

目 录

中文内容摘要 ·····	2
英文内容摘要 ·····	3
第一章 电子转移理论简介 ·····	5
第一节 化学反应 ·····	5
第二节 电子转移理论的基本设定 ·····	8
第三节 Marcus 电子转移理论 ·····	9
第四节 小结 ·····	11
第五节 附录 A: (1.28) 的证明 ·····	11
第二章 耗散子表示下的速率核理论 ·····	14
第一节 涨落耗散定理 ·····	14
第二节 耗散子代数 ·····	17
第三节 耗散子运动方程 ·····	20
第四节 速率核理论 ·····	22
第五节 小结 ·····	25
第三章 周期 Hamilton 量下的动力学描述 ·····	26
第一节 Floquet 定理 ·····	26
第二节 Floquet 高频微扰展开 ·····	28
第三节 小结 ·····	29
第四章 电子转移过程的 Floquet 调控 ·····	30
第一节 高频近似 ·····	30
第二节 数值演示与讨论 ·····	32
第三节 小结 ·····	36
参考文献 ·····	37

中文内容摘要

电子转移是现代物理化学中十分重要的一类反应过程，给体-桥-受体模型是描述电子转移过程的一般模型。不同于气相反应，在凝聚相中发生的电子转移需要考虑环境的影响。在给体-桥-受体模型中，桥和溶剂作为两种独立的环境与体系相互作用，并且它们的涨落极大地影响了电子转移的速率。随着现代实验技术的进步，我们能够通过施加外场对电子转移过程进行调控。当外场是周期性的，称为 Floquet 调控。在本工作中，我们研究周期性外场调控下的发生于给体-桥-受体模型中的电子转移过程。其中，我们使用了在耗散子表示下的严格速率核理论，以速率核体现我们研究对象中的两大主要特征：非 Markov 性和周期性。系统内在非 Markov 性和外场驱动周期性相互混合影响着电子转移的速率。我们的研究为实验上调控电子转移速率提供了理论基础。

关键词：电子转移；Floquet 调控；速率核；开放量子系统

Abstract

Electron transfer (ET) processes are one of the most important processes in modern physical chemistry, and the donor–bridge–acceptor (DBA) model provides a general approach to ET. In the DBA model, fluctuations of both the bridge and the solvent will manifestly affect the rate of ET processes. With the advancements of experimental techniques, one may modulate the ET via such as the light–matter interactions. In this work, we study the ET under a Floquet modulation occurring in the donor–bridge–acceptor systems, with the rate kernels projected out from the exact dissipation equation of motion formalism. This together with the Floquet theorem enables us to investigate the interplay between the intrinsic non-Markovianity and the driving periodicity. Our study provides a theoretical foundation for ET rate modulation in experiments.

Key Words: Electron transfer; Floquet modulation; Rate kernel; Open quantum system

第一章 电子转移理论简介

电子转移过程是一类重要的物理化学过程，从电极的氧化还原反应到光合作用的激发-辐射过程，电子转移过程都是举足轻重的一步^[1-5]。在 20 世纪 50 年代，R. A. Marcus 对电子转移过程进行了系统的研究，建立了非绝热过程的速率理论，由此他获得了 1992 年的 Nobel 化学奖。在本章中，我们首先对于化学反应及其研究方法进行粗略的介绍，进而对电子转移理论基本设定进行描述，最后给出 Marcus 的速率公式。

第一节 化学反应

化学反应在传统意义上被理解为分子间发生化学键的断裂以及重组的过程，但在化学理论未完备建立的时期，人们对于化学键的理解并不是充分的。随着量子化学的发展，人们逐渐意识到化学反应是基于势能面的一系列动力学过程，其中包括但不限于散射、跃迁、隧穿等。在气相反应中，多数过程为在势能面上的散射过程；在液相反应中，情形更加丰富，尤其是需要考虑溶剂环境的影响。

在化学理论中，Born-Oppenheimer 近似是一个关键的近似手段，其实质上是一种绝热近似，此近似成立的依据为原子中电子和原子运动的时间尺度差别较大这个事实，由此二者的运动可以进行分离。为描述 Born-Oppenheimer 近似，我们考察分子系统的 Hamilton 量 H_M ，其由电子动能 T_e 、原子核动能 T_N 、电子-电子相互作用 V_e 、原子核间相互作用 V_N 和电子原子核相互作用 V_{Ne} 构成，各个量具体表示为

$$H_M = T_e + T_N + V_e + V_N + V_{Ne}, \quad (1.1)$$

其中

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e}, \quad (1.2)$$

$$T_N = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha}, \quad (1.3)$$

$$V_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.4)$$

$$V_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (1.5)$$

$$V_{Ne} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}. \quad (1.6)$$

这里 \mathbf{p}_i 、 \mathbf{r}_i 分别代表电子的动量和坐标， \mathbf{P}_α 、 \mathbf{R}_α 分别代表原子核的动量和坐标， m_e 和 M_α 分别是电子和原子核的质量， Z_α 为原子核的核电荷数。并且我们使用自然单位制，即认为约化 Planck 常数 \hbar 、光速 c 和电子电量 e 为单位。

接下来我们采用绝热近似的基本方法来分离电子和原子核的运动。令 $H_e = T_e + V_e + V_{Ne}$ 和 $H_N = T_N + V_N$ ，则 $H_M = H_e + H_N$ 。给定核构型 $\{\mathbf{R}_\alpha\} \equiv \mathbf{R}$ 则可以对角化 $H_e(\mathbf{R})$ 得到

$$H_e(\mathbf{R})|k(\mathbf{R})\rangle = E_k(\mathbf{R})|k(\mathbf{R})\rangle, \quad (1.7)$$

这里的本征态 $|k(\mathbf{R})\rangle$ 体现了对于核构型的依赖性。其完备性表述为

$$1 = \sum_k |k(\mathbf{R})\rangle \langle k(\mathbf{R})|, \quad (1.8)$$

则 H_M 可以展开为

$$H_M = \sum_{mn} H_{mn}(\mathbf{R}) |m(\mathbf{R})\rangle \langle n(\mathbf{R})|, \quad (1.9)$$

其中

$$H_{mn}(\mathbf{R}) = \delta_{mn} \left[\sum_\alpha \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{2M_\alpha} + E_n(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) \right] + \Theta_{mn}(\mathbf{R}), \quad (1.10)$$

这里

$$\Theta_{mn}(\mathbf{R}) = \langle m(\mathbf{R}) | T_N | n(\mathbf{R}) \rangle + \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \langle m(\mathbf{R}) | \mathbf{P}_\alpha | n(\mathbf{R}) \rangle \cdot \mathbf{P}_\alpha. \quad (1.11)$$

则分子 Hamilton 量可以分为对角项和非对角项，即

$$H_M = \sum_{mn} \{ \delta_{mn} [T_N + U_n(\mathbf{R})] + (1 - \delta_{mn}) \Theta_{mn}(\mathbf{R}) \} |m(\mathbf{R})\rangle \langle n(\mathbf{R})|, \quad (1.12)$$

这里定义了 $U_n(\mathbf{R}) \equiv E_n(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) + \Theta_{aa}(\mathbf{R})$ ^①。在绝热近似下，我们认为非对角项可以忽略，因而实现了电子和核运动的分离。在实际操作中，我们首

^①可以证明，在绝热近似下我们总可以使得 Θ_{aa} 为一小量。

先对角化 H_e ，得到波函数 $u_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \equiv \langle \mathbf{r} | k(\mathbf{R}) \rangle$ 和能量 $E_k(\mathbf{R})$ ，据此将任意态 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \langle \mathbf{r} | \otimes \langle \mathbf{R} | \Psi \rangle$ 展开为

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_k u_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \langle \mathbf{R} | \otimes \langle k(\mathbf{R}) | \Psi \rangle \equiv \sum_k u_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}), \quad (1.13)$$

最终只得到关于核坐标的方程

$$[T_N(\mathbf{R}) + U_k(\mathbf{R})] \chi_k(\mathbf{R}) = \mathcal{E} \chi_k(\mathbf{R}). \quad (1.14)$$

我们可以对原子核进行经典力学或者量子力学的动力学处理，而其中并不涉及电子能态的变化。

最后，让我们来重新审视 Born-Oppenheimer 近似的物理含义。考察矩阵元 $\langle m(\mathbf{R}) | \mathbf{P}_\alpha | n(\mathbf{R}) \rangle$ ($m \neq n$)，其表示为

$$\langle m(\mathbf{R}) | \mathbf{P}_\alpha | n(\mathbf{R}) \rangle = \frac{iZ_\alpha}{E_n(\mathbf{R}) - E_m(\mathbf{R})} \sum_i \left\langle m(\mathbf{R}) \left| \frac{\mathbf{r}_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^3} \right| n(\mathbf{R}) \right\rangle, \quad (1.15)$$

这里用到了 $[\mathbf{P}_\alpha, H_e] = -i\nabla_\alpha H_e$ 。可以看出，当两个电子态之间的能级差十分大时，矩阵元的模为一小量，此时近似成立。

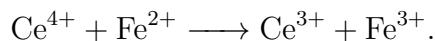
构建了势能面便确定了处于一个能级上的原子核的 Hamilton 量 $H_k \equiv T_n + U_k(\mathbf{R})$ 。若反应不涉及电子能态的转变，则可以根据经典力学或量子力学处理核的运动，进而描述化学反应动力学过程，但这种处理往往是消耗资源的。对于多原子体系，其高自由度特征导致描绘势能面是困难的。而对于单能态的化学反应，反应往往采取最低能量进行，即我们常说的体系由局域最低点经过鞍点进入另一个局域最低点，在此基础上根据简谐分析发展了众多构建有效 Hamilton 量的方法来处理反应动力学，其中最为简单的是过渡态理论。

在本文中，我们主要考察的对象为单个势能面中的反应，而这实际上是一种近似，更为严格地处理需要考虑到不同势能面之间的耦合，这时所考察的 Hamilton 量为 (1.12)，这就是非绝热分子动力学的讨论的范畴，已超出本文内容。

到此为止，我们的讨论还未涉及环境，而凝聚相反应中对于环境的处理是十分重要的，在本文的余下内容中我们将处理电子转移过程，以有效的手段处理环境，讨论环境的影响是如何反映在速率和动力学上的。

第二节 电子转移理论的基本设定

电子转移反应在化学反应中占有重要的地位，这类反应通常会涉及溶剂化效应，其中最经典的例子无非是氧化还原反应，比如经常使用于滴定的反应：



在此反应中并不涉及且影响反应分子核构型的转变（本质为 Franck–Condon 近似），但涉及电子分布的变化，并且伴随着溶剂分子的重组。电子转移的基元过程实际上是发生于势能面上的隧穿过程，并且伴随着溶剂分子的溶剂化过程^[6-10]，而这种隧穿是发生于势能面的两个局域势阱间的，为描述这一过程，我们需在非绝热表象^②下讨论问题。

在本文中，我们讨论的电子转移反应为给体–桥–受体（Donor–Bridge–Acceptor, DBA）型的反应，其中给体提供电子、受体接受电子而桥提供中间的平台^[11-18]。桥可以是溶剂分子，也可以是生物大分子组成的结构（如 DNA 中的电子转移）。除此之外，我们还需要引入溶剂分子的自由度来作为环境。至此，我们便可构建整个体系的 Hamilton 量，反应初态和末态分别为两种电子态，在构建势能面时我们考虑了给体受体分子、桥联分子和溶剂分子的自由度。势能面的坐标自由度可以分为两类：一类为给体受体分子包括其溶剂环境的坐标 $\{q_j\}$ ，另一类为桥联分子及其环境的坐标 $\{q'_j\}$ 。这种区分是自然的，由于桥联分子和给体受体之间的作用是微弱的。因此，引入非绝热表象 $|a\{q_j\}\rangle$ ，此时有 Hamilton 量

$$H_{\text{ET}} = \sum_{a=0,1} H_a(\{q_j\}) |a(\{q_j\})\rangle \langle a(\{q_j\})| + H'(\{q'_j\}) + \hat{V}(\{x_j\}, \{q'_j\}), \quad (1.16)$$

