

**中国科学技术大学**  
University of Science and Technology of China

## 本 科 毕 业 论 文

题 目 耗散二能级体系的低温局域化现象

英 文 Low Temperature Localization of the Dissipative

题 目 Two-State Systems

院 系 化学与材料科学学院

姓 名 苏禹 学 号 PB18030852

导 师 徐瑞雪教授

日 期 2022 年 5 月 16 日



## 致 谢

作者在此感谢“量子统计动力学实验室”严以京教授、徐瑞雪教授与郑晓教授的指导与教诲。他们的学者风范与他们对于科学的热情深深感染了我。

作者也特别感谢实验室王尧博士、陈子昊师兄于我学习与生活中的关心。同样的，我也要感谢韩璐博士、程浩洋博士、杜鹏理博士、王景淳师兄、弓弘师姐、丁旭师姐、李翔师兄、潘家林师兄、应文祥师兄、朱子凡同学等，他们也是我学习生活中不可或缺的学长与朋友。

以及，我必须致谢我本科期间的好友，吴恬睿、白铠志、陶嘉澍、汪鑫、周志劼、杨瀚文、孙浩博、王炯涵、易俊希、张闰昊，祝你们前程似锦。

最后，感谢我的家人们给我的支持与鼓励。

最后的最后，感谢 Albert Einstein.



# 目 录

中文内容摘要 ·····	3
英文内容摘要 ·····	4
第一章 耗散二能级体系 ·····	5
第一节 双势阱势下的隧穿和能级分裂 ·····	5
第二节 开放量子系统中的环境 ·····	10
第三节 Ohm 谱下的耗散二能级系统 ·····	13
第四节 绝热重整化 ·····	16
第五节 附录：量子力学的路径积分表述 ·····	18
第二章 耗散体系的严格动力学方法 ·····	23
第一节 影响泛函与级联运动方程组 ·····	23
第二节 关联函数的 Prony 拟合方法 ·····	26
一、问题表述 ·····	26
二、基本定理 ·····	27
三、方法概述与数值演示 ·····	28
第三节 小结 ·····	30
第四节 附录：涨落耗散定理 ·····	31
第三章 耗散二能级体系的低温动力学行为 ·····	35
第一节 Ohm 型环境下的耗散动力学 ·····	35
一、 $0 < \alpha < \frac{1}{2}$ ·····	35
二、 $\frac{1}{2} \leq \alpha < 1$ ·····	37
三、 $\alpha \geq 1$ ·····	37
第二节 非 Ohm 情形下的耗散动力学 ·····	38
一、亚 Ohm 谱 ·····	38
二、超 Ohm 谱 ·····	38
第三节 小结 ·····	39
第四节 附录：对于本章中所用到的 Prony 拟合的说明 ·····	41
附录 A Caldeira–Leggett 形式 Hamilton 量的建立 ·····	42

参考文献·····	45
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果·····	48

## 中文内容摘要

本文通过严格的开放量子系统动力学方法，研究了不同低频渐进行为的环境对二能级体系动力学相干性的影响，并且我们着重强调了局域化这种特殊的动力学现象。二能级体系中两能态间的相干性使得体系的演化处于两能态的叠加态，且组合系数以一定周期振荡。而实际实验中，耗散环境的存在会在一定程度上破坏这种相干性，导致两能态间的退相干。

在本文中，我们从 Caldeira–Leggett 模型出发，构建耗散二能级体系的 Hamilton 量，其中环境部分由谱密度函数  $J(\omega)$  完全表征。根据谱密度函数的低频渐进行为， $J(\omega) \propto \omega^s$  ( $\omega \rightarrow 0$ )，我们将环境分为 Ohm 型环境 ( $s = 1$ )、亚 Ohm 型环境和 ( $s < 1$ ) 超 Ohm 型环境 ( $s > 1$ )。另一方面，我们利用路径积分构建了开放量子力学的严格动力学方程，并且利用最新发展的 Prony 拟合方法将方程拓展到处理一般谱密度函数的情形。在此基础上，我们严格计算并讨论了耗散二能级体系的动力学演化。我们针对于物理量  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ ，考察了不同标度指数  $s$ 、谱强度与温度下体系的动力学行为，探讨了其展现的三种特征运动模式：振荡衰减、非相干弛豫与局域化。

本文的行文脉络如下：

第一章中，我们在 Caldeira–Leggett 模型的基础上利用路径积分的经典解构建了耗散二能级体系的 Hamilton 量，并且通过绝热重整化简要讨论了体系可能存在的局域化现象。

第二章中，我们基于路径积分建立了严格的耗散动力学方程，并且介绍了 Prony 拟合的基本原理与算法。

第三章中，我们严格计算了不同环境下的  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ ，并且讨论了其中的各种动力学模式。

**关键词：**量子耗散体系；耗散二能级体系；局域化现象

## Abstract

Based on the exact approach to dynamics of open quantum systems, this thesis presents the coherent dynamics of a two-level system coupled to different dissipative environments. Specifically, we focus on the localization, a novel dynamics phenomenon in this model. An isolated two-level system exhibits a coherent behavior. However, the existence of environments always destructs the coherence, namely the so-called decoherence.

In this thesis, we construct the Hamiltonian of a dissipative two-level system, based on the Caldeira-Leggett model. Here, the environments are totally described via the spectral density function  $J(\omega)$ . We classify the environments according to the low frequency behavior of  $J(\omega)$ ,  $J(\omega) \propto \omega^s$  ( $\omega \rightarrow 0$ ), as ohmic one ( $s = 1$ ), sub-ohmic one ( $s < 1$ ), and superohmic one ( $s > 1$ ). On the other hands, we construct the exact equations of dissipative systems with respect to path integral formalism. And we also present the recent developed Prony fitting method, which enlarges the usage of the above mentioned equations. Furthermore, we evaluate and discuss the dynamics of the dissipative two-level systems. With attention to the quantity  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ , we study the influences of difference  $s$ , relative spectral strengths, and temperatures on the coherent dynamics. And it is found the dynamics can be classified into three characteristic modes: oscillation damping, incoherent relaxation and localization.

The thesis is organized as followed:

In the first chapter, we start from the Caldeira-Leggett Hamiltonian to construct the dynamics of dissipative two-level systems. The implement localization is discussed by the adiabatic renormalization method.

In the second chapter, we construct the rigorous equations of motion of dissipative systems, and introduce the principle and algorithm of Prony fitting method.

In the last chapter,  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$  is evaluated in difference environments and the results are discussed.

**Key Words:** Quantum dissipative systems; Dissipative two-level systems; localization transition



## 第一章 耗散二能级体系

二能级体系是量子力学中一个极具特色且十分关键的研究对象。自旋，作为一种最简单的二能级体系，由于表现了众多区别于经典系统的特征，对量子理论的建立和发展都起到了关键的作用。除了自旋这类本身就是建立于二维 Hilbert 空间的系统，还有一些体系能够有效地被约化为二能级系统，并且在这种方式下仍旧能表现出系统的特征。对于无外界环境的二能级体系，其往往表现出随时间振荡的动力学性质，例如 Rabi 振荡，这时体系一直处于两个能态的相干叠加，并且组合系数为周期振荡。但若引入环境，体系和环境的相互作用使得体系的演化为非幺正的，最终导致体系两能态间的退相干。而事实上，环境对于体系的影响是普遍存在且无法避免的，因此考虑环境的耗散二能级体系是一种能够描述实际物理和化学问题的有效模型<sup>[1-5]</sup>。

在本章中，我们主要讨论体系为双势阱势的 Caldeira–Leggett 模型的耗散二能级体系约化方法。首先，我们将分别讨论双势阱势下的隧穿和开放量子体系的环境约化，再将二者结合推导出 Ohm 环境下的耗散二能级体系模型。在本章末，我们再从绝热重整化的角度上重新讨论耗散二能级体系中两能态的相干性。

### 第一节 双势阱势下的隧穿和能级分裂

量子力学提供了描述量子系统性质的一般方法，其中量子系统的可能状态被认为是 Hilbert 空间下的矢量，而 Schrödinger 方程则是描述量子态系统动力学的基本方程<sup>[6-10]</sup>。通常，我们考察系统在 Hilbert 空间下的维度是无穷大的。但如果只关注于系统的一些特殊性质，我们就有可能将体系进行约化，而在有限维度的 Hilbert 空间处理问题往往是更高效、简单的。

在双势阱势下运动的系统本身是处于无穷维 Hilbert 空间的，但若我们只关注系统在两个势阱基态间的隧穿行为，那其就可以被约化为二能级系统<sup>[11]</sup>。物理上，双势阱分别提供了两个备选基态： $|0\rangle$  和  $|1\rangle$ ，但由于隧穿现象的存在，这两种都不是体系真实的基态，而真正的基态应该是<sup>①</sup>

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle), \quad (1.1)$$

<sup>①</sup>这里我们假设两势阱对称。

其具有更低的能量本征值。并且，也存在和基态对应的一个态

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle). \quad (1.2)$$

这两个能态对应的能量分别记为  $E_{\pm} = E_0 \pm \frac{1}{2}\Delta_0$ ，其中  $E_0$  是备选基态在各自势阱下的能量而  $\Delta_0$  是能级分裂宽度。能级的分裂宽度表征了系统在两势阱直接的隧穿几率，也体现了两能态间的相干性。因此，在只考虑两势阱间隧穿的层次上，使用约化的二能级 Hamilton 量

$$H_{\text{eff}} = E_0 + \frac{1}{2}\Delta_0\hat{\sigma}_x \quad (1.3)$$

是能够体现出该量子系统的性质的。

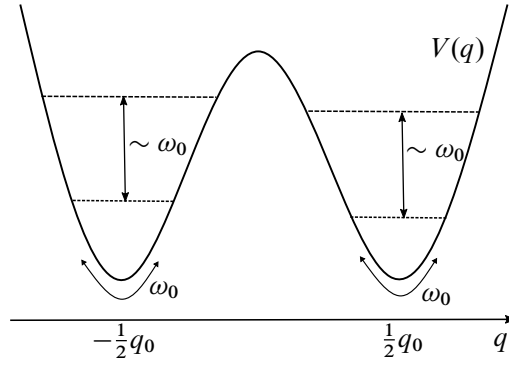


图 1.1 对称双势阱示意图。

接下来，我们将从路径积分来给出约化 Hamilton 量中的分裂宽度  $\Delta_0$  的具体表达式。但实际上，使用 WKB 的方法能够快速地建立此 Hamilton 量<sup>[8]</sup>，但其却无法应用于和环境耦合的情形中，故我们不惜多花费一些篇幅从路径积分来说明双势阱系统的约化手续。

路径积分方法将传播子（也就是 Schrödinger 方程的 Green 函数）以泛函积分的方式表示出来，其表明了传播振幅是所有可能路径的求和，并且以相干因子  $e^{iS}$  来叠加。具体来说，

$$\langle q | e^{-iH(t-t_0)} | q_0 \rangle = \int_{q(t_0)=q_0}^{q(t)=q} \mathcal{D}[q(t)] e^{iS[q(t)]}, \quad (1.4)$$

等式的左边是传播子  $e^{-iH(t-t_0)}$  在坐标表象下  $|q\rangle$  的表示，右边是在约束  $q(t_0) = q_0$ 、 $q(t) = q$  下对坐标  $q(t)$  的泛函积分。这里，Hamilton 量具有形式

$$H(\hat{q}, \hat{p}) = \frac{1}{2} \sum_{ab} A_{ab}(\hat{q}) \hat{p}_a \hat{p}_b + \sum_a B_a(\hat{q}) \hat{p}_a + V(\hat{q}), \quad (1.5)$$

其中  $\hat{q}_a$ 、 $\hat{p}_a$  分别表示坐标和动量算符,  $A_{ab}$ 、 $B_a$ 、 $V$  都是  $\hat{q}$  的函数<sup>①</sup>。除此之外, 作用量定义为

$$S[q] \equiv \int_{t_0}^t dt' L(q, \dot{q}), \quad (1.7)$$

以及 Lagrange 量为

$$L(q, \dot{q}) = \sum_a p_a \dot{q}_a - H(q, p). \quad (1.8)$$

在泛函积分中, 算符  $\hat{q}$ 、 $\hat{p}$  都被转化为经典的数  $q$ 、 $p$ , 故其在一定程度上避免了量子算符的不对易性, 但却引入了更为复杂的泛函积分。很多情况下, 我们常常在虚时间下考虑问题, 即令  $t \rightarrow -i\beta$ , 这样能够确保积分的收敛性。注意到, 在  $\beta \rightarrow \infty$  时, 虚时传播子

$$\langle q | e^{-\beta H} | q_0 \rangle = \sum_n \langle q | n \rangle \langle n | q_0 \rangle e^{-\beta E_n} \quad (1.9)$$

由能量最低的几项决定, 这里用到了  $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ 。因此, 若我们能够给出双势阱势下的传播子, 就可以在  $\beta \rightarrow \infty$  极限下得到最低的两个能量。而很多情况下传播子是很难计算的, 只能够通过半经典近似的方法估计得到。考虑系统只含有一个自由度且无外规范场, 即 Hamilton 量约化为

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}), \quad (1.10)$$

这时, 传播子在半经典意义下为

$$\langle q | e^{-\beta H} | q_0 \rangle = N e^{-S_E[q_{cl}]} \left[ \det \left( -\frac{d^2}{d\tau^2} + m^{-1} V''(q_{cl}) \right) \right]^{-1/2} (1 + o(1)), \quad (1.11)$$

其中  $N$  是常数,  $q_{cl}$  是在  $-V(q)$  势上运动的经典路径, 即

$$m\ddot{q}(\tau) = V'(q), \quad (1.12)$$

在边界条件  $q(\beta/2) = q$ 、 $q(-\beta/2) = q_0$  的解,  $S_E$  是 Euclidean 度规下的作用量, 即

$$S_E = \int_{-\beta/2}^{\beta/2} d\tau \left[ \frac{1}{2} m \dot{q}^2 + V(q) \right] \quad (1.13)$$

<sup>①</sup>此条件下, (1.90) 中泛函积分的具体定义为

$$\int \mathcal{D}q \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \prod_j \int \prod_a dq_a^j [\det 2\pi i A]^{-1/2}, \quad (1.6)$$

这里  $q^j$  是 Heisenberg 绘景下坐标算符  $\hat{q}(t_0 + j\Delta t)$  的本征值。

并且  $\det$  表示微分算子的行列式<sup>①</sup>。

假设双势阱势满足  $V(\pm q_0/2) = 0$ 、 $V''(\pm q_0/2) = m\omega_0^2$ ，这时我们感兴趣的传播子为

$$\langle q_0/2 | e^{-\beta H} | q_0/2 \rangle = \langle -q_0/2 | e^{-\beta H} | -q_0/2 \rangle \quad (1.19a)$$

和

$$\langle q_0/2 | e^{-\beta H} | -q_0/2 \rangle = \langle -q_0/2 | e^{-\beta H} | q_0/2 \rangle. \quad (1.19b)$$

