

开放量子体系的级联运动方程理论方法进展

严以京

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 安徽合肥 230026)

摘要: 级联运动方程组方法已成为研究量子开放体系性质和动力学的重要方法. 本文介绍了该方法的建立与发展, 阐述了其在基础理论、数值算法、实际应用等方面的最新进展. 级联运动方程具有理论严格性、数值高效性、应用灵活性. 它以非微扰的方式揭示了多体相互作用、体系-环境耦合、非马尔可夫记忆效应等的综合影响. 最近研究还证明了级联运动方程是描述体系-环境关联动力学的理论. 本文继而讨论了级联方程组理论方法在生物体系的光激发能量传递和强关联电子体系中的量子输运等方面的应用.

关键词: 量子耗散; 量子输运; 开放体系; 体系-环境相干

中图分类号: O413 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2013.11.001

引用格式: Yan Yijing. Theoretical method for open quantum systems: Progresses and perspectives[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013, 43(11): 861-869.

严以京. 开放量子体系的级联运动方程理论方法进展[J]. 中国科学技术大学学报, 2013, 43(11): 861-869.

特
约
评
述

Theoretical method for open quantum systems: Progresses and perspectives

YAN Yijing

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The hierarchical equations of motion (HEOM) formalism developed recently is becoming an important method for investigating the properties and dynamical processes of quantum open systems. A comprehensive account on its establishment and recent development was given, covering theoretical formulations, numerical algorithm and practical applications. By construction HEOM resolves in a nonperturbative manner the combined effects of many-body interaction, system-environment coupling and non-Markovian memory. While it is mathematically equivalent to an exact path integral formalism, HEOM is also very convenient in computation and versatile in various systems of study. Moreover, it is shown

收稿日期: 2013-08-21; 修回日期: 2013-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(21033008), 中国科学院战略先导科技专项 B(XDB01020000)资助.

作者简介: 严以京(通讯作者), 博士/教授, “国家自然科学基金委海外杰出青年(1999)”, “中国科学院海外杰出学者基金(2003)”, 以及中组部“千人计划(2009)”入选者. 长期从事物理化学与化学物理的基础理论研究, 迄今已发表论文 200 余篇, 被他引 4 000 余次. 在量子耗散理论发展及其相关应用体系的理论研究、统计动力学、生物分子电导的理论及机理、量子输运与量子信息等方面做出了许多重要研究成果. 发展了非线性光谱理论, 提出了电荷转移和非线性光谱的统一理论. 建立了激光脉冲相干性控制分子动力学以及化学反应的理论方法. 近年来, 在量子耗散动力学领域取得了一系列重要进展, 系统发展了严格、非微扰的量子耗散动力学级联方程、数值方法和计算软件, 并应用于电荷传递、线性与非线性光谱等动力学过程研究. 同时, 发展了量子输运和量子测量的理论方法, 可与第一性原理计算紧密结合, 应用于纳米电子学等领域. E-mail: yanyj@ustc.edu.cn



recently that HEOM is actually a correlated system-environment dynamics theory. The practicality of HEOM to address physical and chemical problems was exemplified with examples relevant to quantum dissipation and quantum transport.

Key words: quantum dissipation; quantum transport; open system; system-bath coherence

0 引言

环境耗散作用的影响在实际物理或化学体系的研究中是不可避免的问题. 我们的理论研究关心的是微观量子体系在周围量子环境影响下的动力学行为, 在许多领域中都扮演着重要的角色. 由于环境包含巨大数量的自由度, 环境对体系的影响可以用量子统计动力学的方法来描述. 量子耗散理论的关键量是体系约化密度算符, 定义为 $\rho \equiv \text{tr}_{\text{env}} \rho_{\text{tot}}$, 也就是对全空间的总密度算符 ρ_{tot} 在环境子空间上求迹. 受到环境耦合的影响, 体系不仅会发生能量耗散和量子相干性的退化, 还能和环境之间交换粒子以及信息等等. 某些环境甚至能协助体系实现特定的量子功能. 例如最近在实验上发现的光合系统天线复合物中的激发能传递过程, 在室温下仍然表现出长时间的量子相干特性. 光合系统中的色素-蛋白复合物具有纳米结构, 色素分子和蛋白质之间的耦合强度与色素分子间的转移耦合强度同量级, 并且蛋白质环境的记忆时间尺度与能量传递的时间尺度可以相比拟. 这样的体系不能用传统上微扰的、马尔可夫近似水平的理论去描述. 上述的结构与动力学特征在纳米体系中是普遍存在的. 体系与环境之间的量子信息交换在研究纳米体系的功能和机制上是一个不可忽视的因素. 对于这类问题的研究, 非微扰和非马尔可夫方法是必需的. 另外, 纳米电子器件在远离平衡态下的量子输运过程也是一个在应用上非常重要的课题. 在真实条件下, 电子-电子相互作用、周围环境以及测量本身的作用, 都起着显著的作用. 大多数有关量子输运的理论工作, 着重于基于稳态计算的线性响应性质, 但是对瞬态动力学过程的关注并不多. 到目前为止, 人们已经发展了各种处理电子强关联作用的方法, 包括基于自洽场的有效单电子近似方法, 结合费曼(Feynman)图方法的非平衡格林函数方法, 以及多体量子主方程或微扰的量子耗散理论方法. 尽管这些方法在定性描述电子-电子相互作用方面有一定的成功之处, 但是由于近似的引入而导致这些方法在定量预测新的物理现象等方面受到了极大的限制.

本文介绍了我们最近发展的一种非微扰的量子耗散理论—级联运动方程(hierarchical equations of motion, HEOM)方法^[1]. 该方法不仅适用于化学动力学的研究, 例如生物光富集体系的二维相干光谱^[2-3], 还适用于强关联电子体系的动力学研究, 例如包含近藤效应的电子体系的动态电子输运过程^[4-7]. HEOM的构建从影响泛函路径积分开始^[8-10], 通过使用路径积分算法^[11-13], 以及对环境关联函数的适当分解方式来实现^[7, 12-16]. 所得到的HEOM结构耦合了约化体系密度算符和一系列辅助密度算符^[11-13]. HEOM在形式上对任意开放体系是严格的, 理论的推导过程仅仅假设了环境的影响满足高斯(或大数)统计. 体系可以与任意玻色型或费米型环境, 在任意有限温度下存在相互作用. HEOM方法适用于研究非微扰、非马尔可夫耗散以及多粒子相互作用下的动力学过程, 这些协同的相互作用也正是强关联电子体系的研究中的关键问题.