其中 H_a ($a = 0, 1$) 是关于 $\{q_j\}$ 的 Hamilton 量、 H' 是关于 $\{q'_j\}$ 的 Hamilton 量、且相互作用 \hat{V} 与二者都相关。

为进一步得到可以处理的 Hamilton 量，我们引入假设：

1. 反应初态和末态处于势能局域最小点，采用简谐振子展开，因此有

$$H_0 = h_0 = \sum_j \frac{\omega_j}{2} (q_j^2 + p_j^2), \quad (1.17)$$

和

$$H_1 = h_1 + E^\circ = \sum_j \frac{\omega_j}{2} [p_j^2 + (q_j - d_j)^2] + E^\circ. \quad (1.18)$$

^②注意，这里的非绝热表象实际上是通过分子体系的势能面构建的，但在下文中我们直接引入非绝热表象而不给出具体实现过程。

这里假设了二者具有相同的振动模，且坐标相差位移 $\{d_j\}$ ，能量相差 E° 。且动量 p_j 满足 $[q_j, p_k] = i\delta_{jk}$ 。

2. 桥联的 Hamilton 量采取简谐振子形式，即

$$H' = h' = \sum_j \frac{\omega'_j}{2} (p_j'^2 + q_j'^2), \quad (1.19)$$

且 $[q'_j, p'_k] = i\delta_{jk}$ 。

3. 相互作用只和桥联结构的自由度相关，且电子态均取为平衡位置处的，此时有

$$\hat{V} = V(\{q'_j\})(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|). \quad (1.20)$$

这里 $|0\rangle \equiv |0(q_j = 0)\rangle$ 且 $|1\rangle \equiv |1(q_j = d_j)\rangle$ 。

因此电子转移的总 Hamilton 量为

$$H_{\text{ET}} = (h_0 + h')|0\rangle\langle 0| + (h_1 + E^\circ + h')|1\rangle\langle 1| + V(\{q'_j\})(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|). \quad (1.21)$$

其可以重新变换成开放量子力学中体系环境分解形式的 Hamilton 量 H_{T} ，即

$$H_{\text{T}} = H_{\text{S}} + h_{\text{B}} - \hat{Q}_{\text{S}}\hat{F}_{\text{B}}, \quad (1.22)$$

其中

$$H_{\text{S}} = (E^\circ + \lambda)|1\rangle\langle 1| + \hat{V}, \quad (1.23)$$

以及 $h_{\text{B}} = h_0 + h'$ 、 $\hat{Q}_{\text{S}} = |1\rangle\langle 1|$ 、 $\hat{F}_{\text{B}} = \sum_j \omega_j d_j q_j \equiv \sum_j c_j q_j$ ，并且我们定义了重构化能 $\lambda \equiv \sum_j \omega_j d_j^2 / 2$ 。至此，我们已经给出了 DBA 系统电子转移的 Hamilton 量描述，根据 Hamilton 量可以得到关于速率和速率核等性质，以及具体的动力学细节。但在深入讨论之前，我们将回顾 Marcus 的速率理论，其处理的 Hamilton 量有着更为简单的形式，且给出了经典极限下的速率常数，是速率理论在极限条件下的标定标准。

第三节 Marcus 电子转移理论

Marcus 电子转移理论是化学理论中十分经典且重要的部分，其给出的速率常数为

$$k_{\text{ET}} = \frac{V^2}{\sqrt{\lambda k_{\text{B}} T / \pi}} \exp \left[-\frac{(E^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_{\text{B}} T} \right], \quad (1.24)$$

其中 k_B 是 Boltzmann 常数、 T 是热力学温度。Marcus 给出的速率常数有着 Arrhenius 的形式，常用于实验以及简单的计算。为给出 Marcus 的速率常数，我们需对 (1.21) 做进一步的假设。这里，我们只考察只有给体和受体的情况，并且认为 \hat{V} 不再和桥联坐标 $\{q'_j\}$ 相关，此时的 Hamilton 量为

$$H_{\text{ET}} = h_0|0\rangle\langle 0| + (h_1 + E^\circ)|1\rangle\langle 1| + V(|0\rangle\langle 1| + |0\rangle\langle 1|), \quad (1.25)$$

这里 V 是一常数。我们认为环境处于热力学平衡态，且满足 Boltzmann 分布，此时环境的密度矩阵满足 $\rho_a^{\text{eq}}(\beta) = e^{-\beta h_a} / \text{tr}_a e^{-\beta h_a}$ ，这里 $\beta \equiv 1/k_B T$ ， tr_a 表示对环境 a 自由度的求迹 ($a = 0, 1$)。并且给定初态为 $\rho_{\text{T}} = \rho_0^{\text{eq}}|0\rangle\langle 0|$ 。

定义溶剂化坐标 $U \equiv h_1 - h_0 = \lambda + \delta U$ ，可以验证

$$2\lambda = \langle U \rangle_0 - \langle U \rangle_1, \quad (1.26)$$

其中 $\langle (\cdot) \rangle_a \equiv \text{tr}_a [(\cdot) \rho_a^{\text{eq}}]$ 。因此将 Hamilton 量重新写为

$$H_{\text{ET}} = h_0 + (E^\circ + \lambda + \delta U)|1\rangle\langle 1| + \hat{V}. \quad (1.27)$$

视 \hat{V} 为微扰，得到

$$k_{\text{NA}} = 2V^2 \text{Re} \int_0^\infty dt e^{-i(E^\circ + \lambda)t} \left\langle T_+ \exp \left[-i \int_0^t d\tau \delta U_0(\tau) \right] \right\rangle_0, \quad (1.28)$$

其中 $\delta U_0(t) = e^{ih_0 t} \delta U e^{-ih_0 t}$ 。这里的 T_+ 表示正时序的编时算符，满足

$$T_+ \hat{A}(t_1) \hat{A}(t_2) = \begin{cases} \hat{A}(t_1) \hat{A}(t_2), & t_1 \geq t_2, \\ \hat{A}(t_2) \hat{A}(t_1), & t_2 > t_1. \end{cases} \quad (1.29)$$

为得到 Marcus 的速率公式，我们还要建立高温极限下的热力学势。在经典情形下，我们认为环境的密度矩阵满足 Gauss 分布，结合事实

$$\langle U \rangle_0 = \lambda \text{ 和 } \langle U \rangle_1 = -\lambda, \quad (1.30)$$

且根据涨落耗散定理^③

$$\langle (\delta U)^2 \rangle_a = 2k_B T \lambda, \quad (1.31)$$

则可以构建经典下的密度分布为

$$\rho_0(T) = \frac{e^{-\beta u_0}}{Z_0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda}} e^{-(U-\lambda)^2/4k_B T \lambda}, \quad (1.32a)$$

$$\rho_1(T) = \frac{e^{-\beta u_1}}{Z_1} = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda}} e^{-(U+\lambda)^2/4k_B T \lambda}, \quad (1.32b)$$

相应的热力学势为

$$u_0(U) = \frac{(U - \lambda)^2}{4\lambda}, \quad (1.33a)$$

$$u_1(U) = \frac{(U + \lambda)^2}{4\lambda}. \quad (1.33b)$$

这里的热力学势实际上是由环境 h_a 在经典极限下对应的。

进一步采用静态近似，这时 $\delta U_0(t) \simeq \delta U$ ，故

$$k_{\text{NA}} \simeq 2V^2 \text{Re} \int_0^\infty dt e^{-i(E^\circ + \lambda)t} \int_{-\infty}^\infty dU e^{-i(U-\lambda)t} \rho_0(T), \quad (1.34)$$

经过计算可以得到 Marcus 的速率转移公式，即 (1.24)。

第四节 小结

本章以介绍电子转移反应为主线，由 Born–Oppenheimer 近似得到的 Hamilton 量进一步近似构建电子转移的 Hamilton 量，最终处理了一种简单的情形得到了 Marcus 的速率常数。电子转移反应涉及了电子态的变化以及环境的参与，因此对于动力学的精确处理需引入开放量子力学的方法，在下一章中将对对此进行讨论——即速率核理论。

^③对于涨落耗散定理的进一步描述，我们将在后文给出。此处仅对此式进行简单说明。经典下的涨落耗散定理表述为

$$\chi_{AB}(t) = -\beta \frac{d}{dt} \langle \delta A(t) \delta B(0) \rangle,$$

这里 χ_{AB} 是物理量 A 和 B 的响应函数、 $\delta A(t) \equiv A(t) - \langle A \rangle$ 、 $\langle (\cdot) \rangle$ 表示在相空间中的对 (\cdot) 的系综平均，即

$$\langle \delta A(t) \delta B(t) \rangle \equiv \int_{\Omega} dp dq A(t) B(0) \rho^{\text{st}}(p, q),$$

这里 Ω 表示相空间的区域、 p 和 q 是正则动量和坐标、 ρ^{st} 是稳态的密度矩阵，满足 $\dot{\rho}^{\text{st}} = 0$ 。另一方面，又有

$$\gamma_{AB}(t) = 2\lambda_{AB} - \int_0^t d\tau \chi_{AB}(\tau),$$

这里 $\gamma_{AB}(t)$ 是关于 A 和 B 的摩擦核函数。故由此可以得到此处的涨落耗散定理。

第五节 附录 A: (1.28) 的证明

在本节中，我们将通过含时微扰的结果的方法证明 (1.28)，由于这部分并不影响行文，故放入附录。

在证明之前，我们首先需要证明 Fermi 黄金规则。考察二能级系统

$$H = \varepsilon_0|0\rangle\langle 0| + \varepsilon_1|1\rangle\langle 1| + V(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|), \quad (1.35)$$

其中 V 是实数且为一小量，用含时微扰处理。设体系的初态为 $|\psi(t_0)\rangle = |0\rangle$ ，则一阶近似为

$$|\psi^{(1)}(t)\rangle = V e^{-i(\varepsilon_1 t - \varepsilon_0 t_0)} |1\rangle \int_{t_0}^t d\tau e^{i\omega_{10}\tau}, \quad (1.36)$$

其中 $\omega_{10} = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ 。从 $|0\rangle$ 跃迁至 $|1\rangle$ 的概率为

$$P_{0 \rightarrow 1} = |\langle 1|\psi^{(1)}(t)\rangle|^2 = \frac{4V^2}{\omega_{10}^2} \sin^2 \frac{\omega_{10}}{2}(t - t_0), \quad (1.37)$$

而相应的速率常数定义为

$$k_{0 \rightarrow 1} = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \frac{d}{dt} P_{0 \rightarrow 1} = 2\pi V^2 \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0), \quad (1.38)$$

即在一阶微扰的前提下，速率常数为 δ 函数，这就是 Fermi 黄金规则。

接下来证明 (1.28)，对于 Hamilton 量 (1.25)，我们视 \hat{V} 为微扰，令 $H \equiv H_{\text{ET}} - \hat{V}$ ，动力学初态为 $\rho_{\text{T}}(t_0) = |0\rangle\langle 0| \otimes \rho_0^{\text{eq}}(T)$ 。首先，将 Hamilton 量在 H_0 和 $H_1 = h_1 + E^\circ$ 的本征态下展开，表示为

$$H_{\text{ET}} = \sum_a \varepsilon_a |0; a\rangle\langle 0; a| + \sum_b \varepsilon'_b |1; b\rangle\langle 1; b| + \sum_{ab} V(|0; a\rangle\langle 1; b| + \text{h.c.}), \quad (1.39)$$

这里 $H_0|0; a\rangle = \varepsilon_a|0; a\rangle$ 和 $H_1|1; b\rangle = \varepsilon'_b|1; b\rangle$ 。此时，从 $|0\rangle$ 跃迁至 $|1\rangle$ 的速率为

$$k_{\text{NA}} = \sum_{ab} 2\pi P_a V^2 \delta(\varepsilon_a - \varepsilon_b), \quad (1.40)$$

这里 P_a 是密度矩阵的矩阵元，即

$$\rho_0^{\text{eq}} = \sum_a P_a |0; a\rangle\langle 0; a|, \quad (1.41)$$

可以验证速率常数用关联函数表示为

$$k_{\text{NA}} = 2\text{Re} \int_0^\infty dt \langle \hat{V}(t) \hat{V}(0) \rangle_0, \quad (1.42)$$

