

[综合评述]

doi: 10.7503/cjcu20200767

频域空间密度矩阵重正化群的研究进展

姜童,任佳骏,帅志刚

(清华大学化学系,教育部有机光电子与分子工程重点实验室,北京100084)

摘要 密度矩阵重正化群(DMRG)作为低维强关联体系中电子结构计算的强有力方法被广泛熟知,并被迅速地应用于量子化学,不仅在电子结构计算中发挥重要作用,同时也在近几年迅速地成为复杂体系量子力学计算的重要方法。在DMRG框架中,衍生出了一系列计算动态响应性质的有效方法,并得到了广泛应用。本文简述了DMRG的基本理论,其矩阵乘积态(MPS)表示有效地扩展了该方法的应用范围。重点介绍了基于线性响应理论的动态DMRG,在频率空间求解系统在零温以及有限温度下响应性质的算法,并介绍其在电子关联问题和电子-声子关联问题中的应用,最后展望了该领域的未来发展方向。

关键词 密度矩阵重正化群;矩阵乘积态;线性响应性质;分子聚集体;电子-声子耦合

中图分类号 O649

文献标志码 A

在量子多体问题中,波函数的精确求解受到“指数墙”的制约,因此在有限的计算资源下对波函数进行合理的近似是一种常用手段。1992年,White^[1,2]提出了密度矩阵重正化群(Density matrix renormalization group, DMRG)理论。DMRG利用约化密度矩阵的本征矢量在实空间的局域性来降低希尔伯特空间的维数,通过反复迭代变分优化系数,成为了一种求解多体波函数的有效方法。该方法成功地应用于求解一维强关联格点模型中的低能电子态的电子结构,如对于短程作用的Hubbard模型、Heisenberg模型等给出了接近精确解的结果。Shuai等^[3-8]很快地将DMRG推广到具有长程相互作用的半经验量子化学中,并用以研究共轭高分子的低能级激发态次序以及线性、非线性光学响应等问题,这被国际学术界视为DMRG在量子化学领域应用的开端。White等^[9]和Chan等^[10]发展了从头算的DMRG算法,并成功应用于过渡金属中心配合物以及大有机共轭体系的电子结构计算中。DMRG的含时理论和响应理论(Time dependent DMRG, TD-DMRG)^[11-16]以及频率空间算法^[5,8,17-27]的快速发展使得DMRG能够用于动态响应性质的计算。TD-DMRG通过含时演化得到时间关联函数,而后通过傅里叶变换得到频域信息,该方法在包括线性光谱计算^[15]、激子分离^[28]、分子的超快内转换^[29,30]以及单态裂分^[31,32]等有机半导体体系的光物理过程得到了广泛应用。然而在含时演化过程中体系的纠缠会随着时间快速增长^[33-35],在有限的变分空间中演化的误差增大,从而对长时间演化带来了挑战,另一方面,傅里叶变换得到的谱图的精度取决于演化时间的长度。

频率空间的算法为动态响应函数的计算提供了不同角度。1995年,Hallberg^[17]首次将基于Lanczos递归的连分数展开(Continue fraction expansion, CFE)方法与DMRG结合,并应用于频域自旋关联函数的求解。这种方法简单易行,但精度较低,只适用于计算低能态的较为简单的分立谱^[20]。随后,Ramasesha和Shuai等^[5,8]提出了更精确的修正矢量密度矩阵重正化群CV-DMRG(Correction vector DMRG)方法,可以精确地计算复杂的连续谱函数,并适用于非线性光学响应函数,但需要的计算量更大。基于CV-DMRG的工作方程,Jeckelmann^[21]提出一种变分优化的动态DMRG算法(Dynamical DMRG),可以将计算精度提高。该方法更为简洁有效,被视为最精确的计算谱函数的DMRG算

收稿日期:2020-10-22. 网络出版日期:2020-11-16.

基金项目:国家自然科学基金(批准号:21788102)和国家重点研发计划项目(批准号:2017YFA0204501)资助。

联系人简介:帅志刚,博士,教授,主要从事理论化学计算方法的发展及其在功能材料中的应用研究。

E-mail: zgshuai@tsinghua.edu.cn

法^[14,25]. 最近, Schollwöck 和 Delft 等^[23]将矩阵乘积态(MPS)与 Chebyshev 多项式展开相结合提出了 CheMPS 算法, 该方法在自旋模型^[23]及杂质模型^[36]的谱函数计算中实现了计算量与精度之间较好的平衡, 但其潜力仍有待进一步探索. Chan 等^[25-27]和 Haegeman 等^[37]基于含时微扰理论和 DMRG 波函数的切空间, 提出了解析线性响应 DMRG 方法, 也被用来求解线性响应性质. 本文将介绍这些频率域发展的动态 DMRG 响应理论, 并重点介绍我们课题组在有限温度发展的算法.

1 密度矩阵重正化群与矩阵乘积态

对于含有 N 个轨道的系统($i = 1, \dots, N$), $|\sigma_i\rangle$ 代表第 i 个轨道的 d 维的正交基组(如对于电子系统, 每个空间轨道存在 $|↑\rangle, |↓\rangle, |↑↓\rangle, |\text{vacuum}\rangle$ 4 种电子占据状态, $d = 4$; 而对于玻色子系统, d 原则上是无限大, 因此需要做截断), 整个系统的希尔伯特空间 $|\sigma_1 \dots \sigma_N\rangle = |\sigma_1\rangle \otimes \dots \otimes |\sigma_N\rangle$ 为 d^N 维, 精确解可以用完全组态相互作用(Full configuration interaction, FCI)的波函数表示:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} c_{\sigma_1 \dots \sigma_N} |\sigma_1 \dots \sigma_N\rangle \quad (1)$$

式中, 系数 $c_{\sigma_1 \dots \sigma_N}$ 共有 d^N 种取值, 因此对于稍大的体系便难以实现精确对角化. DMRG 波函数采用可变分优化的 MPS 作为波函数的拟设, 即将高维向量 $c_{\sigma_1 \dots \sigma_N}$ 分解为 N 个低秩矩阵乘积的形式^[38,39]:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\{a\}, \{\sigma\}} A_{a_{i-1} a_i}^{\sigma_i} \dots A_{a_{i-1} a_i}^{\sigma_i} \dots A_{a_{N-1} a_N}^{\sigma_N} |\sigma_1 \dots \sigma_i \dots \sigma_N\rangle \quad (2)$$

式中, $A_{a_{i-1} a_i}^{\sigma_i}$ 是一个三维张量[见图 1(A)], 通常将朝上的键 $|\sigma_i\rangle$ 称为物理键(Physical bond), a_{i-1} 与 a_i 表示的键称为虚拟键(Virtual bond), DMRG 通过设定虚拟键的维度 M 来唯一地控制计算的精度. 由于 MPS 的表示不是唯一的, 可将一般表示的 MPS[式(2)]转化为为混合规整的形式[见图 1(C)], 为简洁起见, 将指标 $\{a\}$ 省略:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\{\sigma\}} L^{\sigma_1} \dots L^{\sigma_{i-1}} C^{\sigma_i} R^{\sigma_{i+1}} \dots R^{\sigma_N} |\sigma_1 \dots \sigma_i \dots \sigma_N\rangle \quad (3)$$

式中, L^σ 与 R^σ 分别是左规整与右规整的矩阵, 即 $\sum_{\sigma_i} L^{\sigma_i \dagger} L^{\sigma_i} = \sum_{\sigma_i} R^{\sigma_i \dagger} R^{\sigma_i} = I$ [见图 1(D)和(E)], $C_{a_{i-1}, a_i}^{\sigma_i}$ 为重正化基 $|l_{a_{i-1}}\rangle, |\sigma_i\rangle, |r_{a_i}\rangle$ 下的系数矩阵:

$$|l_{a_{i-1}}\rangle = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_{i-1}} (L^{\sigma_1} \dots L^{\sigma_{i-1}})_{a_{i-1}} |\sigma_1 \dots \sigma_{i-1}\rangle \quad (4)$$

$$|r_{a_i}\rangle = \sum_{\sigma_{i+1} \dots \sigma_N} (R^{\sigma_{i+1}} \dots R^{\sigma_N})_{a_i} |\sigma_{i+1} \dots \sigma_N\rangle \quad (5)$$

传统的 DMRG 并不显式地构造全空间下的算符, 而是处理算符在重正化基下的投影, 如第 i 个格

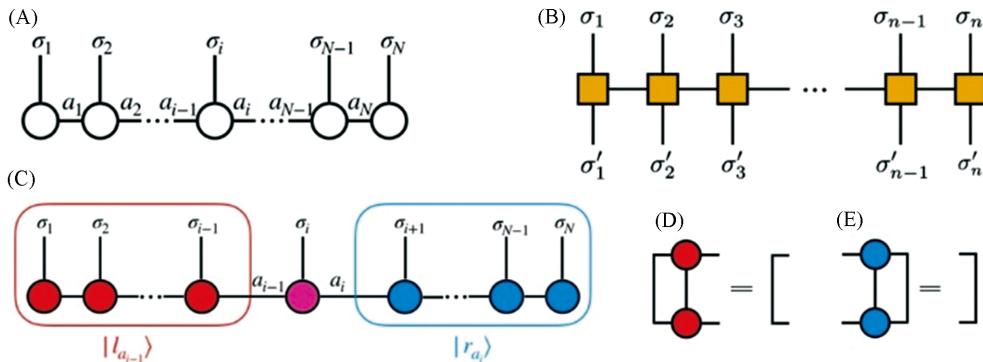


Fig. 1 Graphical representation of matrix product state/operator(MPS/MPO) of wavefunction and operator

(A) General wavefunction represented with MPS; (B) operator represented with MPO; (C) mixed-canonical MPS representation of wavefunction, the pink circle is C^{σ_i} , matrices to the left is left-normalized(D), to the right is right-normalized(E).

点的哈密顿量 \hat{H} 的投影 $\hat{H}_i = \hat{P}_i \hat{H} \hat{P}_i$, 其中 $\hat{P}_i = \sum a_{i-1} \sigma_i, a_i |l_{a_{i-1}} \sigma_i r_{a_i}\rangle \langle l_{a_{i-1}} \sigma_i r_{a_i}|$. 在 MPS 出现后, 对于任意的算符 \hat{O} 也可以被自然地表示为矩阵乘积算符(Matrix product operator, MPO)的形式(如下式), 见图1(B), MPO 的局域矩阵 $W_{w_{i-1} w_i}^{\sigma'_i, \sigma_i}$ 是一个四维张量, w_{i-1} 与 w_i 被称为“虚拟键”, σ'_i 与 σ_i 被称为“物理键”. 这使得 DMRG 在形式上变得更为简洁, 同时也提高了某些算法的精度.

$$\hat{O} = \sum_{\{w\}, \{\sigma\}, \{\sigma'\}} W_{w_1}^{\sigma'_1, \sigma_1} W_{w_1 w_2}^{\sigma'_2, \sigma_2} \cdots W_{w_{N-1}}^{\sigma'_{N-1}, \sigma_{N-1}} |\sigma'_1 \sigma'_2 \cdots \sigma'_{N-1} \rangle \langle \sigma_N \sigma_{N-1} \cdots \sigma_1| \quad (6)$$

在下文对于算法的介绍中, 还会遇到将两个算符 \hat{O}_1 与 \hat{O}_2 进行加和的操作(如图2所示), 加和完毕的算符为分块对角的形式, 每一块为单独算符的 MPO 的局域矩阵, 对于波函数的相加同理.