根据路径积分处理的程序，首先考察双势阱势下的经典解，对于  $\langle q_0/2 | e^{-\beta H} | q_0/2 \rangle$  的情形，经典解为初态和末态处于同一局域稳定点的来回运动；而  $\langle q_0/2 | e^{-\beta H} | -q_0/2 \rangle$  对应的经典解为穿梭于两个局域稳定点的反复运动，并且穿梭时间是十分短的，这种解被称为瞬子解，而从  $q_0/2$  到  $-q_0/2$  的被称为反瞬子解。为了计算传播子，我们必须将所有可能的经典路径对应的情况累加，也就是

$$\langle q_0/2 | e^{-\beta H} | q_0/2 \rangle = U_E^0 + U_E^2 + U_E^4 + \dots, \quad (1.20)$$

这里  $U_E^{2n}$  表示经典路径含  $n$  对反瞬子和瞬子的传播子，并且反瞬子发生于瞬子

<sup>①</sup>证明如下。在半经典意义上， $\hbar \rightarrow 0$ ，此时路径积分能够以鞍点近似估计，并且以经典路径展开。令  $q(\tau) = q_{cl}(\tau) + \delta q(\tau)$ ，此时路径积分表述为

$$\langle q | e^{-\beta H} | q_0 \rangle = e^{-S_E[q_{cl}]} \oint \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_E[\delta q]}, \quad (1.14)$$

这里

$$S_E[\delta q] = \frac{1}{2} \int_{-\beta/2}^{\beta/2} d\tau [m\delta\dot{q}^2 + V''(q_{cl})\delta q^2] = \frac{1}{2} \int_{-\beta/2}^{\beta/2} d\tau \delta q \left[ -m \frac{d^2}{d\tau^2} + V''(q_{cl}) \right] \delta q. \quad (1.15)$$

利用微分方程

$$m \frac{d^2}{d\tau^2} y(\tau) - V''(q_{cl})y(\tau) = -\lambda y(\tau) \quad (1.16)$$

在边界条件  $y(\beta/2) = y(-\beta/2) = 0$  下有正交归一的本征解  $y_l(\tau)$ ，将  $\delta q$  展开为

$$\delta q(\tau) = \sum_k a_k y_k(\tau), \quad (1.17)$$

代入到作用量 (1.15) 中，有  $S_E[\delta q] = \frac{1}{2} \sum_k a_k^2 \lambda_k$ ，此时路径积分转化为对  $a_k$  的积分，计算得

$$\oint \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_E} \propto \int \prod_k da_k e^{-\sum_k a_k^2 \lambda_k / 2} \propto \prod_k \lambda_k^{-1/2}, \quad (1.18)$$

这时得到了半经典意义下的传播子，也就是 (1.11)。

之前。显然,  $U_E^0$  对应的就是振动频率为  $\omega_0$  的单势阱隧穿传播子, 即<sup>①</sup>

$$U_E^0 = N \sqrt{\frac{\omega_0}{\pi}} e^{-\beta\omega_0/2}. \quad (1.23)$$

假设  $\beta \rightarrow \infty$ , 这种情况下瞬子间时间间隔十分大以至于无相互作用 (称为稀薄瞬子近似), 则有

$$U_E^n = N \sqrt{\frac{\omega_0}{\pi}} e^{-\beta\omega_0/2} \frac{\beta^n}{n!} (e^{-S_0} K)^n, \quad (1.24)$$

这里  $S_0$  是瞬子的经典路径作用量, 其在能量守恒条件  $\dot{q} = \sqrt{2V(q)/m}$  下为

$$S_0 = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[ \frac{1}{2} m \dot{q}^2 + V(q) \right] = \int_{-q_0/2}^{q_0/2} dq \sqrt{2mV(q)}, \quad (1.25)$$

以及  $K$  是单瞬子传播子和零瞬子传播子的比<sup>②</sup>。故半经典近似的传播子计算为

<sup>①</sup>证明如下。单势阱下的经典路径为  $q_{cl}(\tau) = 0$ , 且由 (1.11) 可知

$$\langle 0 | e^{-\beta H} | 0 \rangle = N \left[ \det \left( -\frac{d^2}{d\tau^2} + \omega_0^2 \right) \right]^{-1/2}. \quad (1.21)$$

在  $\beta \rightarrow \infty$  时, 行列式

$$\left[ \det \left( -\frac{d^2}{d\tau^2} + \omega_0^2 \right) \right]^{-1/2} = \sqrt{\frac{\omega_0}{\pi}} e^{-\beta\omega_0/2}, \quad (1.22)$$

故得证。

<sup>②</sup>我们证明  $n = 2$  时的结果, 一般的情况可推广此证明得到。双瞬子传播子中包含一个反瞬子过程 I 和一个瞬子过程 II (如图 1.2 所示), 并且在稀薄瞬子近似下, 这两个过程无交叠, 故

$$\int_{I+II} \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_E[\delta q]} = \int_I \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_E^I[\delta q]} \times \int_{II} \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_E^{II}[\delta q]}. \quad (1.26)$$

另一方面, 对于零瞬子的情况, 也可以做上述分解, 也就是

$$\int_{I+II} \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_{E0}[\delta q]} = \int_I \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_{E0}^I[\delta q]} \times \int_{II} \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_{E0}^{II}[\delta q]}, \quad (1.27)$$

这里加了下标 0 来和 (1.26) 区分。结合上述两式, 则有

$$\int \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_E[\delta q]} = \int \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_{E0}[\delta q]} \times \left( \frac{\int_{I+II} \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_{E1}[\delta q]}}{\int_{I+II} \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_{E0}[\delta q]}} \right)^2, \quad (1.28)$$

这里下标 1 的表示单瞬子的传播子。但为计算传播子, 我们需要对所有可能的瞬子路径进行积分, 在此情况下, 其等价于对时间的积分, 因此

$$\begin{aligned} U_E^2 &= \int_{-\beta/2}^{\beta/2} d\tau_2 \int_{-\beta/2}^{\tau_2} d\tau_1 e^{-2S_0} \int \mathcal{D}[\delta q] e^{-S[\delta q]} \\ &= N e^{-2S_0} \sqrt{\frac{\omega_0}{\pi}} e^{-\beta\omega_0/2} \frac{\beta^2}{2} K^2. \end{aligned} \quad (1.29)$$

这里定义了

$$K \equiv \frac{\int_{I+II} \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_{E1}[\delta q]}}{\int_{I+II} \mathcal{D}[\delta q] e^{-S_{E0}[\delta q]}} = \sqrt{\frac{S_0}{2\pi}} \left[ \frac{\det(-\frac{d^2}{d\tau^2} + m^{-1}V''(q_0))}{\det'(-\frac{d^2}{d\tau^2} + m^{-1}V''(q_1))} \right]^{1/2}, \quad (1.30)$$

其中  $q_0$ 、 $q_1$  分别表示零瞬子和单瞬子的经典路径,  $\det'$  表示去除了 0 本征值的行列式。

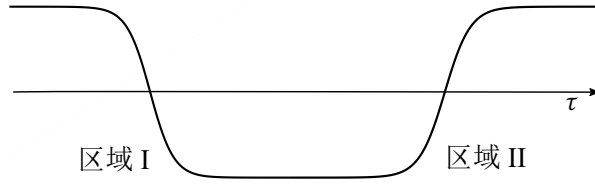


图 1.2 瞬子过程示意图。

$$\langle q_0/2 | e^{-\beta H} | q_0/2 \rangle = \frac{N}{2} \sqrt{\frac{\omega_0}{\pi}} e^{-\beta \omega_0/2} (e^{\beta K e^{-S_0}} + e^{-\beta K e^{-S_0}}), \quad (1.31)$$

从此结果中能够看出，双势阱模型两个最低的能量本征值为

$$E_{\pm} = \frac{\omega_0}{2} \pm K e^{-S_0}, \quad (1.32)$$

则能级差

$$\Delta_0 = 2K e^{-S_0}. \quad (1.33)$$

若我们关注于双势阱体系在  $\beta \rightarrow \infty$  的隧穿行为，则体系就可用二能级 Hamilton 量来刻画。并且在半经典层次上要求  $\Delta_0$  相比于  $\omega_0$  来说为一小量。除此之外，若双势阱之间有能级差  $\epsilon$ ，且满足  $\epsilon \ll \omega_0$  时，也有一致的结果<sup>[4]</sup>。

## 第二节 开放量子系统中的环境

在上一节中，我们着重讨论了孤立双势阱系统的隧穿现象，并且指出在只关注于隧穿现象时，利用二能级有效 Hamilton 量便可描述系统的动力学。其中关键的量是非对角元  $\Delta/2$ ，其不仅是双势阱系统中能级分裂的宽度，而且表征了二能级系统随时间演化的行为。但实际体系往往有环境的介入，环境将不可避免地影响体系的隧穿。在某些特殊的情况下，环境将导致体系的对称性破却，即体系将永远处于某一特定的势阱，这些情况常常被用作于解释生命中的手性选择性等现象。在本节中，我们着重讨论开放量子系统中的环境的处理。

大多数情况下，Caldeira–Leggett 模型是描述开放量子系统最一般的模型<sup>①</sup>，其基于环境受体系的影响只到一阶微扰的假设，从而构建出等效 Hamilton 量，表述成体系环境分解的形式为

$$H_T = H_S + h_B + H_{SB}, \quad (1.34)$$

<sup>①</sup>具体的描述请参看附录 A。

体系部分

$$H_s = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \tilde{V}(\hat{q}), \quad (1.35)$$

环境部分为谐振子的组合

$$h_B = \sum_j \frac{\omega_j}{2} (\hat{p}_j^2 + \hat{x}_j^2), \quad (1.36)$$

以及体系环境相互作用

$$H_{SB} = \sum_j F_j(\hat{q}) \hat{x}_j. \quad (1.37)$$

这里  $\hat{q}$ 、 $\hat{p}$  代表体系的坐标与动量， $M$  与  $\tilde{V}$  是质量和重整化的势能， $\omega_j$ 、 $\hat{x}_j$ 、 $\hat{p}_j$  共同描述了环境的振动模式， $F_j(\hat{q})$  是相互作用中的函数。在本文中，我们假设相互作用采用线性形式，即

$$F_j(\hat{q}) = c_j \hat{q}, \quad (1.38)$$

其中  $c_j$  是常数。进而，重整化的势能为

$$\tilde{V}(\hat{q}) \equiv V(\hat{q}) + \Delta V(\hat{q}) = V(\hat{q}) + \sum_j \frac{c_j^2}{2\omega_j} \hat{q}^2, \quad (1.39)$$

重整化能  $\Delta V$  保证了体系特征运动频率的正定，且其能够和环境部分整合为

$$h_B + H_{SB} + \Delta V(\hat{q}) = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j \left[ \hat{p}_j^2 + \left( \hat{x}_j + \frac{c_j}{\omega_j} \hat{q} \right)^2 \right]. \quad (1.40)$$

在开放量子系统中，环境作为有无穷自由度的部分，导致我们不能直接求解传播子。而另一方面，我们在整个问题中只需要关心体系的运动状态，并将环境部分约化，使得环境以可处理的形式出现在动力学中。值得注意的是，由 Caldeira–Leggett 模型描述的开放量子系统，环境的影响只通过相互作用中算符  $\hat{F} \equiv \sum_j c_j \hat{x}_j$  的均值与涨落体现<sup>①</sup>。具体而言，对于环境，我们只需要关注  $\langle \hat{F}_B(t) \rangle_B$  与  $C(t) \equiv \langle \hat{F}_B(t) \hat{F}_B(0) \rangle_B$ ，这里下标为 B 的算符定义为  $\hat{O}_B \equiv e^{i h_B t} \hat{O} e^{-i h_B t}$ ，以及均值是对环境部分的平均  $\langle \hat{O} \rangle_B \equiv \text{tr}_B[\hat{O} \rho_B^{\text{eq}}(\beta)]$ 。我们假设环境的动力学初态是热平衡态  $\rho_B^{\text{eq}}(\beta) \equiv e^{-\beta h_B} / \text{tr}_B e^{-\beta h_B}$ 。

根据简单的代数运算，我们可得均值

$$\langle \hat{F}_B(t) \rangle_B = 0. \quad (1.41)$$

<sup>①</sup>由于这种原因，这样的环境也被称为 Gauss 型环境。

关联函数  $C(t)$  则通过涨落耗散定理与谱密度函数  $J_0(\omega)$  相联系，即

$$C(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{J_0(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}}, \quad (1.42)$$

谱密度函数  $J_0(\omega)$  定义为<sup>①</sup>

$$J_0(\omega) \equiv \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [\hat{F}_B(t), \hat{F}_B(0)] \rangle_B = \frac{\pi}{2} \sum_j c_j^2 [\delta(\omega - \omega_j) - \delta(\omega + \omega_j)]. \quad (1.44)$$

故通过谱密度函数就能够反映出环境对体系的影响。

接下来，让我们在路径积分表示中看出上述的论断。在这个问题中，我们关心的是体系的密度算符

$$\rho(q, q_0; \beta) \equiv Z_T^{-1} \int \prod_j dx_j \langle q, x | e^{-\beta H_T} | q_0, x \rangle = Z_T^{-1} \int_{q(0)=q_0}^{q(\beta)=q} \mathcal{D}[q] \oint \mathcal{D}[x] \exp(-S_T[q, x]), \quad (1.45)$$

其定义中将环境的部分约化掉，并且  $Z_T$  是总归一化因子。此时我们引入影响泛函<sup>②</sup>

$$\mathcal{F}[q] \equiv \oint \mathcal{D}[x] \exp \left[ - \int_0^\beta d\tau (L_B^E + L_{SB}^E) \right], \quad (1.46)$$

并且在周期性边界条件下，利用 Fourier 级数展开路径积分中的动力学变量

$$q(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} q_n e^{-i\varpi_n \tau}, \quad (1.47a)$$

$$x_j(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} x_n^j e^{-i\varpi_n \tau}, \quad (1.47b)$$

<sup>①</sup>其中第二个等式的计算是十分直接的，只需用到基本对易关系  $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\delta_{ij}$  以及

$$\hat{x}_j^B(t) = \hat{x}_j \cos(\omega_j t) + \hat{p}_j \sin(\omega_j t). \quad (1.43)$$

<sup>②</sup>这里的上标 E 表示 Euclidean 度规下的 Lagrange 量。



以及经典路径  $\bar{x}_j(\tau)$ ，则能够得到影响泛函的显示表达式为<sup>①</sup>

$$\mathcal{F}[q] = Z_B \exp \left( -\frac{1}{2\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \xi_n |q_n|^2 \right), \quad (1.50a)$$

$$\xi_n = \sum_j \frac{c_j^2}{\omega_j} \frac{\varpi_n^2}{\omega_j^2 + \varpi_n^2} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{J_0(\omega)}{\omega} \frac{\varpi_n^2}{\omega^2 + \varpi_n^2}. \quad (1.50b)$$

其中  $\varpi_n \equiv 2\pi n/\beta$  为 Matsubara 频率、 $Z_B \equiv \text{tr}_B e^{-\beta H_B} = \oint \mathcal{D}[x] e^{-\int_0^\beta d\tau L_B}$ 。进一步地，回到时间域，有

$$\rho(q, q_0, \beta) = Z_B Z_T^{-1} \int_{q(0)=q_0}^{q(\beta)=q} \mathcal{D}[q] e^{-S_{\text{eff}}[q]}, \quad (1.51)$$