这里 $\hat{V}(t) = e^{iHt}\hat{V}e^{-iHt}$. 根据等式

$$e^{-iHt} = e^{-ih_0t} e^{-i(\lambda+E^\circ)|1\rangle\langle 1|t} T_+ e^{-i\int_0^t d\tau \delta U_0(\tau)|1\rangle\langle 1|}, \quad (1.43)$$

则可以得到(1.28), 即

$$k_{\text{NA}} = 2V^2 \text{Re} \int_0^\infty d\tau e^{-i(E^\circ+\lambda)\tau} \langle T_+ e^{-i\int_0^t d\tau \delta U_0(\tau)} \rangle_0, \quad (1.44)$$

而另一方面, 又有

$$e^{-i(E^\circ+h_1)t} = e^{-i(E^\circ+\lambda)t} e^{-ih_0t} \langle T_+ e^{-i\int_0^t d\tau \delta U_0(\tau)} \rangle_0, \quad (1.45)$$

故可以得到速率常数的另一表达式:

$$k_{\text{NA}} = 2V^2 \text{Re} \int_0^\infty dt \langle e^{-i(E^\circ+h_1)t} e^{ih_0t} \rangle_0. \quad (1.46)$$

此结果也可以直接由含时微扰得到。

第二章 耗散子表示下的速率核理论

对于凝聚相体系化学反应的研究需要考虑环境所带来的影响，因此需要借助于开放量子理论。将体系和环境一起视作一孤立体系，那么总的 Hamilton 量 H_T 的演化由 Liouville 方程描述，但事实上我们所感兴趣的是体系自由度对应的动力学变量，即需约化环境自由度，即得到

$$\rho(t) = \text{tr}_B[\rho_T(t)] \quad (2.1)$$

的运动方程，此处 $\rho_T(t)$ 满足

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_T(t) = -i\mathcal{L}_T(t)\rho_T(t), \quad (2.2)$$

其中 $\mathcal{L}_T(t)(\cdot) \equiv [H_T(t), (\cdot)]$ ，被称为 Liouville 算符。一般地，总 Hamilton 量可以分解为体系加环境的形式，即

$$H_T(t) = H_S(t) + h_B + H_{SB}(t), \quad (2.3)$$

这里 $H_S(t)$ 为体系 Hamilton 量、 h_B 为环境 Hamilton 量、 $H_{SB}(t)$ 为体系环境相互作用的部分。一般地，体系和体系环境相互作用部分可以含时，而环境部分不含时。在本章中，我们主要介绍处理 Gauss–Wick 环境下的开放量子系统的严格方法^[19-22]，即耗散子动力学，以及应用其处理速率问题的速率核理论^[23]。

第一节 涨落耗散定理

基于线性响应理论，涨落耗散定理刻画了近平衡区域关联函数所表示的涨落和响应函数所表示的耗散之间的关系，涨落耗散定理是环境耗散子分解以及耗散子代数的基础，在本节中，我们对其进行简要阐述。

线性响应所处理的对象是在外场扰动下一个稳态体系的响应，这里要求体系的初态为稳态 ρ^{st} ，即满足 $\dot{\rho}^{\text{st}} = 0$ ，且在 $t_0 \rightarrow -\infty$ 时刻引入外场作用 $-\hat{B}\mathcal{E}(t)$ ，此处的作用相对于体系为微扰，在只考虑到线性修正的情况下，某可观测量 \hat{A} 的平均为

$$\bar{A}(t) \equiv \text{Tr}[\hat{A}\rho(t)] = \langle \hat{A} \rangle + \int_{-\infty}^t d\tau \chi_{AB}(t - \tau)\mathcal{E}(\tau), \quad (2.4)$$

其中 $\langle \hat{A} \rangle \equiv \text{Tr}[\hat{A}\rho^{\text{eq}}]$, 且 $\chi_{AB}(t - \tau)$ 是响应函数, 定义为

$$\chi_{AB}(t - \tau) \equiv i\langle [\hat{A}(t), \hat{B}(\tau)] \rangle = i\langle [\hat{A}(t - \tau), \hat{B}(0)] \rangle. \quad (2.5)$$

这里我们要求体系初态处于热力学平衡态, 即 $\rho^{\text{st}} = \rho^{\text{eq}}(\beta) = e^{-\beta H} / \text{Tr} e^{-\beta H}$, 其中 H 是无外场的 Hamilton 量, 并且可观测量定义于 Heisenberg 表象, 即 $\hat{A}(t) \equiv e^{iHt} \hat{A} e^{-iHt}$. 定义关联函数为

$$C_{AB}^>(t) \equiv \langle \hat{A}(t) \hat{B}(0) \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle, \quad (2.6a)$$

$$C_{BA}^<(t) \equiv \langle \hat{A}(0) \hat{B}(t) \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle, \quad (2.6b)$$

并且假设 $\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}^>(t) = 0$, 则响应函数可以表示为 $\chi_{AB}(t) = i[C_{AB}^>(t) - C_{BA}^<(t)]$.

在频率域中考察响应和关联函数, 根据因果性条件, 二者的 Fourier 变换定义为

$$\tilde{\chi}_{AB}(\omega) \equiv \int_0^\infty dt \chi_{AB}(t) e^{i\omega t}, \quad (2.7)$$

$$\tilde{C}_{AB}(\omega) \equiv \int_0^\infty dt C_{AB}^>(t) e^{i\omega t}, \quad (2.8)$$

其中积分下限从 0 开始是考虑了因果性。容易证明, 对于响应函数可以分解为

$$\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \chi_{AB}^{(+)}(\omega) + i\chi_{AB}^{(-)}(\omega), \quad (2.9)$$

其中

$$\chi_{AB}^{(+)} \equiv \frac{1}{2} [\tilde{\chi}_{AB}(\omega) + \tilde{\chi}_{BA}^*(\omega)] = \chi_{BA}^{(+)*}(\omega), \quad (2.10a)$$

$$\chi_{AB}^{(-)} \equiv \frac{1}{2i} [\tilde{\chi}_{AB}(\omega) - \tilde{\chi}_{BA}^*(\omega)] = -\chi_{BA}^{(-)*}(\omega), \quad (2.10b)$$

二者由 Kramers–Krönig 关系联系, 即

$$\chi_{AB}^{(-)}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^\infty d\omega' \frac{\chi_{AB}^{(+)}(\omega')}{\omega - \omega'}, \quad (2.11a)$$

$$\chi_{AB}^{(+)}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^\infty d\omega' \frac{\chi_{AB}^{(-)}(\omega')}{\omega - \omega'}, \quad (2.11b)$$

这里 P 表示 Cauchy 主值。同理, 对于关联函数亦可以分解成

$$\tilde{C}_{AB}(\omega) = C_{AB}(\omega) + iD_{AB}(\omega), \quad (2.12)$$

同样地，

$$C_{AB}(\omega) \equiv \frac{1}{2} [\tilde{C}_{AB}(\omega) + \tilde{C}_{BA}^*(\omega)] = C_{BA}^*(\omega), \quad (2.13a)$$

$$D_{AB}(\omega) \equiv \frac{1}{2} [\tilde{C}_{AB}(\omega) - \tilde{C}_{BA}^*(\omega)] = -D_{BA}^*(\omega), \quad (2.13b)$$

以及

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

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

此处 $C_{AB}(\omega)$ 被称为谱函数，其和关联函数的关系可以由其定义给出，表示为

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt C_{AB}(t) e^{i\omega t}, \quad (2.15)$$

即二者关系互为 Fourier 变换。而 $\chi_{AB}^{(-)}(\omega)$ 被称为谱密度函数，其和谱函数的关系为

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

由于我们假设体系的初态处于热平衡态 $\rho^{\text{eq}}(\beta) = e^{-\beta H} / \text{Tr} e^{-\beta H}$ ，则关联函数满足细致平衡关系

$$C_{AB}^*(t) = C_{BA}(-t) = C_{AB}(t - i\beta), \quad (2.17)$$

在频率域下表示为

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

故谱密度函数有简单的形式，即

$$\chi_{AB}^{(-)}(\omega) = (1 - e^{-\beta\omega}) C_{AB}(\omega), \quad (2.19)$$

这就是涨落耗散定理，其刻画了表征耗散的谱密度函数和表征涨落的关联函数之间的关系，在时间域下，涨落耗散定理表示为

$$C_{AB}(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t} \chi_{AB}^{(-)}(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}}. \quad (2.20)$$

最后来让我们简单考察谱函数和谱密度函数的正定性。通过引入无外场 Hamilton 量的本征态表象，可以证明

$$C_{AA}(\omega) \geq 0 \text{ 且 } |C_{AB}(\omega)|^2 \leq C_{AA}(\omega) C_{BB}(\omega), \quad (2.21)$$

结合涨落耗散定理，可以证明谱密度函数的正定性为

$$\chi_{AA}^{(-)}(\omega)/\omega \geq 0 \text{ 且 } |\chi_{AB}^{(-)}(\omega)|^2 \leq \chi_{AA}^{(-)}(\omega) \chi_{BB}^{(-)}(\omega). \quad (2.22)$$

第二节 耗散子代数

本节中，我们将介绍由耗散子代数表示的开放体系量子力学。耗散子是描述环境影响的准粒子，其通过耗散子代数表示到对体系的影响中，Gauss–Wick 环境是能够通过耗散子完全描述的，其中耗散子的提取来源于大自由度下的 Gauss 统计性质，而这也是这类环境能够精确处理的原因。在 Gauss–Wick 环境中，环境被合理地认为是不同独立振动模式的谐振子的组合且体系和环境的相互作用为线性的，即

$$h_B = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j (q_j^2 + p_j^2) \text{ 且 } H_{SB} = \sum_{a=1}^M \hat{Q}_a \hat{F}_a, \quad (2.23)$$

这里 ω_j 、 q_j 、 p_j 共同描述了独立振动模式的谐振子， \hat{Q}_a 是相互作用中的体系振动模式而 \hat{F}_a 是相应的与环境耦合的算符、且满足

$$\hat{F}_a = \sum_j c_{aj} q_j. \quad (2.24)$$

这里，我们只假定体系和一个热库相互作用，不过推广到多个热库的情形是简单的。

我们认为初始时刻环境处于热平衡态，且有温度 $\beta = 1/k_B T$ 。在相互作用绘景下，定义

$$\hat{F}_a^B(t) = e^{ih_B t} \hat{F}_a e^{-ih_B t}, \quad (2.25)$$

则溶剂模之间的响应函数定义为

$$\phi_{ab}(t - \tau) \equiv i \langle [\hat{F}_a^B(t), \hat{F}_b^B(\tau)] \rangle_B, \quad (2.26)$$

这里 $\langle (\cdot) \rangle_B \equiv \text{tr}_B[(\cdot) \rho_B^{\text{eq}}(\beta)]$ ，且 $\rho_B^{\text{eq}}(\beta) = e^{-\beta h_B} / \text{tr}_B e^{-\beta h_B}$ 为环境处于热平衡态的密度矩阵。以及谱密度函数定义为

$$J_{ab}(\omega) \equiv \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \phi_{ab}(t), \quad (2.27)$$

根据 $q_j(t) \equiv e^{ih_B t} q_j e^{-ih_B t}$ ，可以求得

$$J_{ab}(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_j c_{aj} c_{bj} [\delta(\omega - \omega_j) - \delta(\omega + \omega_j)], \quad (2.28)$$

这就是谱密度函数的微观表达式，我们认为环境的振动模式分布是十分稠密的，因此可以认为谱密度函数是连续光滑的，而在实际操作中，我们往往假设谱密度

函数采取特定的形式，例如 Drude 谱

$$J_{\text{Drude}}(\omega) = \frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (2.29)$$

这里 λ 是溶剂的重整化能、 γ 是摩擦系数；以及 Brown 振子谱

$$J_{\text{BO}}(\omega) = \frac{2\lambda\Omega\zeta\omega}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \omega^2\zeta^2}, \quad (2.30)$$

这是通过考察 Calderia–Leggett 形式的 Hamilton 量

$$H = \frac{1}{2}\Omega^2(P^2 + X^2) + \frac{1}{2}\sum_j \omega_j \left[\tilde{p}_j^2 + \left(\tilde{x}_j - \frac{\tilde{c}_j}{\tilde{\omega}_j} X \right)^2 \right] \quad (2.31)$$