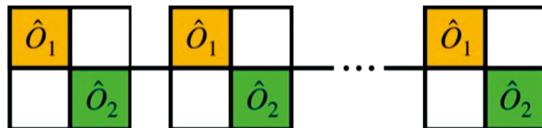


Fig. 2 Adding two different MPOs

当一个局域矩阵维数为 D 的 MPO 作用到虚拟键维数为 M 的 MPS 上后, 会得到一个维数为 MD 的新 MPS, 如图3所示, 在很多场景中, 新得到的 MPS 的维数较高, 因此需要通过奇异值分解(SVD)分解或者变分的方式做压缩.

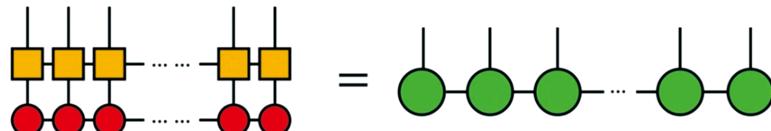


Fig. 3 Applying an MPO to an MPS

另外, 常用的操作还包括做波函数的内积 $\langle \Psi | \Phi \rangle$ 以及计算算符的期望值 $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$, 这是一个将局域的矩阵逐项缩并的过程, 尽管缩并顺序并不影响计算结果, 但为了提高计算效率, 采取从左向右或从右向左的顺序依次进行缩并, 如图4(A)和(B)所示.

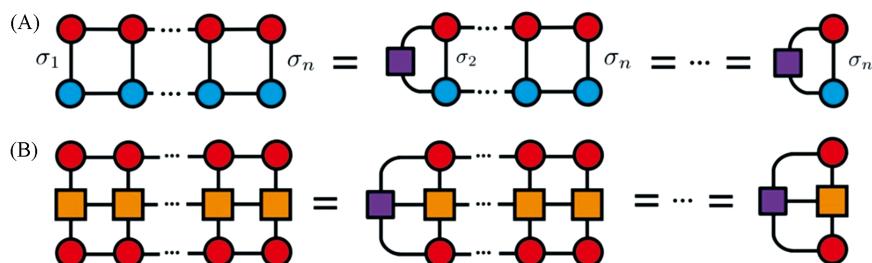


Fig. 4 Overlaps and expectation values

DMRG 通过扫描的方式对波函数进行迭代优化, 以单格点的 DMRG 算法为例, 当优化到第 i 个格点, 对式(3)中的 C^{σ_i} 变分来最小化拉格朗日函数 $L(\psi) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \lambda (\langle \psi | \psi \rangle - 1)$ (λ 为变分系数, 其收敛的结果对应于 \hat{H} 的本征能量, 而后得到式(7), 利用 $|l_{a_{i-1}}\rangle$ 与 $|r_{a_i}\rangle$ 的左右规整性, 可将该方程进一步简化为一个特征值问题, 见图5).

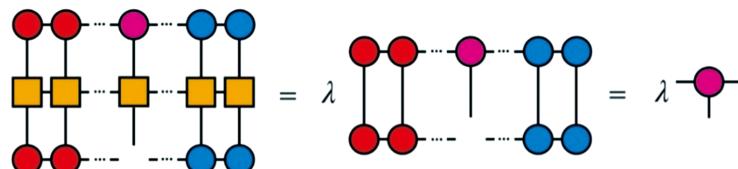


Fig. 5 Eigenvalue problem when minimizing the Lagrangian with respect to local matrix C^{σ_i}

$$\left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial}{\partial C^{\sigma_i}} \psi \right\rangle - \lambda \left\langle \psi \left| \frac{\partial}{\partial C^{\sigma_i}} \psi \right\rangle = 0 \quad (7)$$

2 线性响应理论

下面将简要介绍线性响应理论，并推导频率空间的响应函数在有限温度及零温度下的函数形式。未加说明的，物理量均用原子单位。

对于处于热平衡(温度为 T)的正则系综，其密度矩阵表示为 $\rho_{\beta} = e^{-\beta\hat{H}_0}/Z(\beta)$ ，其中配分函数 $Z(\beta) = \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}_0})$ ， $\beta = 1/k_B T$ ， k_B 为玻尔兹曼常数。当系统受到来自外界势场的 $f(t)V$ 的扰动时，其哈密顿量表示为

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + f(t)\hat{V} \quad (8)$$

式中， $f(t)$ 为外势场的强度； \hat{V} 为系统的可观测物理量，满足 $\hat{V} = \hat{V}^\dagger$ ；当系统受到的扰动比较小时，利用线性响应理论， $\hat{O}(t)$ 的热力学期望值用 Kubo 方程^[40]表示为

$$\langle \hat{O}(t) \rangle_{\rho_{\beta}} = \langle \hat{O}(0) \rangle_{\rho_{\beta}} + \int_{-\infty}^t \chi(t-t') f(t') dt' \quad (9)$$

式中， $\chi(t-t')$ 被称为推迟格林函数(仅当 $t > t'$ 时，不为 0)，

$$\chi(t-t') = -i\theta(t-t') \langle [\hat{O}(t-t'), \hat{V}(0)] \rangle_{\rho_{\beta}} \quad (10)$$

式中， $\theta(t-t')$ 为单位阶跃函数； $\hat{O}(\tau) = e^{i\hat{H}_0\tau} \hat{O} e^{-i\hat{H}_0\tau}$ ； $[\cdot, \cdot]$ 为对易关系(即 $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$)； $\langle \cdot \rangle_{\rho_{\beta}}$ 是指关于 $\rho_{\beta} = e^{-\beta\hat{H}_0}/Z$ 的密度矩阵求期望。将 $\chi(t-t')$ 做傅里叶变换到频率空间 $\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \chi(\tau)$ ，可得：

$$\chi(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} (\chi^{(1)}(\omega) - \chi^{(2)}(\omega)) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Tr} \left(\hat{O} \frac{1}{\omega - \hat{L} + i\eta} \hat{V} \rho_{\beta} \right) - \text{Tr} \left(\hat{V} \frac{1}{\omega + \hat{L} + i\eta} \hat{O} \rho_{\beta} \right) \quad (11)$$

式中， $\hat{L} = [\hat{H}_0, \cdot]$ 是刘维尔超算符，其本征值对应于 \hat{H}_0 的本征能量之间的差值，将式(11)在 \hat{H}_0 的本征态上展开：

$$\chi_{\hat{O}, \hat{V}}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{m,n} \left(\frac{e^{-\beta E_n}}{Z(\beta)} \frac{\langle n | \hat{O} | m \rangle \langle m | \hat{V} | n \rangle}{\omega - (E_m - E_n) + i\eta} - \frac{e^{-\beta E_n}}{Z(\beta)} \frac{\langle n | \hat{V} | m \rangle \langle m | \hat{O} | n \rangle}{\omega + (E_m - E_n) + i\eta} \right) \quad (12)$$

式中， E_m, E_n 分别对应于 \hat{H}_0 的第 m 和第 n 个本征态 $|m\rangle, |n\rangle$ 的本征能量。

显然， $\chi_{\hat{O}, \hat{V}}^{(1)}(-\omega)^* = -\chi_{\hat{O}, \hat{V}}^{(2)}(\omega)$ ，本文将只介绍其中一项的计算方法。

当 $T = 0$ ， $\rho_{\beta} = |0\rangle\langle 0|$ ，式(11)被简化为

$$\chi_{\hat{O}, \hat{V}}(\omega)_{\text{zt}} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left(\left\langle 0 \left| \hat{O} \frac{1}{\omega - \hat{H}_0 + E_0 + i\eta} \hat{V} \right| 0 \right\rangle - \left\langle 0 \left| \hat{V} \frac{1}{\omega + \hat{H}_0 - E_0 + i\eta} \hat{O} \right| 0 \right\rangle \right) \quad (13)$$

式中， $|0\rangle$ 为基态波函数。

$\chi_{\hat{O}, \hat{V}}(\omega)$ 的虚部也被称为谱函数^[41]：

$$S_{\hat{O}, \hat{V}}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \chi_{\hat{O}, \hat{V}}(\omega) \quad (14)$$

其正比于体系吸收外界势场能量的速率。

根据数学关系 $\delta(x) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{x + i\eta}$ ，引入 η 是将能量共振条件位置的 Dirac δ 函数做 Lorentz 线型展宽，在实际计算中一般追求尽可能小的展宽 η 以实现更高的精细程度，另一方面，更小的展宽 η 会增加计算的不稳定性与所需的计算时间，因此需要针对实际问题所需要精度及可接受的计算量间做好平衡。在式(14)中，对于当 $\hat{O} = \hat{V} = \hat{\mu}$ ($\hat{\mu}$ 为偶极算符)， $S_{\hat{\mu}, \hat{\mu}}(\omega)$ 正比于线性光吸收截面 $\alpha_{\hat{\mu}, \hat{\mu}}(\omega) =$

$\frac{4\pi^2\omega}{c} S_{\mu,\mu}(\omega)$. $\chi_{\mu,\mu}^{(1)}(\omega)$ 与 $\chi_{\mu,\mu}^{(2)}(\omega)$ 分别代表了受激吸收和受激辐射, 一般来说, 对于常温下紫外-可见光区的吸收光谱, $\chi_{\mu,\mu}^{(2)}(\omega)$ 可以忽略. 值得注意的是, \hat{O}, \hat{V} 均为可观测的厄米算符, 如果是对于单粒子算符, 对应的线性响应函数也被称为单粒子格林函数, 此时, 式(12)中的 $\chi^{(1)}(\omega)$ 与 $\chi^{(2)}(\omega)$ 之间的运算符号(\pm)需要区分费米子与玻色子, 对于费米子系统为求和, 对于玻色子系统为相减^[41]. 在实际应用中, 如对于 $\hat{V} = a_j^\dagger$, $\hat{O} = a_i$, 其中, $a_i^{(\dagger)}$ 为电子的湮灭(产生)算符, 则 $\chi^{(1)}(\omega)$ 与 $\chi^{(2)}(\omega)$ 之间为加和关系, 且虚部分别对应于光电子能谱的电子亲和势(EA)与电离势(IP).

3 零温度下的算法

3.1 Lanczos DMRG

Lanczos 迭代算法在数学上被用来求解大型稀疏厄米矩阵的线性方程与特征值问题, 其思想是将原矩阵投影到 Lanczos 递归产生的向量所张成的 Krylov 子空间上, 从而大大降低对角化的难度. 该方法最早被 Gagliano 与 Balseiro^[42] 用来求解零温度下的基态与线性响应, Hallberg^[17] 将其与 DMRG 相结合来计算 $T = 0$ 的单粒子响应函数(下式), 使其能够处理更大的系统^[18, 19, 43-46].

$$S(\omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left\langle 0 \left| \hat{O}^\dagger \frac{1}{\omega - \hat{H}_0 + E_0 + i\eta} \hat{O} \right| 0 \right\rangle = \sum_n | \langle n | \hat{O} | 0 \rangle |^2 \delta(\omega - E_n + E_0) \quad (15)$$

式中, 第二个等号后为莱曼表示的谱函数. Lanczos DMRG 将难以直接处理的哈密顿量投影到 Krylov 子空间的三对角矩阵 H_{eff} :

$$H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & \cdots & 0 \\ b_1 & a_2 & b_2 & \ddots & \vdots \\ 0 & b_2 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & b_{n-1} \\ 0 & \cdots & 0 & b_{n-1} & a_{n-1} \end{pmatrix} \quad (16)$$

直接对角化得到子空间中的特征向量与特征值, 代入式(15)即可. H_{eff} 由 Lanczos 迭代算法得到, 将初始向量设为 $|f_1\rangle = 0$, $|f_0\rangle = \hat{O}|0\rangle$, 其余的向量服从三项递推关系:

$$\begin{aligned} |f_{n+1}\rangle &= \hat{H}_0|f_n\rangle - a_n|f_n\rangle - b_n^2|f_{n-1}\rangle \\ a_n &= \frac{\langle f_n | \hat{H}_0 | f_n \rangle}{\langle f_n | f_n \rangle} \\ b_{n+1}^2 &= \frac{\langle f_{n+1} | f_{n+1} \rangle}{\langle f_n | f_n \rangle} \end{aligned} \quad (17)$$

除了直接对角化 H_{eff} , 通过连分数展开也可直接得到 Lorentz 展宽为 η 的光滑谱图:

$$S(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\langle 0 | \hat{O}^\dagger \hat{O} | 0 \rangle}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - \dots}}} \quad (18)$$

式中, $z = E_0 + \omega + i\eta$.