1 HEOM方法与性质总论

对于感兴趣的中心体系的性质, 例如处于声子热库环境中的体系约化动力学, 或者与金属电极相连接的分子线或量子点体系的输运电流, 我们首先给出体系和环境的总哈密顿量:

$$H_{\text{tot}} = H(t) + h_{\text{env}} + H' \quad (1)$$

体系哈密顿量 $H(t)$ 的形式是任意的, 可以包含如多粒子或非谐性相互作用, 以及含时外场的作用等. h_{env} 表示环境的哈密顿量. 对于玻色型的热库, $h_{\text{env}} = h_{\text{B}}$, 由巨大数量的谐振子组成; 对于费米型的电子库, $h_{\text{env}} = \sum_{\alpha} h_{\alpha}$, 代表金属电极中的无相互作用的电子气. 体系-环境耦合的哈密顿量 H' , 可以包括能量传递、退相干, 以及体系和环境间的粒子交换等作用. 我们假设环境的影响满足 Wick-Gauss 统计热力学性质. 对于费米型的相互作用还要结合格拉斯曼(Grassmann)代数进行操作. 在本文中, 我们取 $\hbar = 1$ 和 $\beta = 1/(k_{\text{B}} T)$, k_{B} 是玻尔兹曼常数, T 是温度. 有关 HEOM 方法的主要内容介绍, 可以从它

的一般形式出发^[12-13],

$$\dot{\rho}_n(t) = -[iL(t) + \gamma_n + \delta R_n]\rho_n(t) + \rho_n^{(-)}(t) + \rho_n^{(+)}(t) \quad (2)$$

具体的构造由环境的记忆-频率分解(亦称为“统计环境基组”)所确定. 环境的分解在形式上表现为环境时间关联函数的指数函数展开, 具有统计独立耗散子的物理图像. HEOM 的动力学变量, $\rho_n \equiv \rho_{n_1 \dots n_K}$, 为定义在体系子空间的辅助密度算符(auxiliary density operators, ADOs), 其指标是一系列下标的集合, 即 $n = \{n_1, \dots, n_K\}$, 代表各种统计独立耗散子的集合. 对于玻色型热库, $n_k \geq 0$; 对于费米型电子库, $n_k = 0$ 或 1. 环境关联函数的指数分解项数 K 为统计环境基矢空间的大小, 确定了 ρ_n 指标的维数, 同时在物理上代表了独立耗散子的数目. 让 $n_1 + \dots + n_K = n$, 并称 $\rho_n \equiv \rho_{n_1 \dots n_K}$ 为第 n 层 ADO, 而体系约化密度算符 $\rho(t) = \rho_0(t)$ 则为第零层 ADO. 方程(2)中的 $\rho_n^{(\pm)}$ 形式上代表某个特定的 ρ_n 如何跟与之相关的第 $(n \pm 1)$ 层 ADOs 相耦合; γ_n 集合了 ρ_n 中所有的代表记忆和频率的复数指数因子之和; 而 δR_n 形式上描述了有限的基矢之外的残余耗散校正, 与 HEOM 的优化(环境基组 K -空间)构建有关^[12].

作为非微扰、精度可控的理论, HEOM 具有如下的特征: ①对无相互作用体系的性质, 级联方程自动在第二层截断(即 $L \equiv n_{\max} = 2$); ②对于相互作用体系, 原则上级联是无穷的, 必须在特定的有限 L 层截断, 数值上严格的动力学通过收敛判断得到; ③ HEOM 是在数学上一致收敛的非微扰理论, 对截断的方式不敏感. 通用的方法是设所有 $n > L$ 层的 ADOs 为零. 该截断下的 HEOM 严格处理了 $(2L)$ 阶体系-环境耦合, 高阶的处理并非零而是高斯平均场. 传统的量子主方程理论^[17-19]等价级联方程的第一层截断; ④具体的 HEOM 形式依赖于环境关联函数的统计独立耗散子的处理方式^[20-23, 12-14]. 无论采取何种具体形式, 构建得到的级联方程组都反映了多体相互作用、体系-环境耗散作用, 以及记忆时间尺度等的综合效应.

2 HEOM 的构造与特性

由于环境作用的统计性质完全由环境的关联函数刻画, 开放体系的动力学就可以用约化密度算符来描绘. 取 $U(t, t_0)$ 为约化刘维尔空间传播子, 通过下式定义

$$\rho(t) \equiv U(t, t_0)\rho(t_0) \quad (3)$$

在开放体系量子动力学的路径积分理论中, 约化体系子空间是通过一个具体的表象来表达. 让 $\{|\psi\rangle\}$ 代表基矢, 并标记 $\psi \equiv (\psi, \psi')$, 因此 $\rho(\psi, t) \equiv \rho(\psi, \psi', t) \equiv \langle \psi | \rho(t) | \psi' \rangle$. 相应的路径积分理论下的约化刘维尔空间传播子可以表达如下^[8]

$$U(\psi, t; \psi_0, t_0) = \int_{\psi_0[t_0]}^{\psi[t]} D\psi e^{iS[\psi]} F[\psi] e^{-iS[\psi']} \quad (4)$$