得到的，且其中 Ω 是和 P 、 X 相关的振动频率， λ 是溶剂重整化能， ζ 是摩擦系数。

由于 Gauss 统计的性质，Gauss–Wick 环境的作用可以完全由均值 $\langle \hat{F}_B^a(t) \rangle_B = 0$ 和涨落 $C_{ab}(t - \tau) \equiv \langle \hat{F}_a^B(t) \hat{F}_b^B(\tau) \rangle_B$ 来描述，而这保证了环境能够采取耗散子分解。根据涨落耗散定理，描述涨落的关联函数可以表示为

$$C_{ab}(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t} J_{ab}(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}}, \quad (2.32)$$

根据留数定理和 $(1 - e^{-\beta\omega})^{-1}$ 的多极点展开^①，关联函数可以表示成多指数展开的形式，即

$$C_{ab}(t > 0) = \sum_{k=1} \eta_{abk} e^{-\gamma_k t}, \quad (2.36)$$

这里的指数集 $\{\gamma_k\}$ 只能是实数或者成对出现的复数（以复共轭的形式），我们定义指标 \bar{k} 标志 $\gamma_{\bar{k}} \equiv \gamma_k^*$ ，而 $\{\eta_{abk}\}$ 为积分得到的指前因子集。在实际计算中，往

^①最简单的分解形式为 Matsubara 展开，其为一种多极点展开（可通过 Mittag–Leffler 定理证明），对于这种情况的展开为

$$\frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{x} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2x}{x^2 + (2m\pi)^2}; \quad (2.33)$$

除此之外还有 Padé 展开，即

$$\frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{x} + x\Phi(x^2), \quad (2.34)$$

此处 $\Phi(y)$ 为多项式分式，即

$$\Phi(y) = \frac{P_M(y)}{Q_N(y)} = \frac{\sum_{k=1}^M p_k y^k}{\sum_{l=1}^N q_l y^l}, \quad (2.35)$$

满足 $M = N - 1$ 。

往指数分解需采取一个截断即求和上限为 K 而不是无穷大。根据关联函数的细致平衡条件，我们有

$$C_{ba}(-t) = \sum_k \eta_{ab\bar{k}}^* e^{-\gamma_k t}, \quad (2.37)$$

对环境进行耗散子分解，即定义耗散子算符 $\{\hat{f}_{ak}\}$ 使得

$$\hat{F}_a = \sum_k \hat{f}_{ak}, \quad (2.38)$$

且满足

$$\langle \hat{f}_{ak}(t) \hat{f}_{bk'}(0) \rangle_B = \delta_{kk'} \eta_{abk} e^{-\gamma_k t}, \quad (2.39a)$$

$$\langle \hat{f}_{bk'}(0) \hat{f}_{ak}(t) \rangle_B = \delta_{kk'} \eta_{ab\bar{k}}^* e^{-\gamma_k t}. \quad (2.39b)$$

接下来让我们定义耗散子代数，并在下一节中构建耗散子运动方程。耗散子代数的关键是不可约记号 $(\dots)^\circ$ ，并且将耗散子算符放置在不可约记号中构成一个算符。若不可约记号中不含任何算符，则其表示单位算符；对于 Bose 环境，在不可约记号内耗散子算符之间可以交换，即

$$(\hat{f}_{ak} \hat{f}_{bk'})^\circ = (\hat{f}_{bk'} \hat{f}_{ak})^\circ; \quad (2.40)$$

利用耗散子密度算符可以表示耗散子代数，耗散子密度算符定义为

$$\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t) \equiv \text{tr}_B \left[\left(\prod_{ak} \hat{f}_{ak}^{n_{ak}} \right)^\circ \rho_T(t) \right], \quad (2.41)$$

这里的 $\rho_T(t)$ 是总的密度算符，其演化按照

$$\dot{\rho}_T(t) = -i\mathcal{L}_T(t)\rho_T(t); \quad (2.42)$$

且 $n_{ak} = 0, 1, \dots$ 为 \hat{f}_{ak} 出现的次数，而 $\mathbf{n} \equiv \{n_{ak}\}$ 以及 $n \equiv \sum_{ak} n_{ak}$ 为耗散子密度算符的阶数（或级联结构的层数）。除此之外，为方便记号，我们定义 $\rho_{\mathbf{n}_{ak}^\pm}^{(n\pm 1)}$ 为 \hat{f}_{ak} 出现的次数 ± 1 的耗散子密度算符。特别地，若 $n = 0$ ，则耗散子密度算符就化为体系的密度算符，即

$$\rho_{\mathbf{0}}^{(0)}(t) \equiv \rho^{(0)}(t) = \rho(t) = \text{tr}_B[\rho_T(t)]. \quad (2.43)$$

耗散子代数的一个重要运算为广义 Wick 定理，即

$$\text{tr}_B \left[\left(\prod_{ak} \hat{f}_{ak}^{n_{ak}} \right)^\circ \hat{f}_{bj} \rho_T(t) \right] = \sum_{ak} n_{ak} \langle \hat{f}_{ak} \hat{f}_{bj} \rangle_B^> \rho_{\mathbf{n}_{ak}^-}^{(n-1)}(t) + \rho_{\mathbf{n}_{bj}^+}^{(n+1)}(t), \quad (2.44a)$$

$$\text{tr}_B \left[\left(\prod_{ak} \hat{f}_{ak}^{n_{ak}} \right)^\circ \rho_T(t) \hat{f}_{bj} \right] = \sum_{ak} n_{ak} \langle \hat{f}_{bj} \hat{f}_{ak} \rangle_B^< \rho_{\mathbf{n}_{ak}^-}^{(n-1)}(t) + \rho_{\mathbf{n}_{bj}^+}^{(n+1)}(t), \quad (2.44b)$$

这里

$$\langle \hat{f}_{ak} \hat{f}_{bj} \rangle_{\text{B}}^{\geq} \equiv \langle \hat{f}_{ak}(0+) \hat{f}_{bj}(0) \rangle_{\text{B}} = \delta_{kj} \eta_{abk}, \quad (2.45a)$$

$$\langle \hat{f}_{bj} \hat{f}_{ak} \rangle_{\text{B}}^{\leq} \equiv \langle \hat{f}_{bj}(0) \hat{f}_{ak}(0+) \rangle_{\text{B}} = \delta_{kj} \eta_{abk}^*. \quad (2.45b)$$

广义 Wick 定理是对 Gauss–Wick 环境对应的影响泛函进行分析所得到的结论，其表现了这种环境只对于关联函数依赖的特性。除此之外，我们还认为耗散子满足广义扩散方程，即

$$\text{tr}_{\text{B}} \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{f}_{ak} \right)_{\text{B}} \rho_{\text{T}}(t) \right] = -\gamma_k \text{tr}_{\text{B}} [\hat{f}_{ak} \rho_{\text{T}}(t)]. \quad (2.46)$$

在本小节中我们着重介绍了 Gauss–Wick 环境下环境的耗散子分解，其利用了此类环境的特殊性质，进一步地我们定义了耗散子代数，并且通过耗散子密度算符表示了其作用，而我们真正感兴趣的是耗散子密度算符的时间演化，故在下小节中我们将得到耗散子运动方程并通过耗散子密度算符建立 DEOM 空间下的量子力学，而这都是速率核理论能够计算的基础。

第三节 耗散子运动方程

我们所研究的开放量子体系的 Hamilton 量为

$$H_{\text{T}}(t) = H_{\text{S}}(t) + h_{\text{B}} + \sum_a \hat{Q}_a(t) \hat{F}_a, \quad (2.47)$$

其中每个部分都在之前小节中提及，在此我们假设我们的体系为任意体系。此 Hamilton 量对应的密度矩阵为 $\rho_{\text{T}}(t)$ ，而我们真正感兴趣的是体系自由度部分的演化，故我们需要得到的是 $\rho(t)$ 的时间演化方程。但更一般地，我们从耗散子密度算符出发（其 $n = 0$ 的情形就是体系密度算符），构建耗散子密度算符演化方程。首先为简化记号，我们定义

$$\hat{A}^{\geq} \hat{O} \equiv \hat{A} \hat{O}, \quad (2.48a)$$

$$\hat{A}^{\leq} \hat{O} \equiv \hat{O} \hat{A}, \quad (2.48b)$$

$$\hat{A}^{\times} \hat{O} \equiv [\hat{A}, \hat{O}]; \quad (2.48c)$$

以及

$$\rho_{\text{n}}^{(n)}(t; \mathcal{A}) \equiv \text{tr}_{\text{B}} \left[\left(\prod_{ak} \hat{f}_{ak}^{n_{ak}} \right)^{\circ} \mathcal{A} \rho_{\text{T}}(t) \right], \quad (2.49)$$

这里 \mathcal{A} 是任意超算符^②。

由孤立体系的 Liouville 方程

$$\dot{\rho}_T(t) = -i[H_T(t), \rho_T(t)], \quad (2.50)$$

和耗散子密度算符的定义（参考 (2.41)）以及超算符的性质，故

$$\dot{\rho}_n^{(n)}(t) = -i\rho_n^{(n)}(t; H_T^\times(t)) = -i[\rho_n^{(n)}(t; H_S^\times(t)) + \rho_n^{(n)}(t; h_B^\times) + \rho_n^{(n)}(t; H_{SB}^\times(t))]. \quad (2.51)$$

其中第一项

$$\rho_n^{(n)}(t; H_S^\times(t)) = [H_S(t), \rho_n^{(n)}(t)] \equiv \mathcal{L}_S(t)\rho_n^{(n)}(t); \quad (2.52)$$

第二项

$$-i\rho_n^{(n)}(t; h_B^\times) = \text{tr}_B \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\prod_{ak} \hat{f}_{ak}^{n_{ak}} \right) \right]^\circ \rho_T(t) \right\} = - \left[\sum_{ak} n_{ak} \gamma_{ak} \right] \rho_n^{(n)}(t), \quad (2.53)$$

这里用到了 Heisenberg 方程

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} (\cdot)_B \right]_B = i[h_B, (\cdot)_B] \quad (2.54)$$

和广义扩散方程 (2.46). 最后是相互作用部分的处理，即

$$\begin{aligned} \text{tr}_B \left\{ \left(\prod_{ak} \hat{f}_{ak}^{n_{ak}} \right)^\circ [\hat{Q}_b \hat{f}_{bj}, \rho_T(t)] \right\} &= [\hat{Q}_b, \rho_{n_{bj}^+}^{(n+1)}] \\ &+ \sum_{ak} \delta_{kj} n_{ak} [\eta_{abk} \hat{Q}_b \rho_{n_{ak}^-}^{(n-1)} - \eta_{ab\bar{k}}^* \rho_{n_{ak}^-}^{(n-1)} \hat{Q}_b]. \end{aligned} \quad (2.55)$$

由此，我们便得到了给定 Hamilton 量下的耗散子密度算符的运动方程，即

$$\dot{\rho}_n^{(n)} = - \left[i\mathcal{L}_S(t) + \sum_{ak} n_{ak} \gamma_{ak} \right] \rho_n^{(n)} - i \sum_{ak} \mathcal{A}_a(t) \rho_{n_{ak}^+}^{(n+1)} - i \sum_{ak} n_{ak} \mathcal{C}_{ak}(t) \rho_{n_{ak}^-}^{(n-1)}, \quad (2.56)$$

其中的超算符定义为 $\mathcal{L}_S(t) \equiv H_S^\times(t)$ 、 $\mathcal{A}_a(t) \equiv \hat{Q}_a^\times(t)$ 以及

$$\mathcal{C}_{ak}(t) \equiv \sum_b [\eta_{abk} \hat{Q}_b^>(t) - \eta_{ab\bar{k}}^* \hat{Q}_b^<(t)]. \quad (2.57)$$

这就是耗散子运动方程（Dissipaton–Equation–Of–Motion, DEOM），它是由 Tanimura 等人发展的处理开放体系的级联运动方程的推广，为处理 Gauss–Wick 环境下开放量子体系问题的一般方程。