Lanczos 算法可以在 DMRG 基态程序基础上较为容易地实现, 同时计算量小, 在 MPS/MPO 的框架下, Lanczos 算法只需进行将 MPO 作用到 MPS(即 $\hat{H}_0|f_i\rangle$) 以及 MPS 之间的求和操作即可快速实现^[19], 其实现的细节请参见第 1 节. 但 Lanczos 只能应用于计算低能态的较为简单的分立谱^[20], 这是由于在迭代过程中存在误差累积, 同时由于第 $n+1$ 个 Lanczos 向量仅依赖于第 n 个和第 $n-1$ 个向量, 因此与之

前 $n - 2$ 个向量之间的正交性逐渐被破坏, Kühner 和 White^[20]提出 $\langle f_0 | f_n \rangle > \epsilon$ 作为判据及时终止迭代. Dargel 等^[19]提出了将 Lanczos 向量重新做正交化的方法, 以改善该问题.

3.2 Correction Vector DMRG

早在 DMRG 被提出之前, Soos 与 Ramasesha^[47]就提出了在精确对角化框架下的修正矢量(Correction vector, CV)方法, 求解 π 电子共轭体系的 Pariser-Parr-Pople(PPP)模型的线性与非线性响应光学性质. 该方法尽管精确, 但限于较小的体系($N < 12$). 之后, Ramasesha 等^[5,8]将 DMRG 与 CV 相结合, 能够处理更大的体系. 为求解式(15), 将频率为 ω 时的 CV 定义如下:

$$|C(\omega)\rangle = \frac{1}{\omega - \hat{H}_0 + E_0 + i\eta} |O\rangle \quad (19)$$

式中, $|O\rangle = \hat{O}|0\rangle$, 显然 $|C(\omega)\rangle$ 满足如下的线性方程:

$$(\omega - \hat{H}_0 + E_0 + i\eta)|C(\omega)\rangle = |O\rangle \quad (20)$$

利用 $|C(\omega)\rangle$ 可以求得谱函数:

$$S(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle O | C(\omega) \rangle \quad (21)$$

由于 $(\omega - \hat{H}_0 + E_0 + i\eta)$ 的非厄米性, 一般来说不直接求解上述方程, 而是将 $|C(\omega)\rangle$ 分为实部与虚部两个部分, 由式(21)可见, 仅利用虚部 $\text{Im}|C(\omega)\rangle$ 即可求得 $S(\omega)$, 虚部满足实对称正定的线性方程:

$$\left[(\omega - \hat{H}_0 + E_0)^2 + \eta^2 \right] \text{Im}|C(\omega)\rangle = -\eta |O\rangle \quad (22)$$

$$\text{Re}|C(\omega)\rangle = \frac{\hat{H}_0 - \omega - E_0}{\eta} \text{Im}|C(\omega)\rangle \quad (23)$$

式(22)可通过扫描的方式在局部的重正化基上利用共轭梯度法进行求解, 当采用的展宽 η 较小时, 线性方程在 ω 与 $\hat{H}_0 - E_0$ 达到共振的位置是接近奇异的, 为了提高收敛速度, 可以采用预处理条件来减小矩阵的病态程度. 在重正化基表示中, 第 i 个格点的投影哈密顿量为 $\hat{H}_{0i} = \hat{P}_i \hat{H}_0 \hat{P}_i$, 其中 $\hat{P}_i = \sum_{a_{i-1}, \sigma_i, a_i} |l_{a_{i-1}} \sigma_i r_{a_i}\rangle \langle l_{a_{i-1}} \sigma_i r_{a_i}|$. 需要说明的是, 式(22)中 \hat{H}_0^2 的引入增大了条件数(约为原条件数的平方), 增加了系统的病态程度, 给求解带来困难. 此外, 传统的 DMRG 算法不能直接给出 $\hat{P}[i] \hat{H}_0^2 \hat{P}[i]$, 需要通过 $(\hat{P}_i \hat{H}_0 \hat{P}_i)^2$ 对其进行近似, 二者在 $M \rightarrow +\infty$ 时严格相等, 但是在有限的 M 时会引入额外的误差.

在扫描过程中, 对于每一个格点, 基于 $|0\rangle$, $|O\rangle$ 以及 $\text{Im}|C(\omega)\rangle$ 3 个态(Targeting state)进行组合得到的约化密度矩阵($\rho = \sum_s c_s \rho_s$)来选择重正化的基, 从而在一套重正化基下同时较好地描述基态波函数与 CV. 相较于 Lanczos 方法使用一套重正化基得到所有的频率信息, CV-DMRG 对于不同的频率有各自的基, 因此精度大大提高, CV-DMRG 可以通过选取尽可能小的展宽 η 与尽可能多的频率点来得到分辨率高的谱图, 但这同时带来的是更大的计算量, 一方面需要计算大量的频率(注意: 不同频率之间可以并行, 还可以利用相近频率的 CV 来作为求解 CV 的初猜, 从而提高运行速度); 另一方面, 对于式(22), 较小的展宽 η 会增加线性方程的病态程度, 增加求解难度. Kühner 和 White^[20]指出, 由于 CV-DMRG 具有较大的计算量, 在实际计算中, 并不一定需要取很密的 ω 做 CV-DMRG 计算, 如当 $\eta \approx \omega_2 - \omega_1$ 时, 对于 $[\omega_1, \omega_2]$ 内的频率计算, 可以只计算 ω_1 和 ω_2 处的 CV, 对于二者之间的频率, 可以通过同时采用 $|0\rangle$, $|O\rangle$, 以及 ω_1 和 ω_2 处的 CV 态进行组合得到的密度矩阵来优化重正化基, 而后在此基础上执行 Lanczos 迭代方法, 这是假定了 ω_1 与 ω_2 的 CV 态可以同样较好地描述周围相近频率的响应性质, 因此其精度会略低于利用 CV-DMRG 直接求解. 类似的, 最近 Nocera 等^[48]提出了一种结合 Lanczos 算法求解 $|C(\omega)\rangle$ 的方法. 在 DMRG 扫描优化每一个格点时, 将 \hat{H}_{0i} 通过 Lanczos 算法转化为一个三对角阵 $\hat{H} = V^* T V$, 然后对其直接对角化 $T = S^* D S$, 从而有

$$|C(\omega)\rangle = V^\dagger S^\dagger \frac{1}{E_0 + \omega - D + i\eta} SV |O\rangle \quad (24)$$

这种方法避免了直接求解式(22), 与原始Lanczos DMRG不同的是, 这里的密度矩阵考虑了 $|C(\omega)\rangle$ 的贡献, 即对于不同的 ω 采用了不同的重正化基去计算, 因此更为准确.

3.3 Dynamical DMRG

Jeckelmann^[21]基于CV-DMRG进一步提出了变分优化的方法, 称为动态 DMRG(Dynamical DMRG, DDMRG), 将求解CV-DMRG的线性方程[式(22)]转化为最小化的问题:

$$F = \langle X(\omega) | (\omega - \hat{H}_0 + E_0)^2 + \eta^2 | X(\omega) \rangle + 2\eta \langle O | X(\omega) \rangle \quad (25)$$

当 F 处于极小点时, $|X(\omega)\rangle = \text{Im}|C(\omega)\rangle$, 对于谱函数 $S(\omega)$ [见式(21)], 有 $S(\omega) = -F_{\min}/\pi\eta$, 因此不必显式地利用 $|X(\omega)\rangle$ 求解 $S(\omega)$, 只要求得 F 的最小值即可. 在此框架下, 对于给定的 $|X(\omega)\rangle$, 若其误差为 $O(\varepsilon)$, 则 $S(\omega)$ 的计算误差变为 $O(\varepsilon^2)$, 这便是最小化泛函方法的优势所在. 在扫描优化 F 的过程中, 对第*i*个格点矩阵 A^{σ_i} 进行变分, 其余格点保持固定, 此时的工作方程为

$$\frac{\partial}{\partial A^{\sigma_i}} F [X(\omega)] = 2 \left\langle X(\omega) \left| (\omega - \hat{H}_0 + E_0)^2 + \eta^2 \left| \frac{\partial}{\partial A^{\sigma_i}} X(\omega) \right. \right\rangle + 2\eta \left\langle \hat{O} \left| \frac{\partial}{\partial A^{\sigma_i}} X(\omega) \right. \right\rangle \right\rangle = 0 \quad (26)$$

DDMRG的另一项优势在于其可以自然地推广到MPS/MPO的框架下, 式(26)在MPS/MPO框架下的表示如图6(A)所示. 这一线性方程可以通过标准的迭代算法, 如共轭梯度法进行求解. 图6(B)表示将求解后的解进行奇异值分解后, 更新局部矩阵, 并为下一个位点提供初猜. 在传统的DDMRG算法中, $|X(\omega)\rangle$ 与基态波函数 $|0\rangle$ 及 $|O\rangle$ 通过态平均共用一套重正化基^[21], 通过将 $X(\omega)$ 与 $|O\rangle$ 用2个不同的MPS分别表示, 将每个态都表示得更加准确, 从而提高了计算精度. 另一方面, 在以往的算法中, 局部的 \hat{H}_0 表示在重正化基上(见3.2节), 因此需要对于包括 $\langle X^\dagger | (\omega - \hat{H}_0)^2 \left| \frac{\partial}{\partial A^{\sigma_i}} X \right. \rangle$ 在内的高阶矩进行近似, 而利用MPO表示 \hat{H}_0 则可以对此类高阶矩进行精确表示.

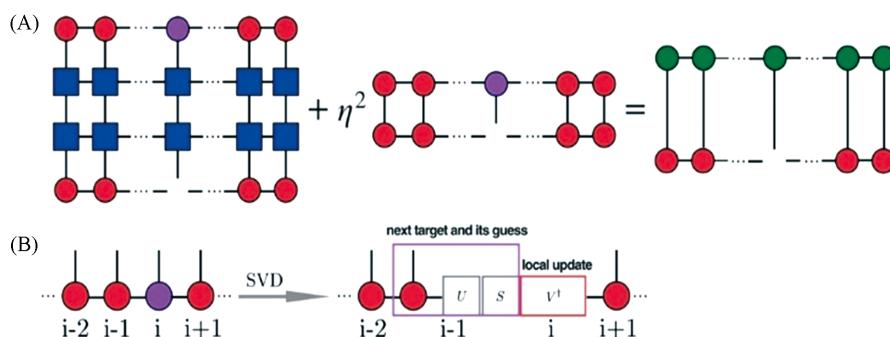


Fig. 6 Graphical representation of minimizing the Lagrangian with respect to local matrix A^{σ_i} ^[22]

(A) Linear equation problem of optimizing A^{σ_i} , A^{σ_i} is marked in purple; (B) when sweep to left, Singular value decomposition (SVD) of A^{σ_i} each time after solving the local linear equation and update the local site A^{σ_i} and meanwhile obtain the guess for $A^{\sigma_{i-1}}$. Copyright 2020, American Chemical Society.