这里有效作用量定义为

$$S_{\text{eff}}[q] \equiv \int_0^\beta d\tau \left[ \frac{1}{2} M \dot{q}^2 + V(q) \right] + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty d\tau' \int_0^\beta d\tau \alpha(\tau - \tau') [q(\tau) - q(\tau')]^2, \quad (1.52)$$

其中  $\alpha(\tau - \tau') \equiv \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega J_0(\omega) e^{-\omega|\tau - \tau'|}$ 。因此，基于此有效作用量，我们之前对孤立系统的隧穿的公式就能够完全用于开放体系中了。注意到，环境仅仅以  $J_0(\omega)$  进入到约化密度算符中，这和我们之前的论断一致。

### 第三节 Ohm 谱下的耗散二能级系统

Caldeira–Leggett 模型中，环境部分以谱密度函数

$$J_0(\omega > 0) = \frac{\pi}{2} \sum_j c_j^2 \delta(\omega - \omega_j) \quad (1.53)$$

的形式贡献到体系的有效作用量中。由于环境的振动模式是稠密的，谱密度函数可以假设是光滑的。在实际的计算中，谱密度函数往往是以先验的方式给出。例如，在物质与光场的相互作用中，谱密度能够通过 Maxwell 方程组解析地给

<sup>①</sup>证明如下。将 Fourier 级数展开代入影响泛函中，有

$$\int_0^\beta d\tau (L_B^E + L_{SB}^E) = \frac{1}{2\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_j \frac{1}{\omega_j} \left( \varpi_n^2 |x_n^j|^2 + \omega_j^2 \left| x_n^j + \frac{c_j}{\omega_j} q_n \right|^2 \right), \quad (1.48)$$

再利用经典路径的解

$$\bar{x}_j(\tau) = -\frac{1}{\beta} \sum_n \frac{c_j \omega_j}{\omega_j^2 + \varpi_n^2} q_n e^{-i\varpi_n \tau}, \quad (1.49)$$

且假设  $x_j = \bar{x}_j + y_j$ ，代入化简即可得证。

出。但大多数情形下，我们只能判断谱密度函数在  $\omega \rightarrow 0$  时的渐进行为，并且认为  $\omega \rightarrow \infty$  时环境和体系相互作用强度为 0。一般地，在零频附近有标度关系  $J_0(\omega) \propto \omega^s$  成立，并且幂指数  $s$  是分类谱的依据： $s = 1$  的情况对应着 Ohm 谱，其对应的运动方程中的摩擦力为  $-\eta\dot{q}$ ；而  $s > 1$  被称为超 Ohm 情形； $s < 1$  的是亚 Ohm 情形，此情况中低频的振动模式较多，对应的相互作用较强。我们认为地将谱密度函数能分为两部分  $J_0(\omega) = J(\omega) + J'(\omega)$ ，并定义截断函数  $f(\omega; \omega_c)$  使得

$$J(\omega) = J_0(\omega)f(\omega; \omega_c), \quad (1.54a)$$

$$J'(\omega) = J_0(\omega)[1 - f(\omega; \omega_c)], \quad (1.54b)$$

前者对应的是趋于 0 的渐进行为，后者对应的是趋于无穷时的衰减行为。若  $\omega_c$  远远小于体系运动的特征频率，那么我们有

$$J(\omega) = A\omega^s f(\omega; \omega_c). \quad (1.55)$$

由于环境高频部分不与体系相互作用，很难将体系激发到高能态，因此我们将高频部分与体系一同进行二能级约化，并将低频部分作为环境构建耗散二能级系统的动力学<sup>[4]</sup>。

首先，考虑 Caldeira–Leggett 模型，其中环境对应的谱密度为  $J'(\omega)$ ，体系的势为双势阱势，满足  $V(\pm q_0/2) = 0$ 、 $V''(\pm a) = M\omega_0^2$ 。因此，结合 (1.51) 和 (1.33) 则容易推得稀薄瞬子近似下的分裂宽度为

$$\Delta = 2Be^{-S'_{\text{eff}}[q_{\text{cl}}]}, \quad (1.56)$$

这里

$$S'_{\text{eff}}[q(\tau)] = \int_{-\beta/2}^{\beta/2} d\tau \left[ \frac{1}{2} M \dot{q}^2 + V(q) \right] + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \int_{-\beta/2}^{\beta/2} d\tau \alpha'(\tau - \tau') [q(\tau) - q(\tau')]^2, \quad (1.57a)$$

$$\alpha'(\tau - \tau') = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega J'(\omega) e^{-\omega|\tau - \tau'|}, \quad (1.57b)$$

以及

$$B = \sqrt{\frac{S_0}{2\pi}} \left[ \frac{\det \hat{D}_0}{\det' \hat{D}_1} \right]^{1/2}, \quad (1.58a)$$

$$S_0 = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \int_{-\beta/2}^{\beta/2} d\tau M \dot{q}_{\text{cl}}^2, \quad (1.58b)$$

$$\hat{D}_0 q(\tau) = \left[ -\frac{d^2}{d\tau^2} + \omega_0^2 \right] q(\tau) + M^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \alpha'(\tau - \tau') [q(\tau) - q(\tau')]^2, \quad (1.58c)$$

$$\hat{D}_1 q(\tau) = \left[ -\frac{d^2}{d\tau^2} + M^{-1} V''(q_{\text{cl}}) \right] q(\tau) + M^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \alpha'(\tau - \tau') [q(\tau) - q(\tau')]^2. \quad (1.58d)$$

其中经典路径  $q_{\text{cl}}$  是方程  $0 = \delta S'_{\text{eff}} / \delta q$  在边界条件  $q_{\text{cl}}(\pm\beta/2) = \pm q_0/2$  ( $\beta \rightarrow \infty$ ) 下的解。注意到, 稀薄瞬子近似要求瞬子之间的相互作用足够小, 也就是相互作用的特征频率  $\Delta$  满足

$$\Delta(\omega_c) \ll \omega_c. \quad (1.59)$$

设  $q_{\text{cl}}(\tau) = q_0 z(\tau)/2$ , 代入到  $S'_{\text{eff}}$  中, 有

$$S'_{\text{eff}}[q_{\text{cl}}] - S_0[q_{\text{cl}}] = \frac{q_0^2}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{J'(\omega)}{\omega^2} G(\omega), \quad (1.60a)$$

$$G(\omega) \equiv \frac{1}{8} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{-|x-x'|} [z(x/\omega) - z(x'/\omega)]^2. \quad (1.60b)$$

设瞬子特征运动的上限为  $\omega_b$ , 当  $\omega \gg \omega_b$  时,  $G(\omega) \rightarrow 0$ ; 当  $\omega \ll \omega_b$  时,  $G(\omega) \rightarrow 1$ . 结合上述推断, 我们得到<sup>①</sup>

$$\Delta \sim \Delta_0 \exp \left[ -\frac{q_0^2}{2\pi} \int_0^{\omega_b} d\omega \frac{J'(\omega)}{\omega^2} \right] \sim \Delta_0 \exp \left[ -\frac{q_0^2}{2\pi} \int_{\omega_c}^{\omega_b} d\omega \frac{J_0(\omega)}{\omega^2} \right]. \quad (1.61)$$

这里的瞬子经典运动频率  $\omega_b$  在无环境时为  $\omega_0$ , 但若环境相互作用特别大时, 其为阻尼振动的特征频率。在  $J_0 = \eta\omega$  情形下具体表现为

$$\omega_b \sim \begin{cases} \omega_0, & \eta \rightarrow 0, \\ M\omega_0^2/\eta, & \eta \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (1.62)$$

定义无量纲量  $\alpha \equiv \eta q_0^2/(2\pi)$ , 则  $\Delta \sim \Delta_0(\omega_c/\omega_b)^\alpha$ , 且我们给出了 Ohm 谱下的红外部分的估计, 即

$$S'_{\text{eff}}[q_{\text{cl}}] \sim S_0[q_{\text{cl}}] + \alpha \ln \left( \frac{\omega_0}{\omega_c} \right) + h + \mathcal{O}(\omega_c/\omega_b), \quad (1.63)$$

<sup>①</sup>从(1.61)中我们将看出分别处理低频与高频部分的合理性。若我们不区分低频与高频, 直接将环境和体系进行二能级约化, 则给出能级分裂宽度为  $\Delta \sim \Delta_0 \exp[-\frac{q_0^2}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2}]$ , 但其中积分有时会遇到红外发散。若谱密度的低频行为是 Ohm 的或者亚 Ohm 的, 则积分趋于 0 会发散, 使得  $\Delta$  不能作为一个好的物理量来描述隧穿。

这里  $h$  是和  $\alpha$ 、双势阱函数形式有关的某特定函数。

至此，我们通过对高频部分的考察给出了二能级体系的分裂宽度  $\Delta$ ，此分裂宽度将会很大程度上受到环境谱密度形式的影响。在 Ohm 谱或者亚 Ohm 谱情形下， $\Delta$  中积分下限的行为蕴含着可能存在的相变现象，而这些和我们所关注的局域化现象有着密切的联系，我们将在之后的章节中着重考察之。但在这之前，我们需要总结一下我们的结果。在满足  $\epsilon, \Delta, 1/\beta \ll \omega_c \ll \omega_b$  的条件下，我们可以通过有效的耗散二能级系统来描述双势阱势体系与环境的相互作用及其动力学，等效的 Hamilton 量为

$$H_T = H_S + h_B + H_{SB}, \quad (1.64a)$$

$$H_S = \frac{1}{2}(\epsilon \hat{\sigma}_z + \Delta \hat{\sigma}_x), \quad (1.64b)$$

$$h_B = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j (\hat{p}_j^2 + \hat{x}_j^2), \quad (1.64c)$$

$$H_{SB} = \frac{1}{2} q_0 \hat{\sigma}_z \sum_j c_j \hat{x}_j, \quad (1.64d)$$

并且谱密度函数为

$$J(\omega > 0) = \frac{\pi}{2} \sum_{\text{low frequency}} c_j^2 \delta(\omega - \omega_j) = A_s \omega^s \omega_c^{1-s} f(\omega; \omega_c), \quad (1.65)$$

这里根据惯例将比例系数设置成如上的形式，并且约定截断函数为

$$f(\omega; \omega_c) = e^{-\omega/\omega_c}. \quad (1.66)$$

有时也常常用无量纲量<sup>①</sup>

$$\alpha = A_s q_0^2 / (2\pi) \quad (1.67)$$

来描述谱密度强度。

## 第四节 绝热重整化

上一节中我们给出了耗散二能级体系的一般构建方法，其中对于环境我们只需要知道谱密度函数的低频行为，以及假设高频部分对体系影响十分小。我们指出，与两能态相干性有关的物理量  $\Delta$  直接依赖于谱密度的形式，并且其中蕴

<sup>①</sup>在 Ohm 谱情况下， $\alpha = \frac{\eta q_0^2}{2\pi}$ 。

含着与局域化现象有关的相变行为。在本节中，我们将通过简单的绝热重整化方法对局域化现象进行初步的探讨<sup>[1]</sup>。

考虑 Hamilton 量 (1.64)，且设  $\epsilon = 0$ 。假设存在一个更低的截断频率  $\omega_\ell$ ，满足  $\omega_\ell = p\Delta < \omega_c$ ，其中  $p$  是一个十分大的整数，我们对  $\omega > \omega_\ell(\Delta)$  的部分做绝热近似。考虑最低阶的效应，低频部分被忽略，此时两个最低能量的波函数为

$$|\Psi_\pm^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |0\rangle \prod_{\omega_j > \omega_\ell} |g_{j+}\rangle \pm |1\rangle \prod_{\omega_j > \omega_\ell} |g_{j-}\rangle \right), \quad (1.68)$$

其中  $|g_{j\pm}\rangle$  是

$$\frac{1}{2}\omega_j(\hat{p}_j^2 + \hat{x}_j^2) \pm \frac{1}{2}q_0c_j\hat{x}_j \quad (1.69)$$

的基态，并且  $|g_{j\pm}\rangle = e^{\pm\frac{i}{2}\hat{\Omega}_j}|0\rangle$ ，这里  $|0\rangle$  是真空态、 $\hat{\Omega}_j \equiv \frac{q_0c_j}{\omega_j}\hat{p}_j$ 。利用近似波函数，我们可以得到零温下的能级宽度<sup>①</sup>

$$\Delta' = \Delta \prod_{\omega_j > \omega_\ell} \langle 0|e^{i\hat{\Omega}_j}|0\rangle = \Delta \exp\left(-\sum_{\omega_j > \omega_\ell} \frac{q_0^2c_j^2}{4\omega_j^2}\right), \quad (1.70)$$

结合  $J(\omega)$  的定义，我们有

$$\Delta'(\omega_\ell) = \Delta \exp\left[-\frac{q_0^2}{2\pi} \int_{\omega_\ell}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2}\right]. \quad (1.71)$$

注意到  $\Delta' < \Delta$ ，因此我们可以重复上述过程，即对  $\omega_\ell > \omega > \omega_\ell(\Delta') \equiv p\Delta'$  的频率再进行绝热近似处理，这就称为绝热重整化。若在某一频率范围内，有

$$\frac{q_0^2}{2\pi} \frac{J(\omega)}{\omega} < 1, \quad (1.72)$$

即  $d[\ln \Delta'(\omega_\ell)]/d(\ln \omega_\ell) < 1$ ，则一直重复绝热重整化就能够得到确定的  $\tilde{\Delta}$ ，满足

$$\tilde{\Delta} = \Delta \exp\left[-\frac{q_0^2}{2\pi} \int_{p\tilde{\Delta}}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2}\right]. \quad (1.73)$$

相反，若条件 (1.72) 未满足，则我们在很多情况下可以令  $\Delta'$  的值任意小以至于为 0。接下来让我们根据谱的类型分别讨论绝热重整化的结果。

### I. 超 Ohm 谱

在超 Ohm 谱下，重整化后的非对角元为

$$\tilde{\Delta} = \Delta \exp\left[-\frac{q_0^2}{2\pi} \int_{p\tilde{\Delta}}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2}\right] = \Delta_{\text{FC}}[1 + \mathcal{O}(p\Delta_{\text{FC}}/\omega_c)^{s-1}], \quad (1.74)$$

<sup>①</sup>第二个等式的证明如下。利用 Baker–Campbell–Hausdorff 公式，当算符  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  的对易为经典数时，则  $e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}e^{-[\hat{A},\hat{B}]/2}$ ，并结合  $\hat{p}_j = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_j - a_j^\dagger)$ 、 $[a_j, a_k^\dagger] = \delta_{jk}$ 、 $a_j|0\rangle = 0$  即得证。这里  $a_j \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}_j + i\hat{p}_j)$ 。

其中  $\Delta_{\text{FC}} \equiv \Delta \exp[-\int_0^\infty d\omega \frac{q_0^2}{2\pi} \frac{J(\omega)}{\omega^2}]$  称为 Franck-Condon 因子。在  $\Delta_{\text{FC}}/\omega_c \rightarrow 0$  时, 最终的重整化的非对角元等于  $\Delta_{\text{FC}}$ . 注意到, 对于超 Ohm 谱,  $J(\omega)/\omega \propto \omega^{s-1} \rightarrow 0 (\omega \rightarrow 0)$ , 因此 (1.72) 是容易满足的。