^②超算符是将算符映射到算符的操作，其为一种线性操作。

根据耗散子运动方程，我们可以构建 DEOM 空间的量子力学，在 DEOM 空间中，原有的 Liouville 算符 $\mathcal{L}_T(t)$ 被映射为 $\mathcal{L}(t)$ ，密度算符 $\rho_T(t)$ 被映射为 $\rho(t) \equiv \{\rho_n^{(n)}(t); n = 0, 1, 2, \dots\}$ ，其运动方程由耗散子运动方程给出，即

$$\dot{\rho}(t) = -i\mathcal{L}(t)\rho(t), \quad (2.58)$$

其展开形式为耗散子运动方程，表示于 DEOM 空间中，为

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \rho_0^{(0)}(t) \\ \rho_{0+}^{(1)}(t) \\ \vdots \end{bmatrix} = -i \begin{bmatrix} \mathcal{L}_S(t) & \mathcal{A}_a(t) & 0 & \cdots \\ \mathcal{C}_{ak}(t) & \mathcal{L}_S(t) - i\gamma_k & \mathcal{A}_a(t) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_0^{(0)}(t) \\ \rho_{0+}^{(1)}(t) \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (2.59)$$

在速率核理论中，我们仅涉及 DEOM 空间的上述表述，但其他一些情况下，我们还对动力学量的均值感兴趣，此时需将动力学量映射到 DEOM 空间，即

$$\hat{A} \Rightarrow \hat{\mathbf{A}} \equiv \{\hat{A}_n^{(n)}; n = 0, 1, 2, \dots\}, \quad (2.60)$$

使得

$$\bar{A}(t) \equiv \text{Tr} [\hat{A}\rho_T(t)] \equiv \sum_n \text{tr}_S [\hat{A}_n^{(n)}\rho_n^{(n)}(t)]. \quad (2.61)$$

第四节 速率核理论

Nakajima–Zwanzig 的投影算符方法可以构建特定过程的速率核的形式表达式，但对于开放量子体系中环境的存在，传统的速率核方法并不能很好地用于计算，在本节中，我们在之前建立的 DEOM 空间中构建了能够用于实际计算的速率核方法^[23]。

我们考察一个多能级体系，且其环境为 Bose 环境，此时的 Hamilton 量可以写为

$$H_T = \sum_a H_a(t)|a\rangle\langle a| + \sum_{a \neq b} V_{ab}|a\rangle\langle b|, \quad (2.62)$$

其中 $|a\rangle$ 表示第 a 个能级体系； $H_a(t) = \epsilon_a(t) + h_{B;a}$ ，这里 $\epsilon_a(t)$ 是 a 能级的能量且在外场下其可能随时间变化、 $h_{B;a}$ 是其耦合的环境，以第一章的语言描述为此能态对应的核运动的振动； $V_{ab} = V_{ba}$ 是两个能态间的耦合常数，我们假设其为实数。设我们考虑的能态子空间是完备的，则有

$$\sum_a |a\rangle\langle a| = 1, \quad (2.63)$$

若每个能态耦合的环境满足

$$h_{B;a} = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j [p_j^2 + (q_j - d_{j;a})^2], \quad (2.64)$$

且 $d_{j;0} = 0$, 则上述多能态体系可以化为体系环境相互作用的形式, 且环境为 Gauss–Wick 环境, 此时

$$H_T(t) = \sum_a [\epsilon_a(t) + \lambda_a] |a\rangle \langle a| + \sum_{a \neq b} V_{ab} |a\rangle \langle b| + h_B - \sum_a \hat{Q}_a \hat{F}_a, \quad (2.65)$$

这里 $\lambda_a \equiv \sum_j \omega_j d_{j;a}^2/2$ 、 $h_B \equiv h_{B;0}$ 、 $\hat{Q}_a \equiv |a\rangle \langle a|$ 以及 $\hat{F}_a \equiv \sum_j \omega_j d_{j;a} q_j$. 由此 Hamilton 量构建的速率过程中每个能态布局数的转移速率表示为

$$\dot{p}_a(t) = \sum_b \int_0^t d\tau \mathcal{K}_{ab}(t - \tau; t) p_b(\tau), \quad (2.66)$$

这里 $p_a(t)$ 是每个能态的布局数, 其定义为体系密度算符的对角元, 由于在液相反应中环境的影响, 导致速率过程有一定的驰豫, 即环境对体系的影响是有记忆的, 在此基础上, 我们必须引入速率核函数来描述这种记忆性. 速率核函数记为 $\mathcal{K}(\tau; t)$, 其矩阵元为 $\mathcal{K}_{ab}(\tau; t)$.

基于 (2.65) 和耗散子运动方程我们来构建一般的速率核表达式. 由 DEOM 空间的耗散子密度算符的演化方程

$$\dot{\rho}(t) = -i\mathcal{L}(t)\rho(t), \quad (2.67)$$

定义对应的演化传播子为

$$\mathcal{U}(t, \tau) \equiv T_+ \exp \left[-i \int_\tau^t d\tau' \mathcal{L}(\tau') \right], \quad (2.68)$$

则任一时刻的耗散子密度算符为 $\rho(t) = \mathcal{U}(t, \tau)\rho(\tau)$. 定义投影算符 \mathcal{P} 和 $\mathcal{Q} \equiv \mathcal{I} - \mathcal{P}$ 满足

$$\mathcal{P}\rho(t) = \left\{ \sum_a \rho_a^{(0)} a(t) |a\rangle \langle a|; 0, 0, \dots \right\} \equiv \mathbf{p}(t), \quad (2.69a)$$

$$\mathcal{Q}\rho(t) = \left\{ \sum_{a \neq b} \rho_a^{(0)} b(t) |a\rangle \langle a|; \rho_{\mathbf{n}}^{(n>0)}(t) \right\} \equiv \boldsymbol{\sigma}(t), \quad (2.69b)$$

且 \mathcal{I} 是 DEOM 空间下的单位算符. 用投影算符表示的耗散子运动方程为

$$\begin{bmatrix} \dot{\mathbf{p}}(t) \\ \dot{\boldsymbol{\sigma}}(t) \end{bmatrix} = -i \begin{bmatrix} \mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{P} & \mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{Q} \\ \mathcal{Q}\mathcal{L}(t)\mathcal{P} & \mathcal{Q}\mathcal{L}(t)\mathcal{Q} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{p}(t) \\ \boldsymbol{\sigma}(t) \end{bmatrix}, \quad (2.70)$$

则 σ 的形式解为

$$\sigma(t) = -i \int_0^t d\tau \bar{\mathcal{U}}(t, \tau) \mathcal{Q} \mathcal{L}(\tau) \mathcal{P}(\tau), \quad (2.71)$$

其中

$$\bar{\mathcal{U}}(t, \tau) \equiv T_+ \exp \left[-i \mathcal{Q} \int_\tau^t d\tau' \mathcal{L}(\tau') \right], \quad (2.72)$$

这里我们用到了初值条件 $\sigma(0) = 0$ ，进一步地可以得到

$$\dot{\mathcal{P}}(t) = \int_0^t d\tau \mathcal{K}(t - \tau; t) \mathcal{P}(\tau), \quad (2.73)$$

其中

$$\mathcal{K}(t - \tau; t) = -\mathcal{P} \mathcal{L}(t) \bar{\mathcal{U}}(t, \tau) \mathcal{Q} \mathcal{L}(\tau) \mathcal{P}, \quad (2.74)$$

这里由于我们利用了 $-i \mathcal{P} \mathcal{L}(t) \mathcal{P}(t) = 0$ 。由此，我们便构建了速率核的一般表达形式。这种形式的速率核可以直接通过耗散子运动方程求得。在计算过程中，我们首先假设体系初态处于某一特定的态 $|a\rangle\langle a|$ ，经过一次 $-i \mathcal{L}(\tau)$ 作用，再将体系密度算符非对角元和其他的密度算符投影，之后经过一次 $\bar{\mathcal{U}}(t, \tau)$ 演化，而这种演化的求解需要利用

$$\dot{\rho}(t) = -i \mathcal{Q} \mathcal{L}(t) \rho(t), \quad (2.75)$$

最后经过 $-i \mathcal{L}(t)$ 作用，并取体系密度算符的对角元 $|b\rangle\langle b|$ 就求得了 $\mathcal{K}_{ba}(t - \tau; t)$ 。

在 Markov 近似下，我们有

$$\dot{p}_a(t) = \sum_b k_{ab}(t) p_b(t), \quad (2.76)$$

即速率核只有 0 频的时候贡献最大，此时

$$k_{ab}(t) \simeq \int_0^\infty d\tau \mathcal{K}_{ab}(\tau; t). \quad (2.77)$$

而实验上观测到的速率常数往往是在时间平均下的结果，也就是

$$k_{ab} \equiv \frac{1}{T} \int_0^T dt k_{ab}(t), \quad (2.78)$$

这里 T 是观测时间。若反应是周期性震荡的，则 T 是外场的周期。

第五节 小结

本章着重介绍了耗散子代数以及耗散子运动方程的建立，它们是用以处理 Gauss–Wick 环境的开放量子体系的严格方法，基于耗散子运动方程构建的 DEOM 空间，我们在其上使用了投影算符的方法，构建了能够用于实际计算的速率核理论，在下一章节中，我们将结合 Floquet 定理考察周期性外场体系的速率过程。

第三章 周期 Hamilton 量下的动力学描述

固体的周期性排列提供了具有空间周期性的 Hamilton 量，在周期边界条件的保证下使得 Bloch 定理成立，从而极大地简化了对固体的研究。同样地，对于含时量子力学问题，具有时间周期性的 Hamilton 量也成为了一种特殊且具有重要意义的情形，其在研究拓扑绝缘体、超流体至 Mott 绝缘体的转变、规范场下的 Bose-Einstein 凝聚等方面有着重要的应用^[24-27]。在本章中，我们着重介绍时间周期的 Hamilton 下的量子动力学理论，其以 Floquet 定理为基础而建立。

第一节 Floquet 定理

对于具有时间周期性的 Hamilton 量，其具有类似于 Bloch 定理的且便于实践研究的 Floquet 定理。值得注意的是，Floquet 定理不仅仅存在于量子力学体系，对于任意的一阶线性微分方程组都可以起到重要的应用。周期 Hamilton 量满足 $H(t) = H(t + T)$ ，其中周期为 $T = 2\pi/\omega_0$ ，其对应的传播子的方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = -iH(t)U(t, t_0), \quad (3.1)$$

其形式解为

$$U(t, t_0) = T_+ \exp \left[-i \int_{t_0}^t d\tau H(\tau) \right]. \quad (3.2)$$

在周期性条件下，传播子满足一些额外的性质：

1. 周期平移不变性，即

$$U(t + nT, t_0 + nT) = U(t, t_0), \quad (3.3)$$

其中 n 是任意整数，这里我们用到了周期函数积分的性质。

2. 周期平移的重复性，即对于 $U(t_0 + nT, t_0)$ ，有

$$U(t_0 + nT, t_0) = [U(t_0 + T, t_0)]^n, \quad (3.4)$$

因此 $U(t_0 + T, t_0)$ 是和演化时间无关的么正算符，由此定义 Floquet Hamilton 量 H^F 满足

$$U(t_0 + T, t_0) = \exp[-iH^F(t_0)T], \quad (3.5)$$

注意到 H^F 是依赖于初始时间 t_0 的。

结合以上两个性质，我们可以得到对于传播子 $U(t_2, t_1)$ （这里 t_2 和 t_1 是任意两个时间），其满足关系

$$U(t_2, t_1) = U^K(t_2, t_0) e^{-iH^F(t_2-t_1)} [U^K(t_1, t_0)]^\dagger, \quad (3.6)$$