$S[\psi]$ 是约化体系的经典作用泛函, 沿着某条路径 $\psi(\tau)$ 求算, 约束条件是路径两端 $\psi(t_0) = \psi_0$ 和 $\psi(t) = \psi$ 是固定的. $F[\psi]$ 是影响泛函. 在没有耗散时, $F[\psi] = 1$, 方程(4)的时间导数就是 $\partial_t U = -i[H(t), U] \equiv -iLU$, 等价于 $\dot{\rho} = -iL\rho$. 值得注意的是, 体系哈密顿量 $H(t)$ 是任意的, 包含了可能的多体相互作用和/或任意含时外场. 方程(4)中的关键量是影响泛函. 它通过体系-环境耦合哈密顿量 $H'(t)$ 及环境的统计性质来定义. 为了与不同形式的量子耗散理论相联系, 我们采用如下影响泛函的累积表达式

$$F[\psi] = \exp\left\{-\int_{t_0}^t d\tau R[\tau; \{\psi\}]\right\} \quad (5)$$

式中, $R[\tau; \{\psi\}]$ 是耗散泛函. 它的路径积分表达式, 跟体系-环境耗散耦合、涨落环境的记忆时间尺度、时间依赖的外场以及多体相互作用都有关. 在约化体系传播子 $U(t, t_0)$ 的路径积分公式中, 体系间的多体相互作用和作用在体系上的外场都包含在经典作用泛函 $S[\psi]$ 中; 而体系-环境耦合、环境记忆时间尺度以及环境的外场都包含在耗散泛函中.

Feynman-Vernon 路径积分在形式上是严格的(只要环境是服从高斯统计的). 然而, 它在数值上非常昂贵. HEOM 的建立是通过环境关联函数的某种谱分解展开方案, 将路径积分公式转换成线性微分方程组, 在数值计算上就容易得多. 下面我们分别给出玻色子环境下和费米子环境下的 HEOM 最终形式.

在玻色子环境下, 体系-环境相互作用可以写成 $H' = -\sum_a Q_a F_a(t)$, 其中 Q_a 为体系的任意算符, $F_a(t)$ 为随机玻色环境算符, 其关联函数可以精确有效地分解为

$$\langle F_a(t) F_b(0) \rangle_B = \sum_m \eta_m^{ab} \exp(-\gamma_m^{ab} t) + 2\Delta_{ab} \delta(t).$$

为了简化指标符号, 让 $(ab, m) \equiv k$, 所以 $(\eta_m^{ab} \equiv \eta_k, \gamma_m^{ab} \equiv \gamma_k)$, 代表第 k 个统计独立耗散子模, 以及它的占据数 $n_m^{ab} \equiv n_k$. 玻色型 HEOM 的最终形式为

$$\dot{\rho}_n = -(iL + \sum_k n_k \gamma_k) \rho_n - \sum_{a', b'} \Delta_{a' b'} [Q_{a'}, [Q_{b'}, \rho_n]] - i \sum_k (\eta_k Q_b \rho_{n_k^-} - \eta_k^* \rho_{n_k^-} Q_b) - i \sum_k [Q_a, \rho_{n_k^+}] \quad (6)$$

这里, ADOs 的索引是 $n = \{n_1, \dots, n_K\}$, n_k^\pm 与 n 的差别在于把下标集合中指定的 n_k 变为 $n_k \pm 1$, 因此 $\rho_{n_k^\pm}$ 是与给定的 n 级 ρ_n 相耦合的 $n \pm 1$ 级 ADOs.

在费米子环境下, 通常考虑的体系-环境相互作用为 $H' = - \sum_{\alpha\mu} (\hat{a}_\mu^+ \hat{F}_{\alpha\mu}^- + \hat{F}_{\alpha\mu}^+ \hat{a}_\mu^-)$. 其中 \hat{a}_μ^\pm 为体系电子的生成/湮灭算符; $\hat{F}_{\alpha\mu}^- = \sum_k t_{\alpha\mu k} \hat{b}_{\alpha k}^- = (\hat{F}_{\alpha\mu}^+)^+$,

这里, $\hat{b}_{\alpha k}^\pm$ 是 α 电极中电子的生成/湮灭算符, $t_{\alpha\mu k}$ 为耦合积分. 该相互作用在微观上描述了体系与环境之间的电子交换过程. 考虑费米子环境关联函数的分解, $\langle F_{\alpha\mu}^\sigma(t) F_{\alpha\nu}^\sigma \rangle_B = \sum_m \eta_{\alpha\mu\nu m}^\sigma \exp(-\gamma_{\alpha\mu\nu m}^\sigma t)$, 其中

$\sigma = +$ 或 $-$, 而 $\bar{\sigma}$ 为 σ 的相反符号. 引入简化的指标, $j \equiv \{\sigma\alpha\mu\nu m\}$, 代表第 j 个统计独立的费米型耗散子, 其占据数 n_j 只有 1 和 0. 费米子的第 n 级 ADO 可以写为 $\rho_j^{(n)} = \rho_{j_1 \dots j_n}^{(n)}$, 只需要包含那些 $n_{j_r} = 1$ 的费米型耗散子. 费米型 HEOM 的最终形式为

$$\dot{\rho}_j^{(n)} = -[iL(t) + \gamma_j^{(n)}(t)] \rho_j^{(n)} - i \sum_{k=1}^n (-)^{n-k} C_{j_k} \rho_{j_k}^{(n-1)} - i \sum_j' A_j \rho_j^{(n+1)} \quad (7)$$

这里的 $\rho_{j_k}^{(n-1)} \equiv \rho_{j_1 \dots j_{k-1} j_{k+1} \dots j_n}^{(n-1)}$, $\rho_j^{(n+1)} \equiv \rho_{j_1 \dots j_n}^{(n+1)}$, 以及

$$\gamma_j^{(n)}(t) = \sum_{r=1}^n [\gamma_{j_r} - \sigma i \mu_\alpha(t)]_{\sigma, \alpha \in j_r} \quad (8)$$

式中, $\mu_\alpha(t)$ 为 α 电极的化学势, 可随时间变化, 如在含时电子输运情况中.

