

分类号: O469

密 级: 公开

U D C:

单位代码: 11646

宁波大学

硕士学位论文

论文题目: 光合作用捕光系统中能量传输的研究

学 号: 1211071057

姓 名: 冷轩

专业名称: 光学

学 院: 理学院

指导教师: 梁先庭 教授

论文提交日期: 2015 年 04 月 13 日

A Thesis Submitted to Ningbo University for the Master's Degree

The study of energy transfer in photosynthesis light-harvesting
systems

Candidate: Xuan Leng

Supervisors: Professor Xian-Ting Liang

Faculty of Science
Ningbo University
Ningbo 315211, Zhejiang P.R.CHINA

April 13, 2015

独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得宁波大学或其他教育机构的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

签名：_____ 日期：_____

关于论文使用授权的声明

本人完全了解宁波大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵循此规定）

签名：_____ 导师签名：_____ 日期：_____

摘 要

二维三阶非线性响应电子光谱是研究微观结构和微观动力学强有力的工具。它已经被广泛应用于光合作用捕光系统中能量传输的研究中。在本论文中，我们重点介绍二维电子光谱的理论模拟。通过二维电子光谱的模拟，我们研究了两个经典的光合作用捕光系统。其中一个是来自绿色硫细菌的 Fenna-Matthews-Olson (FMO) 复合物；另一个是来自 *Rhodomonas* CS24 中的 phycoerythrin 545 (PE545)。

第一章，我们介绍了二维电子光谱的基础知识，主要包括光与物质相互作用，密度矩阵微扰展开， n 阶响应函数，线性吸收谱和三阶响应函数。

第二章，我们推导了级联运动方程。级联运动方程的基本思想是用无穷多个级联辅助密度矩阵来模拟系统与热库的作用。

第三章，我们研究了绿色硫细菌中捕光天线复合物 FMO 的一个子单元和反应中心的能量传递。首先，通过实验报道的细菌叶绿素分子的能量和它们间的耦合强度，构建了该系统包含反应中心的哈密顿量及约化模型。然后，基于该哈密顿量模型通过级联运动方程研究了不同分子间和反应中心的激子布居演化。最后，为了获得在能量传输过程中不同激子态间的相干性，计算了 FMO 及其约化模型的二维三阶光子回波谱。结果显示在能量捕获过程中，FMO 复合物存在冗余结构。该发现将有助于找出一些简化结构来构建人造光合作用材料。

第四章，我们用级联运动方程方法模拟了在室温下的 PE545 的二维电子光谱。模拟结果和 Wong 等人 (Nat. Chem. 2012, 4, 396) 的实验结果很吻合，并绘制了光谱 Rephasing 部分的交叉峰和 nonrephasing 部分的对角峰的演化。峰值随布居时间的振荡频率和相位都和实验结果一致。

最后，我们总结了我们的工作，并对光合作用捕光系统中能量传输的研究遇到的困难和方向进行了展望。

关键词：二维电子光谱、量子耗散系统、HEOM、FMO、PE545

Abstract

The two-dimensional third-order nonlinear response electronic spectroscopy (2DES) is a powerful research tool in probing micro structure and micro dynamics. It has been widely used in the study of energy transfer in photosynthesis light-harvesting systems. In this thesis, we will focus on the theoretical simulation of the 2DES. Two typical photosynthesis light-harvesting systems will be studied by simulating the 2DES. One is the Fenna-Matthews-Olson (FMO) complex from green sulfur bacterium. The other one is the phycoerythrin 545 (PE545) from *Rhodomonas* CS24.

In Chapter one, we introduce the fundamental knowledge about the 2DES, mainly including the light-matter interaction, perturbative expansion of the density matrix, n th-order response functions, linear absorption spectra and third-order nonlinear response function.

In Chapter two, we derive the hierarchical equations of motion (HEOM). The basic idea of the HEOM approach is to mimic the system-bath interaction via an infinite hierarchy of auxiliary density matrices.

In Chapter three, we investigate the system including a subunit of FMO antenna complex and its reaction center (sink). At first, through fixing the site energies of bacteriochlorophyll molecules and the coupling strength between the BChls, we construct a Hamiltonian of the FMO-sink and its reduced models. Then, based on the Hamiltonian and by using the HEOM approach we investigate the evolutions of the populations of different BChls and the sink states. Thirdly, in order to observe the coherence between different states in the processes of energy transfer, we calculate the 2DES of the FMO and its reduced models in different waiting times. Our results imply that for energy harvesting there may be some redundant chromophores in the FMO complex. This discovery may be helpful to find out some reduced structures for simulating photosynthesis.

In Chapter four, we reproduce the 2DES of PE545 at ambient temperature (294 K) by using the HEOM approach. The simulated spectra are in agreement with the experimental results reported in Wong et al. (*Nat. Chem.* 2012, 4, 396). The evolutions of cross peaks for rephasing spectra and diagonal peaks for nonrephasing spectra have also been plotted. The peaks oscillate with the population times, with frequencies, phases, and amplitudes of the oscillating curves also being qualitatively consistent with the experimental results.

In the last chapter, we summarize our works in this thesis and outlook on the difficulties and research orientation when study the energy transfer in photosynthesis light harvesting systems.

**Key words: two-dimensional electronic spectroscopy, quantum dissipative system,
HEOM, FMO, PE545**

目 录

引 言.....	- 1 -
1 二维电子光谱理论.....	- 3 -
1.1 概述.....	- 3 -
1.2 光与物质相互作用.....	- 4 -
1.3 密度矩阵的微扰展开.....	- 5 -
1.4 n 阶响应函数.....	- 7 -
1.5 线性吸收谱.....	- 8 -
1.6 三阶非线性响应函数.....	- 10 -
1.7 小结.....	- 11 -
2 级联运动方程.....	- 12 -
2.1 概述.....	- 12 -
2.2 开放系统的哈密顿量.....	- 13 -
2.3 系统约化密度矩阵.....	- 15 -
2.3 辅助函数的构建.....	- 18 -
2.4 方程的截断.....	- 19 -
2.5 级联运动方程组.....	- 20 -
2.6 小结.....	- 22 -
3 FMO 捕光复合物冗余结构的研究.....	- 23 -
3.1 概述.....	- 23 -
3.2 哈密顿量的建立.....	- 23 -
3.3 布居演化.....	- 26 -
3.4 二维电子光谱模拟.....	- 27 -
3.5 小结.....	- 31 -
4 捕光天线 PE545 中相干传能的研究.....	- 32 -
4.1 概述.....	- 32 -
4.2 哈密顿量与相关参数.....	- 32 -
4.3 二维电子光谱模拟.....	- 33 -
4.4 小结.....	- 36 -

6 总结与展望.....	- 37 -
参考文献	- 38 -
在学研究成果.....	42
致 谢.....	43

引言

雾霾正在不断的影响着人们的日常生活，而煤炭、石油的燃烧正是产生雾霾的主要原因之一，清洁可持续能源迫在眉睫。如果我们能有效的收集一小时的太阳能就能为全人类提供整整一年的能量。光凭这个结论就有足够的理由让我们去研究和推广太阳能^[1]。中国国土面积这么大，试想一下，如果家家户户每栋楼房顶都放置太阳能电池板并接入电网，这能为我们国家提供多少电能降低多少污染？事实上也正在尝试这么做，可并没有推广开来，为什么？成本太高，回收成本需要很多年。成本是两方面的，一是造价成本，二是器件的工作效率。有机太阳能电池，在前者具有优势，廉价。可惜的是在太阳能转换效率方面目前还不太高。

对太阳能利用最好的系统要数地球上存在久远、分布广泛的生物光合作用系统了。现代生活的主要能源，石油、煤炭、天然气，可以说都是光合作用的结果。十几亿年来，进化的压力促使生物的光合作用捕光系统发展的精密、复杂而具有多样性，可以适应各种生长地和光照条件，而其中的能量传输效率更是接近 100%^[2]。在廉价、高效的太阳能需求的驱动下，我们希望通过研究生物的光合作用捕光系统，了解到更多关于分子层面的能量传输的基本原理，为人造太阳能设备特别是有机太阳能电池提供理论帮助。

最近发展的二维三阶非线性响应超快电子光谱技术，简称二维电子光谱或二维光谱技术，是一种研究生物捕光系统的强有力手段^[2-7]。形象点说，二维超快电子光谱技术是一种给化学反应过程拍照的技术。