这里我们定义了 $U^K(t, t_0) \equiv U(t, t_0) e^{iH^F(t-t_0)}$ ，并且我们认为 t_0 为每次周期的起始点，这就是 Floquet 定理的基本表述。特别地，当初始时间 t_1 和 t_0 相同时，(3.6) 的最后一项便为单位算符 I 。注意到，在 Floquet 定理中， t_0 的选择成为一个额外的自由度，为确定其必须规定相应的规范，而不同的规范之间相差一组么正变换，并且通过么正变换亦可以消除 $H^F(t_0)$ 和 $U^K(t, t_0)$ 对于 t_0 的依赖。目前，我们将认为 t_0 为初始时刻。同样地，对于么正算符 $U^K(t, t_0)$ ，我们定义

$$U^K(t, t_0) = e^{-iK^F(t, t_0)}, \quad (3.7)$$

其中 $K^F(t, t_0)$ 为一 Hermite 算符，且满足周期性

$$K^F(t + nT, t_0) = K^F(t, t_0). \quad (3.8)$$

另外，我们还可以将 (3.6) 变换得到类似于 Bloch 定理的形式，即

$$U(t + nT, t_0) = U(t, t_0) e^{-iH^F nT}. \quad (3.9)$$

对于 Floquet Hamilton 量，其存在本征方程

$$H^F(t_0) |u_\alpha(t_0)\rangle = \varepsilon_\alpha^F |u_\alpha(t_0)\rangle, \quad (3.10)$$

以此我们定义了其本征态 $|u_\alpha(t_0)\rangle$ 和对应的本征值 ε_α^F ，这里 α 是用以标志本征值的。区别于 Hamilton 量 $H(t_0)$ 的本征值，这里的 ε_α^F 被称为准能量。因此，初态 $|\psi(t_0)\rangle$ 可以由 Floquet Hamilton 量的本征态展开，即

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_\alpha |u_\alpha(t_0)\rangle \langle u_\alpha(t_0) | \psi(t_0) \rangle \equiv \sum_\alpha c_\alpha |u_\alpha(t_0)\rangle, \quad (3.11)$$

因此原 Schrödinger 方程的解为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_\alpha c_\alpha e^{-i\varepsilon_\alpha^F(t-t_0)} |u_\alpha(t)\rangle \equiv \sum_\alpha |\psi_\alpha(t)\rangle, \quad (3.12)$$

其中 $|u_\alpha(t)\rangle \equiv U^K(t, t_0) |u_\alpha(t_0)\rangle$ ，可以看出其满足周期性条件 $|u_\alpha(t + nT)\rangle = |u_\alpha(t)\rangle$ ，则其可以在频率空间下展开为

$$|u_\alpha(t)\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-in\omega_0 t} |u_\alpha^n\rangle, \quad (3.13)$$

这里 $|u_\alpha^n\rangle = T^{-1} \int_0^T dt e^{in\omega_0 t} |u_\alpha(t)\rangle$ 为 Fourier 级数的展开系数。将方程 (3.12) 带入 Schrödinger 方程中，有

$$\sum_n (\tilde{H}_{m-n} - m\omega_0 \delta_{mn}) |u_\alpha^n\rangle = \varepsilon_\alpha^F |u_\alpha^m\rangle, \quad (3.14)$$

其中 $\tilde{H}_{m-n} \equiv T^{-1} \int_0^T dt H(t) e^{i(m-n)\omega_0 t}$. 因此我们看出，Floquet 定理极大地简化了含时 Schrödinger 方程的求解，将其从一个含时方程问题转化为不含时的本征值求解问题，因此在 Floquet 分析中，Floquet Hamilton 量以及算符 $K^F(t, t_0)$ 是至关重要的。

实际上，由于 Floquet 定理适用于一阶线性微分方程组，因此不仅仅是 Schrödinger 方程，Liouville 方程也满足相应的关系，只是将算符映射为相应的超算符、态矢量映射到密度矩阵即可，即对于方程

$$\dot{\rho}(t) = -i\mathcal{L}(t)\rho(t) = -i[H(t), \rho(t)] \quad (3.15)$$

有 Liouville 空间下的 Floquet 定理

$$\mathcal{U}(t, t_0) \equiv T_+ \exp \left[-i \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{L}(\tau) \right] = \mathcal{U}^K(t, t_0) e^{-i\mathcal{L}^F(t-t_0)}, \quad (3.16)$$

这里 $\mathcal{U}^K(t, t_0) \equiv e^{-i\mathcal{K}^F(t, t_0)}$ ，且满足 $\mathcal{K}^F(t, t_0)(\cdot) \equiv [K^F(t, t_0), (\cdot)]$ 和 $\mathcal{L}^F(t_0)(\cdot) \equiv [H^F(t_0), (\cdot)]$.

第二节 Floquet 高频微扰展开

在上一节中我们指出，Floquet 定理可以将求解含时 Schrödinger 方程的问题转化为求解定态 Schrödinger 方程问题，其中的目的是得到 Floquet Hamilton 量的本征值和本征态，从而根据 (3.12) 就得到了任一时刻的波函数。除了通过直接求解本征值方程的方法，我们还可以通过微扰论的手段求解，此方法直接基于 Floquet 定理。

对于任意一个含时的算符 $\hat{A}(t)$ ，设其 Magnus 展开表示为

$$T_+ \exp \left[\lambda \int_{t_0}^t d\tau \hat{A}(\tau) \right] \equiv \exp \left[\sum_{m=1}^{\infty} \lambda^m \hat{F}_m(t, t_0) \right], \quad (3.17)$$

这里 λ 是常数，我们将等式的左右两边按照 λ 的次数展开，则方程左边为

$$T_+ e^{\lambda \int_{t_0}^t d\tau \hat{A}(\tau)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \hat{A}(\tau_n) \hat{A}(\tau_{n-1}) \cdots \hat{A}(\tau_1); \quad (3.18)$$

而方程右边为

$$\exp \left[\sum_{m=1}^{\infty} \lambda^m \hat{F}_m(t, t_0) \right] = 1 + \lambda \hat{F}_1 + \lambda^2 \left(\hat{F}_2 + \frac{1}{2} \hat{F}_1^2 \right) + \cdots \quad (3.19)$$

因此我们有

$$\hat{F}_1 = \int_{t_0}^t d\tau \hat{A}(\tau), \quad (3.20a)$$

$$\hat{F}_2 = \int_{t_0}^t d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \hat{A}(\tau_2) \hat{A}(\tau_1) - \frac{1}{2} \hat{F}_1^2 = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 [\hat{A}(\tau_2), \hat{A}(\tau_1)], \quad (3.20b)$$

其中用到了等式 $\int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^t d\tau_2 = \int_{t_0}^t d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 + \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2$ ，更高阶的可以通过类似的方法得到。

根据 Floquet Hamilton 量的定义和 Magnus 展开，我们得到 Floquet Hamilton 量由 $1/\omega_0$ 展开的前两阶为

$$H^{F(0)}(t_0) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt H(t) = \tilde{H}_0, \quad (3.21a)$$

$$\begin{aligned} H^{F(1)}(t_0) &= \frac{-i}{2T} \int_{t_0}^{t_0+T} d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 [H(\tau_2), H(\tau_1)] \\ &= \sum_{m \neq 0} \frac{[\tilde{H}_{-m}, \tilde{H}_m]}{2m\omega_0} + \frac{[\tilde{H}_m, \tilde{H}_0]}{m\omega_0} e^{-im\omega_0 t_0}, \end{aligned} \quad (3.21b)$$

除此之外，结合 $U(t, t_0) = e^{-iK^F(t, t_0)} e^{iH^F(t-t_0)}$ ，我们有

$$iK^{F(0)}(t, t_0) = 0, \quad (3.22a)$$

$$iK^{F(1)}(t, t_0) = \sum_{m \neq 0} \frac{\tilde{H}_m}{m\omega_0} (e^{-im\omega t_0} - e^{-im\omega_0 t}), \quad (3.22b)$$

其中 $\tilde{H}_m \equiv T^{-1} \int_0^T dt H(t)$ 是 $H(t)$ Fourier 展开系数，这就是 Floquet–Magnus 展开，而更高阶数的可以以相同的方式求得。这种方式求得的结果是依赖于规范 $t_1 = t_0$ 的（参考 (3.6)）。显然，在高频情况下，这种展开是更有效的研究手段。

第三节 小结

本章是对于周期 Hamilton 量体系动力学的简单介绍，重点表述了周期动力学体系的性质以及其中重要的两个算符 H^F 和 K^F ，在下一章中我们将着重讨论周期外场下的电子转移过程，其中将结合已述几章的内容进行综合讨论。

第四章 电子转移过程的 Floquet 调控

在本章中，我们将结合速率核理论与 Floquet 定理，讨论在周期性外场下的电子转移过程^[24-28]。在一些分子内电子转移反应中，反应末态往往是能对外加电场响应的偶极体系^[28]，其末态能级因此有周期性的变化。因此，我们假设电子转移的 Hamilton 量为

$$H_T(t) = h_0|0\rangle\langle 0| + [E(t) + h_1]|1\rangle\langle 1| + h' + \hat{V}(\{q'_j\})(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|), \quad (4.1)$$

这里 $|1\rangle$ 的能级为 $E(t) \equiv E^\circ + A \cos \Omega t$ ，其中 E° 是无外场时的能量、 A 是振幅、 Ω 是外场频率。而两能态分别耦合的环境和第一章相同，即

$$h_0 = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j (p_j^2 + q_j^2) \text{ 和 } h_1 = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j [p_j^2 + (q_j - d_j)^2], \quad (4.2)$$

除此之外还有桥联部分的环境 $h' = \frac{1}{2} \sum_j \omega'_j (p_j'^2 + q_j'^2)$ ，并且相互作用部分 \hat{V} 只和 q'_j 耦合。此 Hamilton 量也可以表示为 Spin-Boson 的形式，即

$$H_T(t) = H(t) + h_B - |1\rangle\langle 1|\hat{F}, \quad (4.3)$$

体系为外场驱动的二能级体系， $H(t) = (E^\circ + A \cos \Omega t + \lambda)|1\rangle\langle 1| + \hat{V}(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|)$ ，而环境为 $h_B \equiv h_0 + h'$ ，且相互作用中 $\hat{F} = \sum_j \omega_j d_j q_j \equiv \sum_j c_j q_j$ 。

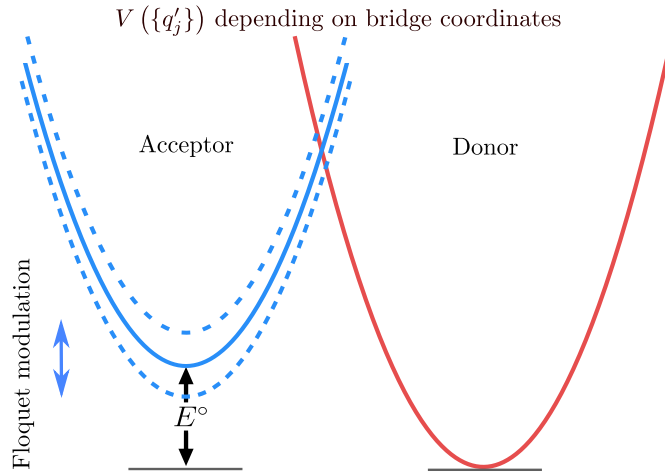


图 4.1 周期性外场下电子转移过程的示意图。

第一节 高频近似

在通过严格的速率核方法计算之前，我们先考察在高频近似下的速率常数。Floquet 定理将 Hamilton 量的时间依赖性质转化为对 Floquet Hamilton 量以及

Floquet 基的求解，此过程能实现的原因在于周期性的时间依赖 Hamilton 量可以转化为不含时的 Floquet Hamilton 量，而转换的方法是通过 Hermite 算符 $K^F(t, t_0)$ 构建的酉正变换实现的。利用这一性质，我们可以将 (4.1) 中的能级的周期调控转化为对耦合系数 $\hat{V}(\{q'_j\})$ 的变化，为此我们只需要利用高频近似的结果（参考 (3.22)），并将其截断到 $1/\Omega$ 来构建酉正算符

$$\Lambda(t) \equiv e^{-iK(t)|1\rangle\langle 1|}, \quad (4.4)$$

其中 $K(t) \equiv A \sin(\Omega t)/\Omega$. 设酉正变换为 $|\psi_F(t)\rangle \equiv \Lambda^\dagger(t)|\psi(t)\rangle$ ，这里 $|\psi(t)\rangle$ 满足 Schrödinger 方程

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = -iH_T(t)|\psi(t)\rangle, \quad (4.5)$$

将酉正变换代入其中可以得到 $|\psi_F(t)\rangle$ 也满足 Schrödinger 方程

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi_F(t)\rangle = -iH'(t)|\psi_F(t)\rangle, \quad (4.6)$$