## II. 亚 Ohm 谱

对于亚 Ohm 谱, (1.72) 并不是一定成立的。在  $\alpha \lesssim (\Delta/\omega_c)^{1-s}$  时, (1.72) 成立, 此时重整化后的对角元也可通过 (1.73) 得到, 但由于此积分在  $p\tilde{\Delta} \rightarrow 0$  时发散, 从而导致重整后的非对角元趋于 0. 但另一方面, 若 (1.72) 不满足, 则我们总可以取  $\Delta'$  足够小。综上所述, 零温下的亚 Ohm 谱环境给出重整化非对角元  $\tilde{\Delta} = 0$ , 这意味着体系在环境作用下存在局域化现象。

## III. Ohm 谱

相比于其他两种谱, Ohm 谱的情况略为复杂。对于 Ohm 谱, 当  $\alpha = \eta q_0^2/2\pi < 1$  时, (1.72) 满足, 此时重整化后的非对角元满足自洽关系

$$\tilde{\Delta} = (p\tilde{\Delta}/\omega_c)^\alpha = \Delta(p\Delta/\omega_c)^{\alpha/1-\alpha}; \quad (1.75)$$

而  $\alpha > 1$  时, 类似于亚 Ohm 谱, 重整化后的非对角元总可以取得十分小, 即  $\tilde{\Delta} = 0$ . 因此, 在零温下, 随着  $\alpha$  的变化, 体系存在非局域化到局域化的转变。

至此, 通过绝热重整化我们给出了零温下不同形式的环境对体系能态相干性的影响。其中超 Ohm 谱由于在  $\omega \rightarrow 0$  时  $J(\omega)$  较小, 使得重整化的结果和非重整化结果无显著差异, 而亚 Ohm 谱则导致了体系两能态间完全不会相互转化。除此之外, Ohm 谱也表现除了随着  $\alpha$  变化的相变行为。

## 第五节 附录：量子力学的路径积分表述

在量子力学中, 由坐标和动量给出的量子化关系构成了量子系统的基本代数, 以此而建立的正则量子化方法是描述量子力学的基本方法。而路径积分方法从考察系统的时间演化传播子出发, 以泛函积分的数学形式表述了量子力学, 其规避了正则量子化中动力学算符的不对易的情形, 并保留了经典 Lagrange 量中的对称性, 为许多问题的处理提供了简便且系统的程序。在本节中, 我们将简单介绍量子力学的路径积分表述<sup>[10]</sup>。

考虑一个量子体系, 其坐标算符  $\hat{q}_a$  和动量算符  $\hat{p}_b$  间符合对易关系

$$[\hat{q}_a, \hat{p}_b] = i\delta_{ab}, \quad (1.76a)$$

$$[\hat{q}_a, \hat{q}_b] = [\hat{p}_a, \hat{p}_b] = 0, \quad (1.76b)$$

其中  $a, b$  为系统自由度的指标, 并且这里我们取 Planck 常数  $\hbar = 1$ . 坐标算符的本征态和本征值满足

$$\hat{q}_a |q\rangle = q_a |q\rangle, \quad (1.77)$$

其正交关系和完备性关系为

$$\langle q|q'\rangle = \prod_a \delta(q_a - q'_a) \equiv \delta(q - q'), \quad (1.78a)$$

$$1 = \prod_a \int dq_a |q\rangle \langle q|. \quad (1.78b)$$

同样地, 动量算符也满足

$$\hat{p}_a |p\rangle = p_a |p\rangle, \quad (1.79)$$

和

$$\langle p|p'\rangle = \prod_a \delta(p_a - p'_a) \equiv \delta(p - p'), \quad (1.80a)$$

$$1 = \prod_a \int dp_a |p\rangle \langle p|. \quad (1.80b)$$

并且, 由量子力学基本假设, 动量本征态在坐标表象下的表示为

$$\langle q|p\rangle = \prod_a \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ip_a q_a}. \quad (1.81)$$

定义 Heisenberg 绘景下的算符为

$$\hat{O}(t) \equiv e^{iHt} \hat{O} e^{-iHt}, \quad (1.82)$$

这里  $H = H(\hat{q}, \hat{p})$  是 Hamilton 算符。可以验证 Heisenberg 绘景下的坐标和动量算符的本征态为  $|q(t)\rangle = e^{iHt} |q\rangle$ 、 $|p(t)\rangle = e^{iHt} |p\rangle$ , 并且也满足正交、完备归一性关系。

考察坐标表象下的传播子  $\langle q|e^{-iH(t-t_0)}|q_0\rangle \equiv U(q, t; q_0, t_0)$ , 将时间  $t$  等距分割为

$$t_{i+1} - t_i = (t - t_0)/N \equiv \Delta t, \quad (1.83)$$

其中  $\Delta t \rightarrow 0$ , 此时传播子转化为

$$\langle q|e^{-iH(t-t_0)}|q_0\rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \langle q|e^{-iH(t_N-t_{N-1})} \dots e^{-iH(t_1-t_0)}|q_0\rangle, \quad (1.84)$$

这里假设  $t_N \equiv t$ 。进一步地，插入完备性关系

$$1 = \prod_a \int dq_a^j |q_j\rangle \langle q_j| \quad (1.85)$$

使得传播子为

$$\langle q | e^{-iH(t-t_0)} | q_0 \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \prod_{j=1}^{N-1} \int \prod_a dq_a^j \langle q_{j+1} | e^{-iH\Delta t} | q_j \rangle. \quad (1.86)$$

现在问题转化为对  $\langle q_{j+1} | e^{-iH\Delta t} | q_j \rangle$  的求解。假设 Hamilton 量为 Weyl 排序的<sup>①</sup>，即满足其中所有项中坐标算符在动量算符左边，此时有

$$\langle q_{j+1} | e^{-iH\Delta t} | q_j \rangle = \int \prod_a \frac{dp_a^j}{2\pi} \exp \left\{ i \left[ \sum_a p_j^a (q_{j+1}^a - q_j^a) - H(q_{j+1}, p_j) \Delta t \right] \right\}. \quad (1.87)$$

因此，代入到(1.86)中，我们有

$$\begin{aligned} \langle q | e^{-iH(t-t_0)} | q_0 \rangle &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \prod_j \int \prod_a dq_a^j \int \prod_a \frac{dp_a^j}{2\pi} \\ &\times \exp \left\{ i \sum_j \left[ \sum_a p_j^a (q_{j+1}^a - q_j^a) - H(q_{j+1}, p_j) \Delta t \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.88)$$

这里坐标的积分有  $N-1$  个、而动量的有  $N$  个。此时我们定义积分测度为

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \prod_j \int \prod_a dq_a^j \int \prod_a \frac{dp_a^j}{2\pi} \equiv \int \mathcal{D}q \mathcal{D}p, \quad (1.89)$$

则在极限成立的意义下，传播子表示为

$$\langle q | e^{-iH(t-t_0)} | q_0 \rangle = \int_{q(t_0)=q_0}^{q(t)=q} \mathcal{D}[q(t)] \mathcal{D}[p(t)] \exp \left\{ i \int_{t_0}^t dt' \left[ \sum_a p_a(t') \dot{q}_a(t') - H[q(t'), p(t')] \right] \right\}, \quad (1.90)$$

这就是传播子在  $q(t_0) = q_0$ 、 $q(t) = q$  约束下的相空间路径积分表示。在路径积分中的变量都不再是算符，而是经典的数。用同样的方式，我们可以证明

$$\begin{aligned} &\langle q | e^{-iHt} T_+ \{ O_1[\hat{p}(t_1), \hat{q}(t_1)] \cdots O_N[\hat{p}(t_N), \hat{q}(t_N)] \} e^{iHt_0} | q_0 \rangle \\ &= \int_{q(t_0)=q_0}^{q(t)=q} \mathcal{D}[q(t)] \mathcal{D}[p(t)] \left\{ O_1[p(t_1), q(t_1)] \cdots O_N[p(t_N), q(t_N)] \right\} \\ &\times \exp \left\{ i \int_{t_0}^t dt' \left[ \sum_a p_a(t') \dot{q}_a(t') - H[q(t'), p(t')] \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.91)$$

<sup>①</sup>注意到，路径积分的定义是依赖于 Hamilton 量中算符的排序的，如果选择不同的排序则会得到不同的结果，但实际上它们之间只相差一个 Jacobi 变换矩阵，而这常常是不重要的。



这里  $T_+$  表示正时序编时,  $t_i$  为任意时间, 且  $O_i[\hat{p}(t_i), \hat{q}(t_i)]$  中动量算符永远在坐标算符的左边, 而在路径积分中的  $O_i$  都已经转化为经典的数。

注意到, 在路径积分 (1.90) 中的经典数  $q(t)$  和  $p(t)$  不对应经典力学中的正则坐标和动量, 即不满足 Hamilton 正则方程。因此, 虽然路径积分被积函数的指数上形式上为 Lagrange 量积分的形式, 但其并不能表示 Lagrange 量, 只有在一些情况下, 相空间的路径积分才能转化为构型空间的路径积分, 此时的指数为对 Lagrange 量的积分。

假设 Hamilton 量有形式

$$H(\hat{q}, \hat{p}) = \frac{1}{2} \sum_{ab} A_{ab}(\hat{q}) \hat{p}_a \hat{p}_b + \sum_a B_a(\hat{q}) \hat{p}_a + C(\hat{q}), \quad (1.92)$$

其中  $A_{ab}(q)$ 、 $B_a(q)$  和  $C(q)$  为  $\hat{q}$  的任意函数, 则此时 (1.90) 的指数项为

$$\begin{aligned} & \int_0^t d\tau \left\{ \sum_a p_a(\tau) \dot{q}_a(\tau) - H[q(\tau), p(\tau)] \right\} \\ &= - \int_0^t d\tau \left\{ \frac{1}{2} \sum_{ab} A_{ab}(q(\tau)) p_a(\tau) p_b(\tau) + \sum_a [B_a(q(\tau)) - \dot{q}_a(\tau)] p_a(\tau) + C(q(\tau)) \right\}. \end{aligned} \quad (1.93)$$

考虑到有 Gauss 积分

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \prod_a d\xi_a \exp \left[ -\frac{i}{2} \sum_{ab} A_{ab} \xi_a \xi_b - i \sum_a B_a \xi_a - iC \right] \\ &= \left[ \det \left( \frac{iA}{2\pi} \right) \right]^{-1/2} \exp \left[ -\frac{i}{2} \sum_{ab} A_{ab} \bar{\xi}_a \bar{\xi}_b - i \sum_a B_a \bar{\xi}_a - iC \right], \end{aligned} \quad (1.94)$$

其中  $\bar{\xi}_a = -\sum_b (A^{-1})_{ab} B_b$ , 因此在 (1.90) 中将动量部分积分掉, 得到

$$\langle q | e^{-iH(t-t_0)} | q_0 \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \prod_j \int \prod_a dq_a^j [\det 2\pi i A]^{-1/2} \exp \left\{ i \int_{t_0}^t dt' L[q(t'), \dot{q}(t')] \right\}, \quad (1.95)$$

这里

$$L[q, \dot{q}] = \sum_a p_a \dot{q}_a - H[q, p], \quad (1.96)$$

其中  $p_a$  满足

$$\dot{q}_a(t) = -\frac{\partial H}{\partial p_a}. \quad (1.97)$$

故此时，定义构型空间的积分测度为

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \prod_j \int \prod_a dq_a^j [\det 2\pi i A]^{-1/2} \equiv \int \mathcal{D}q, \quad (1.98)$$

则传播子表示为

$$\langle q | e^{-iH(t-t_0)} | q_0 \rangle = \int_{q(t_0)=q_0}^{q(t)=q} \mathcal{D}[q(t)] e^{iS[q(t)]}, \quad (1.99)$$

这里定义了作用量

$$S[q(t)] \equiv \int_{t_0}^t dt' L[q(t'), \dot{q}(t')]. \quad (1.100)$$

因此，在给定经典 Lagrange 量的情况下，我们就能够通过路径积分得到传播子，进行量子化。容易看出，路径积分量子化直接从经典的 Lagrange 量的意义上出发，直观地引入了经典体系中的对称性。但由于表示成 Lagrange 量的情况并不是普遍成立的，因此在一些问题中路径积分会给出有问题的结果，例如非线性 sigma 模型<sup>[10]</sup>。

## 第二章 耗散体系的严格动力学方法

系统的稳态性质由动力学生成元所决定，依据动力学生成元建立的动力学方程在长时间演化下就可得到系统的稳态解。对于开放量子系统，总密度矩阵的动力学由 Liouville 方程决定。而由于环境有着无穷大的自由度，直接求解总密度矩阵的运动方程是十分困难的。在大多数情况下，我们将关注点放在体系自由度上，求解约化密度矩阵

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

的运动方程，其中的关键步骤则是构建从  $\rho_T(t)$  动力学生成元到  $\rho(t)$  动力学生成元的映射。对于 Gauss 型环境，环境模的均值和方差就足以描述环境的性质，此时，若环境的关联函数若具有耗散衰减的性质，则我们就可以构建完备的，从  $\rho_T$  到  $\rho$  的映射，得到的方程即为级联运动方程组<sup>[12-17]</sup>（Hierarchical Equations Of Motion, 简称 HEOM），其二次量子化推广版本为耗散子运动方程（Dissipaton-Equation-Of-Motion, 简称 DEOM）<sup>[18-21]</sup>。在本章中，我们将简要推导出级联运动方程组，并且从关联函数的形式出发，构建耗散体系的严格动力学方法。其中我们将着重介绍关联函数的 Prony 拟合方法，这种高效的指数拟合方案使得我们能够快速求解低温下的运动方程<sup>[22]</sup>。

### 第一节 影响泛函与级联运动方程组

在本章中，我们关注的 Hamilton 量为

$$H_T = H_S + h_B + \hat{Q}\hat{F}, \quad (2.2)$$

其有 Gauss 型环境，即

$$h_B = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j (\hat{p}_j^2 + \hat{x}_j^2) \text{ 和 } \hat{F} = \sum_j c_j \hat{x}_j, \quad (2.3)$$

并且体系算符  $H_S$  与体系相互作用算符  $\hat{Q}$  是任意体系维度的算符<sup>①</sup>。总密度算符的动力学方程为

$$\dot{\rho}_T(t) = -i[H_T, \rho_T(t)] \equiv -i\mathcal{L}_T \rho_T(t), \quad (2.4)$$

<sup>①</sup>为简单起见，我们假设  $H_S$  和  $\hat{Q}$  都不含时。

其中 Liouville 算符  $\mathcal{L}_T$  是动力学生成元。

我们在  $h_B$  相互作用表象下考虑问题, 此时  $\rho_T^I(t) \equiv e^{ih_B t} \rho_T(t) e^{-ih_B t}$  的运动方程为

$$\dot{\rho}_T^I(t) = -i[H_S + \hat{Q} \hat{F}_B(t), \rho_T^I(t)], \quad (2.5)$$

这里  $\hat{F}_B(t) \equiv e^{ih_B t} \hat{F} e^{-ih_B t}$ . 则对应的传播子在  $q$  表象下为

$$U_T'(q, t; q_0, t_0; \hat{F}_B(t)) = \int_{q(t_0)=q_0}^{q(t)=q} \mathcal{D}[q] e^{iS[q]} T_+ \exp \left\{ -i \int_{t_0}^t d\tau Q[q(\tau)] \hat{F}_B(\tau) \right\}, \quad (2.6)$$