应用到光合作用捕光系统中，它可以直观的呈现能量传输路径等动态信息。需要注意的是二维超快电子光谱技术的应用不仅限于光合作用捕光系统，只不过现在更多的兴趣集中于这。目前也有应用于半导体的相关研究，或许也可以拓展到其他生物领域，如血红蛋白与氧作用的过程。

2005 年，美国加州大学伯克利分校 Fleming 领导的小组率先测得绿色硫细菌中起着能量传输作用的 FMO 复合物的二维光谱图，并据此提出了两条主要的能量传输路径^[3]。2007 年，Engel、郑原忠、Fleming 等人又通过 FMO 二维光谱实验在 77K 的温度下发现长达 660 飞秒的拍动信号^[4]。据此他们提出像波一样的能量传输的证据，认为量子相干在能量传输中起着重要作用。他们的研究成果发表在 Nature 上面，这篇论文还入选了 2011 年 11 月出版的《自然》学科经典系列：化学的进程（Nature: the Living Record of Science）一书中。随后 2010 年，美国芝加哥大学 Engel 领导的小组在生理温度 277K (3.85°C) 下再次进行了 FMO 二维光谱实验，仍然发现了至少长达 300 飞秒的拍动信号^[5]。证明在生理温度下光合作用复合物中依然存在长时间的量子相干。同年，加拿大多伦多大学 Scholes 领导的小组更是在室温 (294K, 20.85°C) 下对分子平均间距是 FMO 两

倍多的海藻中的捕光天线蛋白 PE545 和 PC645 进行了二维光谱实验并测得至少 200fs 的拍动信号^[6]。他们认为，是量子相干将蛋白分子联系起来，使得捕光复合物具有更高的能量传输效率。2012 年，Scholes 小组对 PE545 进行了细致的研究。进一步检验了二维光谱的形状，指出二维电光子光谱提供了一个探测捕光复合物绝热自由能的手段^[7]。

理论上模拟二维电子光谱对实验的结果分析、实验改善起着重要的作用。从微观上看，光的吸收与发射都是量子能态的跃迁，所以二维电子光谱的模拟应该是量子力学是息息相关的。事实上也确实如此，在三阶响应函数的架构下，二维电子光谱模拟的核心是量子耗散动力学方法。本文将采用由 Kubo 和 Tanimura 于 1989 年建立的量子耗散动力学方法——级联运动方程 (HEOM)^[8]来完成动力学部分的计算。级联运动方程方法是非马尔科夫、无微扰的量子耗散动力学方法^[9-12]。它已经成功的被应用于色素蛋白质聚合体的激子能量传输的研究^[10, 11]和 FMO 的二维电子光谱的模拟^[9, 13]之中。

本文接下来将分成四个主要部分：第一部分讲述二维电子光谱的基本理论，全程推导了三阶非线性响应函数建立起了二维电子光谱的模拟构架；第二部分则是推导本文重要应用的量子耗散动力学方法——级联运动方程；第三部分研究了绿色硫细菌中 FMO 捕光复合物中冗余结构的问题，指出 FMO 的约化模型具有原模型的特性，人造类似结构时可以进行简化；第四部分则是模拟了加拿大多伦多大学 Scholes 小组 2012 年发表在 Nature Chemistry 上的对 PE545 测得的二维光谱图，指出了当前模拟和实验解释上存在的一些问题。

1 二维电子光谱理论

1.1 概述

二维电子光谱技术的基本理论架构是由 Shaul Mukamel 及其合作者建立起来的^[14]，是一种利用三束相干激光脉冲序列作用样品来产生三阶极化信号的技术。

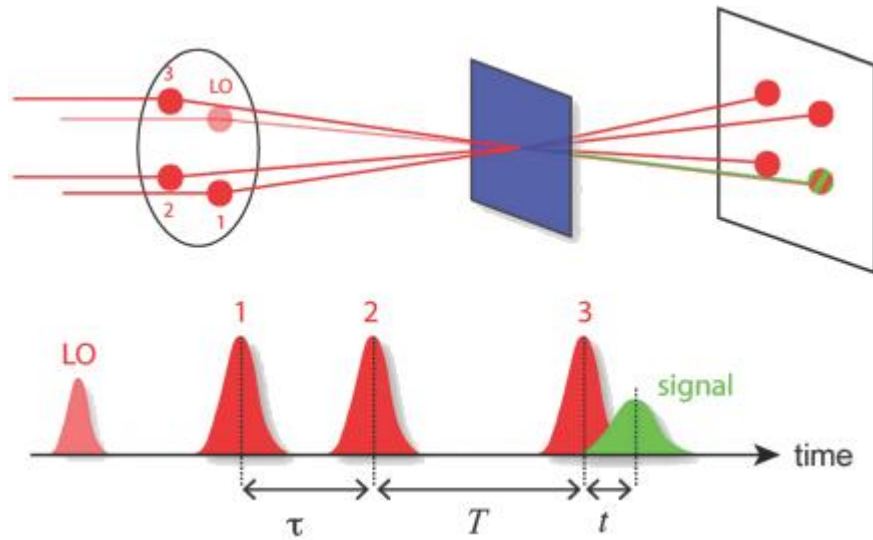


图 1.1 二维电子光谱实验原理图

Fig. 1.1 Two-dimensional electronic spectroscopy schematic diagram of experimental set-up

这三个脉冲的物理意义是：

- 第一个作用于样品的脉冲是在系统的基态和激发态间建立起相干叠加态。时间间隔 τ 被称为相干时间。
- 第二个脉冲的作用是引起基态或者激发态的布居演化。第二个脉冲和第三个脉冲间的时间间隔 T 被称为布居时间或者叫延迟时间。
- 第三个脉冲使样品的基态和激发态进行二次相干。时间间隔 t 被称为 rephasing 时间，在相位匹配方向 $k_s = -k_1 + k_2 + k_3$ 将释放出三阶信号也叫光子回波。

被探测样品的响应是由宏观极化量 \vec{P} 给出，它可以通过求跃迁偶极矩算符 $\vec{\mu}$ 的期望值得到

$$\vec{P}(t) \equiv \langle \vec{\mu} \rangle \equiv \text{Tr}_S \{ \vec{\mu} \rho_S(t) \} \quad (1.1)$$

其中 $\rho_S(t)$ 是系统的密度矩阵。

三阶非线性宏观响应的表达式为

$$P^{(3)}(t') = \int_0^\infty dt \int_0^\infty dT \int_0^\infty d\tau E_3(t' - t) E_2(t' - t - T) E_1(t' - t - T - \tau) * S^{(3)}(t, T, \tau) \quad (1.2)$$

其中 $S^{(3)}(t, T, \tau)$ 为三阶非线性响应函数。将激光脉冲看成是 δ 函数，二维光谱的计算变成了求三阶非线性响应函数。三阶非线性响应函数的表达式为

$$S^{(3)}(t, T, \tau) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \text{Tr} \left\{ \mu(t + T + \tau) \left[\mu(T + \tau), [\mu(\tau), [\mu, \rho_g]] \right] \right\} \quad (1.3)$$

通过旋转波近似和相位匹配，可以分成

$$S^{(3)}(t, T, \tau) = S_{rp}(t, T, \tau) + S_{nr}(t, T, \tau) \quad (1.4)$$

其中

$$S_{rp}(t, T, \tau) \equiv \text{Tr} \left\{ \mu_- \hat{G}(t) \mu_+^\times \hat{G}(T) \mu_+^\times \hat{G}(\tau) \mu_-^\times \rho_g \right\}$$

$$S_{nr}(t, T, \tau) \equiv \text{Tr} \left\{ \mu_- \hat{G}(t) \mu_+^\times \hat{G}(T) \mu_-^\times \hat{G}(\tau) \mu_+^\times \rho_g \right\}$$

ρ_g 为系统基态， $\mu_\pm^\times \rho = [\mu_\pm, \rho]$ ， $\mu_- = \sum_{m=1}^N \mu_m |0\rangle \langle m|$ ， $\mu_+ = \sum_{m=1}^N \mu_m |m\rangle \langle 0|$ ， $\hat{G}(t)$ 为系统的时间演化算符，即 $G(t)\rho = e^{-iHst} \rho e^{iHst}$ 。

固定布居时间 T ，将时域信号 $S(\tau, T, t)$ 分别对相干时间 τ 和信号时间 t 进行傅里叶变换就能获得相应的频域二维光谱 $S(\omega_\tau, T, \omega_t)$ ，即

$$I(\omega_t, T, \omega_\tau) = \text{Re} \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty dt \left[e^{i(\omega_\tau \tau + \omega_t t)} S_{nr}(t, T, \tau) + e^{i(-\omega_\tau \tau + \omega_t t)} S_{rp}(t, T, \tau) \right] \quad (1.5)$$