而其中的动力学生成元变为

$$H'_T(t) = \Lambda^\dagger(t) \left[H_T(t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \Lambda(t), \quad (4.7)$$

若酉正变换取为 $e^{-iK^F(t, t_0)}$ 时，则变换后的动力学生成元为 $H^F(t_0)$ 且不含时，此时对应 Floquet 定理的情形。经过简单的计算可以得到

$$H'_T(t) = H'(t) + h_B - |1\rangle\langle 1|\hat{F}, \quad (4.8)$$

其中

$$H'(t) = (E^\circ + \lambda)|1\rangle\langle 1| + \hat{V}(\{q'_j\})(e^{-iK(t)}|0\rangle\langle 1| + e^{iK(t)}|1\rangle\langle 0|), \quad (4.9)$$

在高频情况下，用有效 Hamilton 量

$$\tilde{H}_T \equiv \frac{1}{T} \int_0^T dt H'_T(t) = \tilde{H}'(t) + h_B - |1\rangle\langle 1|\hat{F} \quad (4.10)$$

来近似，此时只是将 $H'(t)$ 换成 $\tilde{H}' \equiv (E^\circ + \lambda)|1\rangle\langle 1| + \hat{V}(\{q'_j\})J_0(A/\Omega)(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|)$ ，其中 $J_0(x)$ 是 0 阶 Bessel 函数，定义为

$$J_0(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{ix \sin \theta} d\theta. \quad (4.11)$$

因此，根据我们第一章的讨论，以有效 Hamilton 量导出的速率常数为

$$k_0 = 2J_0^2(A/\Omega)\text{Re} \int_0^\infty dt v(t) e^{-i(E^\circ + \lambda)t} e^{-g(t)}, \quad (4.12)$$

其中 $v(t) \equiv \langle \hat{V}(\{q'_j(t)\}) \hat{V}(\{q'_j\}) \rangle'$ ，这里 $\hat{V}(\{q'_j(t)\}) \equiv e^{ih't} \hat{V}(\{q'_j\}) e^{-ih't}$ 并且 $\langle (\cdot) \rangle' \equiv \text{tr}'[(\cdot) e^{-\beta h'}] / \text{tr}' e^{-\beta h'}$ ，以及

$$g(t) = \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \langle \delta U_0(\tau) \delta U_0(\tau') \rangle_0, \quad (4.13)$$

这里物理量的定义和第一章相同。

第二节 数值演示与讨论

为进行数值计算，我们给定相互作用的具体形式为^[18]

$$\hat{V}(\{q'_j\}) \equiv \langle \hat{V} \rangle' - \delta \hat{V} = V_0 - \sum_j c'_j q'_j, \quad (4.14)$$

并且

$$v(t) = \langle \hat{V} \rangle'^2 + \langle \delta \hat{V}(t) \delta \hat{V} \rangle' = V_0^2 + \sum_j c_j^2 \langle q'_j(t) q_j \rangle', \quad (4.15)$$

这使得我们能通过 DEOM 来严格计算速率核。但根据上一节的描述，我们有两种等价的开放体系计算策略：(1) 由最初的 Hamilton 量构建的动力学，即

$$H_T(t) = H_S(t) + h_B - |1\rangle\langle 1| \delta \hat{U} - \hat{Q} \delta \hat{V}, \quad (4.16)$$

这里只有体系 Hamilton 量 $H_S(t) \equiv (E^\circ + A \cos \Omega t + \lambda) |1\rangle\langle 1| + V_0(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|)$ 是含时的；(2) 通过 (4.8) 建立动力学，此时 Hamilton 量为

$$H'_T(t) = H'_S(t) + h_B - |1\rangle\langle 1| \delta \hat{U} - \hat{Q}'(t) \delta \hat{V}, \quad (4.17)$$

其中 $H_S(t) \equiv (E^\circ + A \cos \Omega t + \lambda) |1\rangle\langle 1| + V_0(e^{-iK(t)} |0\rangle\langle 1| + e^{iK(t)} |1\rangle\langle 0|)$ 、 $\hat{Q}'(t) = (e^{-iK(t)} |0\rangle\langle 1| + e^{iK(t)} |1\rangle\langle 0|)$ ，这里体系和相互作用坐标 $\hat{Q}'(t)$ 都是含时的。除此之外，我们给定谱密度函数 $J(\omega) \equiv \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\delta \hat{U}(t), \delta \hat{U}(0)] \rangle$ 、 $J'(\omega) \equiv \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\delta \hat{V}(t), \delta \hat{V}(0)] \rangle'$ 分别为^[29-31]

$$J(\omega) = \frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \text{ 和 } J'(\omega) = \frac{2\lambda'\omega_0\zeta\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\zeta^2}. \quad (4.18)$$

接下来，我们来计算速率核。在二能级体系中，速率核只有两个独立分量，即 \mathcal{K}_{10} 和 \mathcal{K}_{01} ，即

$$\dot{p}_0(t) = - \int_0^t d\tau \mathcal{K}_{10}(t - \tau; t) p_0(\tau) + \int_0^t d\tau \mathcal{K}_{01}(t - \tau; t) p_1(\tau), \quad (4.19)$$

在这里我们只计算 \mathcal{K}_{10} 。图 4.2 展示了速率核 $\mathcal{K}_{10}(\tau; t)$ 对两个变量 τ 和 t 的依赖关系，其中我们选定了 $\beta\Omega = 8\pi$ ，即周期 $T_0 = 0.25\beta$ 。注意到， τ 变量展示了速率核的记忆性，而 t 则表现了周期性。为进一步分析记忆性，我们将速率核表示

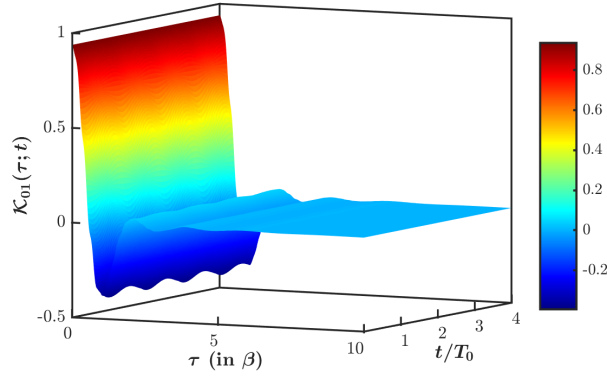


图 4.2 速率核 $\mathcal{K}_{01}(\tau; t)$ 的计算实例，其中速率核的单位为 β^{-2} 。我们选定体系参数为 $A = 2$ 、 $E^\circ = 1.5$ 以及 $V_0 = 0.2$ ，而环境参数为 $\lambda = \lambda' = 0.2$ 、 $\gamma = \omega_0 = \zeta = 1$ ，其中所有参数的单位是 β^{-1} 。

到频率域中，即考察

$$k(\omega; t) = \int_0^\infty d\tau \mathcal{K}_{10}(\tau; t) \cos(\omega\tau). \quad (4.20)$$

在图 4.3 中我们展示了频率域下的结果，其在 t 方向上仍旧保持了周期性。依据 t

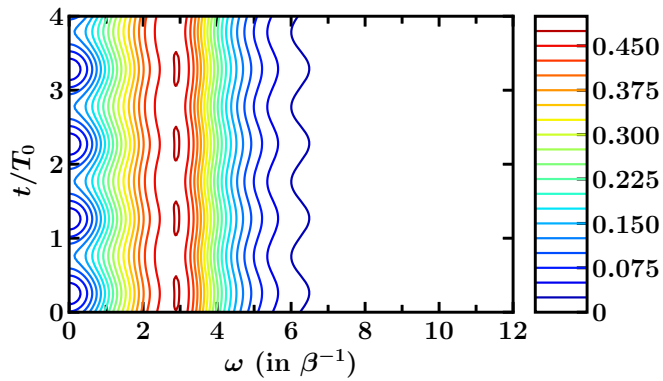


图 4.3 $k(\omega; t)$ 的计算实例展示，其参数和图 4.2 中的一致。

的周期性，我们将频率域下的结果进行 Fourier 分解，得到

$$k(\omega; t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \hat{k}_n(\omega) e^{-in\Omega t}, \quad (4.21)$$

以及

$$\hat{k}_n(\omega) = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} dt k(\omega; t) e^{in\Omega t}. \quad (4.22)$$

我们在图 4.4 中以图 4.3 得到的结果绘制了 Fourier 级数前几项的实部。从图中我们可以看出，频率域上的 Fourier 级数展现了外场频率 Ω 和体系特征的 Floquet 频率 ω_F 的混合效应。如图所示，在 $\beta\Omega = 8\pi$ 和 $\beta\omega_F \sim 3$ 情形下，频率域上 Fourier 级数的峰都集中在 Ω 整数倍附近，并且其按照 $2\omega_F$ 的宽度进行裂分。

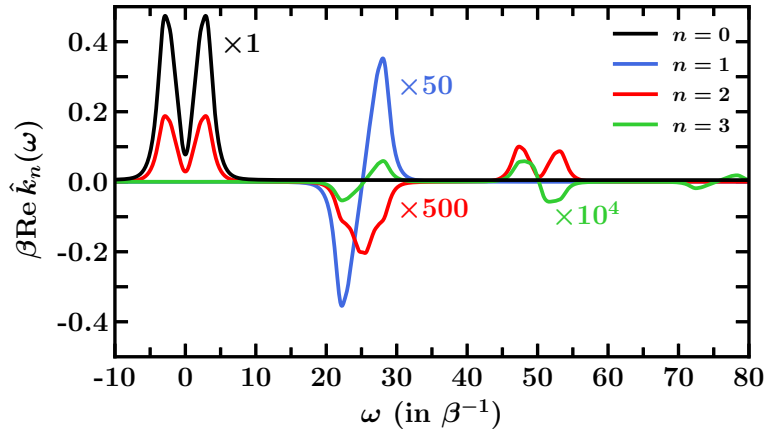


图 4.4 $\text{Re } \hat{k}_n(\omega; t)$ 的计算实例展示，并且计算参数和图 4.2 中的一致。

我们也能够从 DEOM 空间的速率核表达式中看出上述性质。我们将速率核重新表示为

$$\mathcal{K}(\tau; t) = -\mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{Q}\mathcal{U}(t; t-\tau)\mathcal{Q}\mathcal{L}(t-\tau)\mathcal{P}, \quad (4.23)$$

另一方面，由于耗散子运动方程为线性方程，故当 $\mathcal{L}(t)$ 有周期性时，其也有相应的 Floquet 定理，即

$$\mathcal{U}(t, 0) = \mathcal{U}_K(t)\mathcal{G}_F(t), \quad (4.24)$$

这里我们假设初始规范时间为 0 时刻，并且 $\mathcal{G}_F(t) \equiv e^{-i\mathcal{L}_F t}$ ，这里 \mathcal{L}_F 是 Floquet Hamilton 量映射到 DEOM 空间下的结果。因此，结合 (4.23) 和 (4.24)，得到 DEOM 空间下的速率核为

$$\mathcal{K}(\tau; t) = -\mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{Q}\mathcal{U}_K(t)\mathcal{G}_F(\tau)\mathcal{U}_K^\dagger(t-\tau)\mathcal{Q}\mathcal{L}(t-\tau)\mathcal{P}, \quad (4.25)$$

根据 $\mathcal{U}_K(t)$ 的周期性，我们有

$$\mathcal{K}(\tau; t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_m \mathcal{G}_F(\tau) \mathcal{B}_n e^{-i(m+n)\Omega t} e^{in\Omega\tau}, \quad (4.26)$$

其中

$$\mathcal{A}_m \equiv -\frac{i}{T_0} \int_0^{T_0} dt \mathcal{P} \mathcal{L}(t) \mathcal{Q} \mathcal{U}_K(t) e^{im\Omega t}, \quad (4.27)$$

$$\mathcal{B}_n \equiv -\frac{i}{T_0} \int_0^{T_0} dt \mathcal{U}_K^\dagger(t) \mathcal{Q} \mathcal{L}(t) \mathcal{P} e^{in\Omega t}. \quad (4.28)$$

通过变换求和变量，我们得到

$$\mathcal{K}(\tau; t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-im\Omega t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_{m-n} \mathcal{G}_F(\tau) \mathcal{B}_n e^{in\Omega \tau}, \quad (4.29)$$