费米型 HEOM(7) 与玻色型 HEOM(6) 相比, 除了上述的 ADO 标号方法的平庸区别以外, 有着以下主要的不同: ① 费米型 ADO 的指标交换产生负号, 表示为 $\rho_{j j'} = -\rho_{j' j}$, 即泡利不相容原理, 这也是方程(7)中 $\rho_{j_k}^{(n-1)}$ 项前面的符号 $(-)^{n-k}$ 的来源; ② 费米型 ADO 的奇偶显示特性: $\rho^{(2m+1)}$ 显示出费米特性, 而 $\rho^{(2m)}$ 显示了玻色特性; ③ 费米型 HEOM 中的超算符 C_{j_k} 和 A_j 的显示与被作用算符的奇偶显示特性有关. 例如, $A_j \rho^{(2m+1)} = [\hat{a}_\mu^\sigma, \rho^{(2m+1)}]$, 但 $A_j \rho^{(2m)} = \{\hat{a}_\mu^\sigma, \rho^{(2m)}\}$. 相比之下, 所对应的玻色子环境下的方程(6)中最后一项保持着对易子 $[Q_a, \rho_{n_k^+}]$ 操作形式.

3 环境的 Padé 谱分解与优化 HEOM 理论

我们前面讨论了 HEOM 的构造, 它等价于量

子耗散的影响泛函路径积分理论. 为了得到算符形式的方程, 推导过程包含的代数, 不仅有对路径积分公式的时间导数, 还要解决 B 类泛函的记忆内容^[11-13], 以及约化体系传播子的微分动力学方程闭合. 这里不仅需要对 B 类泛函的时间导数明确求算, 还要求导数的结果落入级联的构建中. 很显然, 环境时间关联函数的指数分解符合这一构建 HEOM 的“环境基组”要求, 也是目前最普遍采用的方法. 然而, ADO 的数目与环境基组的维度 K 成几何增长关系. 从计算角度考虑, 最理想的是用最少数量的指数函数、尽可能准确地复制严格的环境时间关联函数. 这也是 HEOM 的最优构建以及实用性的关键. 数学上, 时间域的指数分解等价于傅里叶频率域上的极点分解. 环境关联频谱包含态密度和玻色函数或费米函数两部分的贡献. 环境基组的维度为与上述两部分相关的极点的总数, $K = N_j + N$. 对于玻色函数和费米函数, 传统的方案是松原展开, 但收敛性较差.

我们提出了玻色函数和费米函数的 Padé 谱分解(PSD)方案^[15-16]. 该方案的发展包含两个步骤. 首先, 从数学上认知, 函数的极点分解结果可以写成分式形式, 而 Padé 近似被认为是函数的最佳分式近似^[24], 其定义为如下精确到 $(M+N+1)$ 阶的 $[M/N]$ 分式近似:

$$\Phi(y) \approx \Phi_{[M/N]}(y) = \frac{P_M(y)}{Q_N(y)} = \frac{p_0 + p_1 y + \dots + p_M y^M}{q_0 + q_1 y + \dots + q_N y^N} \quad (9)$$

其中包含的 $(M+N+1)$ 个独立参数, 由函数的泰勒展开 $\Phi(y) \approx \sum_{k=0}^{M+N} a_k y^k$ 所唯一确定. Padé 近似通常比泰勒展开更好, 它包含了泰勒高阶项的部分加和贡献, 常能在泰勒展开不收敛的情况下仍然有效. 我们把玻色/费米函数表示为

$$\left. \begin{aligned} f^{\text{Bose}}(x) &= \frac{1}{1-e^{-x}} \equiv \frac{1}{x} + \frac{1}{2} + x\Phi^{\text{Bose}}(x^2) \\ f^{\text{Fermi}}(x) &= \frac{1}{1+e^x} \equiv \frac{1}{2} - x\Phi^{\text{Fermi}}(x^2) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

式中, $x \equiv \beta\omega$ 或 $x \equiv \beta(\omega - \mu)$. 对以上所定义的玻色/费米 $\Phi(y=x^2)$ 函数, 分别考虑 $[N-1/N]$, $[N/N]$ 和 $[N+1/N]$ 3 种 Padé 分式^[15-16]:

$$\Phi(y) \approx \frac{\tilde{P}_{N-1}(y)}{Q_N(y)} \approx \frac{P_N(y)}{Q_N(y)} \approx \frac{P_{N+1}(y)}{Q_N(y)} \quad (11)$$

上述 3 种 Padé 近似分别准确到 $O(x^{4N-1})$, $O(x^{4N+1})$ 和 $O(x^{4N+3})$.

接着,要对方程(11)进行数值精确的极点展开,数学上等价于精确地对环境时间关联函数的指数函数展开.当 N 不大时, N 阶多项式的根可以解析或数值精确计算;然而,当 $N > 10$ 左右,多项式根的数值精度很快地下降,甚至无法确定根是实数还是复数.我们发展了高精度求解的方案,从数学上严格地将方程(11)的极点和留数问题,转换成实对称矩阵的本征值问题^[16],从而彻底解决了所关心的玻色/费米函数 3 种 Padé 分式的极点分解的数值问题^[15-16].同时,还严格证明了以上 3 种玻色/费米函数的 Padé 极点 $\{x_j\}$ 都是纯虚数,可以用来定义 Padé 频率,类比于松原频率.这也就是上述 3 种玻色/费米函数近似的极点分解被命名为 Padé 谱分解的原因.已有的结果表明,Padé 谱分解方案是玻色/费米函数的最优极点展开方法,远胜过松原展开.