其中 ω_τ 和 ω_t 分别对应吸收和发射频率。

接下来将从光与物质相互作用出发，逐步推导出上述公式。

1.2 光与物质相互作用

为了描述二维光谱，我们首先必须知道激光脉冲和样品是怎么相互作用的。激光与样品的相互作用由非线性光学介质中的波动方程给出：

$$\nabla^2 E(t) - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E(t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P(t)}{\partial t^2} \quad (1.6)$$

其中 n 是折射率， c 是真空中光速， ϵ_0 是介电常数。

在半激发极限假设下，即激光脉冲比系统时间尺度（系统中动力学演化的时间）要短但比光场振荡周期要长的情况下，并且产生的信号要足够弱，则方程的解与样品宏观极化量 $\pi/2$ 相位成正比关系，即

$$E_{sig}^{(+)}(t) \propto iP^{(+)}(t) \quad (1.7)$$

其中 $E_{sig}^{(+)}(t)$ 和 $P^{(+)}(t)$ 分别是信号光场和宏观极化量的正频率部分。

描述二维光谱的理论是 Shaul Mukamel 及其合作者发展的一种半经典理论。这个理论的特点在于将样品全量子对待，而将激光场经典对待。总的哈密顿量为

$$H_{total}(t) = H_0 + H' \quad (1.8)$$

其中 H_S 表示样品的哈密顿量，称为系统哈密顿量； H' 是激光与样品相互作用的哈密顿量。

激光场与样品的相互作用由极化近似给出

$$H' = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(r, t) \quad (1.9)$$

其中 $\vec{\mu}$ 为跃迁偶极矩算符，可以写成 $\vec{\mu} = e\vec{r}$ ， \vec{r} 是位置算符。因为位置算符是奇宇称，故 \vec{r} 对角元为 0，所以 $\vec{\mu}$ 只有非对角元； $\vec{E}(r, t)$ 是总的电场，描述的是所有入射的激光脉冲。为了方便讨论，这里就不考虑 $\vec{\mu}$ 和 $\vec{E}(t)$ 的方向，因为即使存在方向也是可以用系数来表征，如 $\vec{e}_\mu \cdot \vec{E}(t) = \cos\theta\mu E(t)$ ，这个系数是不影响推导的。但在计算实际系统时，这里的方向还是很重要的，是讨论的重点之一。视二者方向相同，且相比原哈密顿量， H' 可以视为微扰，有

$$H'(t) = -\mu E(t) \quad (1.10)$$

激光场产生的宏观电极化量 \vec{P} 是计算光谱信号的关键参数，它可以通过求极化算符 $\vec{\mu}$ 的期望值得到

$$\vec{P}(t) \equiv \langle \vec{\mu} \rangle \equiv \text{Tr}_S\{\vec{\mu}\rho_S(t)\} \quad (1.11)$$

其中 $\rho_S(t)$ 是系统的密度矩阵，它可以通过求解运动方程得到。

1.3 密度矩阵的微扰展开

我们现在用微扰展开的方法来求密度矩阵，首先写出相互作用绘景下的刘维尔方程

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{\rho}_I(\tau) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(\tau)] \quad (1.12)$$

对两边积分有

$$\int_{t_0}^t \frac{\partial}{\partial \tau} \hat{\rho}_I(\tau) d\tau = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau [\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(\tau)] \implies \hat{\rho}_I(t) - \hat{\rho}_I(t_0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau [\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(\tau)]$$

即

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau [\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(\tau)] \quad (1.13)$$

注意变量的一致性，区分好变量 t 和 τ 。

将等式右边的 $\hat{\rho}_I(\tau)$ 用自身表示，又代回去，有

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_I(t) &= \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \left[\hat{H}'_I(\tau), \left(\hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau} \tau' \left[\hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \right) \right] \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \left(\left[\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] + \left[\hat{H}'_I(\tau), -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[\hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \right] \right) \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \left[\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \left[\hat{H}'_I(\tau), -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[\hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \right] \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) + \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau \left[\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[\hat{H}'_I(\tau), \left[\hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \right]\end{aligned}$$

这就是一阶微扰展开，其中 $\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[\hat{H}'_I(\tau), \left[\hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \right]$ 是高阶项，可以忽略。

同理，进行二阶微扰展开。再次将等式右边的 $\hat{\rho}_I(\tau')$ 用

$$\hat{\rho}_I(\tau') = \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' \left[\hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'') \right] \quad (1.14)$$

代回去，有

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_I(t) &= \hat{\rho}_I(t_0) + \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau \left[\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] \\ &\quad + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[\hat{H}'_I(\tau), \left[\hat{H}'_I(\tau'), \left(\hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' \left[\hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'') \right] \right) \right] \right] \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) + \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau \left[\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] \\ &\quad + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[\hat{H}'_I(\tau), \left[\hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(t_0) \right] \right] \\ &\quad + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' \left[\hat{H}'_I(\tau), \left[\hat{H}'_I(\tau'), \left[\hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'') \right] \right] \right]\end{aligned}$$

其中

- $\left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t d\tau \left[\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right]$ 是一阶项；
- $\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[\hat{H}'_I(\tau), \left[\hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(t_0) \right] \right]$ 是二阶项，是弱相互作用的主导项，可以微扰对待；
- $\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' \left[\hat{H}'_I(\tau), \left[\hat{H}'_I(\tau'), \left[\hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'') \right] \right] \right]$ 是高阶项，忽略！

观察上面的式子，一次迭代得到一阶项，二次迭代得到二阶项。 $t > \tau > \tau'$ 。更一般的，可以写成求和的形式

$$\rho_I(t) = \rho_I(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \left[H'_I(\tau_n), \left[H'_I(\tau_{n-1}), \cdots \left[H'_I(\tau_1), \rho_I(t_0) \right] \cdots \right] \right]$$

回到薛定鄂绘景，有

$$\rho(t) = \rho^{eq} + \sum_{n=1}^{\infty} \rho^{(n)}(t) \quad (1.15)$$

其中

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(t) = & \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \\ & U_0(t, t_0) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \cdots [\mu_I(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \end{aligned} \quad (1.16)$$

在相互作用绘景中，极化算符的定义是

$$\mu_I(t) = U_0^\dagger(t, t_0) \mu U_0(t, t_0) \quad (1.17)$$

其中

$$U(t, t_0) \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} \quad (1.18)$$

在薛定鄂绘景中，跃迁偶极矩算符 μ 是与时间无关的；在相互作用绘景中，则是与时间有关的。下标 I 表示的是相互作用绘景，但是通常忽略，而是用不同绘景下与时间的关系来体现。在薛定鄂绘景下，与时间无关，用 μ 表示；在相互作用绘景下，与时间有关用 $\mu(t)$ 表示。

1.4 n 阶响应函数

根据前面求得的 n 阶 $\rho^{(n)}(t)$ ，这里可以得到， n 阶宏观极化量

$$P^{(n)}(t) = \text{Tr}\{\mu\rho^{(n)}(t)\} \quad (1.19)$$

即

$$\begin{aligned} P^{(n)}(t) = & \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \\ & \text{Tr}\left\{\mu U_0(t, t_0) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \cdots [\mu_I(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0)\right\} \\ = & \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \\ & \text{Tr}\left\{U_0(t, t_0) \mu_I(t) U_0^\dagger(t, t_0) U_0(t, t_0) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \cdots [\mu_I(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0)\right\} \\ = & \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \\ & \text{Tr}\left\{U_0(t, t_0) \mu_I(t) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \cdots [\mu_I(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0)\right\} \\ = & \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \\ & \text{Tr}\left\{\mu_I(t) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \cdots [\mu_I(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]]\right\} \end{aligned}$$

最后一步用了，取迹的性质：循环不变性。注意公式中 μ 的物理意义的不同，右边几个 μ 是来自密度矩阵的微扰展开。最左边的 μ 是来自 $P^{(n)}(t) = \text{Tr}\{\mu\rho^{(n)}(t)\}$ ，其物理意

义是从非平衡态的密度矩阵中释放一个光场。

将表示相互作用的下标 I 去掉, 有

$$P^{(n)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \text{Tr} \left\{ \mu(t) \cdot [\mu(\tau_n), [\mu(\tau_{n-1}), \cdots [\mu(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]] \right\} \quad (1.20)$$