3.4 Chebyshev多项式展开矩阵乘积态

类似于Lanczos方法, Chebyshev多项式展开的方法利用递归产生一系列的Chebyshev向量来展开响应函数, 并被成功应用到Heisenberg模型、Holstein模型、Anderson模型等在零温度或有限温度下的光吸收谱、光电导率等响应性质的计算^[49-52]. Schollwöck和Delft等^[23]提出了将Chebyshev多项式展开与MPS结合的CheMPS方法. Chebyshev展开的核心思想是采用核多项式展开去近似线性响应函数中的 δ 函数:

$$S(\omega) = \left\langle 0 \left| \hat{O}^\dagger \delta(\omega - \hat{H} + E_0) \hat{O} \right| 0 \right\rangle \quad (27)$$

首先, 介绍一下其数学背景^[52], 对于一般的函数 $f(x)$, 可以通过Chebyshev多项式进行展开:

$$f(x) = \frac{1}{\pi \sqrt{1-x^2}} \left(\int_{-1}^1 dx f(x) T_0(x) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} T_n(x) \int_{-1}^1 dx f(x) T_n(x) \right) \quad (28)$$

其中, $T_n(x)$ 服从三项递推关系:

$$\begin{aligned} T_0(x) &= 1, \\ T_1(x) &= x, \\ T_n(x) &= 2xT_{n-1}(x) - T_{n-2}(x), \quad n = 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (29)$$

上述展开仅在 $x \in [-1, 1]$ 成立. 因此, 为了处理 $\delta(\omega - \hat{H} + E_0)$, 首先做投影 $\omega \rightarrow \omega'$ 与 $\hat{H}_0 \rightarrow \hat{H}'_0$, 在实际操作中, 为了避免数值不稳定带来的问题, 要求 $\omega' \in [-W', W']$, 其中 W' 略小于1:

$$\begin{aligned} \omega' &= \frac{\omega}{a} - W', \quad a = \frac{W}{2W'} \\ \hat{H}'_0 &= \frac{\hat{H}_0 - E_0}{a} - W' \end{aligned} \quad (30)$$

于是

$$\delta(\omega - \hat{H}_0 + E_0) = \frac{1}{W/2W'} \delta(\omega' - \hat{H}'_0) = \frac{2W'}{W\pi \sqrt{1-\omega'^2}} \left(g_0 + 2 \sum_{n=1}^{N-1} g_n T_n(\hat{H}'_0) T_n(\omega') \right) \quad (31)$$

式中, g_n 是阻尼系数, 这是由于在实际操作中多项式不能展开到无穷阶, 因此会产生所谓的吉布斯振荡^[23], 引入 g_n 可以达到平滑光谱的效果, 如最常用的Jackson系数与Lorentz系数可分别在频率空间达到Gaussian展宽 $\eta(\omega) = \pi a \sqrt{1-\omega'^2}/N$ 与Lorentz展宽 $\eta(\omega) = \lambda a \sqrt{1-\omega'^2}/N$ 的效果^[52].

$$g_n^J = \frac{(N-n+1) \cos \frac{\pi n}{N+1} + \sin \frac{\pi n}{N+1} \cot \frac{\pi}{N+1}}{N+1} \quad (32)$$

$$g_n^L = \frac{\sinh [\lambda(1 - \frac{n}{N})]}{\sinh \lambda} \quad (33)$$

将式(31)代入式(27)可得:

$$S(\omega) = \frac{2W'}{W\pi \sqrt{1-\omega'^2}} \left[g_0 \mu_0 + 2 \sum_{n=1}^{N-1} g_n \mu_n T_n(\omega') \right] \quad (34)$$

其中, $\mu_n = \langle t_0 | t_0 \rangle$ 被称为Chebyshev矩阵, $|t_n\rangle$ 满足三项递推关系:

$$|t_n\rangle = 2\hat{H}'_0 |t_{n-1}\rangle - |t_{n-2}\rangle \quad (35)$$

其中, $|t_0\rangle = \hat{O}|0\rangle$, $|t_1\rangle = \hat{H}'_0 |t_0\rangle$.

由于系统的整个能量区间 W 可能很大, 此时为了得到较高精细程度的光谱需要演化很多的步数, 而实际计算上, 存在响应的频率区间相对于系统的整个能量空间会较小, 因此可选择将一个有效的能量区间 W^* 投影到 $[-1, 1]$ 之间. 当 $W^* < W$ 时, 在每次演化得到 $|t_n\rangle$, 对其进行压缩的过程中会引入“高能态”(对应于 \hat{H}'_0 的特征值大于1的分量), 这将导致接下来的演化发散, 在此情况下, 就很有必要进行额外的能量截断过程^[23], 需要通过能量截断将每次引入的“高能态”扔掉. 由于 \hat{H}'_0 的希尔伯特空间难以直接处理, 因此需要在局域的格点进行操作, 在第*i*个格点对应的重正化基下的 \hat{H}'_{0i} 下构造维度为 d_k 的Krylov子空间, 将 \hat{H}'_{0i} 在子空间下的矩阵做对角化可以选取出能量的绝对值大于1的分量 $|e_\alpha\rangle$, 构造投影算符 $P = I - \sum_\alpha |e_\alpha\rangle\langle e_\alpha|$, 而后作用到 $|t_n\rangle$ 的第*i*个格点, 移动到下一个点, 扫描 n_s 圈后结束能量截断. 需要注意的是, 并没有严格的方法可以将高能部分全部扔掉, n_s 与 d_k 的最优组合也并不直接可以得到, n_s 与 d_k 需要经验地进行选择.

3.5 解析的线性响应DMRG

上述算法可归为一类，首先，这几种方法都直接面向求解线性响应函数[见式(15)]，其次，在与DMRG结合之前，Lanczos方法、CV方法以及Chebyshev多项式展开方法便被独立地用来直接求解线性响应函数。与上述方法不同，解析的线性响应DMRG方法基于DMRG的矩阵乘积态结构，通过微扰理论直接计算波函数的局域格点矩阵对于外界势场微扰的响应^[25-27,37]。

对于第1节中关于系统波函数的混合规整表示，将基态波函数表示为

$$|\psi\rangle = \sum_{\{i\}} L_1^{(0)} \cdots L_{i-1}^{(0)} C_i^{(0)} R_{i+1}^{(0)} \cdots R_N^{(0)} |\sigma_1 \cdots \sigma_i \cdots \sigma_N\rangle \quad (36)$$

式中，上角标⁽⁰⁾代表系统未经外界势场扰动。当系统受到外界光场 $V(t) = Ve^{i\omega t} + V^* e^{-i\omega t}$ 的微扰，使得各格点矩阵产生响应：

$$\begin{aligned} L_i(t) &= (L_i^{(0)} + L_i^{(1)}(t) + \cdots) e^{-iE_0 t} \\ C_i(t) &= (C_i^{(0)} + C_i^{(1)}(t) + \cdots) e^{-iE_0 t} \\ R_i(t) &= (R_i^{(0)} + R_i^{(1)}(t) + \cdots) e^{-iE_0 t} \end{aligned} \quad (37)$$

将式(36)和式(37)代入含时薛定谔方程 $i\partial_t C_i(t) = H_i(t)C_i(t)$ ，并保留一阶项，可得第*i*个格点的一阶响应矩阵 $C_i^{(1)}(\omega)$ 与 $C_i^{(1)}(-\omega)$ 分别满足：

$$(H_i^{(0)} - (E_0 + \omega)I)C_i^{(1)}(\omega) = -Q(\Delta H_i^{(1)}(\omega) + V_i^{(1)})C_i^{(0)} \quad (38)$$

$$(H_i^{(0)} - (E_0 - \omega)I)C_i^{(1)}(-\omega) = -Q(\Delta H_i^{(1)}(-\omega) + V_i^{(1)*})C_i^{(0)} \quad (39)$$

其中， $Q = 1 - C_i^{(0)}C_i^{(0)\dagger}$ 假定了中间归一化条件。 $\Delta H_i^{(1)}(\pm\omega)$ 是第*i*个格点的有效哈密顿量的一阶响应，又反过来依赖于 $C_i^{(1)}(\pm\omega)$ ，因此在实际优化过程中，式(36)和式(37)需要迭代求解。对于 $\Delta H_i^{(1)}$ 的构造，参见文献[17]。对于整个一阶响应波函数，需要进行扫描求解。以从左向右扫描为例，在求得 $C_i^{(1)}$ 后，需要更新得到 $L_i^{(1)}$ ，其中一种做法是求解其列向量 $l_p^{(1)}$ 满足的方程：

$$(D_L^{(0)} - \sigma_p)l_p^{(1)} = -Q_i^L D_L^{(1)} l_p^{(0)} \quad (40)$$

其中投影算符 $Q_i^L = 1 - L_i^{(0)}L_i^{(0)\dagger}$ ，第*i*个格点的零阶及一阶响应密度矩阵分别定义如下：

$$D_L^{(0)} = C_i^{(0)}C_i^{(0)\dagger} \quad (41)$$

$$D_L^{(1)} = C^{(0)}C^{(1)\dagger} + C^{(1)}C^{(0)\dagger} \quad (42)$$

接下来，移动到第*i*+1个格点求解 $C_{i+1}^{(1)}$ 。当得到收敛的一阶线性响应波函数后，可以求解线性极化率($\omega > 0$)：

$$G(\omega) = C^{(0)\dagger}\mu_i^{(0)}C^{(1)}(\omega) + C^{(1)\dagger}(\omega)\mu_i^{(0)}C^{(0)} + C^{(0)\dagger}\mu_i^{(1)}(\omega)C^{(0)} \quad (43)$$

$G(\omega)$ 对应于式(13)中的第一项，其中 $\mu_i^{(0)}$ 是偶极算符在第*i*个格点对应的重正化基下的投影， $C^{(1)}(\omega)$ 是关于频率为 ω 的光场扰动的一阶响应波函数。

4 有限温度下的算法

4.1 有限温度密度算符的求解

DMRG 本身是针对波函数的理论，对于有限温度或混合态的情况下则需要用密度矩阵(算符)描述，在热场动力学算法(Thermal field dynamics, TFD)中^[53]，处于温度 $T(T > 0)$ 的任意量子态可以表示在由物理空间 P 与辅助空间 Q 构成的扩大的希尔伯特空间 $P \otimes Q$ 中(此辅助空间 Q 是物理空间 P 的一个拷贝)。

$$|\psi_T\rangle = \frac{e^{-\beta\hat{H}_P}/2}{\sqrt{Z(\beta)}} |I\rangle, \quad |I\rangle = \sum_i |i\rangle_P |i\rangle_Q \quad (44)$$

由上式可以进一步导出对于一般的算符 $\hat{O}_p \otimes \hat{I}_Q$ 的期望值(见图7)：

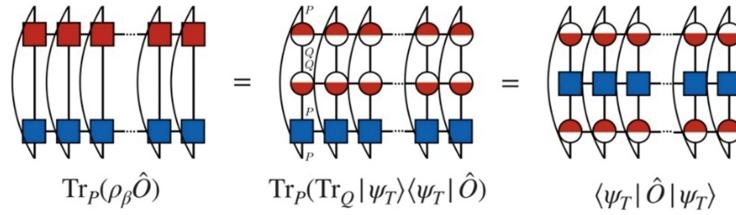


Fig. 7 Graphical representation of obtaining the ensemble expectation value of operator (marked in blue) by thermal field dynamics

$$\langle \psi_T | \hat{O}_P \otimes \hat{I}_Q | \psi_T \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{ij} e^{-\frac{\beta E_i}{2}} e^{-\frac{\beta E_j}{2}} \langle i | \hat{O}_P | j \rangle \delta_{ij} = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_i e^{-\beta E_i} \langle i | \hat{O} | i \rangle = \text{Tr}_P(\rho_\beta \hat{O}) \quad (45)$$

因此, ρ_β 可以表示为 $\rho_\beta = \text{Tr}_Q |\psi_T\rangle\langle\psi_T|$, 又记 $|\psi_T\rangle = \rho_\beta^{1/2}$. 在 DMRG 的框架下, 热场动力学也被称为纯化的方法^[38, 54-56], 借助于 MPS/MPO 的语言, 可以对这一过程进行更为直观的理解, 由式(44), $|\psi_T\rangle = \rho_\beta^{1/2}$ 可以在虚时间轴从 $\tau = 0$ 演化到 $\tau = \beta/2$ 得到:

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \rho(\tau) = \hat{H}_0 \rho(\tau) \quad (46)$$

由于式(46)不是幺正的, 在每演化一步后, $\rho(\tau)$ 通过 $\langle \langle \rho(\tau) | \rho(\tau) \rangle \rangle = \text{Tr}(\rho^\dagger(\tau) \rho(\tau)) = 1$ 进行归一化.