这里  $T_+$  表示正时序的编时、 $S[q]$  是由体系 Hamilton 量构建的作用量。若给定系统的初态为  $\rho_T(t_0) = \rho(t_0) \rho_B^{\text{eq}}(\beta)$ , 则有

$$\rho(t) = \langle U_T'(t, t_0; \hat{F}(t - i\beta)) \rho(t_0) U_T'^{\dagger}(t, t_0; \hat{F}(t)) \rangle_B, \quad (2.7)$$

在坐标表象下为

$$\rho(q, q', t) = \int dq_0 \int dq'_0 \mathcal{U}(q, q', t; q_0, q'_0, t_0) \rho(q_0, q'_0, t_0), \quad (2.8)$$

其中

$$\mathcal{U}(q, q', t; q_0, q'_0, t_0) = \iint_{q(t_0)=q_0, q'(t_0)=q'_0}^{q(t)=q, q'(t)=q'} \mathcal{D}[q] \mathcal{D}[q'] e^{iS[q]} \mathcal{F}_{\text{FV}}[q, q'] e^{-iS[q']} \quad (2.9)$$

以及 Feynman-Vernon 影响泛函<sup>[7,15,23-24]</sup>

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\text{FV}}[q, q'] &= \left\langle T_+ \exp \left\{ -i \int_{t_0}^t d\tau Q[q(\tau)] \hat{F}(\tau - i\beta) \right\} T_- \exp \left\{ i \int_{t_0}^t d\tau Q[q'(\tau)] \hat{F}(\tau) \right\} \right\rangle_B \\ &\equiv \exp\{-\Phi[q, q']\}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

根据 Gauss 环境的性质, 我们容易得到

$$\Phi[q, q'] = \int_{t_0}^t d\tau \left\{ Q[q(\tau)] - Q[q'(\tau)] \right\} \left\{ \tilde{Q}(\tau; q) - \tilde{Q}^*(\tau; q') \right\}, \quad (2.11)$$

其中

$$\tilde{Q}(t; q) = \int_{t_0}^t d\tau C(t - \tau) Q[q(\tau)], \quad (2.12)$$

这里  $C(t) \equiv \langle \hat{F}_B(t) \hat{F}_B(0) \rangle_B$  为关联函数。显然地, 在 Gauss 环境下, 影响泛函只和环境关联函数相关。

一般地，关联函数能够分解成

$$C(t > 0) = \sum_k \eta_k e^{-\gamma_k t}, \quad (2.13)$$

由于  $C(t) = C^*(-t)$ ,  $\gamma_k$  为实数或者成对的复数，以此我们定义  $\gamma_k^* = \gamma_{\bar{k}}$ , 则  $C^*(t) = \sum_k \eta_{\bar{k}}^* e^{-\gamma_k t}$ . 为得到封闭的方程，我们定义

$$W_t^{(k)} \equiv \int_{t_0}^t d\tau \{ \eta_k Q[q(\tau)] - \eta_{\bar{k}}^* Q[q'(\tau)] \} e^{-\gamma_k(t-\tau)}, \quad (2.14)$$

以及耗散子密度算符

$$\rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t) \equiv \mathcal{U}_{\mathbf{n}}^{(n)}(t, t_0) \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t_0), \quad (2.15)$$

其中

$$\mathcal{U}_{\mathbf{n}}^{(n)}(q, q', t; q_0, q'_0, t_0) \equiv \iint \mathcal{D}q \mathcal{D}q' e^{iS[q]} \mathcal{F}_{\text{FV}\mathbf{n}}^{(n)} e^{-iS[q']}, \quad (2.16)$$

$$\mathcal{F}_{\text{FV}\mathbf{n}}^{(n)} \equiv (-i)^n \prod_k [W_t^{(k)}]^{n_k} \mathcal{F}_{\text{FV}}, \quad (2.17)$$

这里  $\mathbf{n} \equiv \{n_k\}$ 、 $n \equiv \sum_k n_k$ . 利用

$$\dot{W}_t^{(k)} = \eta_k Q[q(t)] - \eta_{\bar{k}}^* Q[q'(t)] - \gamma_k W_t^{(k)}, \quad (2.18)$$

对 (2.15) 直接求导我们就得到了级联运动方程组（或耗散子运动方程）

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{\mathbf{n}}^{(n)}(t) = & - \left[ i\mathcal{L}_s + \sum_k n_k \gamma_k \right] \rho_{\mathbf{n}}^{(n)}(t) - i \sum_k \hat{Q}^\times \rho_{\mathbf{n}_k^+}^{(n+1)}(t) \\ & - i \sum_k n_k [\eta_k \hat{Q} \rho_{\mathbf{n}_k^-}^{(n-1)}(t) - \eta_{\bar{k}}^* \rho_{\mathbf{n}_k^-}^{(n-1)}(t) \hat{Q}], \end{aligned} \quad (2.19)$$

其中  $\mathbf{n}_k^\pm \equiv \{n_1, \dots, n_k \pm 1, \dots\}$ 、 $\mathcal{L}_s(\cdot) \equiv [H_s, (\cdot)]$ 、 $\hat{Q}^\times(\cdot) \equiv [\hat{Q}, (\cdot)]$ . 特别地，当  $\mathbf{n} = 0$  时，则为体系密度算符的运动方程。至此，我们就构建了从总密度矩阵运动方程到体系密度算符动力学的映射。在本文中，我们只涉及到对体系密度算符的求解，故其他有关级联运动方程组或耗散子运动方程的讨论详见参考文献。

再进入下一节之前，来让我们简单分析一下 (2.13) 的合理性。涨落耗散定理给出

$$C(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{J(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}}, \quad (2.20)$$

其中 Bose 函数  $f^{\text{Bose}}(\omega) = (1 - e^{-\beta\omega})^{-1}$  有 Matsubara 展开，即

$$\frac{1}{1 - e^{-\beta\omega}} = \frac{1}{2} + \frac{\cosh(\beta\omega/2)}{2 \sinh(\beta\omega/2)} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\omega} + \frac{2}{\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega}{\omega^2 + \omega_n^2}, \quad (2.21)$$

假设谱密度采取 Drude 形式，截断函数为 Lorentz 函数，具体为

$$J_{\text{Drude}}(\omega) = \frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (2.22)$$

则此时涨落耗散定理中的积分能够解析地通过留数定理计算得到，并且结果为 (2.13) 的形式。但还存在其他形式的分解方法，其总能够得到指数分解的形式<sup>[25-26]</sup>，并且当指数分解项数趋于无穷大时，给出的  $\{\eta_k, \gamma_k\}$  都一致，这其中蕴含了耗散子这种准粒子的概念<sup>[18]</sup>。

## 第二节 关联函数的 Prony 拟合方法

若关联函数存在分解

$$C(t) = \langle \hat{F}_B(t) \hat{F}_B(0) \rangle_B \simeq \sum_{k=1}^K \eta_k e^{-\gamma_k t}, \quad (2.23)$$

其中  $K$  是截断的上限，其决定了级联运动方程组的计算量为  $O(K!)$ 。若使用一般的 Matsubara 或 Padé 分解方法，则存在两个问题：当温度降低时，指数分解的项数变多，导致级联运动方程组的计算量增大很多；当谱密度函数为其他形式时，难以通过解析的方式进行指数分解。而给定函数的高效指数拟合问题一直是计算数学中的关注点，最早于 1795 年 Gaspard de Prony 提出此问题，而近数年来基于此发展的 Prony 拟合方法为 HEOM 的高效计算提供了可能<sup>[22]</sup>。在本节中，我们将简单介绍 Prony 拟合方法及其对关联函数分解问题的应用。

### 一、问题表述

Prony 问题表述为：对于一个光滑函数  $f(x)$ ，能够在给定精度  $\varepsilon > 0$  下，使用最小数量的指数型函数集  $\xi_k e^{-\gamma_k x}$ ，使得  $\forall x \in [0, L]$ ，有

$$\left| f(x) - \sum_{k=1}^K \xi_k e^{-\gamma_k x} \right| \leq \varepsilon. \quad (2.24)$$

通常，我们更感兴趣于此问题的离散形式，对区间  $[0, L]$  进行一个均匀的划分，取点  $x_j = jL/(2N)$  ( $j = 0, 1, \dots, 2N$ )，故我们的问题转化为

$$\left| f_j - \sum_{k=1}^K \xi_k w_k^j \right| \leq \varepsilon, \quad (2.25)$$

其中  $f_j \equiv f(x_j)$  且  $w_k \equiv e^{-\gamma_k L/(2N)}$ 。这就是 Prony 问题，其为一特殊的非线性求逆的问题。在本节中，我们主要按照文献 [27] 的思路，对 Prony 拟合方法进行描述。

## 二、基本定理

给定一个复向量  $\mathbf{h} = (h_0, h_1, \dots, h_{2N})$ , 构建  $N + 1$  阶 Hankel 矩阵

$$\mathbf{H} \equiv \begin{bmatrix} h_0 & h_1 & \cdots & h_N \\ h_1 & h_2 & \cdots & h_{N+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_N & h_{N+1} & \cdots & h_{2N} \end{bmatrix}, \quad (2.26)$$

考察其共轭本征值 (con-eigenvalue) 问题, 即求解方程

$$\mathbf{H}\mathbf{u} = \sigma\mathbf{u}^*, \quad (2.27)$$

其中  $\sigma$  是非负的实数、 $\mathbf{u}$  是共轭本征向量 (con-eigenvector), 对于 Hankel 矩阵, 其共轭本征值问题可以通过 Takagi 因子化来解决。除此之外, 我们还定义 Hankel 矩阵的共轭本征多项式为  $P_{\mathbf{u}}(z) \equiv \sum_{j=0}^N u_j z^j$ , 以及有理函数

$$R_{\mathbf{u}}(z) \equiv P_{\mathbf{u}^*}(z^{-1})/P_{\mathbf{u}}(z), \quad (2.28)$$

且定义  $\tilde{\mathbf{d}} = (\tilde{d}_0, \dots, \tilde{d}_{M-1})$  为

$$\tilde{d}_j \equiv \lim_{z \rightarrow e^{2\pi ki/L}} R_{\mathbf{u}}(z), \quad 0 \leq j \leq M, \quad (2.29)$$

其中  $M$  为大于  $2N$  的整数。

Prony 拟合的关键在于将指数求和问题转化为多项式拟合问题, 保证这一方法能够成立的有两条基本定理, 表述如下:

**定理 2.1** 设  $\mathbf{H}$  是由复向量  $\mathbf{h} = (h_0, h_1, \dots, h_{2N})$  构建的 Hankel 矩阵, 且其有共轭本征值  $\sigma$  和共轭本征向量  $\mathbf{u}$ , 设其共轭本征多项式  $N$  个互不相等的根为  $w_1, w_2, \dots, w_N$ , 则存在一个数组  $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ , 使得  $\forall j$  ( $0 \leq j \leq 2N$ ) 有

$$h_j = \sum_{k=1}^N \xi_k w_k^j + \sigma d_j^{(M)} \quad (2.30)$$

成立, 其中  $M > 2N$ , 且

$$d_j^{(M)} \equiv \frac{1}{L} \sum_{m=0}^{M-1} \tilde{d}_m e^{2\pi j m i / L}. \quad (2.31)$$

故

$$\phi_j \equiv \sum_{k=1}^N \xi_k w_k^j \quad (2.32)$$

为  $h_j$  的近似表达, 且  $d_j^{(M)}$  描述了误差。

**定理 2.2** 在定理 2 的前提条件下, 令  $\mathbf{H}_u$  和  $\mathbf{H}_\phi$  分别是由  $\mathbf{d} = (d_0^{(L)}, d_1^{(L)}, \dots, d_{2N}^{(L)})$  和  $\phi = (\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_{2N})$  构成的 Hankel 矩阵。则有

1. Hankel 矩阵  $\mathbf{H}$  可以分解为

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_\phi + \sigma \mathbf{H}_d; \quad (2.33)$$

2.  $\mathbf{H}_d$  的 2-范数为

$$\|\mathbf{H}_d\|_2 = 1; \quad (2.34)$$

3. 近似的误差为

$$\frac{\|\mathbf{H} - \mathbf{H}_\phi\|_2}{\|\mathbf{H}\|_2} = \frac{\sigma}{\sigma_0}, \quad (2.35)$$

这里  $\sigma_0$  是最大的共轭本征值。

注意到, 实际上  $h_j$  有  $2N + 1$  个取值, 故可以通过最小二乘法来拟合

$$h_j = \sum_{k=1}^N \xi_k w_k^j \quad (2.36)$$

中的  $\xi_k$ , 进而得到更精确的结果。

将  $\mathbf{H}$  的  $N + 1$  个共轭本征值从大到小排序并标志为

$$\sigma_0 \geq \sigma_1 \geq \dots \geq \sigma_N. \quad (2.37)$$

在实际问题的处理中, 我们往往不需要使用  $N$  项来拟合, 根据 (2.35), 我们只需要取共轭本征值最大的  $K$  项来拟合, 即要求  $\sigma_K$  与误差在一个量级。以此, 我们就能以最少的指数拟合某函数。

### 三、方法概述与数值演示

我们接下来阐述使用 Prony 拟合方法分解关联函数 (Prony Fitting Decomposition, 简称 PFD) 的具体操作步骤。为保证分解后的结果  $\{\gamma_k\}$  成对出现, 我们需要将关联函数的实部和虚部分开拟合<sup>①</sup>。具体步骤表述如下:

1. 根据涨落耗散定理 (2.20) 得到关联函数的实部和虚部。为实现之, 我们可以采取极点分解的方式解析获取表达式, 或者使用 Fourier 变换进行数值计算。注意, 在使用计算机快速 Fourier 变换 (Fast Fourier Transform, 简称 FFT) 时, 需将积分分为

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} f(\omega) = \int_0^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} f(\omega) + \int_0^{\infty} d\omega e^{i\omega t} f(-\omega) \quad (2.38)$$

<sup>①</sup>在这种情况下, 共轭多项式的系数都是实数, 因此保证  $\{\gamma_k\}$  成对。



处理，其中第一部分进行逆 FFT、第二部分进行 FFT，并且变换采样在原点为  $f(\omega = 0)/2$ .