因此频率域下的 Fourier 级数为

$$\hat{\mathbf{k}}_m(\omega) = \int_0^\infty d\tau \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_{m-n} \mathcal{G}_F(\tau) \mathcal{B}_n e^{in\Omega \tau} \cos(\omega \tau), \quad (4.30)$$

设 $\mathcal{B}_n = \sum_{\omega_F} \mathcal{B}_n(\omega_F)$ 使得 $\mathcal{A}_{m-n} \mathcal{L}_F \mathcal{B}_n(\omega_F) = \omega_F \mathcal{A}_{m-n}(\omega_F) \mathcal{B}_n(\omega_F)$ ，则

$$\hat{\mathbf{k}}_m(\omega) = \int_0^\infty d\tau \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_{m-n}(\omega_F) \mathcal{B}_n(\omega_F) e^{i(n\omega - \omega_F)\tau} \cos(\omega \tau), \quad (4.31)$$

其中的积分将给出频率域下的 Fourier 分量的基本线型，为

$$\alpha \left[\frac{1}{\omega - (n\Omega - \omega_F)} - \frac{1}{\omega + (n\Omega - \omega_F)} \right] + \alpha' \left[\frac{1}{\omega - (n\Omega + \omega_F)} - \frac{1}{\omega + (n\Omega + \omega_F)} \right], \quad (4.32)$$

这里 α 和 α' 为系数。这给出了图 4.4 中曲线的一般解释。

最后，来让我们考察周期性外场驱动下，桥部分对速率核的影响。在高频近似下， $K(t) \ll 1$ ，则 (4.17) 可进一步写为

$$H'_T(t) = H_S^0 + h_B - |1\rangle\langle 1| \delta \hat{U} - \hat{Q} \delta \hat{V} - \hat{\mu}_T^- \tilde{E}^{(+)}(t) - \hat{\mu}_T^+ \tilde{E}^{(-)}(t), \quad (4.33)$$

其中体系部分 $H_S^0 = (E^\circ + \lambda)|1\rangle\langle 1| + V_0(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|)$ ，等效偶极算符 $\hat{\mu}_T^\pm = |1\rangle\langle 0|(V_0 - \delta V) = (\hat{\mu}_T^\mp)^\dagger$ 以及等效外场 $\tilde{E}^{(+)}(t) = iK(t) = [\tilde{E}^{(-)}(t)]^\dagger$ ，这和光谱中的 Herzberg-Teller 耦合有着类似的 Hamilton 量。在光谱学中，Herzberg-Teller 耦合机制中考虑了偶极算符对核坐标的依赖，因此解释了光谱中的非 Condon 效应。^[32]在图 4.5 中我们展示了这种类 Herzberg-Teller 效应对速率核的影响，图中明显地显示了随着桥部分环境的引入，频率域下的速率核 Fourier 分量的线性有着一定程度的展宽、加强和变形。在 Markov 和高频近似下，速率常数为

$$k'_0 = \hat{k}_0(\omega = 0), \quad (4.34)$$

我们将由速率核得到的结果与 (4.12) 微扰结果对比，并在图 4.6 中绘制了速率常数和 E° 之间的关系。从图中我们可以看出，随着 λ' 的增大，微扰结果和严格理论的差异变大，且在 $E^\circ + \lambda \sim 0$ 时的差别最大。

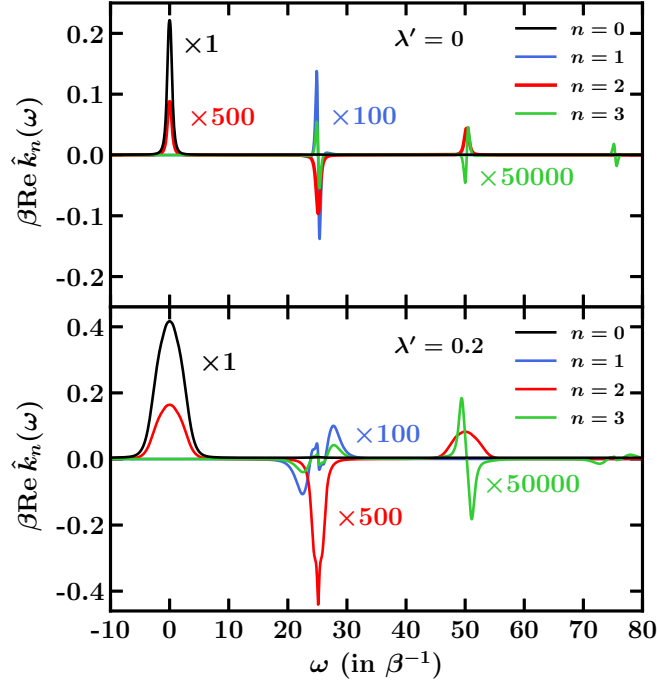


图 4.5 有无桥部分环境下的 $\text{Re } \hat{k}_n(\omega)$, 这里我们取 $A = 0.2$ 、 $\Omega = 8\pi$ 、 $E^\circ = -0.2$ 、 $V_0 = 0.2$ 、 $\lambda = 0.2$ 、 $\gamma = \omega_0 = \zeta = 1$, 并且两张图中 λ' 分别为 0 和 0.2.

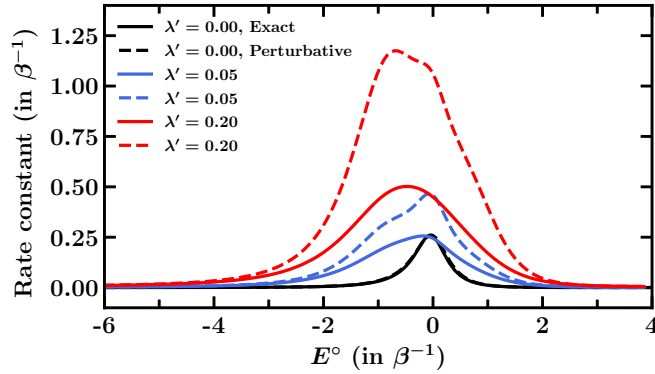


图 4.6 不同桥环境耦合强度 λ' 下的速率常数 k_0 和 k'_0 随 E° 的变化曲线, 其他的计算参数和图 4.5 中一致。

第三节 小结

在本章中, 我们结合之前章节的内容, 讨论了特定外场下 DBA 体系的电子转移速率问题。在我们讨论的体系中, 非 Markov 性和外场的周期性是主要的关注点, 其明显地体现于速率核中。并且, 我们还讨论了桥部分在周期性外场下对速率核的影响, 其中速率核展现出了明显的由于 Herzberg-Teller 耦合机制产生的现象。除此之外我们看到, 在一些情况下, 使用速率常数描述外场驱动的电子转移过程虽然有一定的局限性, 但也不失为一种很好的近似手段。我们的工作为进一步对电子转移和能量转移过程^[28]的速率调控提供了理论基础。

参 考 文 献

- [1] MARCUS R A. On the energy of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i.[J]. J. Chem. Phys., 1956, 24: 966-978.
- [2] MARCUS R A. Chemical and electrochemical electron-transfer theory[J]. Annu. Rev. Phys. Chem., 1964, 15: 155.
- [3] SUMI H, MARCUS R A. Dynamics effects in electron-transfer reactions[J]. J. Chem. Phys., 1986, 84: 4894-4914.
- [4] MARCUS R A. Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment [J]. Rev. Mod. Phys., 1993, 65: 599.
- [5] WEISS U. Quantum dissipative systems[M]. Singapore: World Scientific, 2012.
- [6] WOLYNES P G. Dissipation, tunneling, and adiabaticity criteria for curve crossing problems in the condensed phase[J]. J. Chem. Phys., 1987, 86: 1957-66.
- [7] SPARPAGLIONE M, MUKAMEL S. Adiabatic vs. nonadiabatic electron transfer and longitudinal solvent dielectric relaxation: Beyond the debye model[J]. J. Phys. Chem., 1987, 91: 3938-43.
- [8] SPARPAGLIONE M, MUKAMEL S. Dielectric friction and the transition from adiabatic to nonadiabatic electron transfer. i. solvation dynamics in liouville space [J]. J. Chem. Phys., 1988, 88: 3263.
- [9] SPARPAGLIONE M, MUKAMEL S. Dielectric friction and the transition from adiabatic to nonadiabatic electron transfer in condensed phases. ii. application to non-debye solvents[J]. J. Chem. Phys., 1988, 88: 4300.
- [10] HAN P, XU R X, LI B Q, et al. Kinetics and thermodynamics of electron transfer in debye solvents: An analytical and nonperturbative reduced density matrix theory [J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 11438-43.
- [11] DELOR M, SCATTERGOOD P A, SAZANOVICH I V, et al. Toward control of electron transfer in donor-acceptor molecules by bond-specific infrared excitation [J/OL]. Science, 2014, 346(6216): 1492-1495. DOI: 10.1126/science.1259995.
- [12] BIXON M, JORTNER J. Electron transfer—from isolated molecules to biomolecules[J]. Adv. Chem. Phys., 1999, 106: 35-208.
- [13] NEWTON M D. Electron transfer: Theoretical models and computational imple-

- mentation[M]. John Wiley & Sons, Ltd, 2001: 2-63.
- [14] SKOURTIS S S, BERATAN D N. Single- and multi-electron transfer processes [M]. John Wiley & Sons, Ltd, 2001: 109-125.
- [15] NITZAN A. Electron transmission through molecules and molecular interfaces [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2001, 52: 681-750.
- [16] TROISI A, NITZAN A, RATNER M A. A rate constant expression for charge transfer through fluctuating bridges[J/OL]. *J. Chem. Phys*, 2003, 119(12): 5782-5788. DOI: 10.1063/1.1601600.
- [17] GALPERIN M, RATNER M A, NITZAN A. Molecular transport junctions: Vibrational effects[J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, 19: 103201.
- [18] ZHAO Y, LIANG W. Non-condon nature of fluctuating bridges on nonadiabatic electron transfer: Analytical interpretation[J/OL]. *J. Chem. Phys*, 2009, 130(3): 034111. DOI: 10.1063/1.3063095.
- [19] 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: 054105.
- [20] 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: 024112.
- [21] 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.
- [22] WANG Y, XU R X, YAN Y J. Entangled system-and-environment dynamics: Phase-space dissipaton theory[J]. *J. Chem. Phys.*, 2020, 152: 041102.
- [23] ZHANG H D, YAN Y J. Kinetic rate kernels via hierarchical liouville-space projection operator approach[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2016, 120: 3241-3245.
- [24] RESTREPO S, CERRILLO J, BASTIDAS V M, et al. Driven open quantum systems and floquet stroboscopic dynamics[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117: 250401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.250401>.
- [25] MIKAMI T, KITAMURA S, YASUDA K, et al. Brillouin-wigner theory for high-frequency expansion in periodically driven systems: Application to floquet topological insulators[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93: 144307. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.144307>.

- [26] BUKOV M, D’ALESSIO L, POLKOVNIKOV A. Universal high-frequency behavior of periodically driven systems: from dynamical stabilization to floquet engineering[J/OL]. *Advances in Physics*, 2015, 64(2): 139-226. DOI: 10.1080/00018732.2015.1055918.
- [27] ENGELHARDT G, CAO J. Dynamical symmetries and symmetry-protected selection rules in periodically driven quantum systems[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2021, 126: 090601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.126.090601.
- [28] THANH PHUC N, ISHIZAKI A. Control of excitation energy transfer in condensed phase molecular systems by floquet engineering[J/OL]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(6): 1243-1248. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b00067.
- [29] WEISS U. *Quantum dissipative systems*[M]. Singapore: World Scientific, 2008.
- [30] KLEINERT H. *Path integrals in quantum mechanics, statistics, polymer physics, and financial markets*[M]. 5th ed. Singapore: World Scientific, 2009.
- [31] YAN Y J, XU R X. Quantum mechanics of dissipative systems[J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2005, 56: 187-219.
- [32] ZHANG H D, QIAO Q, XU R X, et al. Effects of herzberg–teller vibronic coupling on coherent excitation energy transfer[J]. *J. Chem. Phys.*, 2016, 145: 204109.