对于玻色子环境,我们已经建立了优化的 HEOM 方法^[25-26],其内涵是对环境基组 K 空间外的残余影响进行有效的、精度可控的处理,从而进一步减少了 ADO 数目.注意到 $[N-1/N]$ 近似是玻色/费米函数本身最佳的分式分解,而另外两种在大 x 的情况下发散.在实际应用中,结合环境谱函数的特定形式,我们可以选择上述 3 种 PSD 方案中最合适的 1 种,用于优化 HEOM 的构建^[16,25-26].特别的,玻色子环境的谱密度 $J(\omega)$ 是奇函数,结合玻色函数的 $[N/N]$ 和 $[N+1/N]$ 近似的发散性能够自然地给出环境时间关联函数的白噪声残余, $\delta C_N(t) \approx 2\Delta\delta(t)$.它对玻色型 HEOM 的任何级层的贡献都是 $\delta R_n \cdot \approx \Delta[Q, [Q, \cdot]]$,即方程(6)右边的第 2 项.白噪声残余近似是目前唯一同时具有精度可控、高效且一致收敛的残余函数处理方法^[25-28].它也是我们建立的玻色型 HEOM 中仅有的近似,对其合理性进行分析就得到了方程的精度控制.也就是说,HEOM 的精度判据就是残余函数对于约化体系动力学的影响可以处理为白噪声的条件.我们要求在有限温度下对一般体系的 HEOM 动力学结果有先验的精度控制或者评估.事实上,我们已经阐明,对于玻色型环境, $[N/N]$ -PSD 是强阻尼耗散 ($r_{BO} \gg 0.5$) 下的最优方案^[25],而 $[N+1/N]$ -PSD 是中欠阻尼以上的布朗振子耗散 ($r_{BO} \geq 0.5$) 下的最优方案^[26].

对于费米型 HEOM,例如在电子输运等的研究

中^[29-30],我们选择了 $[N-1/N]$ -PSD 方案,取足够大的 N ,使得残余谱函数可忽略.注意现有的费米型 HEOM 的 K 空间外残余不能处理为白噪声,这是因为残余谱函数在傅里叶空间中具有反对称的主要成分.

4 HEOM 方法的应用

4.1 生物体系光激发能量传递和二维相干光谱的模拟

近年的实验证实了生物体系中许多过程,如激发能量传递、鸟类的导航等都存在着量子相干性.蛋白质环境的结构很可能在相当程度上对量子相干,甚至量子纠缠起了保护作用.二维相干光谱是研究这类体系的主要手段.而 HEOM 是目前数值能力最好的严格量子耗散理论方法.

模拟二维相干或四波混频光谱,需要计算三阶光学响应函数, $R_\alpha(t_3, t_2, t_1)$, 其中 $\alpha=1, \dots, 8$, 代表三阶跃迁的各条路径贡献^[31]. 3 个时间变量,通常称之为激发时间 (t_1)、等待时间 (t_2) 和探测时间 (t_3), 分别对应四波混频光谱中的时间间隔.二维相干光谱将其中 2 个时间变量,如 t_1 和 t_3 , 转化到频率域,从而得到在每一个等待时间 (t_2) 下的二维光谱信号.它的对角峰对应单个激子的跃迁,非对角峰则反映了不同激子间的相干性和能量传递的实时过程.由于多维时间的因素,对于复杂体系的非线性光谱,HEOM 的计算成本高.为此,我们提出了 HEOM 的混合海森堡-薛定谔演化方案以及块矩阵操作方法^[32],综合优化了 HEOM 方法.以 R_8 为例,

$$R_8(t_3, t_2, t_1) = \langle \langle \mu_{ge} | G_{eg}(t_3) D_{ef} G_{fg}(t_2) D_{fe} G_{eg}(t_1) D_{eg} | \rho_{gg}^{eq}(T) \rangle \rangle \quad (12)$$

下标代表体系的基态 (g), 单激发态 (e) 和双激发态 (f), 分别有 N_g, N_e 和 N_f 个能级.不同电子态之间通过光偶极 (D_{uv}) 跃迁耦合,涉及的矩阵为 $(N_u \times N_v)$.耗散过程只考虑发生于电子态内部.方程(12)中的粗体代表 HEOM 代数空间的量.例如, $\rho_{gg}^{eq}(T) \equiv \{\rho_{gg}^{eq}; \rho_{gg}^{(n>0); eq}\}$ 为 HEOM 空间的初始矢量,代表给定温度下的初始热平衡态.该矢量由体系约化密度矩阵以及所有其他辅助密度矩阵组成,它们的值由对应的 HEOM 块的稳态解确定.随之,计算 $\rho_{eg}(0) \equiv D_{eg} \rho_{gg}^{eq}(T)$, 并以此作为 HEOM 的初值,动力学演化得到 $\rho_{eg}(t_1) \equiv G_{eg}(t_1) \rho_{eg}(0)$. 其余二维时

间 t_2 和 t_3 的演化可以继续薛定谔表象下顺序进行,但以这样的方式计算需要巨大的成本.为提高计算效率,我们发展了混合海森堡-薛定谔演化方案.在此方案中,方程(12)可等价地替换为下式:

$$R_8(t_3, t_2, t_1) = \langle\langle \mu_{ge}(t_3) | D_{ef} G_{fg}(t_2) D_{fe} | \rho_{eg}(t_1) \rangle\rangle \quad (13)$$

这里,偶极矩的 HEOM 演化, $\mu_{ge}(t_3) \equiv \mu_{ge} G_{eg}(t_3)$, 类比于量子力学中的海森堡表象. 混合海森堡-薛定谔演化方案将三维时间的计算转化为(2+1)维的任务,显著地提高了计算效率. HEOM 的海森堡演化也已经与我们所发展的优化 HEOM 构建^[25],以及实时过滤算法相结合^[33],极大地提高了计算非马尔可夫和体系-热库强耦合影响下的体系多维非线性光谱的能力^[32]. 在将来的工作中,我们可以把最优 HEOM 理论在图形处理器(GPU)上实现^[34],以期更好地提高计算效率,从而在实际生物或化学体系中得到更广泛的应用.

上述的综合优化 HEOM 方法已应用到了生物光富集天线 Fenna-Matthews-Olson (FMO)聚合体的相干二维光谱研究^[3]. 我们采用的是 FMO 的标准模型以及参数. 该模型中包含了 7 个 BChl 色素分子,共有 29 个激子态,其中 1 个是基态,7 个是单激子态,其余的 21 个是双激子态. 7 个 BChl 分子的光跃迁偶极矢量在 FMO 聚合体的取向从晶体结构得到. 对于蛋白质环境影响,考虑每个 BChl 分子激发能的涨落,我们采用了强阻尼耗散模型,取重整化能 $\lambda = 35 \text{ cm}^{-1}$,弛豫时间常数 $\gamma^{-1} = 100 \text{ fs}$.