更改时间变量, τ_n 表示的是时间点, 改用时间间隔 $t_1 \cdots$ 表示:

$$\begin{array}{ll} \tau_1 = 0 & \\ t_1 = \tau_2 - \tau_1 & \implies \tau_2 = t_1 + \tau_1 = t_1 \\ & \downarrow \\ t_2 = \tau_3 - \tau_2 & \implies \tau_3 = t_2 + \tau_2 = t_2 + t_1 \\ \vdots & \downarrow \qquad \qquad \qquad \vdots \\ t_{n-1} = \tau_n - \tau_{n-1} & \implies \tau_n = t_{n-1} + \cdots + t_1 \quad \text{or} \quad \tau_{n-1} = \tau_n - t_{n-1} = t - t_n - t_{n-1} \\ & \downarrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\ t_n = t - \tau_n & \implies t = t_n + t_{n-1} + \cdots + t_1 \quad \text{or} \quad \tau_n = t - t_n \end{array}$$

于是有

$$P^{(n)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \cdots \int_0^\infty dt_1 E(t - t_n) E(t - t_n - t_{n-1}) \cdots E(t - t_n - t_{n-1} - \cdots - t_1) \cdot \text{Tr} \left\{ \mu(t_n + t_{n-1} + \cdots + t_1) [\mu(t_{n-1} + \cdots + t_1), \cdots [\mu(0), \rho^{eq}] \cdots] \right\}$$

n 阶非线性响应可以写成 n 个电场的演化

$$P^{(n)}(t) = \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \cdots \int_0^\infty dt_1 E(t - t_n) E(t - t_n - t_{n-1}) \cdots E(t - t_n - t_{n-1} - \cdots - t_1) \cdot S^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \cdots, t_1)$$

其中 $S^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \cdots, t_1)$ 被称为 n 阶非线性响应函数

$$S^{(n)}(t_n, \cdots, t_1) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \text{Tr} \left\{ \mu(t_n + t_{n-1} + \cdots + t_1) [\mu(t_{n-1} + \cdots + t_1), \cdots [\mu(0), \rho^{eq}] \cdots] \right\} \quad (1.21)$$

1.5 线性吸收谱

线性吸收谱实质就是一阶响应, 也就是常说的线性响应, 表达式为^[9, 15]

$$P^{(1)}(t) = \int_0^\infty dt_1 E(t - t_1) S^{(1)}(t_1) \quad (1.22)$$

其中 $S^{(1)}(t_1)$ 为一阶响应函数也称线性响应函数, 就是 n 阶非线性响应函数的一阶项

$$S^{(1)}(t_1) = \frac{i}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \mu(t_1) [\mu(0), \rho^{eq}] \right\} \quad (1.23)$$

因为只有一个时间变量, 将 t_1 改写为 t ; 相互作用绘景下的 $\mu(0)$ 实质是薛定鄂绘景下的

μ ($\mu(0) = e^{\frac{iH_0 \cdot 0}{\hbar}} \mu e^{-\frac{iH_0 \cdot 0}{\hbar}} = \mu$); 于是更一般的写成

$$S^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{\mu(t)[\mu, \rho^{eq}]\} \quad (1.24)$$

它可以有多种等价形式

$$\begin{aligned} S^{(1)}(t) &= \frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{\mu(t)[\mu, \rho^{eq}]\} = \frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{\rho^{eq}[\mu(t), \mu]\} \\ &= -\frac{2}{\hbar} \text{Imag}\{\text{Tr}\{\mu e^{-iLt} \mu \rho^{eq}\}\} = 2 \text{Real}\left\{\frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{\mu e^{-iLt} \mu \rho^{eq}\}\right\} = \frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{\mu e^{-iLt} (\mu^\times \rho^{eq})\} \end{aligned}$$

其中 $\mu^\times A \equiv \mu A - A \mu$, $e^{-iLt} A \equiv e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} A e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} = A(t)$ 。

计算线性吸收谱的时候系统哈密顿量必须包含基态，即

$$\begin{aligned} H_g &= E_0 |0\rangle \langle 0| \\ H_e &= \sum_{n=1}^N E_n |n\rangle \langle n| + \sum_{n,m=1}^N V_{nm} |n\rangle \langle m| \end{aligned} \quad (1.25)$$

也就是说，对于一个七能级的绿色硫细菌捕光复合物 **FMO**，计算其吸收谱的时候，其哈密顿量由 7×7 矩阵变成了 8×8 的矩阵。基态的能量 E_0 设置为 0；初态设为基态 $\rho_g = |0\rangle \langle 0|$ 。

然而实际情况总是要复杂些。在线性吸收谱和二维光谱中存在两种导致图谱上的峰展宽的机制，一个是源自与环境耦合的均匀展宽，另一个是非均匀展宽。非均匀展宽源自蛋白质的振动（分子激发态跃迁能量的振动），所以在色素能级上包含静态失谐（static disorder）。在二维光谱中静态失谐的作用是拉伸对角峰。

我们用色素能级的高斯涨落来描述静态失谐， $\varepsilon_j \rightarrow \varepsilon_j + \Delta\varepsilon_j$ 。失谐大小概率密度 $\Delta\varepsilon_j$ 由 $P(\Delta\varepsilon_j) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_j^2}{2\sigma^2}\right)$ 给出。失谐的强度是由全半峰展宽（FWHM）来描述，这和标准方差直接相关 σ ， $\text{FWHM} = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma = 2.354820045 * \sigma$ 。

对于实际系统的模拟，还有一个需要考虑的是激光方向与样品结构方向的问题。以 **FMO** 为例，实验中的样品是由大量随机方向的 **FMO** 分子构成，因此测到信号是方向上的平均。在理论推导响应函数的过程中，

$$H'(t) = -\mu E(t)$$

是默认 $\vec{\mu}$ 与 $\vec{E}(t)$ 的方向相同。现在具体计算就要考虑方向了。方向是相对的，固定方向的激光作用于不同方向的被测分子，我们可以认为是不同方向的激光作用于固定方向的被测分子。于是将 μ_m 改写为

$$\mu_m(\phi, \theta) = d_m \vec{e}_m \cdot \vec{l}(\phi, \theta) \quad (1.26)$$

d_m 为极化强度的大小， \vec{e}_m 极化算符的方向， $\vec{l}(\phi, \theta)$ 为激光场的方向。其中

$$\vec{l}(\phi, \theta) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \quad (1.27)$$

即

$$\mu_m = d_m(e_{mx}l_x + e_{my}l_y + e_{mz}l_z) \quad (1.28)$$

这可以理解为样品中分子极化方向都投影到入射激光方向了, 相当于入射激光和样品分子极化方向相同。或反过来理解, 有同样多个与样品分子方向相同的激光分别作用于不同的样品分子。不管怎样最终等效于入射激光与样品分子方向相同, 即理论推导响应函数的情况。

具体计算时, 方向的处理可以是选一些特定方向求得吸收谱再平均, 如取 $\vec{l} = (1, 0, 0)$, $\mu_m = d_m e_{mx}$; $\vec{l} = (0, 1, 0)$, 则 $\mu_m = d_m e_{my}$; $\vec{l} = (0, 0, 1)$, 则 $\mu_m = d_m e_{mz}$ 。或更一般的用蒙特卡罗随机很多样本求平均, 但这样计算量是很大的。

1.6 三阶非线性响应函数

三阶非线性响应的表达式为

$$P^{(3)} = \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 E_3(t-t_3) E_2(t-t_3-t_2) E_1(t-t_3-t_2-t_1) S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \quad (1.29)$$

其中 $S^{(3)}(t_3, t_2, t_1)$ 为三阶非线性响应函数,

$$\begin{aligned} S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \text{Tr} \left\{ \mu(t_3 + t_2 + t_1) \left[\mu(t_2 + t_1), [\mu(t_1), [\mu(0), \rho^{eq}]] \right] \right\} \\ &\propto -i \left\langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \left[\mu(t_2 + t_1), [\mu(t_1), [\mu(0), \rho^{eq}]] \right] \right\rangle \\ &= -i \left\langle \mu G(t_3) \nu G(t_2) \nu G(t_1) \nu \rho^{eq} \right\rangle \end{aligned}$$

其中

- ρ^{eq} 系统平衡态;
- $\mu(t) = e^{iHst} \mu e^{-iHst}$;
- μ 作用于 ρ 表示 $\mu\rho = [\mu, \rho]$;
- $G(t)\rho = e^{-iHst} \rho e^{iHst}$, 表示 ρ 的动力学演化时间 t 。