2. 接下来我们以实部的拟合为例进行阐述。对  $C^{(r)}(t) \equiv \text{Re } C(t)$  进行采样，得到

$$\phi_j \equiv C^{(r)}(j \, dt), \quad j = 0, 1, \dots, 2N, \quad (2.39)$$

其中  $dt = t_c/(2N)$ ,  $t_c$  是足以表征  $C^{(r)}(t)$  的时间尺度。

3. 构建 Hankel 矩阵

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \phi_0 & \phi_1 & \cdots & \phi_N \\ \phi_1 & \phi_2 & \cdots & \phi_{N+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N & \phi_{N+1} & \cdots & \phi_{2N} \end{bmatrix}. \quad (2.40)$$

4. 对  $\mathbf{H}$  进行 Takagi 分解得到共轭本征值和共轭本征向量, 即

$$\mathbf{H} \mathbf{u}_m = \sigma_m \mathbf{u}_m^*, \quad m = 0, 1, \dots, N, \quad (2.41)$$

并且按照  $\sigma_m$  从大到小来标志它们。

5. 按照我们拟合的误差要求选择  $\sigma_K$  对应的  $\mathbf{u}_k$  构建本征多项式，并求解出其中的根。并且挑出其中模长最小的  $K$  个记为  $\{w_1, \dots, w_K\}$ . 由此，我们就得到了指数

$$\gamma_k = -[\ln |w_k| + i \arg(w_k)]/dt, \quad (2.42)$$

这里  $\arg$  的值域为  $[-\pi, \pi)$ .

6. 以最小二乘法求解矩阵方程

$$\phi_j = \sum_{k=1}^K \xi_k w_k^j \quad (2.43)$$

来获得指前因子  $\{\eta_k\}$ .

我们以零温下的 Ohm 谱为例进行数值演示。谱密度函数为

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \alpha \omega e^{-\omega/\omega_c}, \quad (2.44)$$

在零温时，关联函数有解析表达式，为

$$C(t > 0) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega e^{-i\omega t} J(\omega) = \frac{\alpha \omega_c^2}{2} \frac{1 - \omega_c^2 t^2}{(1 + \omega_c^2 t^2)^2} - i \frac{\alpha \omega_c^3 t}{(1 + \omega_c^2 t^2)^2}. \quad (2.45)$$

本例中，我们取  $\alpha = 0.5$  并以  $\omega_c$  为单位。采样中，我们取  $t_c = 20$ 、 $N = 5000$ ，并且实部与虚部分别以 5 和 4 个指数拟合。拟合的结果如图 2.1 所示。在这里，我们比较了

$$C(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} C(t). \quad (2.46)$$

其中严格的结果由

$$C(\omega) = \theta(\omega) \frac{\pi}{2} \alpha \omega e^{-\omega/\omega_c} \quad (2.47)$$

得到；拟合的结果由

$$C^{\text{PFD}}(\omega) = \sum_k \frac{\eta_k}{\gamma_k - i\omega} \quad (2.48)$$

给出。

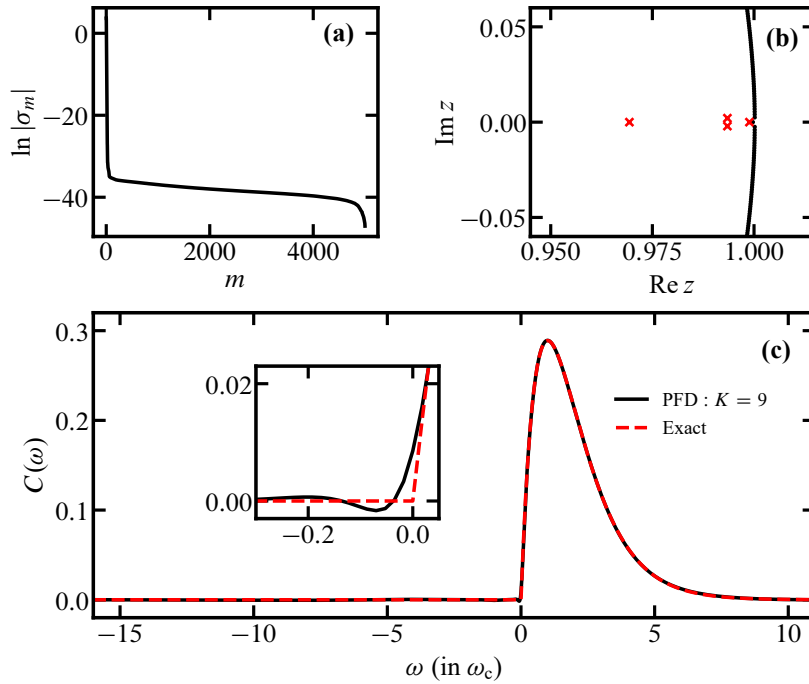


图 2.1 Prony 拟合分解关联函数方法（PFD）的结果。其中图 (a) 展示了拟合实部过程中得到的共轭本征值的大小，可以看出其大小下降十分快；(b) 展示了共轭多项式根的分布，其中被标注的是我们选取的根；(c) 拟合零温 Ohm 谱的情况。

### 第三节 小结

在本节中，我们介绍了开放量子系统严格的动力学方法，即级联运动方程组（或者耗散子运动方程），并且我们引入了 Prony 指数拟合方法，使得级联运动方程组的使用范围大大扩展。我们的方法使得关联函数能够在极低温或无解析表达式下分解，并且利用较少的指数便可得到高精度的结果。

在下一章中，我们将通过 HEOM 方法来考察低温下的耗散二能级体系的局域化现象。我们将关注于两个层面：局域化是否发生与局域化如何发生。其中第一个问题我们将和绝热重整化的预测比较，第二个问题我们将参考文献 [1] 进行更细致地探究。

#### 第四节 附录：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。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  $\rho^{\text{st}}$ ，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

$$\bar{A}(t) \equiv \text{Tr}[\hat{A}\rho(t)] = \langle \hat{A} \rangle + \int_{-\infty}^t d\tau \chi_{AB}(t - \tau)\mathcal{E}(\tau), \quad (2.49)$$

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

$$\chi_{AB}(t - \tau) \equiv i\langle [\hat{A}(t), \hat{B}(\tau)] \rangle = i\langle [\hat{A}(t - \tau), \hat{B}(0)] \rangle. \quad (2.50)$$

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。定义

$$C_{AB}^>(t) \equiv \langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle, \quad (2.51a)$$

$$C_{BA}^<(t) \equiv \langle \hat{A}(0)\hat{B}(t) \rangle, \quad (2.51b)$$

并且假设  $\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}^>(t) = \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle$ ，则响应函数可以表示为  $\chi_{AB}(t) = i[C_{AB}^>(t) - C_{BA}^<(t)]$ 。并且定义关联函数

$$C_{AB}(t) \equiv \langle \delta \hat{A}(t) \delta \hat{B}(0) \rangle = C_{AB}^>(t) - \lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}^>(t). \quad (2.52)$$

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

$$\tilde{\chi}_{AB}(\omega) \equiv \int_0^\infty dt \chi_{AB}(t) e^{i\omega t}, \quad (2.53)$$

$$\tilde{C}_{AB}(\omega) \equiv \int_0^\infty dt C_{AB}^>(t) e^{i\omega t}, \quad (2.54)$$

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

$$\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \chi_{AB}^{(+)}(\omega) + i\chi_{AB}^{(-)}(\omega), \quad (2.55)$$

其中

$$\chi_{AB}^{(+)} \equiv \frac{1}{2}[\tilde{\chi}_{AB}(\omega) + \tilde{\chi}_{BA}^*(\omega)] = \chi_{BA}^{(+)*}(\omega), \quad (2.56a)$$

$$\chi_{AB}^{(-)} \equiv \frac{1}{2i}[\tilde{\chi}_{AB}(\omega) - \tilde{\chi}_{BA}^*(\omega)] = -\chi_{BA}^{(-)*}(\omega), \quad (2.56b)$$

二者由 Kramers–Krönig 关系联系，即

$$\chi_{AB}^{(-)}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi_{AB}^{(+)}(\omega')}{\omega - \omega'}, \quad (2.57a)$$

$$\chi_{AB}^{(+)}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi_{AB}^{(-)}(\omega')}{\omega - \omega'}, \quad (2.57b)$$

这里 P 表示 Cauchy 主值。同理，对于关联函数亦可以分解成

$$\tilde{C}_{AB}(\omega) = C_{AB}(\omega) + iD_{AB}(\omega), \quad (2.58)$$

同样地，

$$C_{AB}(\omega) \equiv \frac{1}{2}[\tilde{C}_{AB}(\omega) + \tilde{C}_{BA}^*(\omega)] = C_{BA}^*(\omega), \quad (2.59a)$$

$$D_{AB}(\omega) \equiv \frac{1}{2i}[\tilde{C}_{AB}(\omega) - \tilde{C}_{BA}^*(\omega)] = -D_{BA}^*(\omega), \quad (2.59b)$$

以及

$$D_{AB}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{C_{AB}(\omega')}{\omega - \omega'}, \quad (2.60a)$$

$$C_{AB}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{D_{AB}(\omega')}{\omega - \omega'}, \quad (2.60b)$$

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

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt C_{AB}(t) e^{i\omega t}, \quad (2.61)$$

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

$$\chi_{AB}^{(-)}(\omega) = C_{AB}(\omega) - C_{BA}(-\omega) = \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \chi_{AB}(t) e^{i\omega t} = -\chi_{BA}^{(-)}(-\omega). \quad (2.62)$$

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

$$C_{AB}^*(t) = C_{BA}(-t) = C_{AB}(t - i\beta), \quad (2.63)$$

在频率域下表示为

$$C_{BA}(-\omega) = e^{-\beta\omega} C_{AB}(\omega), \quad (2.64)$$

故谱密度函数有简单的形式，即

$$\chi_{AB}^{(-)}(\omega) = (1 - e^{-\beta\omega}) C_{AB}(\omega), \quad (2.65)$$

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

$$C_{AB}(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t} \chi_{AB}^{(-)}(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}}. \quad (2.66)$$

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

$$C_{AA}(\omega) \geq 0 \text{ 且 } |C_{AB}(\omega)|^2 \leq C_{AA}(\omega) C_{BB}(\omega), \quad (2.67)$$

结合涨落耗散定理，可以证明谱密度函数的正定性为

$$\chi_{AA}^{(-)}(\omega)/\omega \geq 0 \text{ 且 } |\chi_{AB}^{(-)}(\omega)|^2 \leq \chi_{AA}^{(-)}(\omega) \chi_{BB}^{(-)}(\omega). \quad (2.68)$$

在 Gauss 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

$$h_B = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j (\hat{p}_j^2 + \hat{x}_j^2) \text{ 且 } H_{SB} = \hat{Q} \hat{F} = \hat{Q} \sum_j c_j \hat{x}_j. \quad (2.69)$$

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

$$\hat{F}_B(t) = e^{i h_{BT}} \hat{F} e^{-i h_{BT}}, \quad (2.70)$$

则溶剂模之间的响应函数定义为

$$\phi(t - \tau) \equiv i \langle [\hat{F}_B(t), \hat{F}_B(\tau)] \rangle_B, \quad (2.71)$$

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

$$J(\omega) \equiv \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \phi(t), \quad (2.72)$$

根据涨落耗散定理, 描述涨落的关联函数可以表示为

$$C(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t} J(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}}. \quad (2.73)$$

### 第三章 耗散二能级体系的低温动力学行为

对于孤立的二能级体系，两能态间的相干性导致了系统动力学有着随时间振荡的特征。而若引入环境，非 Hermite 的动力学生成元一定程度破坏了相干性，从而使得动力学行为有着更加丰富的形式<sup>[1,28-31]</sup>。在 Gauss 型环境中，谱密度函数的形式完全展现了环境对于体系动力学的影响。在本章中，我们利用第二章中建立的严格动力学方法来对耗散二能级系统的动力学进行数值分析。我们此时的 Hamilton 量为

$$H_T = \frac{1}{2}\Delta\hat{\sigma}_x + \frac{1}{2}\sum_j \omega_j(\hat{p}_j^2 + \hat{x}_j^2) + \hat{\sigma}_z \sum_j c_j \hat{x}_j, \quad (3.1)$$

并且谱密度函数为 (在本章的计算中，我们取  $\omega_c = 10\Delta$ .)

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2}\alpha\omega^s\omega_c^{1-s}e^{-\omega/\omega_c}. \quad (3.2)$$

我们将着重计算物理量  $\langle\hat{\sigma}_z(t)\rangle \equiv \text{tr}_s[\rho(t)\hat{\sigma}_z]$ ，除此之外还有一些其他的物理量能够等价描述动力学的相干性<sup>[1]</sup>，例如  $\frac{1}{2}\langle\{\hat{\sigma}_z(t), \hat{\sigma}_z\}\rangle$  等，但在本文中我们不做考察。

从本章的分析中，我们将看到耗散二能级的动力学行为能够分为三类：振荡衰减、非相干弛豫和局域化，其分别对应着体系两能态不同的相干程度以及环境引入的耗散强度。

#### 第一节 Ohm 型环境下的耗散动力学

从第一章中绝热重整化的讨论中我们得知，Ohm 型环境在零温下有着丰富的动力学，其中随着  $\alpha$  的变化存在着非局域化到局域化的转变。除此之外，温度  $\beta$  也同样影响着环境带来的耗散强度。我们将以  $\alpha$  进行分类对动力学结果进行讨论。

##### 一、 $0 < \alpha < \frac{1}{2}$

在低温下，若谱密度参数  $\alpha$  取值较小，则环境对体系动力学的相干性影响较小，从而使得  $\langle\hat{\sigma}_z(t)\rangle$  依旧保持了振荡的特征。并且随着  $\alpha$  的增大，振荡的振幅和周期逐渐增大，这暗示着体系两能态间退相干强度的增大。并且当  $t \rightarrow \infty$

时,  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle \rightarrow 0$ , 这意味着体系将演化为完全退相干的混态。在  $0 < \alpha < \frac{1}{2}$  范围内的计算结果于图 3.1 所示。

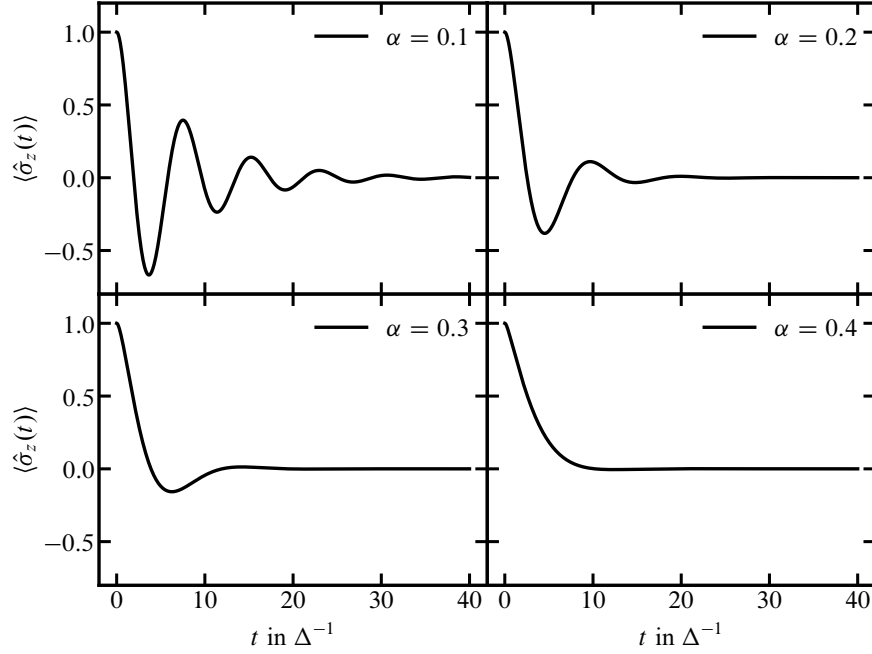


图 3.1 温度为  $\beta = 100\Delta^{-1}$  下的 Ohm 型环境中计算  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ , 其中无量纲参数  $\alpha$  分别为 0.1、0.2、0.3、0.4.