初始态 $\rho(0) = |I\rangle$ 是处于无限高温度下的最大纠缠态(此时, 各个态的占据概率相同), 其可被表示为 $M = 1$ 的 MPO, $\rho(0) = \prod_i \sum_{\sigma_i} \frac{1}{\sqrt{d}} |\sigma_i\rangle\langle\sigma_i|$.

4.2 Lanczos DMRG

Prelovšek^[57]等从另一个角度通过对初态进行采样的方式来近似得到热平衡密度矩阵, 从而将 Lanczos DMRG 扩展到了有限温度. $T > 0$ 时的密度矩阵表示为

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}_0} = \frac{1}{Z} \sum_{n=1}^N |n\rangle e^{-\beta E_n} \langle n| \quad (47)$$

通过随机的采样归一化的 $|r\rangle = \sum_n \beta_m |n\rangle$, 将 ρ 近似为

$$\rho \approx \frac{N}{ZR} \sum_{r=1}^R e^{-\frac{\beta \hat{H}_0}{2}} |r\rangle\langle r| e^{-\frac{\beta \hat{H}_0}{2}} \quad (48)$$

式中, R 为取样的数目. 对 $|r\rangle$ 做 Lanczos 迭代得到三对角的 H_{eff} , 对角化得到一组特征向量 $|\psi_i^r\rangle$ 以及特征值 $\epsilon_i^r (i = 1, 2, \dots, M)$, 从而将 $e^{-\beta \hat{H}_0/2}$ 作用于 $|r\rangle$ 上近似为

$$|\tilde{\psi}_r\rangle = \sum_{i=1}^M e^{-\frac{\beta \epsilon_i^r}{2}} |\psi_i^r\rangle\langle\psi_i^r| r \rangle \quad (49)$$

进一步有

$$\rho \approx \frac{N}{ZR} \sum_{r=1}^R |\tilde{\psi}_r\rangle\langle\tilde{\psi}_r| \quad (50)$$

对于有限温度下的自相关函数 $\chi^{(1)}(\omega)$ [见式(12)]:

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \left\langle n \left| \hat{A}^\dagger \frac{1}{\omega - (\hat{H}_0 - E_n) + i\eta} \hat{A} \right| n \right\rangle \quad (51)$$

在此框架下, 有

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{N}{ZR} \sum_{r=1}^R \sum_{i,j=1}^M e^{-\beta \epsilon_i^r} \frac{1}{\omega - (\epsilon_j^{Ar} - \epsilon_i^r) + i\eta} \times \langle r | \psi_i^r \rangle \langle \psi_i^r | \hat{A}^\dagger | \psi_j^{Ar} \rangle \langle \psi_j^{Ar} | \hat{A} | r \rangle \quad (52)$$

式中, $|\psi_j^{Ar}\rangle$ 与 ϵ_j^{Ar} 是以 $\hat{A}|r\rangle$ 作为初态产生的 Lanczos 向量及对应的特征值.

4.3 Dynamical DMRG

最近, Shuai 等^[22]在 MPS 的框架下, 通过纯化密度矩阵的方法建立了有限温度下的 DDMRG. 对于有限温度下的响应函数 $S(\omega)$ (参照第 2 节):

$$S(\omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left\langle \hat{O}^\dagger \frac{1}{\omega - \hat{L} + i\eta} \hat{O} \rho_\beta \right\rangle \quad (53)$$

此时, CV 定义为

$$C(\omega) = \frac{1}{(\omega - \hat{L} + i\eta)} \hat{\mu} \rho_\beta^{1/2} \quad (54)$$

$\rho_\beta^{1/2}$ 由式(46)通过虚时演化得到, $C(\omega)$ 是一个 MPO 表示的算符, 其虚部 $X(\omega)$ 满足如下的实对称正定方程:

$$((\omega - \hat{L})^2 + \eta^2)X(\omega) = -\eta \hat{O} \rho_\beta^{1/2} \quad (55)$$

基于此构造泛函 F :

$$F = \text{Tr} \{ X^\dagger ((\omega - \hat{L})^2 + \eta^2)X + 2\eta X^\dagger \hat{O} \rho_\beta^{1/2} \} \quad (56)$$

当 $X(\omega)$ 满足式(55)时, F 取得全局最小值, 同时满足 $S(\omega) = -F_{\min}/\pi\eta$. $X(\omega)$ 可以通过迭代求解方程 $\partial F/\partial A_{a_{i-1}a_i}^{\sigma_i} = 0$ (下式)进行变分优化^[38](如图 8 所示):

$$\frac{\partial F}{\partial A^{\sigma_i}} = \text{Tr} \{ X^\dagger [(\omega - \hat{H}_0)^2 + \eta^2] \frac{\partial X}{\partial A^{\sigma_i}} + 2X^\dagger (\omega - \hat{H}_0) \frac{\partial X}{\partial A^{\sigma_i}} \hat{H}_0 + X^\dagger \frac{\partial X}{\partial A^{\sigma_i}} \hat{H}_0^2 + \eta \rho_\beta^{1/2} \hat{\mu} \frac{\partial X}{\partial A^{\sigma_i}} \} = 0 \quad (57)$$

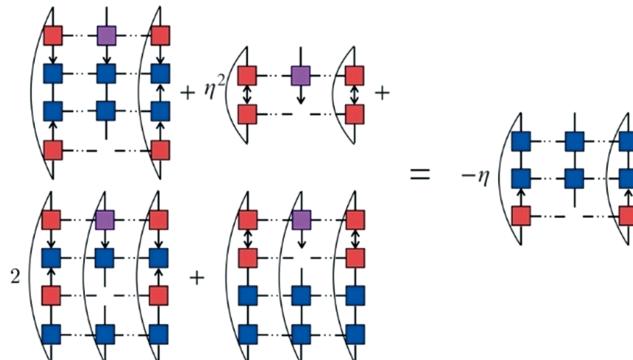


Fig. 8 Linear equation $\partial F/\partial A^{\sigma_i} = 0$ (Eq. 55) to optimize the local site A^{σ_i} (in purple) at finite temperature^[22]

A^{σ_j} ($j \neq i$) is marked in red. The operators $\omega - \hat{H}_0$, \hat{H}_0 , $\hat{\mu}$, $\rho_\beta^{1/2}$ are shown in blue.

Copyright 2020, American Chemical Society.

4.4 Chebyshev 展开矩阵乘积态

在 3.4 节介绍了零温度下采用 Chebyshev 展开的 DMRG 方法. Tiegel 等^[24]将其推广到求解有限温度的谱函数:

$$S(\omega) = \langle \psi_T | \hat{O}^\dagger \delta(\omega - \hat{L}) \hat{O} | \psi_T \rangle \quad (58)$$

如同零温度的做法, 需要先将 ω 与 L 投影, 对于 $\omega \in [\omega_{\min}, \omega_{\max}]$, 作如下操作:

$$\omega' = \frac{\omega - \omega_{\min}}{W/2W'} - W', \quad \hat{L}' = \frac{\hat{L} - \omega_{\min}}{W/2W'} - W' \quad (59)$$

其中, $W = \omega_{\max} - \omega_{\min}$,

$$\delta(\omega - \hat{L}) = \frac{1}{W/2W'} \delta(\omega' - \hat{L}') = \frac{2W'}{W\pi \sqrt{1 - \omega'^2}} \left(g_0 + 2 \sum_{n=1}^{N-1} g_n T_n(\hat{L}') T_n(\omega') \right) \quad (60)$$

将式(60)代入式(58), 可得到与在零温度下相同的表达式[参见 3.4 节中式(34)], 其中 Chebyshev

矩 $\mu_n = \text{Tr} \{ \hat{t}_n \hat{t}_0 \}$, \hat{t}_n 满足三项递推关系:

$$\hat{t}_n = 2\hat{L}'\hat{t}_{n-1} - \hat{t}_{n-2} \quad (61)$$

式中, $\hat{t}_0 = \hat{O}\rho_\beta^{1/2}$, $\hat{t}_1 = \hat{L}'\hat{t}_0$.

5 应用

自1995年Hallberg^[17]提出Lanczos DMRG求解一维Heisenberg模型的自旋关联函数以来,频域空间的DMRG算法逐渐发展,并被广泛应用于电子体系(Hubbard模型及其扩展、Anderson杂质模型、从头算量子化学哈密顿量)、电-声子体系(Holstein模型)、自旋体系(Heisenberg模型)等不同体系响应性质的计算。下面将从电子问题以及电声子耦合问题两个方面介绍其代表性的应用场景。

5.1 电子问题

无机半导体一般具有较大的介电常数 $\epsilon > 10$,因此对于固相下的分子间库仑相互作用可以实现很好的屏蔽,故常用单电子的能带模型。然而,对于有机半导体而言,分子间的相互作用力以相对小的范德华力为主,一般具有较小的介电常数(ϵ 约为2~4),对于分子间的库仑相互作用不能较好地屏蔽,体系经光激发产生的电子-空穴对(激子)的结合能较大,激子相对局域,半径较小。扩展的Hubbard-Peierls模型是考虑电子-空穴之间的吸引势的一种简单处理方式:

$$\hat{H} = -\sum_i t [1 + (-1)^i \delta] (c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_i (n_i - 1)(n_{i+1} - 1) \quad (62)$$

式中, t 为最近邻跳跃积分; δ 为调节键长的参数,描述了Peierls不稳定性。如对于聚乙炔链来说,双键对应的跳跃积分为 $t(1+\delta)$,单键对应的跳跃积分为 $t(1-\delta)$, U 为占位库仑排斥, V 为最近邻的库仑势,如图9所示。

基于此哈密顿量, Pati等^[8]研究了不同长度的链在不同参数下的三阶非线性极化率,见图10。

3.2节已经介绍了基于CV-DMRG如何求解线性响应性质,尽管非线性响应的表示更为复杂,但仍可采用CV-DMRG在同一框架下进行计算^[5,8]。

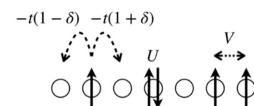


Fig. 9 Representation of extended Hubbard-Peierls model

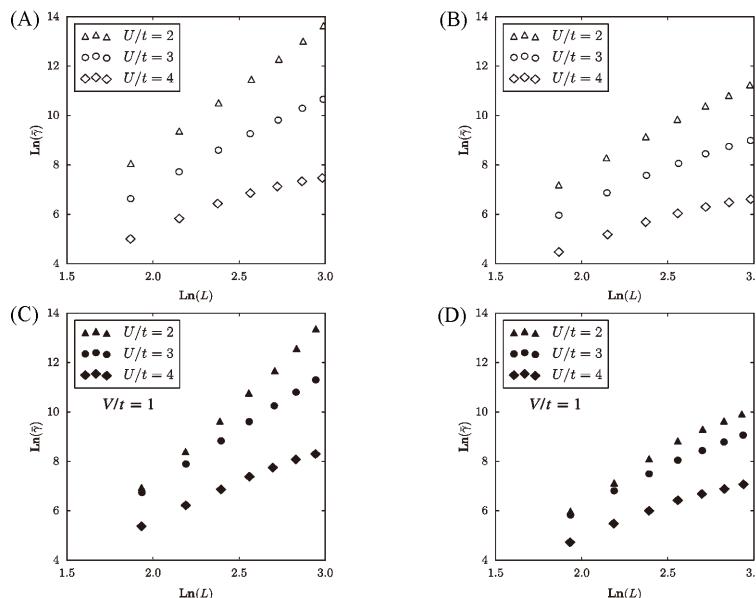


Fig. 10 Plot of the log of average third-order polarizability $\bar{\gamma}$ vs. log of the chain length L ^[8]

Hubbard chain with three different values of U/t for $\delta=0$ (A) and $\delta=0, 0.09$ (B); Hubbard-Peierls chain with three different values of U/t and $V/t=1$ for $\delta=0$ (C) and $\delta=0, 0.09$ (D).

