经历将是我人生中弥足珍贵的记忆。值此毕业之际，我要衷心地感谢在这里结识的恩师和好友。

首先感谢我的导师严以京教授。在严老师的悉心指导下，我完成了这个博士课题相关工作。严老师学识渊博，治学严谨，工作勤勉，对科研有独到的见解和洞察力。严老师对科学的极大热情，值得我们学习和借鉴。严老师在数理推导方面极其敏锐的直觉，更是令我辈叹服。我数理方面基础较差，经常在科研上遇到挫折。在严老师耐心指导下，解决了很多问题，我的相关技能也得到了提升。严老师精益求精的工作态度以及诲人不倦的师者风范，值得我终生学习。非常感谢我的导师徐瑞雪教授，在我科研遇到困难的时候，徐老师给我提供了很大帮助，让我走出科研生涯的迷茫期。有幸选过徐老师的《统计力学》课程，徐老师扎实的数理功底和严谨的治学态度，给我留下很深刻的印象，对我未来的学习和工作有重要的借鉴意义。非常感谢研究团队的郑晓教授，郑老师在实验室里着重培养学生的科研能力，在生活中也关心学生的需要，重视学生的个人发展。郑老师治学严谨，思路清晰，物理功底和编程能力让人羡慕，为我的科研和生活提供了不少的帮助。

感谢课题组的韩璐博士、张厚道博士、叶绿洲博士和王尧博士。韩老师博闻强记，经常在科研工作中指导我。韩老师是我本科的校友，是我研究生的球友，感谢韩老师空闲时间和我打乒乓球，并且送我乒乓球拍。感谢张厚道博士对我学习和科研的很大帮助，张老师的代码能力非常高超，DEOM程序的使用和修改方法，都是张老师教我的。叶师兄是课题组中我认识最早的师兄，和我兴趣爱好相似，闲暇时经常一起谈天，对我的学习和生活帮助很大。研一的时候，《高等量子力学》课程遇到很大困难，在叶师兄的帮助下，我逐渐适应甚至有点喜欢这门课程。叶师兄有个神奇的技能，认识奇奇怪怪的生僻字！特别感谢王尧博士，王尧同学不仅是我研究工作的重要合作者，还是我多年的室友。王尧同学酷爱读书，知识渊博，经常给我分享物理、数学、哲学、文学、历史等多领域的知识与心得，拓宽了我的知识面，对我的科研和生活有很多帮助。

感谢曾经或现在的课题组成员：周婷师姐、潘志君师兄、孔源师兄、张大地师兄、吴天敏师兄、刘阳师兄、王晓丽师姐、许鹏林师兄、杨龙清同学、胡少进同学、刘芹同学、Arif同学、Faiza同学、曾祥忠师弟、杨小龙师弟、崔雷师弟、

致 谢

庄庆峰师弟、王景淳师弟、弓弘师妹、张道弛师弟、何达威师弟、陈子昊师弟、丁旭师妹、左丽君师妹、曹佳安师弟、曹龙师弟、潘家林师弟、方杰师弟、安子鹏师弟、李翔师弟、石文文师妹、应文祥师弟、戈立威师弟、曹龙师弟和苏禹师弟。其中，杨龙清、胡少进是我的饭友，经常在一起谈天说地，为略显严肃的科研生活增添几分快乐。另外，实验室兴起的“羽毛球热”，让我喜欢上了羽毛球这个球类运动，锻炼身体的同时还得到不少的乐趣。另外，还要感谢丁丽娟老师在实验室日常管理方面付出的辛劳。

最后，非常感谢我挚爱的父母和亲人，正是你们对我的支持和理解，使得我能够安心地完成学业并继续前行。偶尔情绪低落时，父母的问候总能让我舒心。祝父母身体健康，幸福如意。还有亲爱的师长和朋友们，虽然无法在这里一一提名致谢，但想起你们就觉得温暖，谢谢你们纯真的情谊。

博士生涯即将结束，这七年时间的点点滴滴，都是我人生中宝贵的经历和财富。

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表论文

1. “Improving the Performance of Long-Range-Corrected Exchange-Correlation Functional with an Embedded Neural Network”, Qin Liu, JingChun Wang, **PengLi Du**, LiHong Hu, Xiao Zheng*, and GuanHua Chen, J. Phys. Chem. A 121, 7273 (2017).
2. “System–Bath Entanglement Theorem with Gaussian Environment”, **Peng-Li Du**#, Yao Wang#, Rui-Xue Xu*, Hou-Dao Zhang, and YiJing Yan, J. Chem. Phys. 152, 034102 (2020).
3. “Nonequilibrium system–bath entanglement theorem versus heat transport”, **Peng-Li Du**#, Zi-Hao Chen#, Yu Su, Yao Wang*, Rui-Xue Xu, and YiJing Yan*, Chemical Journal of Chinese Universities (Accepted).