三阶响应函数的演化需要跃迁偶极矩算符作用于四个不同时间。前三个跃迁偶极矩 (在对易子里的) 反映的是三束入射激光作用于样品动力学, 而第四个必须在时刻 $t_3 + t_2 + t_1$ 作用的跃迁偶极矩通过公式 $P(t) = \text{Tr}\{\mu\rho(t)\}$ 来描述系统的宏观响应。

取三阶响应函数

$$S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \left\langle \mu G(t_3) \nu G(t_2) \nu G(t_1) \nu \rho^{eq} \right\rangle \quad (1.30)$$

在二维光谱实验中, 利用相位匹配技术加上旋转波近似, 就可以分辨 $K_S = \pm k_1 \pm k_2 \pm k_3$ 项。实验中通常只检测 rephasing (RP) 信号, 其方向是 $K_S = -k_1 + k_2 + k_3$; 和 non-rephasing (NR) 信号, 方向是 $K_S = k_1 - k_2 + k_3$ 。于是三阶响应函数变为

$$\begin{aligned} S_{rp}(t_3, t_2, t_1) &= \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) \nu_+ G(t_1) \nu_- \rho_0 \rangle \\ S_{nr}(t_3, t_2, t_1) &= \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) \nu_- G(t_1) \nu_+ \rho_0 \rangle \end{aligned}$$

其中

$$\nu_{\pm} \rho = [\mu_{\pm}, \rho], \quad \mu_- = \sum_{m=1}^N \mu_m |0\rangle \langle m|, \quad \mu_+ = \sum_{m=1}^N \mu_m |m\rangle \langle 0|, \quad G(t) \rho = e^{-iHst} \rho e^{iHst}$$

以 rephasing 响应函数为例，具体展开有

$$\begin{aligned} S_{rp}(t_3, t_2, t_1) &= \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\mu_- \rho_0)] \} \rangle && \implies \phi_a \\ &- \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\mu_- \rho_0)] \mu_+ \} \rangle && \implies \phi_b \\ &- \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\mu_- \rho_0) \mu_+] \} \rangle && \implies \phi_c \\ &+ \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [G(t_1) (\mu_- \rho_0) \mu_+] \mu_+ \} \rangle && \implies \phi_d \\ &- \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \} \rangle && \implies \phi_3 \quad (ESA) \\ &+ \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \mu_+ \} \rangle && \implies \phi_1 \quad (SE) \\ &+ \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \} \rangle && \implies \phi_2 \quad (GB) \\ &- \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \mu_+ \} \rangle && \implies \phi_e \end{aligned}$$

对于初态为基态 $\rho_0 = |0\rangle \langle 0|$ ， $\phi_a = \phi_b = \phi_c = \phi_d = \phi_e = 0$ 。于是有

$$S_{rp}(t_3, t_2, t_1) = \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 \quad (1.31)$$

虽然将 $S_{rp}(t_3, t_2, t_1)$ 和 $S_{nr}(t_3, t_2, t_1)$ 完全展开有 8 条路径，对于实际计算很麻烦。但是对于初态为基态，这 8 项中不为 0 的只有 3 条（在单激子情况下则只有 2 条），也就是说实际计算时无需具体展开。

1.7 小结

本章从光与物质相互作用出发逐步推导出了二维电子光谱的理论描述。更进一步信息可以参考专著^[14, 16, 17]。

2 级联运动方程

2.1 概述

从三阶非线性响应函数可以看出二维光谱模拟的关键是计算响应函数，那响应函数到底是怎么计算的呢？回到三束激光脉冲作用样品的过程，如图 2.1 所示。

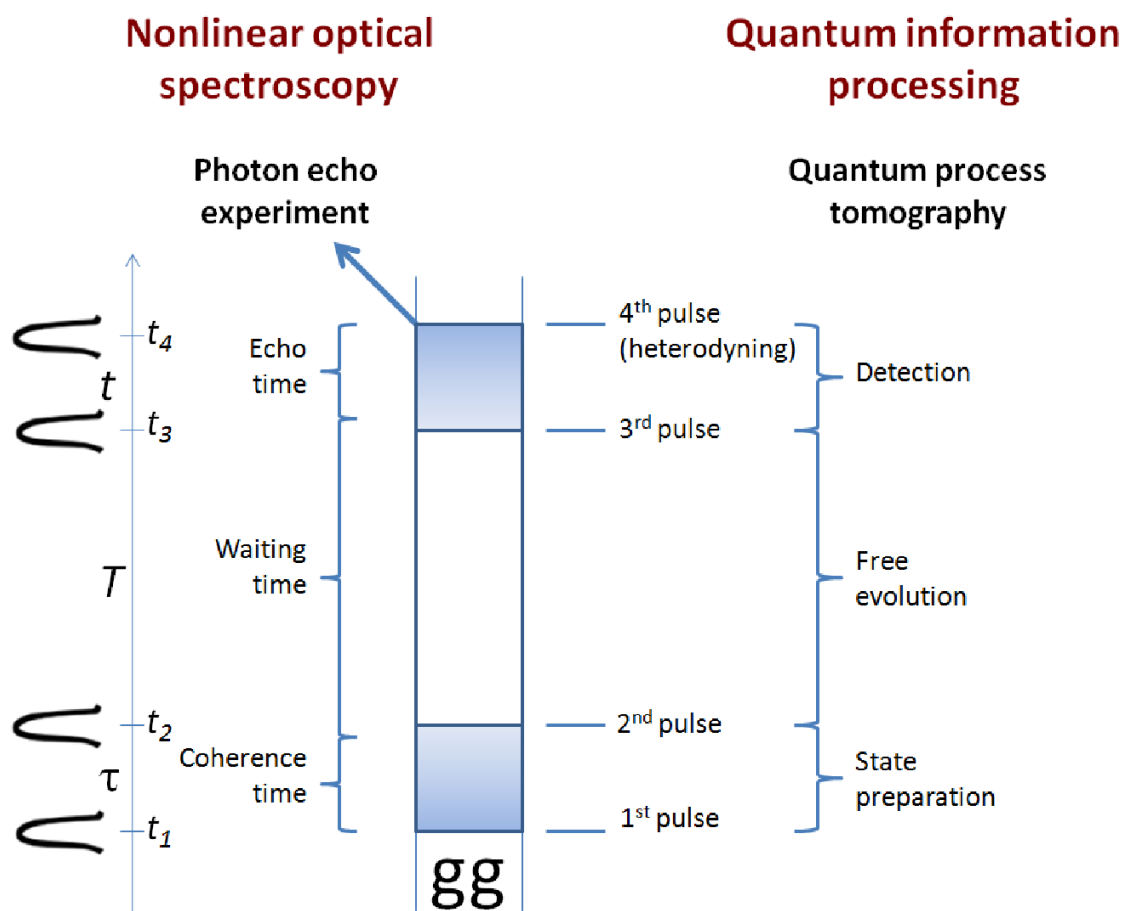


图 2.1 检测所有 Rephasing 可能信号实验的双边费曼图^[18]

Fig. 2.1 The double sided Feynman diagrams above list all the possible process detected in a rephrasing 2D spectra experiment^[18]

实质上就是以三脉冲作用系统为初态的三个量子耗散动力学演化过程，即这里的二维电子光谱模拟的核心是看似与光学无关的量子耗散动力学方法。

量子耗散动力学方法有很多，主流方法有，修正 Redfield 方法、级联运动方程方法、时间非局域方法和绝热路径积分方法。这些方法各有优缺点，我觉得评判一个方法好坏的有三个标准：

- a) 有没有引入近似或微扰，程度如何；

- b) 对环境描述的准不准确;
- c) 数值计算的计算量如何。

现在详细说明下主流方法的优缺点。修正 Redfield 方法，引入近似，精度较差，描述环境的谱密度比较简单，计算量小；级联运动方程方法，无近似、无微扰，精度非常高，描述环境的谱密度比较简单，计算量很大；时间非局域方法，计算量小，能对环境准确描述，精度一般；绝热路径积分，计算量较大，能对环境准确描述，精度较高。更一般可以参考 Scholes 的综述文章，如图[2.2]所示。在本论文中我们将详细接收级联运动方程方法。