Copyright 1999, American Physical Society.

Jeckelmann^[21]基于CV-DMRG方法提出了DDMRG方法，并通过计算流-流关联函数计算上述模型在不考虑近邻电子关联($V=0$)时的光电导谱(见图11)，当再忽略式(62)中的Hubbard项($U=0$)时，此哈密顿量描述了自由电子体系，因此其光电导率可以精确求解，由图11(A)可见，基于DDMRG的结果与精确解完全重合，印证了该方法的精确性和有效性。图11(B)描述了对于Mott-Hubbard模型、Peierls模型以及Hubbard-Peierls模型3种不同参数条件下的光电导率。

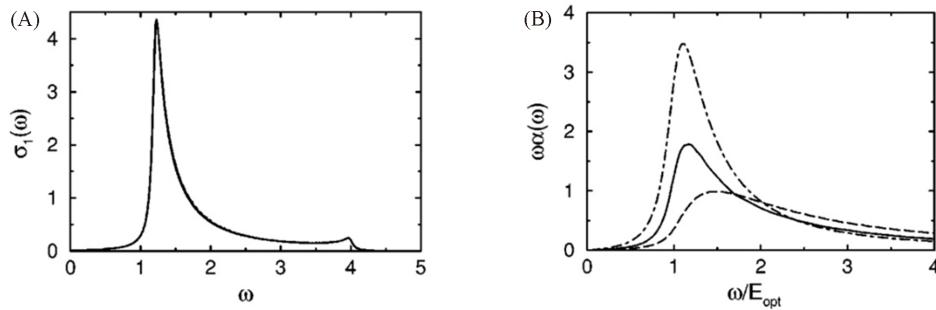


Fig. 11 Optical conductivity calculated by DDMRG^[21]

(A) Peierls insulator with $U=0$ and $\delta=0.3$, both DDMRG result for a 128-site chain and the exact result in the thermodynamic limit are shown(broadening width $\eta=0.05t$); (B) optical conductivity on a 128-site chain for: Mott-Hubbard insulator with $U=3t$, $\delta=0$ (dashed), Peierls insulator with $U=0$, $\delta=0.15$ (dot dashed), and Hubbard-Peierls insulator with $U=2.3t$, $\delta=0.075$ (solid), broadening width $\eta=0.1t$.

Copyright 2002, American Physical Society.

Chan等^[25]发展了解析的线性响应DMRG方法，通过计算聚乙炔的极化率，将其与DDMRG方法进行了比较。对于较小的 M (如25)时，DDMRG在某些情况下误差较大，甚至达到了50%，相比之下，解析线性响应DMRG的精度远远大于DDMRG，随着 M 的增大，两种方法都逐渐收敛，当 $M=250$ 时，DDMRG的结果略优于解析线性响应DMRG。此外，Chan等^[14]将DDMRG应用到一维氢链模型以及Hubbard模型，通过求解单电子格林函数得到光电子能谱，以FCI的结果为基准比较了DDMRG与TD-DMRG的表现，如图12所示，随着 M 的增大，两者均逐渐收敛到FCI的结果，DDMRG明显收敛速度更快，此外，他们还将DDMRG用于精确计算水分子中O_{1s}轨道的核电离能。

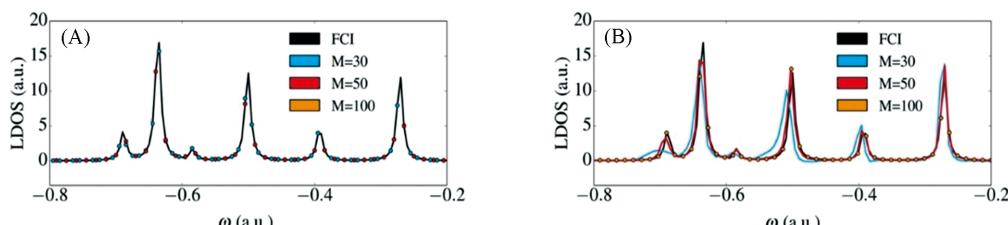


Fig. 12 Dependence of the local density of states at the central site of a hydrogen chain($N=10$) with different bond dimensions^[14]

A broadening(η) of 0.005 a. u. has been used. (A) DDMRG result, (B) TD-DMRG result.

Copyright 2017, American Chemical Society.

5.2 电声子耦合问题

对于 π 电子共轭的有机分子聚集体系的能量转移与电荷转移常常伴随着核的运动，其光电响应性质从而受到电声子耦合的影响，当电声子耦合比较弱时，基态可以考虑为在被声子云“缀饰”的接近自由的电子的图像，当电声子耦合比较强时，晶格畸变导致电子自陷而形成了一种准粒子，也被称为极化子。White等^[43]基于Lanczos DMRG研究了Holstein模型中电声耦合强度对于电子运动的影响(图13)，图中 γ 为第*i*个格点对应的电声耦合强度， t 为最近邻格点的跳跃积分。该图展示了与光学电导率相关的部分物理量随电声耦合强度 γ 的变化。对于光学电导率有 $\sigma(\omega)=D\delta(\omega)+\sigma'(\omega)$ ， D 来源

于光电导率的Drude峰, 对应于光电导率相干项的权重, $\sigma'(\omega)$ 对于非相干项的权重。在图13(A)中, T 为每个格点上的平均电子动能, 并与 $\sigma(\omega)$ 存在 $\int_0^\infty \sigma(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2} (-T)$ 的关系, 即 T 刻画了光电导率的总权重。当电声耦合强度 $\gamma = 0$ 时, 非相干项 $\sigma'(\omega)$ 对于光电导率的贡献为0, 存在 $D = T$ 的关系, 即对应于无相互作用的自由电子系统。随着 γ 的增加, D 与 T 均下降, D 下降得相对更快, 且在 $\gamma > 2t$ 时变得很小, 光电导率的相干项的贡献(D 与 T 的比值)逐渐减小, 即非相干项比重增大, 由于电声相互作用的增强形成了局域的极化子。从图13(B)也可见, 在极化子范围内($\gamma = 2.5t$), 谱的形状更为复杂。

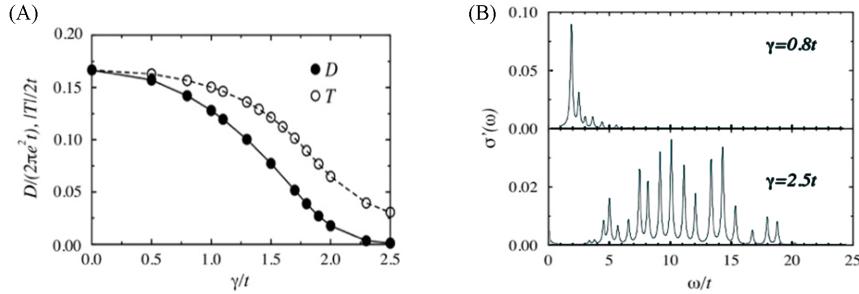


Fig. 13 Dynamical properties of Holstein model^[43]

(A) Drude weight D and the kinetic energy per site T as a function of the electron-phonon coupling γ ; (B) the incoherent part of the optical conductivity $\sigma'(\omega)$ in the quasi-free electron regime ($\gamma = 0.3t$) and in the small polaron regime ($\gamma = 2.5t$).

Copyright 1999, American Physical Society.

最近, 我们^[22]基于MPS/MPO的框架给出了零温度及有限温度下的DDMRG算法, 并通过计算偶极-偶极关联函数得到分子聚集体的吸收、发射光谱, 该算法已在DMRG开源程序Renormalizer^[58]中实现。Holstein模型被用以描述同时存在分子间激子耦合与分子内电子-振动相互作用的体系如下:

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum_{ij} J_{ij} a_i^\dagger a_j + \sum_{in} \omega_{in} b_{in}^\dagger b_{in} + \sum_{in} \omega_{in} g_{in} a_i^\dagger a_i (b_{in}^\dagger + b_{in}) \quad (63)$$

式中, ε_i 为第*i*个分子的绝热激发能; J_{ij} 是第*i*, *j*个分子之间的激子耦合; ω_{in} 与 g_{in} 分别为第*i*个分子的第*n*个谐振子振动模式的频率以及对应的电声耦合系数, 如图14所示。

图15给出了DDMRG计算分子二聚体的吸收、发射强度在不同的参数空间的误差(以精确对角化结果为标准), 并与此前发展的高精度含时密度矩阵重正化群(TD-DMRG方法)^[15]进行了比较。

该二聚体模型体系带有一个频率为 ω_0 的简谐振动模式(16个振动能级), 选取了不同的激子耦合 $J = \pm \omega_0$ (H/J聚集体), 不同的黄昆因子 $S = g^2$ 以及不同的温度 $k_B T \in [\omega_0, 2\omega_0, 4\omega_0]$ 进行研究, 对于DDMRG及TD-DMRG的计算采用了同样的Lorentz展宽 $\eta = 0.1\omega_0$ 。在给定 $M=120$ 的条件下, DDMRG的误差在整体的参数空间均小于TD-DMRG, 尤其是在低温区达到了近乎精确的结果, 但其误差随着温度升高而上升, 这是由于在高温下存在更多的态之间跃迁, 这对于CV的截断是不利的, 需要保留更大的维数(M)来达到更高的精度, 因此DDMRG更适合于计算低温区的响应性质。需要指出的是, 对于大量的有机共轭分子存在着 ω_0 在 1400 cm^{-1} 的振动序列(Vibronic progression), 在室温下处于 $k_B T \leq \omega_0$ 的区间。在此之前, n 粒子近似作为一种经济有效的方法被成功应用于一系列光谱性质的理论研究^[59], 将DDMRG与 n 粒子近似进行了比较, 以揭示 n 粒子近似的适用区间。图16比较了双粒子近似(2-PA)与DDMRG在3种不同的激子耦合强度下的不同温度下的0-0发射峰的强度, 可见双粒子近似对于相对弱

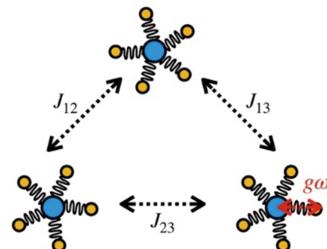


Fig. 14 Graphical representation of molecular aggregates characterized by Holstein model

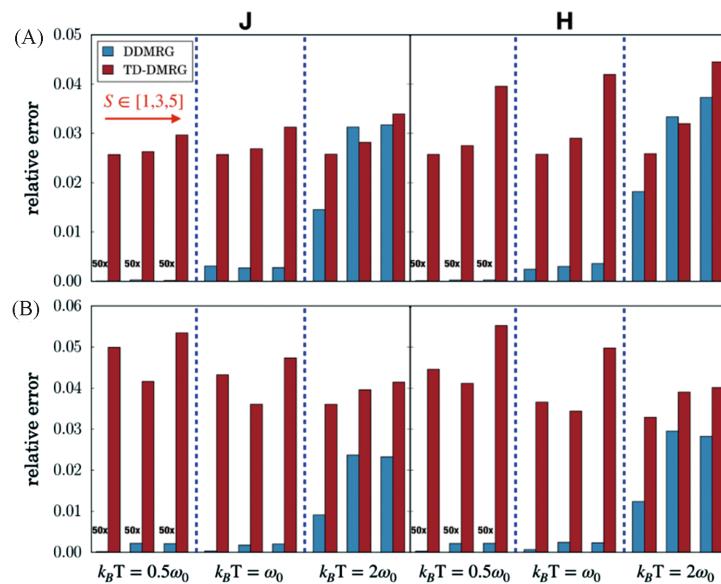


Fig. 15 Relative error for J- and H-aggregates with different Huang-Rhys factor ($S \in [1.0, 3.0, 5.0]$) across different temperature ($k_B T \in [0.5\omega_0, \omega_0, 2\omega_0]$)^[22]

Note the error of DDMRG at $k_B T = 0.5\omega_0$ is magnified by 50 times to make it clearly visible. (A) Absorption; (B) emission.