对于上述 FMO 色素-蛋白质聚集体模型,根据我们建立的 HEOM 精度控制判据,在 77 K 的温度下,[0/0]-PSD 方案足够精确^[25]. 定量判据标准: $\min\{\Gamma_N/\Omega_S, \kappa_N\} \approx 5$,其中, Ω_S 是约化体系的特征频率, Γ_N 和 κ_N 是残余谱函数的宽度和 Kubo 线型参数. 该判据标准通过了我们到目前为止的所有测试,误差控制约为 5% 以内. 对应于强阻尼耗散环境,[N/N]-PSD 最优,残余谱函数宽度和线型参数的估算公式分别为 $\Gamma_N = [r_N + \sqrt{(\beta\gamma)^2 + 0.34r_N^2}]/\beta$ 和 $\kappa_N = \sqrt{r_N\Gamma_N/\beta\lambda\gamma}$,其中 $r_N = (2N+2)(2N+3)$. 考虑给定的蛋白环境模型($\lambda = 35 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\gamma^{-1} = 100 \text{ fs}$),在 77 K 下,采用[0/0]-PSD 方案,得到 $\Gamma_N = 513 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\kappa_N = 9.4$;FMO 体系的拉比频率为 $\Omega_S \approx 200 \text{ cm}^{-1}$. 与精确的[1/1]-PSD 结果比较,[0/0]-PSD 方案的数值误差约在 10% 以内^[25],这对二维

光谱的计算结果影响很小,但 CPU 时间节省许多. 我们取 HEOM 的截断层数 $L = 12$,过滤误差容错的标准值为 2×10^{-5} . 二维相干光谱的 HEOM 计算花费的时间从 15 min(对 $t_2 = 0 \text{ ps}$)到 90 min(对 $t_2 = 1 \text{ ps}$),处理器的详细信息为 Intel(R) Xeon(R) X5600 @ 2.80 GHz. 以上 CPU 时间是对 1 个样品而言. 二维相干光谱模拟还要考虑分子聚合体框架相对于激光场的取向的系综平均,以及各个激子静态无序的系综平均.

相干激发能传递动力学的信息可以从二维快速光谱中得到. 随着等待时间(t_2)的增加,激子占据数从高能位点到低能位点发生转移,相应的交叉峰的振幅跟着起变化,能量的相干传递还伴随着量子拍频. 基于上述模型的 HEOM 计算结果表明能量传递的相干时间在 250 fs 左右,尚不能定量地支持实验中观察到大约 650 fs 的量子拍频现象^[35],但从另一方面也清楚地表明,上述我们所采纳的、也是目前通用的 FMO 标准模型以及参数,皆有待修正. 能够延长相干时间的因素,包括不同色素分子间的涨落关联、色素分子以及蛋白质环境的欠阻尼的振动等,都是应该加入考虑的.

4.2 电子强关联体系的动态量子输运和近藤效应

对量子输运体系的性质和在外场操纵下的动力学行为的研究,对纳米电子学领域的发展起着非常重要的作用. 量子点在含时、非微扰外场影响下的特性,与量子比特的制备和操纵紧密相关. 在低温的条件下,电子体系(如 d 和 f 电子)的强关联特性,将导致一些奇异的物理现象,例如库仑阻塞、近藤效应,以及特殊的热致电导等. 相关的研究能为如 Mott 相变、高温超导等基础物理学提供深刻的见解. 计算强关联体系的关键是所谓的量子杂质求解器问题,要能够精确、高效地计算局域多体电子体系在周围环境的巡游电子杂化影响下的性质与动力学行为. 凝聚态物理中非常重要的 Hubbard 模型可以通过动力学平均场理论转化成量子杂质的问题^[36]. 发展量子杂质求解器的 HEOM 方法是我们正在开展的一项工作^[29].

HEOM 是开放体系中可类比含时薛定谔方程的基础理论方法,具有普适性. 这可以从 HEOM 的 3 个基本特点来说明:① HEOM 空间相当于普通量子力学中的希尔伯特或刘维尔空间的延拓,其代数结构由 HEOM 的线性微分方程(7)定义,使得在公式层面上能够非常方便和统一地用 HEOM 空间来

表达开放体系的各种物理可观测量; ②费米型的 HEOM, 即方程(7), 包含了任意含时的偏电压的影响, 由(8)式中的电势 $\mu_a(t)$ 带入 HEOM. 进而, 它还包含了任意外场与体系相互作用的影响, 由含时的体系刘维算子 $L(t)$ 带入. 该任意外场可以是实验上施加的如电磁场或门电压等, 也可以是形式上的, 但用来从理论上构造任意的体系关联时间函数; ③HEOM 刻画了体系-环境相干动力学. HEOM 空间的矢量为 $\rho = \{\rho, \rho^{(n \neq 0)}\}$, 它包括了体系约化密度算符和其他 ADOs 的动力学关联, 从本质上超越了传统的、仅仅刻画体系的如量子主方程等理论. 我们已经证明了 ADO 的物理图像: $\rho_{j_1 \dots j_n}^{(n \neq 0)}$ 描述环境中具体的 n 个耗散子与体系耦合的相干动力学. 耗散子在物理上对应了巡游电子杂化统计准粒子, 与输运电流的计数统计直接相关. HEOM 不仅可以计算任意的体系关联函数, 也可以模拟实验上的电流的计数统计和电流噪声谱等.

以上 3 个基本特点使得 HEOM 理论能够统一地处理各种类型的平衡或非平衡稳态, 以及实时动力学问题. 其中, 包括计算瞬时电流^[4-7]、平衡或非平衡稳态下的体系态密度^[29-30], 以及实验上的其他可测量量如电流噪声谱^[37]等. HEOM 方法是目前可研究近藤区内的实时动力学过程的极少数方法之一^[29-30]. 我们相信, 实时动力学的实验与理论的研究, 为探索体系的内在本质、获得与各种内在相关的物理量, 提供了另一条可供选择的甚至是独特的道路.