而另一方面, 温度也显著影响着体系的动力学。高温使得非相干过程发生的比例增大, 从而导致  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$  动力学的相干振荡特征减弱, 从图 3.2 中我们能够清晰地看出这点。

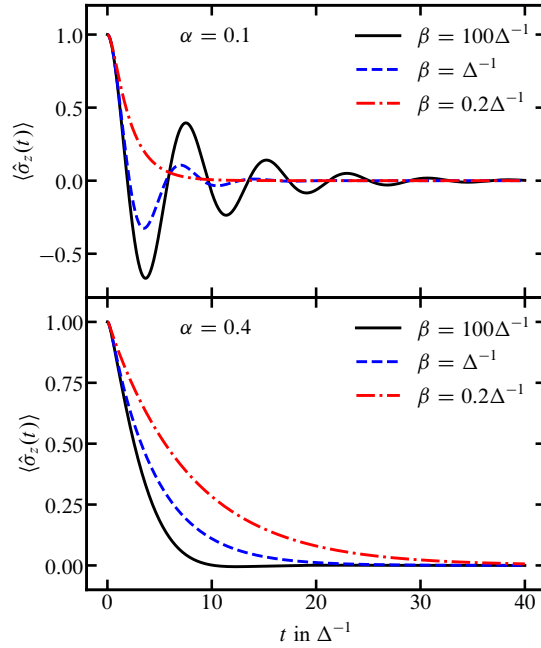


图 3.2 不同温度的 Ohm 型环境下计算得到的  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ , 其中上图中  $\alpha = 0.1$ 、下图  $\alpha = 0.4$ .



## 二、 $\frac{1}{2} \leq \alpha < 1$

在此区域内， $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$  均展现出非相干弛豫的特征，即按照指数衰减的行为进行演化。其中值得注意的是，对于  $\alpha = 0.5$  的情况，温度对于动力学的影响较小。由非相互作用翻转近似 (Noninteracting blip approximation, 简称 NIBA) 的结果，我们可知对于任意温度，都有<sup>[1]</sup>

$$\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle = \exp\left(-\frac{\pi}{2} \frac{\Delta^2}{\omega_c} t\right), \quad (3.3)$$

在图 3.3 中，我们比较了该近似结果与严格动力学结果，发现随着温度的增大，严格结果与近似解直接相差越大。而另一方面，如图 3.4 所示，随着  $\alpha$  变大， $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$  的弛豫时间在增大，体系演化至 0 的时间增大。其中可以看出  $\alpha$  很大时预示着体系可能出现的局域化现象。

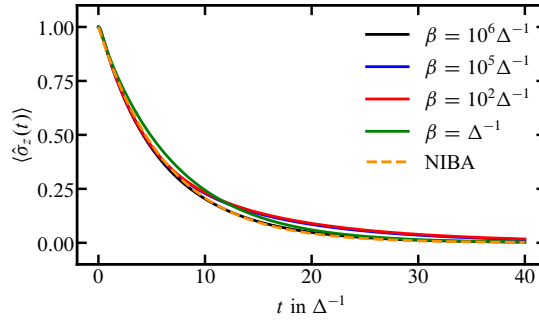


图 3.3  $\alpha = 0.5$  时，不同温度下得到的  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ ，其中还绘制了 NIBA 的结果。

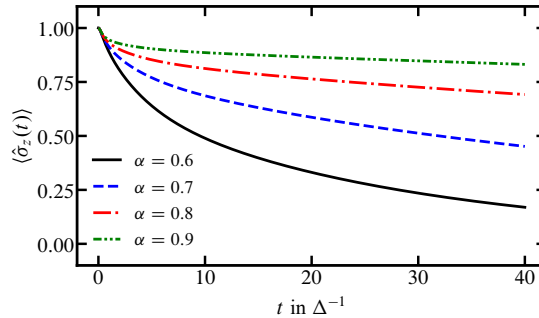


图 3.4 温度为  $\beta = 100 \Delta^{-1}$  下的 Ohm 型环境中计算  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ ，其中参数  $\alpha$  分别为 0.6、0.7、0.8、0.9。

## 三、 $\alpha \geq 1$

在图 3.5 中，我们能够看出在此范围内，体系于低温下产生了局域化的结果。并且我们注意到，当温度升高，局域化程度有一定程度的增大，而当温度特别高时，弛豫时间减小，导致可能的非局域化的产生。除此之外我们也可以注意到，同一温度下  $\alpha$  越大局域化程度越明显。

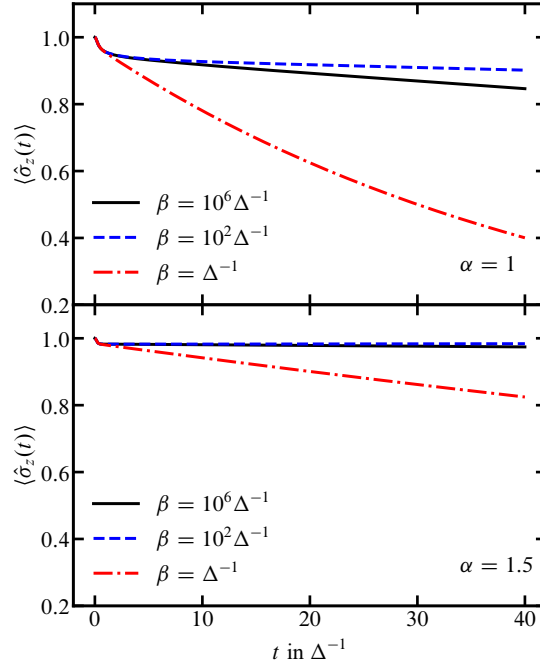


图 3.5 不同温度的 Ohm 型环境下计算得到的  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ ，其中上图中  $\alpha = 1$ 、下图  $\alpha = 1.5$ 。

## 第二节 非 Ohm 情形下的耗散动力学

本节我们继续讨论非 Ohm 环境下的动力学结果，由于这两种情况涉及更多的参数，故我们只选取一些有代表性的参数进行计算。我们将看到，在有限温度下，亚 Ohm 谱也出现了非局域化到局域化的转变，而超 Ohm 谱下体系依旧保持了很强的相干性。

### 一、亚 Ohm 谱

相比于其他两种，亚 Ohm 型环境低频部分对体系有着最大的影响。根据绝热重整化，在零温下，亚 Ohm 型环境使得体系一直出现局域化现象<sup>①</sup>而在有限温下，非局域化到局域化的转变更为明显。从图 3.6 中我们可以看出，在温度  $\beta = 100\Delta^{-1}$ 、 $s = 0.6$  时，体系的运动会局域化转变，并且  $\alpha$  越大局域化越显著，这与我们的直觉相符合。除此之外，我们还注意到  $\alpha$  越大， $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$  的平衡值越大。图 3.7 展示了温度的影响，从中能够得知高温会破坏局域化并且增大非相干弛豫的程度。这和文献 [1] 中对亚 Ohm 型环境的预言有一定的出入。

### 二、超 Ohm 谱

超 Ohm 型环境代表了体系环境相互作用较小的情况，其直接表现为体系仍旧能保持较好的相干性。从图 3.8 中我们能够看出，在  $s = 2.5$  时，体系的演化仍

<sup>①</sup>但实际上在  $\alpha$  比较小的情形下是没有局域化的<sup>[30]</sup>，这一点也被我们的计算结果佐证。

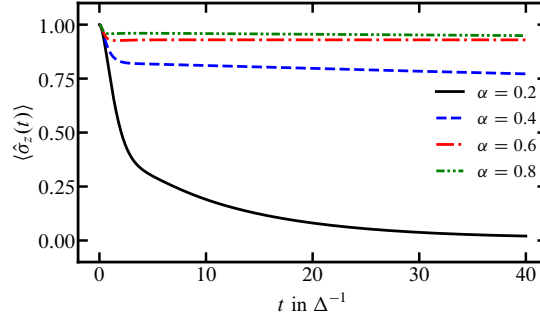


图 3.6 不同  $\alpha$  的亚 Ohm 型环境下计算得到的  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ , 其中温度取值为  $\beta = 100\Delta^{-1}$ 、 $s = 0.6$ .

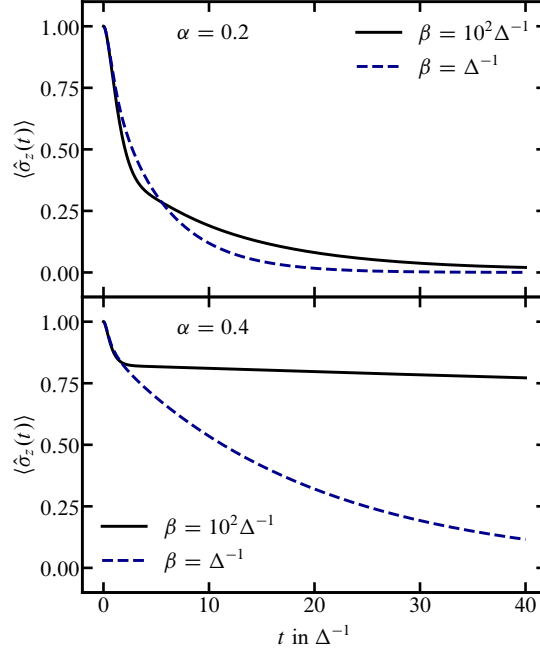


图 3.7 不同温度的亚 Ohm 型环境下计算得到的  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ , 其中上图中  $\alpha = 0.2$ 、下图  $\alpha = 0.4$ , 并且  $s = 0.6$ .

旧能保持振动，并且环境带来的耗散行为只在高温或者  $\alpha$  较大时体现出来。其中耗散性的增强体现在振荡周期的增大以及振幅的衰减。而在  $s = 1.5$  时，参考图 3.9，我们能够看出，此时在高温且  $\alpha = 0.8$  时出现了非相干弛豫的结果，这和 [1] 的预言相符。

### 第三节 小结

从本章的讨论中，我们得知了不同的 Gauss 环境对二能级体系相干性的影响，其特征总结如下：

1. 环境完全由谱密度函数和温度来描述，在此问题中，环境由  $\alpha$ 、 $s$  和  $\beta$  表征。
2.  $s$  描述了低频的体系相互作用的行为，即相互作用模在低频部分的数目的

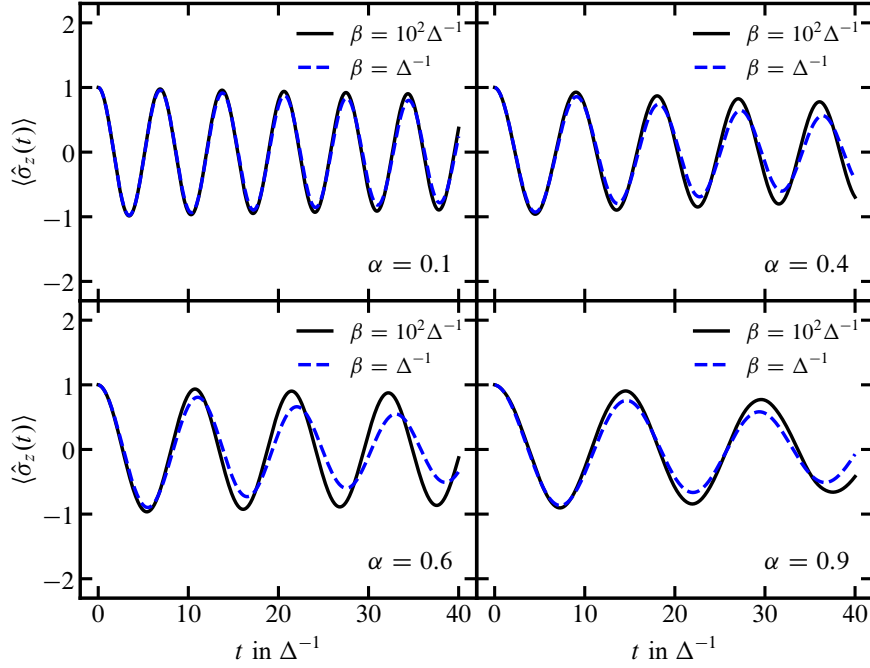


图 3.8 温度为  $\beta = 100\Delta^{-1}$  和  $\beta = \Delta^{-1}$  的超 Ohm 型环境下得到的  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ ，其中无量纲参数  $\alpha$  分别为 0.1、0.4、0.6、0.9，以及  $s = 2.5$ 。

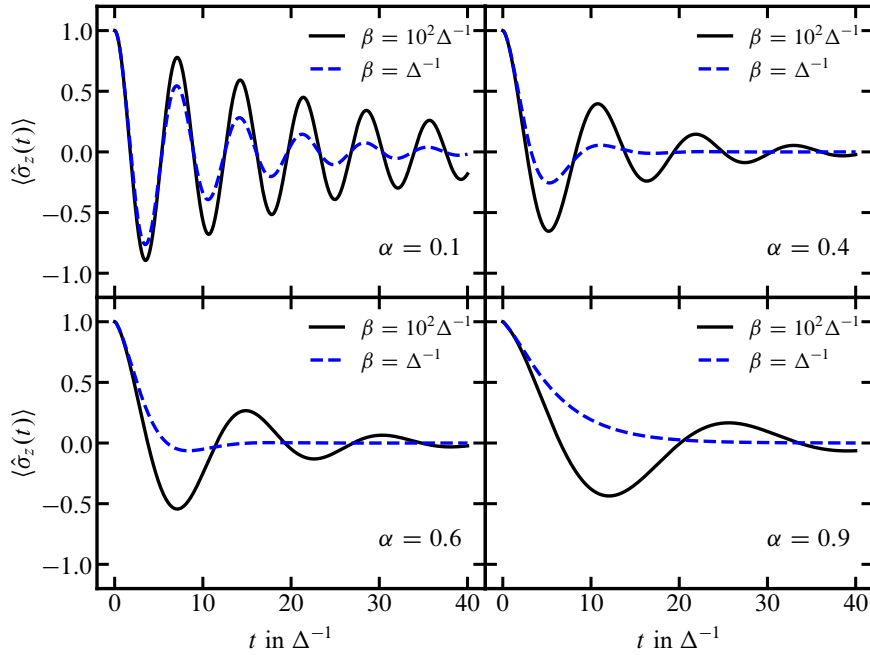


图 3.9 温度为  $\beta = 100\Delta^{-1}$  和  $\beta = \Delta^{-1}$  的超 Ohm 型环境下得到的  $\langle \hat{\sigma}_z(t) \rangle$ ，其中无量纲参数  $\alpha$  分别为 0.1、0.4、0.6、0.9，以及  $s = 1.5$ 。

多少。其中，超 Ohm 型环境提供最少的相互作用模而亚 Ohm 型环境提供最多。 $\alpha$  描述了相互作用的相对强度，强度越大对体系相干性影响越大。

3. 耗散二能级体系的动力学行为分为三类：振荡衰减、非相干弛豫与局域化。
4. 振荡衰减发生于  $s$  较大、 $\beta$  较低以及  $\alpha$  较小的情况，此时环境对体系的相干性影响最小。而随着环境对体系影响的增大，动力学则转化为非相干弛