Copyright 2020, American Chemical Society.

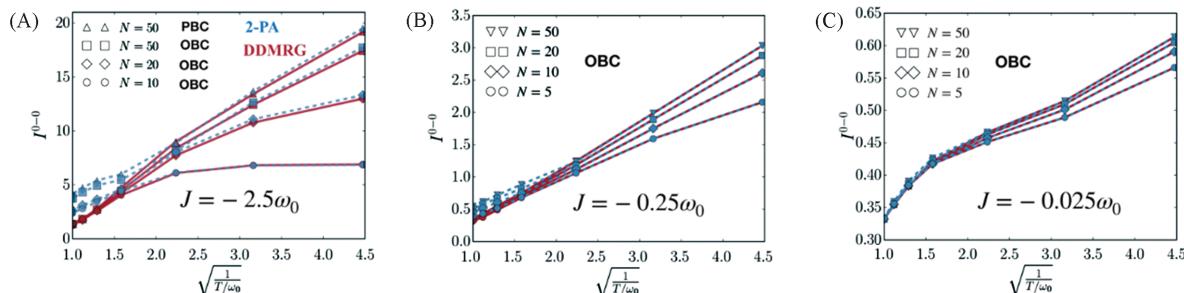


Fig. 16 0-0 emission strength I^{0-0} as a function of $T^{-1/2}$ for different excitonic coupling J_0 (A linear relation between them is predicted by strong excitonic coupling perturbation theory)^{[59][22]}

(A) $J_0 = -2.5\omega_0$; (B) $J_0 = -0.25\omega_0$; (C) $J_0 = -0.025\omega_0$.

Copyright 2020, American Chemical Society.

的耦合与较低温度下可以给出令人满意的结果，但在较高温度与强激子耦合条件下表现较差，只考虑双粒子近似不足以描述较大的极化子。进一步探究了0-0发射峰与激子相干长度的关系，发现在3种不同耦合情况二者都几乎呈线性关系。针对可进行精确对角化的五聚体体系(最近邻作用)，比较了 n 粒子近似方法与DDMRG的误差，由图17(A)所示，当 $k_B T=\omega_0$ 时，双粒子近似约存在30%的高估，最简单的单粒子近似计算在 $k_B T=\omega_0$ 时具有相当大的误差，使用 $M=50$ ，DDMRG便实现了与4粒子近似相当的精度，此外，图17(B)展示了 $k_B=\omega_0$ 时的发射强度。

作为一种新的频率空间的响应计算方法，CheMPS在电子-振动耦合体系的应用仍未曾有探索，在这里，我们首次将CheMPS应用于计算Holstein模型在零温度以及有限温度下的吸收光谱，展示该算法的主要特点，并做出相应的讨论。以每个分子带有一个频率为 ω_0 的振动模式(振动能级数为16)的二聚体为研究对象，图18给出了利用CheMPS在系统总的能空间下计算的零温度以及有限温度($k_B T=\omega_0/2$)时的吸收光谱 $S(\omega)$ [式(15)和式(53)]。为了将其与DDMRG进行比较，首先利用Lorentz系数[式(33)， $\lambda=4$]对于给定的Chebyshev矩的个数 N (即演化的步数)得到其在频率 ω 处相应的Lorentz展宽(详见3.4节)，而后进行在该展宽下的DDMRG单个频率计算。CheMPS与DDMRG在零温度以及有

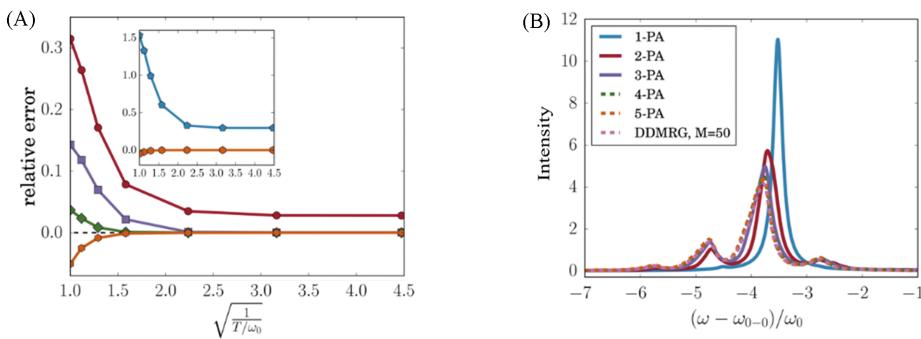


Fig. 17 Comparison between DDMRG and n -particle approximation^[22]

(A) Relative error of 0-0 emission strength of an open boundary 5-site system using n -particle approximation and DDMRG; (B) the emission spectrum at $k_B T = \omega_0$ with broadening width $\eta = 0.1\omega_0$, the pre-factor of the frequency index of the line strength is omitted.

Copyright 2020, American Chemical Society.

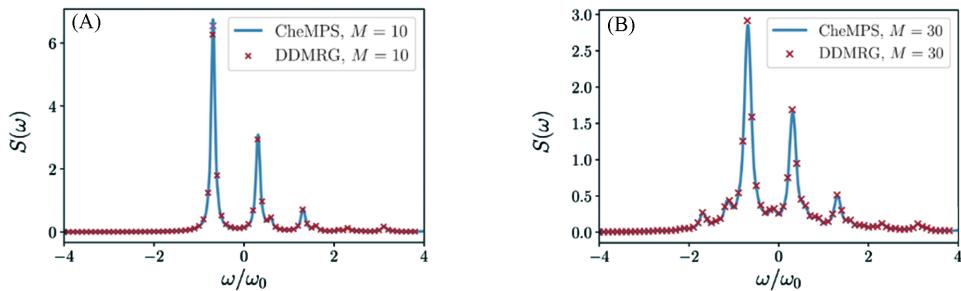


Fig. 18 Linear absorption spectrum (omit the pre-factor of the frequency index) of dimer model using CheMPS and the comparison with DDMRG

(A) At zero temperature $T=0$; (B) at finite temperature $k_B T = \omega_0/2$.

限温度在同样的 M 下实现了很好的吻合(且两种方法的结果均关于 M 收敛). 图 19 展示了不同的演化步数 N 得到的吸收光谱, 根据在 3.3 节中提到的 Lorentz 展宽演化的步数 N 的关系(展宽与演化的步数呈反比), CheMPS 方法可以通过调整演化的步数精确地调控光谱的精细程度.

图 18 所示的光谱所在的频率区间只占了系统能量空间的一小部分, 由图 19 可见, 在相当大的能量范围内是没有吸收强度的. 根据 3.3 节提到的 Lorentz 展宽与实际计算时被投影的频率区间宽度的关系, 宽度越大, 为了达到相同的 Lorentz 展宽就需要演化更多的步数. 对于我们在本文研究的 Holstein 模型而言, 系统的能量区间的最大值是激发态的能量最高点与基态的能量最低点的差值, 在模式较多或振动能级数较高的时候, 如此高能态的振子强度几乎为零, 我们实际关心的光谱范围将远远小于系统总的能量区间. 因此, 不将系统的整个能量区间投影到 $[-1, 1]$ 之间, 而是选取一个有效的能量区间

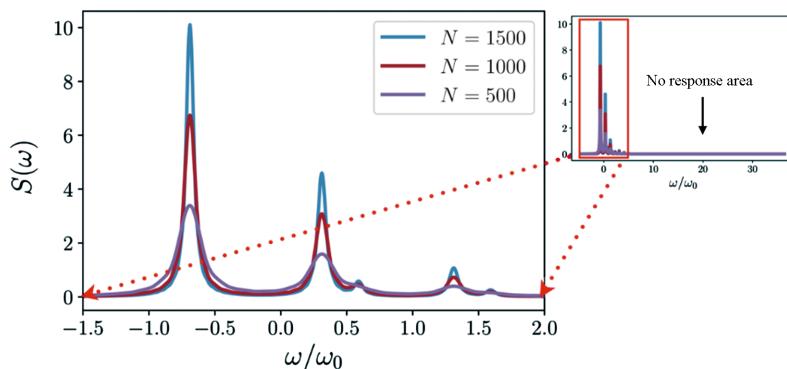


Fig. 19 Linear absorption spectrum using different numbers of Chebyshev moments for expansion

$W^*(W < W)$, 尤其是对于考虑电子-振动耦合系统的光谱将大大减少所需演化的步数.

图20展示了当选取的有效能量区间 W^* 为系统的总能量区间 W 的一半时的零温度的吸收光谱, 并将其与选择总能量区间 W 直接计算的结果进行了比较. 当选择的有效能量区间 $W^* < W$ 时, 确实可以用较少的演化步数得到同样的精细程度(见图20的蓝线). 然而, 对于同样选取 $W^* = W/2$, 如果不做能量截断, 在演化到 $N = 70$ 时便发散了(见图20插图). 随着演化的继续, 选取有效能量空间 W^* 的方案会产生误差(见图20的红线), 这与Krylov子空间的维度 d_k 与扫描圈数 n_s 有关, 图21展示了不同的 d_k 与 n_s 计算光谱的相对误差, 可以发现, d_k 与 n_s 对于误差的影响均不是单调的, 因为截断是局部进行的, 因此可能会存在“欠截断”与“过截断”的效果. 说明选取怎样的有效能量空间 W^* , 多大的 d_k 与 n_s 是没有明确的准则去遵循的, 而且其最优组合将视不同体系决定.