我们在 2008 年提出费米型的 HEOM^[13] 后, 很快就它用来研究含时、非微扰外场影响下的实时共隧穿输运过程^[4-7]. 由于当时的 HEOM 构造尚未优化, 对温度低于 $5T_K$ 的体系, 数值上非常昂贵. 这里, T_K 为近藤温度. 最近我们发展的 PSD(参见节 3)代数^[15-16], 极大地提高了 HEOM 的效率, 使之成为研究量子杂质和量子输运体系在近藤区内的性质的重要工具^[29-30, 38]. 现有的 HEOM 程序可定量精确地得到温度低至 $T_K/50$ 的单杂质近藤跃迁电流, 实际计算的精度甚至超过了数值重整化群方法^[39], 尤其在 Hubbard 峰的位置与强度上. 值得一提的是, HEOM 的公式的构造以及数值方法都还有很大的改进空间.

5 结论与展望

在本文中, 我们介绍了 HEOM 这一形式上严

格、数值上收敛、计算高效并且应用方便的量子耗散理论. 它严格地求解高斯统计环境影响下的任意开放体系的瞬态动力学. 它非微扰地综合考虑了体系-热库耦合、多体相互作用, 以及非马尔可夫记忆效应. HEOM 理论提供了一个在定量水平上研究量子耗散问题的普遍、可靠以及多用途的理论工具, 研究课题包括了物理、化学、材料科学等许多前沿重要领域.

我们提出了一个优化级联理论, 它建立在 Padé 谱分解方案基础上, 在现阶段最大化了 HEOM 这个严格方法的可应用范围. 优化级联理论不仅要求最少数量的动力学变量(即 ADOs 的数目), 还伴随着一个对任意给定量子耗散体系数值应用的预估精度控制判据. 精度控制判据不仅适用于约化体系密度矩阵动力学, 还适用于非线性光谱计算^[3, 40]. 这样, 对复杂分子体系的模拟就不必再花费昂贵的、高阶的用于收敛检查的重复计算时间. 判据通过评估热库残余相关函数的白噪声假设的精度提出. 我们还在布朗振子环境对耗散体系动力学影响的量子或经典性质问题上结合准确的 HEOM 计算进行了量化的分析, 同时揭示了随温度下降动力学局域到离域特性的转变^[26].

另一方面, 对于无相互作用体系, HEOM 方法在 $L=2$ 水平上给出严格的电子动力学^[4, 41]. 由于第一性原理的含时密度泛函理论(TDDFT)的 Kohn-Sham 方案关注有效单电子参考体系的时间演化^[42], 很自然的, TDDFT 可以与 HEOM 方法相结合, 给出一个研究真实开放电子体系的 TDDFT-HEOM 方法. 其关键量是交换-关联泛函, 包括了多电子相互作用以及描述环境对电子体系影响的耗散泛函. 迄今为止, 人们尚不能给出交换-关联泛函的严格形式, 而常规的交换-关联泛函近似, 例如绝热局域密度近似^[43]等还不足以定性地描述强关联的开放体系. HEOM 方法作为研究强关联体系瞬态动力学的有力工具^[5, 7], 有望为新一代的交换关联泛函的构建提供一些线索.

现阶段的 HEOM 方法, 随着体系复杂度的增加、温度的降低, 以及体系-环境耦合强度的增强等, 体系-环境相互作用模式数、热库相关函数分解项数、需要截断的级联层数增大而导致计算量的急剧增加, 从而使得 HEOM 的数值模拟超出了现有计算能力. 因此, 我们在理论发展和数值优化方面, 需要寻求更为有效的谱分解方案, 优化程序并行效率,

调整内存存储策略等。

在 HEOM 方法的应用方面,将来的工作中,我们将全面地研究复杂量子耗散体系,如光合作用体系的各种化学反应机理;结合量化计算和分子力学计算得到实际体系的哈密顿量相关参数和热库谱密度函数,从而更加真实地反映实际体系的各种动力学性质。另外,在理论与计算化学难点之一的强关联电子领域,我们考虑将 HEOM 与动力学平均场理论结合,开发以级联运动方程组为杂质求解器的动力学平均场方法和程序,用来研究分子体系,如过渡金属团簇和单分子磁体中的强关联效应。在介观物理学方面,我们将 HEOM 作为一个强大而有效的工具,深入研究介观体系的近藤效应、Fano 效应、热电输运现象等相关问题。

致谢 作者衷心地感谢中国科学技术大学的徐瑞雪教授、郑晓教授,杭州师范大学的金锦双教授以及其他合作者对本研究课题做出的许多不可替代的贡献。感谢中国科学技术大学的叶绿洲同学帮助录入与校对文稿。

参考文献(References)

- [1] Zheng X, Xu R X, Xu J, et al. Hierarchical equations of motion for quantum dissipation and quantum transport [J]. *Prog Chem*, 2012, 24: 1 129-1 152.
- [2] Chen L P, Zheng R H, Jing Y Y, et al. Simulation of the two-dimensional electronic spectra of the Fenna-Matthews-Olson complex using the hierarchical equations of motion method [J]. *J Chem Phys*, 2011 134: 194508; doi: 10.1063/1.3589982.
- [3] Xu J, Zhang H D, Xu R X, et al. Correlated driving and dissipation in two-dimensional spectroscopy [J]. *J Chem Phys*, 2013, 138: 024106; doi: 10.1063/1.4773472.
- [4] Zheng X, Jin J S, Yan Y J. Dynamic electronic response of a quantum dot driven by time-dependent voltage [J]. *J Chem Phys*, 2008, 129: 184112; doi: 10.1063/1.3010886.
- [5] Zheng X, Jin J S, Yan Y J. Dynamic Coulomb blockade in single-lead quantum dots [J]. *New J Phys*, 2008, 10: 093016; doi: 10.1088/1367-2630/10/9/093016.
- [6] Zheng X, Luo J Y, Jin J S, et al. Complex non-Markovian effect on time-dependent quantum transport [J]. *J Chem Phys*, 2009, 130: 124508; doi: 10.1063/1.3095424.