豫，在某些极端情况下会出现局域化。

5. 不同于 [1] 的预言，局域化现象不仅仅发生于零温。甚至温度的略为上升可能导致局域化程度的加强，这可能和自然界中的众多对称性破缺现象有关。

但在本工作中，我们也遇到了一些问题，例如：

1. 对于亚 Ohm 谱来说，温度升高拟合所需要的指数增多，导致级联运动方程组的计算量增大，这不利于我们做综合且全面的分析。
2. 对于温度导致局域化出现翻转的现象我们还没有很好的解释，但这种现象却是十分受到关注的<sup>[31]</sup>。
3. 能否通过对于环境的调节来保持住体系的相干性？
4. 我们的方法若应用于其他的环境中会有怎样的结果？例如自旋环境。

这些问题都将是以后将要关注且处理的问题。

#### 第四节 附录：对于本章中所用到的 Prony 拟合的说明

本附录列出了本章所展示结果所用到的环境谱的拟合项数。

表 3.1 不同环境的拟合项数

$\beta(\Delta^{-1})$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^5$	100	1	0.2
$s = 1$	10	10	10	10	9
$s = 1.5$	—	—	10	9	—
$s = 2.5$	—	—	9	9	—
$s = 0.6$	—	—	13	13	—

## 附录 A Caldeira–Leggett 形式 Hamilton 量的建立

Caldeira–Leggett 形式的 Hamilton 量为现阶段量子耗散系统研究的出发点，其认为环境采取无穷多独立模的谐振子的组合、体系环境以线性相互作用，由此构建的环境满足 Gauss–Wick 统计，极大地简化了量子耗散问题中对环境的处理。在本附录中，我们将以一定的篇幅陈述如何导出 Caldeira–Leggett 形式的 Hamilton 量。

在本附录中，我们按照 Caldeira 和 Leggett 的思路<sup>[2]</sup>来对 Caldeira–Leggett 形式 Hamilton 量的建立进行讨论，首先我们通过微扰论的观点定义一个动力学系统中的环境，进而将分析其普适性。设环境的 Hamilton 量为  $H_B(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ ，以及其本征态和本征值满足

$$H_B|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad (\text{A.1})$$

将体系对环境的作用视为微扰，设相互作用部分为  $H_{\text{int}}(p, q; \mathbf{p}, \mathbf{x})$ ，其中  $p$  和  $q$  对应着体系的动力学变量，根据微扰论，对无微扰的能量和本征态的修正依赖于相互作用部分的矩阵元，即

$$\langle\psi_m|H_{\text{int}}|\psi_n\rangle = \int d\mathbf{x} \psi_m^*(\mathbf{x}) H_{\text{int}}(p, q; -i\partial_{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) \psi_n(\mathbf{x}) \equiv H_{mn}^{\text{int}}(p, q), \quad (\text{A.2})$$

这里  $\psi_n(\mathbf{x})$  是  $|\psi_n\rangle$  在坐标表象的表示。我们认为环境受到体系的扰动十分小，以至于不显著影响环境的能谱分布，即

$$|H_{mn}^{\text{int}}(p, q)/(E_n - E_m)| \equiv \delta \ll 1, \quad (\text{A.3})$$

若保留到  $\mathcal{O}(\delta^2)$ ，则基态波函数的修正近似到一阶，为

$$|\psi_0^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle\psi_n|H_{\text{int}}|\psi_0\rangle}{E_0 - E_n} |\psi_n\rangle \equiv - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle\psi_n|H_{\text{int}}|\psi_0\rangle}{\omega_{n0}} |\psi_n\rangle. \quad (\text{A.4})$$

构建等效的 Hamilton 量使得在一阶微扰的近似下基态能谱和波函数一致，则认为此 Hamilton 量能够在此情况下描述原有系统的动力学性质。为实现此，定义有效环境 Hamilton 量为

$$H_{\text{eff}}^B \equiv \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 x_j^2, \quad (\text{A.5})$$

以及体系环境相互作用部分为

$$H_{\text{SB}} \equiv - \sum_j [F_j(p, q)x_j + G_j(p, q)p_j], \quad (\text{A.6})$$

容易验证有效环境 Hamilton 量的本征态可以通过 Bose 子的粒子数表象描述, 即  $|n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle$ , 其中下标  $j$  标志不同的振动模而  $n_j$  在自然数中取值。当所有的  $n_j$  都为 0 时, 体系处于基态, 以  $|0\rangle$  表示。并且根据谐振子的性质, 可以得到

$$\langle n_j = 1 | x_j | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2m_j\omega_j}} \text{ 和 } \langle n_j = 1 | p_j | 0 \rangle = i\sqrt{\frac{m_j\omega_j}{2}}, \quad (\text{A.7})$$

则基态波函数的一阶修正为

$$|0^{(1)}\rangle = \sum_j \frac{F_j(p, q)\langle n_j = 1 | x_j | 0 \rangle + G_j(p, q)\langle n_j = 1 | p_j | 0 \rangle}{E_{n_j=1} - E_0} |n_j = 1\rangle, \quad (\text{A.8})$$

故令

$$F_j(p, q) \equiv -\sqrt{2m_j\omega_j} \text{Re } H_{j0}^{\text{int}}, \quad (\text{A.9a})$$

$$G_j(p, q) \equiv -\sqrt{2/(m_j\omega_j)} \text{Im } H_{j0}^{\text{int}}, \quad (\text{A.9b})$$

和  $E_{n_j=1} - E_0 = \omega_{j0}$ , 则由此构建的有效 Hamilton 量可以保证和原有 Hamilton 量在一阶微扰的意义下有相同动力学。在这种意义下, 我们总的 Hamilton 量为

$$H_{\text{T}} = \frac{p^2}{2M} + V(q) + \sum_j \left[ \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2}m_j\omega_j^2 x_j^2 \right] - \sum_j [F_j(p, q)x_j + G_j(p, q)p_j] + \Phi(p, q), \quad (\text{A.10})$$

其中最后一项是考虑了基态能量的移动而添加的。注意到, 在体系环境相互作用中, 我们没有添加更为高阶的项, 而只保留到  $x_j$  或  $p_j$  的一次项, 这是由于更高阶的项将会于更高阶意义上影响环境的谱分布 (通过高阶虚过程)。

为进一步地简化 Hamilton 量, 我们需考虑到相互作用体系的一些一般性质。对于一个完整的孤立体系, 在满足 Galilei 变换不变和时间均匀性时, 其 Lagrange 量有最一般的形式<sup>[32]</sup>

$$L_{\text{T}} = T_{\text{s}}(q, \dot{q}) + T_{\text{B}}(x_j, \dot{x}_j) - U(q, x_j), \quad (\text{A.11})$$

其中  $T_{\text{s}}(q, \dot{q}) = M(q)\dot{q}^2/2$ 、 $T_{\text{B}} = \sum_{ij} m_{ij}(x)\dot{x}_i\dot{x}_j/2$  以及  $U$  为势能<sup>①</sup>。特别地, 若  $q$  是 Cartesian 坐标, 则  $M(q)$  不依赖于  $q$  且代表有物理意义的质量。根据广义动

<sup>①</sup>在绝热近似或者引入规范场的情形下, 动能部分有略为复杂的形式。

量的定理，由此给出的 Lagrange 量满足

$$p \equiv \frac{\partial L_T}{\partial \dot{q}} = M(q)\dot{q}. \quad (\text{A.12})$$

对于 (A.10)，由正则方程，我们由

$$\dot{q} = \frac{\partial H_T}{\partial p} = \frac{p}{M} - \sum_j \left[ \frac{\partial F_j}{\partial p} x_j + \frac{\partial G_j}{\partial p} p_j \right] + \frac{\partial \Phi}{\partial p}, \quad (\text{A.13})$$

则结合体系部分广义动量和广义坐标间满足的性质，我们得到  $F_j$  和  $G_j$  均不显含时间，且

$$\Phi(p, q) = \frac{1}{2} A(q) p^2 + B(q), \quad (\text{A.14})$$

其中  $A(q)$ 、 $B(q)$  是有关  $q$  的函数。根据时间反演对称性，我们要求  $x_j$  和  $q$  有相同的对称性，则  $G_j = 0$ ，故总的 Hamilton 量为

$$H_T = \frac{p^2}{2\widetilde{M}(q)} + \widetilde{V}(q) + \sum_j \left[ \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 x_j^2 \right] - \sum_j F_j(q) x_j, \quad (\text{A.15})$$

这里  $\widetilde{M}(q) \equiv M + A^{-1}(q)$ 、 $\widetilde{V}(q) \equiv V(q) + B(q)$  分别表示重整化之后的质量和势能。注意到，我们可以选择特殊的坐标去掉  $\widetilde{M}$  对  $q$  的依赖性。以上，我们便得到了 Caldeira–Leggett 形式的 Hamilton 量。

在 Caldeira–Leggett 模型中，我们要求环境的谱只能受到至多一阶的扰动，这导出了相互作用中环境坐标为线性耦合，而高次的耦合将导致环境的能级受到大的变化。而对于这种情况，也可以使用 Caldeira–Leggett 模型进行近似处理，这里的近似实际上为绝热近似，即认为环境的动力学变量变化的速率远大于体系部分的。可以证明，在绝热近似的处理下，也可以导出 Caldeira–Leggett 模型。

根据我们的描述可以看出，Caldeira–Leggett 模型在很多情形下都是适用的，即其可以很大程度上描述体系环境相互作用，但对于能级容易受到扰动的环境，Calderia–Leggett 模型只能作为一种近似。对于 Caldeira–Leggett 模型的深刻讨论是研究量子耗散体系的基础，这会指导我们如何从实际体系出发，构建模型来处理问题。



## 参 考 文 献

- [1] LEGGETT A, CHAKRAVARTY S, DORSEY A, et al. Dynamics of the dissipative two-state system[J]. Rev. Mod. Phys., 1987, 59: 1-85.
- [2] CALDEIRA A O, LEGGETT A J. Quantum tunnelling in a dissipative system[J]. Ann. Phys., 1983, 149: 374-456.
- [3] CALDEIRA A O, LEGGETT A J. Influence of dissipation on quantum tunneling in macroscopic systems[J]. Phys. Rev. Lett., 1981, 46: 211-214.
- [4] DORSEY A T, FISHER M P A, WARTAK M S. Truncation scheme for double-well systems with ohmic dissipation[J]. Phys. Rev. A, 1986, 33: 1117-1121.
- [5] WEISS U. Quantum dissipative systems[M]. Singapore: World Scientific, 2012.
- [6] DIRAC P A M, et al. The principles of quantum mechanics: number 27[M]. Oxford university press, 1981.
- [7] FEYNMAN R P, HIBBS A R. Quantum mechanics and path integrals[M]. New York: McGraw-Hill, 1965.
- [8] LANDAU L, LIFSHITS E. Quantum mechanics. nonrelativistic theory[M]. 1974.
- [9] SAKURAI J J, COMMINS E D. Modern quantum mechanics, revised edition[M]. American Association of Physics Teachers, 1995.
- [10] WEINBERG S. The quantum theory of fields: volume 1[M]. Cambridge university press, 1995.
- [11] MACKENZIE R. Path integral methods and applications[J]. 2000.
- [12] TANIMURA Y. Nonperturbative expansion method for a quantum system coupled to a harmonic-oscillator bath[J]. Phys. Rev. A, 1990, 41: 6676-87.
- [13] TANIMURA Y. Stochastic liouville, langevin, fokker-planck, and master equation approaches to quantum dissipative systems[J]. J. Phys. Soc. Jpn., 2006, 75: 082001.
- [14] YAN Y A, YANG F, LIU Y, et al. Hierarchical approach based on stochastic decoupling to dissipative systems[J]. Chem. Phys. Lett., 2004, 395: 216-21.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] WANG Y, XU R X, YAN Y J. Entangled system-and-environment dynamics: Phase-space dissipaton theory[J]. J. Chem. Phys., 2020, 152: 041102.
- [22] CHEN Z H, WANG Y, ZHENG X, et al. Universal prony fitting decomposition for optimized hierarchical quantum master equations[J]. 2022.
- [23] FEYNMAN R P, F. L. VERNON J. The theory of a general quantum system interacting with a linear dissipative system[J]. Ann. Phys., 1963, 24: 118-173.
- [24] SHAO J S, ZHOU Y. [M]//SHUAI Z G, SHAO J S. Theoretical Chemistry: Principles and Applications. Beijing: Science Press, 2008: 511-550, Ch.11.
- [25] HU J, XU R X, YAN Y J. Padé spectrum decomposition of fermi function and bose function[J]. J. Chem. Phys., 2010, 133: 101106.
- [26] 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.
- [27] BEYLKIN G, MONZÓN L. On approximation of functions by exponential sums [J]. Appl. Comput. Harmon. Anal., 2005, 19-1: 17.
- [28] WANG H, THOSS M. From coherent motion to localization: dynamics of the spin-boson model at zero temperature[J]. New Journal of Physics, 2008, 10(11): 115005.
- [29] TANG Z F, OUYANG X L, GONG Z H, et al. Extended hierarchy equation of

- motion for the spin-boson model[J]. J. Chem. Phys., 2015, 143: 224112.
- [30] DUAN C R, TANG Z F, CAO J S, et al. Zero-temperature localization in a sub-ohmic spin-boson model investigated by an extended hierarchy equation of motion [J]. Phys. Rev. B, 2017, 95: 214308.
- [31] WANG Q L, GONG Z H, DUAN C R, et al. Dynamical scaling in the ohmic spin-boson model studied by extended hierarchical equations of motion[J]. J. Chem. Phys., 2019, 150: 084114.
- [32] LANDAU L D, LIFSHITS E. Mechanics[M].

## 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. “Marcus’ electron transfer rate revisited via a Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus analogue: A unified formalism for linear and nonlinear solvation scenarios”, Y. Wang, **Y. Su**, R. X. Xu, X. Zheng, and Y. J. Yan, Chin. J. Chem. Phys. 34, 462-70 (2021).
2. “Nonequilibrium system-bath entanglement theorem versus heat transport”, P. L. Du, Z. H. Chen, **Y. Su**, Y. Wang, R. X. Xu, and Y. J. Yan, Chem. J. Chin. Univ. 42, 2155-60 (2021).

### 待发表论文

1. “Temperature-dependence of the subdivision potential in nanothermodynamics”, **Y. Su**, Z. F. Zhu, H. Gong, Y. Wang, R. X. Xu, and Y. J. Yan, arXiv:2112.01185.
2. “Electron transfer under the Floquet modulation in donor-bridge-acceptor systems”, **Y. Su**, Z. H. Chen, H. J. Zhu, Y. Wang, L. Han, R. X. Xu, and Y. J. Yan, arXiv:2203.11558.
3. “Coherent excitation energy transfer in a photosynthetic heat engine: Effects of non-Markovian quantum environment”, J. Fang, Z. H. Chen, **Y. Su**, Z. F. Zhu, Y. Wang, R. X. Xu, Y. J. Yan, arXiv:2205.04353.