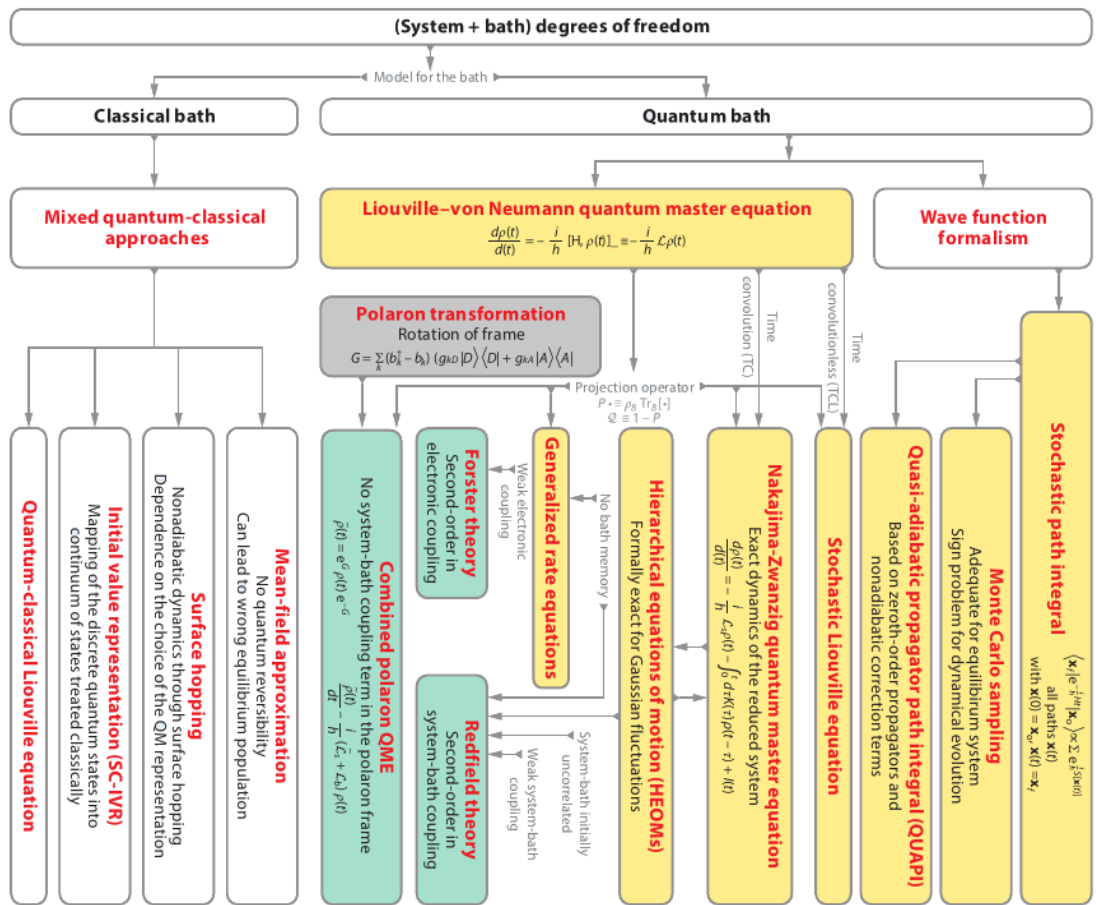


图 2.2 不同架构下计算电子能量传输的量子动力学方法^[19]

Fig. 2.2 Schematic illustration of a selection of theoretical models available to solve the dynamics of electronic energy transfer in different coupling regimes^[19]

2.2 开放系统的哈密顿量

在开放的量子力学系统中，整个系统 T (Total) 通常分为两部分，一部是我们所关心的子系统，用 S (System) 表示；另一部是环境或称为热库，用 B (Bath) 表

示。

$$H_T = H_S + H_B + H_{SB} \quad (2.1)$$

设整个系统 T 的密度矩阵为 $\rho_T(t)$ 。对于我们关心的子系统，只需将整个系统的密度矩阵对环境部分取迹，即

$$\rho_S(t) = \text{tr}_B\{\rho_T(t)\} \quad (2.2)$$

就得到能反映子系统的约化密度矩阵。实际中这样的情况有很多，如：被蛋白质包围的少数色素分子的动力学。如果我们想知道这个子系统 S 中的力学量 A 的平均值，则有

$$\langle A \rangle = \text{tr}_T(A\rho_T) = \text{tr}_S\{A\text{tr}_B(\rho_T)\} = \text{tr}_S(A\rho_S) \quad (2.3)$$

系统的哈密顿量通常可以表示为

$$H_S = \sum_{n=1}^N E_n |n\rangle\langle n| + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N V_{nm} (|n\rangle\langle m| + |m\rangle\langle n|) \quad (2.4)$$

其矩阵表达式为

$$H_S = \begin{pmatrix} E_1 & V_{12} & \cdots & V_{1N} \\ V_{12} & E_2 & \cdots & V_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{1N} & V_{2N} & \cdots & E_N \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

其中 E_n 是态 $|n\rangle$ 的能级； V_{nm} 是态 $|n\rangle$ 和态 $|m\rangle$ 的相互作用能；还有就是这里的态 $|n\rangle$ 指的是第 n 个分子的第一激发态。尽管在开放量子系统的一般架构中，分子是含有多激发态的，考虑到简单和较少的计算量这里先只讨论单激子情况。

环境是用声子热库来描述，其模型是无穷多个谐振子的集合

$$H_B = \sum_{j=1}^N H_B^j = \sum_{j=1}^N \sum_{\xi=1}^{N_{jB}} \left[\frac{p_{j\xi}^2}{2m_{j\xi}} + \frac{m_{j\xi}\omega_{j\xi}^2 q_{j\xi}^2}{2} \right] = \sum_{j=1}^N \sum_{\xi=1}^{N_{jB}} \hbar\omega_{j\xi} (b_{j\xi}^\dagger b_{j\xi} + \frac{1}{2}) \quad (2.6)$$

其中 $m_{j\xi}$, $\omega_{j\xi}$, $p_{j\xi}$, $x_{j\xi}$ 分别是与第 j 个色素关联的第 ξ 个谐振子的质量、频率、动量和位置算符。对于模式 $q_{j\xi}$, $b_{j\xi}^\dagger$ 产生一个能量为 $\hbar\omega_{j\xi}$ 的光子。

假设系统量子态与热库谐振子耦合是线性的，其相互作用项是

$$H_{SB} = \sum_{j=1}^N \sum_{\xi} c_{j\xi} x_{j\xi} |j\rangle\langle j| = \sum_{j=1}^N V_j \mu_j \quad (2.7)$$

其中

$$\hat{V}_j = |j\rangle\langle j| \quad \mu_j = \sum_{\xi} c_{j\xi} x_{j\xi}$$

\hat{V}_j 是耦合算符； $c_{j\xi}$ 表示的是第 j 个色素与第 ξ 个谐振子模式间的耦合系数，它是通过谱密度 $J_j(\omega)$ 来定义的。写成矩阵形式为

$$H_{SB} = \begin{pmatrix} \mu_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \mu_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \mu_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{\xi} c_{1\xi} x_{1\xi} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sum_{\xi} c_{2\xi} x_{2\xi} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \sum_{\xi} c_{N\xi} x_{N\xi} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

2.3 系统约化密度矩阵

引入费米相干态 $|\psi\rangle$ ，并满足

$$\hat{\psi}|\psi\rangle = \psi|\psi\rangle \quad \langle\psi|\hat{\psi}^\dagger = \bar{\psi}\langle\psi| \quad (2.9)$$

其中 ψ 和 $\bar{\psi}$ 是格拉斯曼数。那么，在可分离初始条件下，系统约化密度矩阵的路径积分形式是

$$\rho(\bar{\psi}, \psi'; t) = \int \mathcal{D}\bar{\psi} \mathcal{D}\psi \int \mathcal{D}\bar{\psi}' \mathcal{D}\psi' \rho(\bar{\psi}_0, \psi'_0; t_0) e^{\frac{iS[\bar{\psi}, \psi]}{\hbar}} \mathcal{F}_{FV}[\bar{\psi}, \psi; \bar{\psi}', \psi'] e^{-\frac{iS[\bar{\psi}', \psi']}{\hbar}} \quad (2.10)$$

$\mathcal{F}_{FV}[\bar{\psi}, \psi; \bar{\psi}', \psi']$ 是 Feynman-Vernon 影响泛函，其表达式为：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{FV}[\bar{\psi}, \psi; \bar{\psi}', \psi'] &= \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^\infty d\omega J(\omega) \int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' V^\times(s)\right. \\ &\quad \left. \times \left[V^\times(s') \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos(\omega(s-s')) - iV^\circ(s') \sin(\omega(s-s')) \right]\right) \quad (2.11) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} V^\times(t) &\equiv V(\bar{\psi}(t), \psi(t)) - V(\bar{\psi}'(t), \psi'(t)) \\ V^\circ(t) &\equiv V(\bar{\psi}(t), \psi(t)) + V(\bar{\psi}'(t), \psi'(t)) \end{aligned}$$