- [7] Zheng X, Jin J S, Welack S, et al. Numerical approach to time-dependent quantum transport and dynamical Kondo transition [J]. *J Chem Phys*, 2009, 130: 164708; doi: 10.1063/1.3123526.
- [8] Feynman R P, Vernon F L, Jr. The theory of a general quantum system interacting with a linear dissipative system [J]. *Ann Phys*, 1963, 24: 118-173.
- [9] Weiss U. *Quantum Dissipative Systems*[M]. 3rd ed. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2008.
- [10] Kleinert H. *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets* [M]. 5th ed. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2009.
- [11] 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: 041103; doi: 10.1063/1.1850899.
- [12] 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: 031107; doi: 10.1103/PhysRevE.75.031107.
- [13] 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; doi: 10.1063/1.2938087.
- [14] Jin J S, Welack S, Luo J Y, et al. Dynamics of quantum dissipation systems interacting with fermion and boson grand canonical bath ensembles: Hierarchical equations of motion approach [J]. *J Chem Phys*, 2007, 126: 134113; doi: 10.1063/1.2713104.
- [15] Hu J, Xu R X, Yan Y J. Communication: Padé spectrum decomposition of Fermi function and Bose function [J]. *J Chem Phys*, 2010, 133: 101106; doi: 10.1063/1.3484491.
- [16] 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; doi: 10.1063/1.3602466.
- [17] Yan Y J, Xu R X. *Quantum Mechanics of Dissipative Systems* [J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2005, 56: 187-219.
- [18] Yan Y J. Quantum Fokker-Planck theory in a non-Gaussian-Markovian medium [J]. *Phys Rev A*, 1998, 58: 2 721-2 732.
- [19] Xu R X, Yan Y J. Theory of open quantum systems [J]. *J Chem Phys*, 2002, 116: 9196; doi: 10.1063/1.1474579.
- [20] Tanimura Y. Nonperturbative expansion method for a

- quantum system coupled to a harmonic-oscillator bath [J]. *Phys Rev A*, 1990, 41: 6 676-6 687.
- [21] Tanimura Y. Stochastic Liouville, Langevin, Fokker-Planck, and master equation approaches to quantum dissipative systems [J]. *J Phys Soc Jpn*, 2006, 75: 082001; doi: 10.1143/JPSJ.75.082001.
- [22] 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.
- [23] Shao J S. Decoupling quantum dissipation interaction via stochastic fields [J]. *J Chem Phys*, 2004, 120: 5053; doi: 10.1063/1.1647528.
- [24] Baker G A, Graves-Morris P R. *Padé Approximants* [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- [25] Ding J J, Xu J, Hu J, et al. Optimized hierarchical equations of motion theory for Drude dissipation and efficient implementation to nonlinear spectroscopies [J]. *J Chem Phys*, 2011, 135: 164107; doi: 10.1063/1.3653479.
- [26] 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: 224103; doi: 10.1063/1.4724193.
- [27] 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; doi: 10.1063/1.3268922.
- [28] Tian B L, Ding J J, Xu R X, et al. Biexponential theory of Drude dissipation via hierarchical quantum master equation [J]. *J Chem Phys*, 2010, 133: 114112; doi: 10.1063/1.3491270.
- [29] Li Z H, Tong N H, Zheng X, et al. Hierarchical Liouville-space approach for accurate and universal characterization of quantum impurity systems [J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 266403; doi: 10.1103/PhysRevLett.109.266403.
- [30] Wang S K, Zheng X, Jin J S, et al. Hierarchical Liouville-space approach to nonequilibrium dynamical properties of quantum impurity systems [J]. *Phys Rev B*, 2013, 88: 035129; doi: 10.1103/PhysRevB.88.035129.
- [31] Mukamel S. Multidimensional femtosecond correlation spectroscopies of electronic and vibrational excitations [J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2000, 51: 691-729.
- [32] Xu J, Xu R X, Abramavicius D, et al. Advancing hierarchical equations of motion for efficient evaluation of coherent two-dimensional spectroscopy [J]. *Chin J Chem Phys*, 2011, 24: 497; doi:10.1088/1674-0068/24/05/497-506.
- [33] Shi Q, Chen L P, Nan G J, et al. Efficient hierarchical Liouville space propagator to quantum dissipative dynamics [J]. *J Chem Phys*, 2009, 130: 084105; doi: 10.1063/1.3077918.
- [34] Hein B, Kreisbeck C, Kramer T, et al. Modelling of oscillations in two-dimensional echo-spectra of the Fenna-Matthews-Olson complex [J]. *New J Phys*, 2012, 14: 023018; doi: 10.1088/1367-2630/14/2/023018.
- [35] Engel G S, Calhoun T R, Read E L, et al. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems [J]. *Nature*, 2007, 446: 782-786.
- [36] Georges A, Kotliar G, Krauth W, et al. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions [J]. *Rev Mod Phys*, 1996, 68: 13-125.
- [37] Nazarov Y V. *Quantum Noise in Mesoscopic Physics* [M]. Dordrecht: Kluwer, 2003.
- [38] 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; doi:10.1103/PhysRevB.85.245427.
- [39] Bulla R, Costi T A, Pruschke T. Numerical renormalization group method for quantum impurity systems [J]. *Rev Mod Phys*, 2008, 80: 395-450.
- [40] Zhu K B, Xu R X, Zhang H Y, et al. Hierarchical dynamics of correlated system ? environment coherence and optical spectroscopy [J]. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 5 678-5 684.
- [41] Jin J S, Zheng X, Yan Y J. Dissipative dynamic theory for open many electron systems: Hierarchical equations of motion approach [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2008, 1 074: 96-101.
- [42] Runge E, Gross E K U. Density-functional theory for time-dependent systems [J]. *Phys Rev Lett*, 1984, 52: 997-1 000.
- [43] Zheng X, Wang F, Yam C Y, et al. Time-dependent density-functional theory for open systems [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75: 195127; doi: 10.1103/PhysRevB.75.195127.