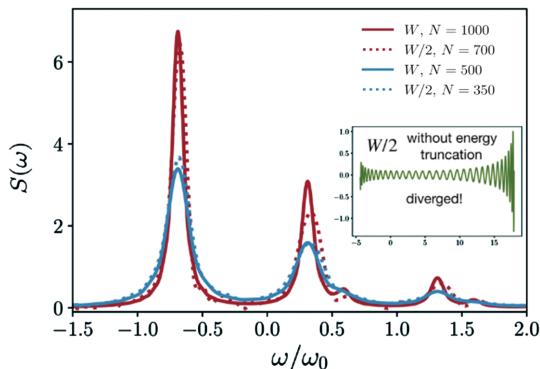


Fig. 20 Linear absorption spectrum calculated by using effective frequency window and the energy truncation scheme with the Krylov subspace dimension $d_k = 10$ and $n_s = 1$ sweep times

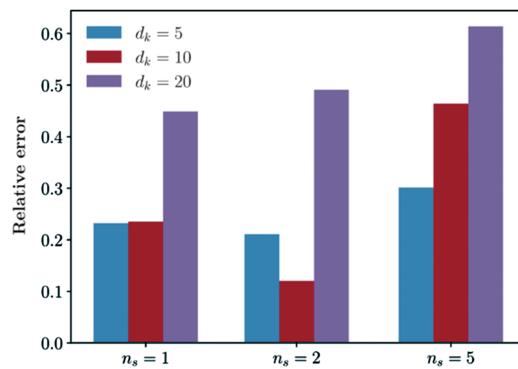


Fig. 21 Relative error using effective band($W^* = W/2$) at $N=700$ with respect to the full many body band calculation at $N=1000$ for different combinations of Krylov subspace dimension d_k and sweep times n_s for energy truncation

6 总结与展望

DMRG作为一种计算低维强关联体系电子结构的方法, 近20多年来已经逐渐地成为量子化学的重要计算手段. 对于电子结构问题, DMRG可以作为CASSCF中取代Full CI的求解器, 从而使得可处理的活性空间远大于传统的方法. 近几年, 随着含时DMRG和响应理论的发展, 已迅速发展成为计算复杂体系量子力学和光谱的高精度方法. 求解响应性质有两种不同的角度: (1)直接在频率域求解响应函数; (2)通过时间演化得到时间关联函数, 并通过傅里叶变换得到频率域的信息. 本文详细阐述了频率空间的几种不同的算法, 并介绍了其应用. DDMRG的优点是可以实现大规模的并行计算, 即每个频率的精确计算都是独立进行的, 最后收集起来就得到了整个频域的谱线. 对于只需计算少量点的响应性质计算的时候, DDMRG将是首要的选择. CheMPS尽管也是一种频率域的计算方法, 但其可以一次性得到所有频率的响应信息, 因其更为快速, 将CheMPS首次应用到计算电声子耦合系统的响应性质, 展示了该算法的主要特点以及进一步探索的方向, 如果系统有响应信息的频率区间占整个系统的能量空间的绝大部分, CheMPS将是一种兼顾精度与计算量的计算方法, 如果有响应的频率区间只占了整个系统的能量空间的一小部分, 可以在有效的频率空间进行展开, 同时需要做能量截断, 这可以大大节省演化的步数, 然而一种高效的、可靠的能量截断方案有待进一步的探索. 电声耦合体系拥有较大的系统能量空间, 尤其是对于多分子、多模式与振动能级高的情况, 需要探索一种高效的、可靠的能量截断方案.

TD-DMRG作为一种数值精确的方法被广泛用于超快动力学的计算, 相较于频率空间的方法, TD-DMRG可以给出实时动力学信息. 此外, TD-DMRG可以一次性得到整个频率空间的响应性质. TD-DMRG的弱点在于长时间演化, 首先在演化的过程中存在误差的累积, 另外, 由于系统的纠缠随着

时间增加,为了获得相同的精度,所需的 M 应随时间增加而变大^[33-35]. 频率空间的方法可以避免这一问题,有望给出更为精确的结果. 在频率空间算法中,CV-DMRG以及其衍生算法DDMRG算法需要对每一个频率分别进行计算,具有非常高的精度,但是存在计算速度慢的问题,但可以利用其天然并行的优势以及通过GPU加速张量计算^[22]大大缩短计算时间.

借助于热场动力学(纯化)的方法,响应性质的计算被自然地推广到有限温度. 热场动力学方法以无穷高温度下的最大纠缠态作为演化的初态进行虚时演化,因此对于较低温度需要演化更多步,最小纠缠典型量子热态(Minimally entangled typical thermal states, METTS)方法^[60]是对于热场动力学方法在 $T \rightarrow 0$ 的低温计算的有力补充.

近几年的发展也表明,DMRG方法尤其是其矩阵乘积态的理论形式除了作为一种解决电子相关问题的有效方法,也是一种高效、准确的复杂体系量子力学和光谱计算方法,这方面的研究还处于初始阶段,大量的探索性工作有待开展,本文所涉及频域的动态DMRG代表着一种探索,将在更多的应用实例中得到发展.

参 考 文 献

- [1] White S. R., *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69(19), 2863—2866
- [2] White S. R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, 48(14), 10345—10356
- [3] Shuai Z., Bredas J. L., Pati S. K., Ramasesha S., *Proc. SPIE*, 1997, 3145, 293—302
- [4] Shuai Z., Pati S. K., Bredas J. L., Ramasesha S., *Synth. Met.*, 1997, 85(1—3), 1011—1014
- [5] Ramasesha S., Pati S. K., Krishnamurthy H. R., Shuai Z., Brédas J. L., *Synth. Met.*, 1997, 85, 1019—1022
- [6] Shuai Z., Brédas J. L., Saxena A., Bishop A. R., *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 2549—2555
- [7] Yaron D., Moore E. E., Shuai Z., Brédas J. L., *J. Chem. Phys.*, 1998, 108(17), 7451—7458
- [8] Pati S. K., Ramasesha S., Shuai Z., Brédas J. L., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, 59(23), 14827—14830
- [9] White S. R., Martin R. L., *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(9), 4127—4130
- [10] Chan G. K. L., Head-Gordon M., *J. Chem. Phys.*, 2002, 116(11), 4462—4476
- [11] Vidal G., *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93(4), 40502
- [12] White S. R., Feiguin A. E., *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93(7), 76401
- [13] Haegeman J., Lubich C., Oseledets I., Vandereycken B., Verstraete F., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2016, 94(16), 165116
- [14] Ronca E., Li Z., Jimenez-Hoyos C. A., Chan G. K. L., *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, 13(11), 5560—5571
- [15] Ren J., Shuai Z., Chan G. K. L., *J. Chem. Theory Comput.*, 2018, 14(10), 5027—5039
- [16] Li W., Ren J., Shuai Z., *J. Chem. Phys.*, 2020, 152(2), 24127
- [17] Hallberg K. A., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1995, 52(14), R9827
- [18] Dargel P. E., Honecker A., Peters R., Noack R. M., Pruschke T., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, 83(16), 161104
- [19] Dargel P. E., Wöllert A., Honecker A., McCulloch I. P., Schollwöck U., Pruschke T., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, 85(20), 205119
- [20] Kühner T. D., White S. R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, 60, 335—343
- [21] Jeckelmann E., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, 66(4), 045114
- [22] Jiang T., Li W., Ren J., Shuai Z., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 3761—3768
- [23] Holzner A., Weichselbaum A., McCulloch I. P., Schollwöck U., von Delft J., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, 83(19), 195115
- [24] Tiegel A. C., Manmana S. R., Pruschke T., Honecker A., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, 90(6), 060406
- [25] Dorando J. J., Hachmann J., Chan G. K. L., *J. Chem. Phys.*, 2009, 130(18), 184111
- [26] Wouters S., Nakatani N., van Neck D., Chan G. K. L., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, 88(7), 075122
- [27] Nakatani N., Wouters S., van Neck D., Chan G. K. L., *J. Chem. Phys.*, 2014, 140(2), 24108
- [28] Yao Y., Sun K. W., Luo Z., Ma H., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(2), 413—419
- [29] Greene S. M., Batista V. S., *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, 13(9), 4034—4042
- [30] Baiardi A., Reiher M., *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, 15(6), 3481—3498
- [31] Schröder F. A., Turban D. H., Musser A. J., Hine N. D., Chin A. W., *Nat. Commun.*, 2019, 10(1), 1062
- [32] Xie X., Liu Y., Yao Y., Schollwöck U., Liu C., Ma H., *J. Chem. Phys.*, 2019, 151(22), 224101
- [33] Goertz D., Kollath C., Schollwöck U., Schütz G., *Phys. Rev. E*, 2005, 71(3), 36102
- [34] Barthel T., Schollwöck U., White S. R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, 79(24), 245101
- [35] Kloss B., Lev Y. B., Reichman D., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2018, 97, 024307
- [36] Ganahl M., Thunström P., Verstraete F., Held K., Evertz H. G., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, 90(4), 045144
- [37] Haegeman J., Osborne T. J., Verstraete F., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, 88(7), 075133

- [38] Schollwöck U., *Ann. Phys.*, **2011**, *326*(1), 96—192
- [39] Chan G. K. L., Keselman A., Nakatani N., Li Z., White S. R., *J. Chem. Phys.*, **2016**, *145*(1), 14102
- [40] Kubo R., *J. Phys. Soc. Japan*, **1957**, *12*(6), 570—586
- [41] Mahan G. D., *Many-Particle Physics*, Springer Science & Business Media, Berlin, 2013
- [42] Gagliano E. R., Balseiro C. A., *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, *59*(26), 2999—3002
- [43] Zhang C., Jeckelmann E., White S. R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1999**, *60*(20), 14092—14104
- [44] Yu W., Haas S., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2000**, *63*(2), 024423
- [45] Okunishi K., Akutsu Y., Akutsu N., Yamamoto T., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2001**, *64*(10), 104432
- [46] Garcia D. J., Hallberg K., Rozenberg M. J., *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*(24), 246403
- [47] Soos Z. G., Ramasesha S., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*(2), 1067—1076
- [48] Nocera A., Alvarez G., *Phys. Rev. E*, **2016**, *94*(5), 053308
- [49] Silver R. N., Röder H., *Int. J. Mod. Phys. C*, **1994**, *5*(4), 735—753
- [50] Wang L. W., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1994**, *49*(15), 10154—10158
- [51] Weiße A., *Eur. Phys. J. B-Condensed Matter Complex Syst.*, **2004**, *40*(2), 125—128
- [52] Weiße A., Wellein G., Alvermann A., Fehske H., *Rev. Mod. Phys.*, **2006**, *78*(1), 275—306
- [53] Umezawa H., Matsumoto H., Tachiki M., *Thermo Field Dynamics and Condensed States*, North Holland, Amsterdam, 1982
- [54] Verstraete F., Garcia-Ripoll J. J., Cirac J. I., *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*(20), 207204
- [55] Zwolak M., Vidal G., *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*(20), 207205
- [56] Feiguin A. E., White S. R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2005**, *72*(22), 220401
- [57] Kokalj J., Prelovšek P., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2009**, *80*(20), 205117
- [58] Renormalizer, <https://github.com/shuaigroup/Renormalizer>
- [59] Spano F. C., *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*(16), 7643—7658
- [60] White S. R., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *102*(19), 190601

Frequency Domain Density Matrix Renormalization Group[†]

JIANG Tong, REN Jiajun, SHUAI Zhigang*

(Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering, Ministry of Education,
Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Density matrix renormalization group(DMRG) has been developed for electron correlation in low-dimensional system and has been quickly applied to quantum chemistry as a powerful method for electronic structure calculation and for quantum dynamics of complex system. After more than 20 years of development, a series of effective methods for calculating dynamic response properties within DMRG have been developed and have been extensively applied for spectroscopy. We will first briefly describe the main features of DMRG, including its matrix product state(MPS) formulation. Based on the linear response theory, we focus on describing the DMRG algorithms in frequency domain to solve the response properties both for zero temperature and finite temperature. We then introduce several most relevant applications in electronic correlation problems and electron-phonon correlation problems.

Keywords Density matrix renormalization group(DMRG); Matrix product state; Linear response property; Molecular aggregate; Electron-phonon coupling

(Ed.: Y, K, S)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21788102) and the National Key Research and Development Program of China(No.2017YFA0204501).