秉承去烦就精，突出重点，抓住其本质的精神。这个积分中可以提取出两个独立的积分：

$$\begin{aligned} L_1(t) &= \int_0^\infty d\omega J(\omega) \sin(\omega t) \\ L_2(t) &= \int_0^\infty d\omega J(\omega) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos(\omega t) \end{aligned}$$

其中将 $s - s'$ 替换成 t 。

对于谱密度函数为

$$J(\omega) = \frac{\hbar\zeta}{\pi\omega_0} \frac{\gamma^2\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.12)$$

$L_1(t)$ 和 $L_2(t)$ 的积分值为

$$L_1(t) = \frac{\hbar\zeta\gamma^2}{2\omega_0} e^{-\gamma t} \quad L_2(t) = \frac{\hbar\zeta\gamma^2}{2\omega_0} \left[\cot\left(\frac{\beta\hbar\gamma}{2}\right) e^{-\gamma t} - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4}{\beta\hbar\gamma^2 - \nu_k^2} e^{-\nu_k t} \right]$$

其中

$$\nu_k = \frac{2\pi k}{\beta\hbar} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

代入原式有

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{FV}[\bar{\psi}, \psi; \bar{\psi}', \psi'] &= \exp\left(\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' \phi(s) \Theta(s') \gamma e^{-\gamma(s-s')}\right) \\ &\quad \times \prod_{k=1}^{\infty} \exp\left(\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' \phi(s) \psi_k(s') \nu_k e^{-\nu_k(s-s')}\right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

其中

$$\begin{aligned} \phi(t) &\equiv iV^\times(t) \\ \Theta(t) &\equiv \frac{i\zeta}{\beta\hbar\omega_0} \left[-i\frac{\beta\hbar\gamma}{2} V^\circ(t) + \frac{\beta\hbar\gamma}{2} \cot\left(\frac{\beta\hbar\gamma}{2}\right) V^\times(t) \right] \\ \psi_k(t) &\equiv \frac{i\zeta}{\beta\hbar\omega_0} \frac{2\gamma^2}{\nu_k^2 - \gamma^2} V^\times(t) \\ \nu_k &= \frac{2\pi k}{\beta\hbar} \end{aligned}$$

(1) 将 $\phi(s)\Theta(s')\gamma e^{-\gamma(s-s')}$ 分离变量:

$$\exp\left(\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' \phi(s) \Theta(s') \gamma e^{-\gamma(s-s')}\right) = \exp\left(-\int_{t_0}^t ds \phi(s) e^{-\gamma s} \left[-\int_{t_0}^s ds' \gamma \Theta(s') e^{\gamma s'}\right]\right)$$

(2) 后面的连乘部分:

$$\prod_{k=1}^{\infty} \exp\left(\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' \phi(s) \psi_k(s') \nu_k e^{-\nu_k(s-s')}\right)$$

ν_k 是 Bosonic Matsubara 频率。对 $\nu_k = \frac{2\pi k}{\beta\hbar}$ 中的 k 的取值是0到 ∞ ，如果选一个数 K 满足 $\nu_K = \frac{2\pi K}{\beta\hbar} \gg \omega_0$ ，则 $e^{-\nu_k(s-s')}$ 可以表示成 δ 函数:

$$\nu_k e^{-\nu_k(s-s')} \simeq \delta(s-s') \quad (k \gg K+1) \quad (2.14)$$

这里利用的是 Delta 函数 $\delta(x)$ 的一种表达式:

$$\delta(x) = \begin{cases} \frac{1}{\epsilon} e^{-\frac{x}{\epsilon}} & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}, \epsilon \rightarrow +0$$

将exp的连乘分离成两部分， $k \leq K$ 的为一部分， $k \geq K+1$ ($k > K$)为一部分（指数连乘实质也就是指数上的幂求和），于是有:

$$\begin{aligned}
 & \prod_{k=1}^{\infty} \exp \left(\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' \phi(s) \psi_k(s') \nu_k e^{-\nu_k(s-s')} \right) \\
 &= \prod_{k=1}^K \exp \left(\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' \phi(s) \psi_k(s') \nu_k e^{-\nu_k(s-s')} \right) \\
 &= \prod_{k=K+1}^{\infty} \exp \left(\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' \phi(s) \psi_k(s') \nu_k e^{-\nu_k(s-s')} \right)
 \end{aligned}$$

将前部分分离变量有：

$$\begin{aligned}
 & \prod_{k=1}^K \exp \left(\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' \phi(s) \psi_k(s') \nu_k e^{-\nu_k(s-s')} \right) \\
 &= \prod_{k=1}^K \exp \left(- \int_{t_0}^t ds \phi(s) e^{-\nu_k s} \left[- \int_{t_0}^s ds' \nu_k \psi_k(s') e^{\nu_k s'} \right] \right)
 \end{aligned}$$

将后部分用 Delta 函数替换有：

$$\begin{aligned}
 & \prod_{k=K+1}^{\infty} \exp \left(\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' \phi(s) \psi_k(s') \nu_k e^{-\nu_k(s-s')} \right) \\
 &= \prod_{k=K+1}^{\infty} \exp \left(\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^s ds' \phi(s) \psi_k(s') \delta(s-s') \right) \\
 &= \prod_{k=K+1}^{\infty} \exp \left(\int_0^t ds \phi(s) \psi_k(s) \right)
 \end{aligned}$$

于是得到：

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}_{FV}[\bar{\psi}, \psi; \bar{\psi}', \psi'] &\simeq \exp \left(- \int_{t_0}^t ds \phi(s) e^{-\gamma s} \left[- \int_{t_0}^s ds' \gamma \Theta(s') e^{\gamma s'} \right] \right) \\
 &\times \prod_{k=1}^K \exp \left(- \int_{t_0}^t ds \phi(s) e^{-\nu_k s} \left[- \int_{t_0}^s ds' \nu_k \psi_k(s') e^{\nu_k s'} \right] \right) \\
 &\times \prod_{k=K+1}^{\infty} \exp \left(\int_0^t ds \phi(s) \psi_k(s) \right) \tag{2.15}
 \end{aligned}$$

2.3 辅助函数的构建

为了推导运动方程，引入辅助算符 $\hat{\rho}_{j_1, \dots, j_k}^{(n)}(t)$ ，为

$$\begin{aligned} \rho_{j_1, \dots, j_K}^{(n)}(\bar{\psi}, \psi'; t) &= \int \mathcal{D}\bar{\psi} \mathcal{D}\psi \int \mathcal{D}\bar{\psi}' \mathcal{D}\psi' \rho(\bar{\psi}_0, \psi'_0; t_0) \\ &\times \left\{ e^{-\gamma t} \left[- \int_{t_0}^t ds \gamma \Theta(s) e^{\gamma s} \right] \right\}^n \\ &\times \sum_{k=1}^K \left\{ e^{-\nu_k t} \left[- \int_{t_0}^t ds \nu_k \psi_k(s) e^{\nu_k s} \right] \right\}^{j_k} \\ &\times e^{iS \frac{[\bar{\psi}, \psi]}{\hbar}} \mathcal{F}_{FV}[\bar{\psi}, \psi; \bar{\psi}', \psi'] e^{-iS \frac{[\bar{\psi}', \psi']}{\hbar}} \end{aligned} \quad (2.16)$$

其中 n, j_1, \dots, j_K 是非负整数；只有 $\hat{\rho}_{0, \dots, 0}^{(0)}(t) = \hat{\rho}(t)$ 才有物理意义，其他辅助项只是为了计算； $\hat{\rho}_{0, \dots, 0}^{(0)}(t) = \hat{\rho}(t)$ 很好理解的，将 $n, j_1, \dots, j_K = 0$ 代入就得到原表达式 (2.10)。

将(2.16)式对时间求导得到(2.17)式，这就是所要求的级联运动方程 (HEOM)：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n)}(t) &= - \left[i\hat{\mathcal{L}} + n\gamma + \sum_{k=1}^K (j_k \nu_k + \hat{\phi} \hat{\psi}_k) + \hat{\Xi} \right] \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n)}(t) \\ &- \hat{\phi} \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n+1)}(t) \\ &- n\gamma \hat{\Theta} \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n-1)}(t) \\ &- \sum_{k=1}^K \hat{\phi} \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_{k+1}, \dots, j_K}^{(n)}(t) \\ &- \sum_{k=1}^K j_k \nu_k \hat{\psi}_k \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_{k-1}, \dots, j_K}^{(n)}(t) \end{aligned} \quad (2.17)$$

其中

- \mathcal{L} 是这两能级系统的刘维尔量；
- 弛豫算符 $\hat{\phi}$, $\hat{\Theta}$ 和 $\hat{\psi}_k$ 是通过 $V^\times(t) \rightarrow \hat{V}^\times$ 和 $V^\circ(t) \rightarrow \hat{V}^\circ$ 替换得到；
- $\hat{\Xi} \equiv \frac{\xi}{\beta \hbar \omega_0} \left[1 - \frac{\beta \hbar \gamma}{2} \cot \left(\frac{\beta \hbar \gamma}{2} \right) \right] \hat{V}^\times \hat{V}^\times$ 。

在以上方程中，引入了两个超级算符，对于任何的物理算符 \hat{O} 满足：

$$\hat{O}^\times \hat{f} \equiv \hat{O} \hat{f} - \hat{f} \hat{O}^\dagger \quad \hat{O}^\circ \hat{f} \equiv \hat{O} \hat{f} + \hat{f} \hat{O}^\dagger$$

其中 \hat{f} 为任意算符。

2.4 方程的截断

对(2.17)式积分，有

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n)}(t) = & \int_{t_0}^t ds e^{-[i\hat{\mathcal{L}} + n\gamma + \sum_{k=1}^K (j_k \nu_k + \hat{\phi}\hat{\psi}_k) + \hat{\Xi}](t-s)} \times \\ & \int_{t_0}^t ds \left[-\hat{\phi}\hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n+1)}(s) - n\gamma\hat{\Theta}\hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n-1)}(s) - \sum_{k=1}^K \hat{\phi}\hat{\rho}_{j_1, \dots, j_{k+1}, \dots, j_K}^{(n)}(s) \right. \\ & \left. - \sum_{k=1}^K j_k \nu_k \hat{\psi}_k \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_{k-1}, \dots, j_K}^{(n)}(s) \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

如果 $n\gamma + \sum_{k=1}^K j_k \nu_k$ 比起这个两能级系统的特征频率 ω_0 足够大，即

$$n\gamma + \sum_{k=1}^K j_k \nu_k \gg \omega_0 \quad (2.19)$$

则这个与时间相关的积分可以用 Delta 函数取代，即

$$\left(n\gamma + \sum_{k=1}^K j_k \nu_k \right) e^{-(n\gamma + \sum_{k=1}^K j_k \nu_k)(t-s)} \simeq \delta(t-s) \quad (2.20)$$

即得到截断式

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n)}(t) \simeq - \left(i\hat{\mathcal{L}} + \sum_{k=1}^K \hat{\phi}\hat{\psi}_k + \hat{\Xi} \right) \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n)}(t) \quad (2.21)$$

对于 $n\gamma + \sum_{k=1}^K j_k \nu_k$ ， γ 是一常数， $\nu_k = \frac{2\pi k}{\beta\hbar}$ ， $\nu_1 = \frac{2\pi}{\beta\hbar}$ 是 ν_k 系列中最小的数。

如果 $\nu_1 \geq \gamma$ ，有

$$n\gamma + \sum_{k=1}^K j_k \nu_k \geq n\gamma + \sum_{k=1}^K j_k \gamma = (n + \sum_{k=1}^K j_k) \gamma \quad (2.22)$$

如果 $\gamma > \nu_1$ ，有

$$n\gamma + \sum_{k=1}^K j_k \nu_k \geq n\nu_1 + \sum_{k=1}^K j_k \nu_1 = (n + \sum_{k=1}^K j_k) \nu_1 \quad (2.23)$$

即：

$$n\gamma + \sum_{k=1}^K j_k \nu_k \geq (n + \sum_{k=1}^K j_k) \min(\gamma, \nu_1) \quad (2.24)$$

$\min(\gamma, \nu_1)$ 是正数，有：

$$\frac{n\gamma + \sum_{k=1}^K j_k \nu_k}{\min(\gamma, \nu_1)} \geq n + \sum_{k=1}^K j_k \quad (2.25)$$

又 $\nu_K \gg \omega_0$, 有

$$N \equiv n + \sum_{k=1}^K j_k \gg \frac{\omega_0}{\min(\gamma, \nu_1)} \quad (2.26)$$

实际数值计算中, N 的取值都比较小, 并不满足 (2.26) 式。因为方程 (2.26) 是非常严格的条件, 实际情况是 N 还没到这个数值就符合需求了。

2.5 级联运动方程组

级联运动方程的最终表达式为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n)}(t) = & - \left[i\hat{\mathcal{L}} + n\gamma + \sum_{k=1}^K (j_k \nu_k + \hat{\phi} \hat{\psi}_k) + \hat{\Xi} \right] \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n)}(t) \\ & - \hat{\phi} \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n+1)}(t) - n\gamma \hat{\Theta} \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_K}^{(n-1)}(t) \\ & - \sum_{k=1}^K \hat{\phi} \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_{k+1}, \dots, j_K}^{(n)}(t) \\ & - \sum_{k=1}^K j_k \nu_k \hat{\psi}_k \hat{\rho}_{j_1, \dots, j_{k-1}, \dots, j_K}^{(n)}(t) \end{aligned} \quad (2.27)$$

其中

$$\begin{aligned} n + \sum_{k=1}^K j_k & \equiv N \\ \nu_k & = \frac{2\pi k}{\beta \hbar} \\ \phi & \equiv iV^\times \\ \psi_k & \equiv \frac{i\zeta}{\beta \hbar \omega_0} \frac{2\gamma^2}{\nu_k^2 - \gamma^2} V^\times \\ \hat{\Xi} & \equiv \frac{\zeta}{\beta \hbar \omega_0} \left[1 - \frac{\beta \hbar \gamma}{2} \cot \left(\frac{\beta \hbar \gamma}{2} \right) \right] \hat{V}^\times \hat{V}^\times \\ \Theta(t) & \equiv \frac{i\zeta}{\beta \hbar \omega_0} \left[-i \frac{\beta \hbar \gamma}{2} V^\circ(t) + \frac{\beta \hbar \gamma}{2} \cot \left(\frac{\beta \hbar \gamma}{2} \right) V^\times(t) \right] \end{aligned}$$

为了使方程结构得到简化, 令

$$n = j_0 \quad \nu_0 \equiv \gamma \quad z \equiv \frac{\beta \hbar \gamma}{2}$$

于是

$$\begin{aligned}
 \psi_k &\equiv \frac{i\xi}{\beta\hbar\omega_0} \frac{2\gamma^2}{\nu_k^2 - \gamma^2} V^\times = \frac{i\zeta}{\beta\hbar\omega_0} \frac{2}{\left(\frac{\nu_k}{\gamma}\right)^2 - 1} V^\times = \frac{i\xi}{\beta\hbar\omega_0} \frac{2}{\left(\frac{2\pi k}{\beta\hbar\gamma}\right)^2 - 1} V^\times = \frac{i\zeta}{\beta\hbar\omega_0} \frac{2}{\frac{\pi^2 k^2}{z^2} - 1} V^\times \\
 &\equiv i \frac{\zeta}{\beta\hbar\omega_0} \frac{2z^2}{\pi^2 k^2 - z^2} V^\times \\
 \Xi &\equiv \frac{\zeta}{\beta\hbar\omega_0} (1 - z \cot z) V^\times V^\times \\
 \Theta &\equiv i \frac{\zeta}{\beta\hbar\omega_0} [z \cot z \hat{V}^\times - iz \hat{V}^\circ]
 \end{aligned}$$

得

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{j_0, j_1, \dots, j_K}(t) &= - \left[i\hat{\mathcal{L}} + j_0\nu_0 + \sum_{k=1}^K (j_k\nu_k + \hat{\phi}\hat{\psi}_k) + \hat{\Xi} \right] \hat{\rho}_{j_0, j_1, \dots, j_K}(t) \\
 &\quad - \hat{\phi}\hat{\rho}_{j_0+1, j_1, \dots, j_K}(t) - j_0\nu_0 \hat{\Theta} \rho_{j_0-1, j_1, \dots, j_K}(t) \\
 &\quad - \sum_{k=1}^K \hat{\phi}\hat{\rho}_{j_0, j_1, \dots, j_{k+1}, \dots, j_K}(t) \\
 &\quad - \sum_{k=1}^K j_k\nu_k \hat{\psi}_k \hat{\rho}_{j_0, j_1, \dots, j_{k-1}, \dots, j_K}(t)
 \end{aligned}$$

调整一些项的位置, 有

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{j_0, j_1, \dots, j_K}(t) &= - \left[i\hat{\mathcal{L}} + j_0\nu_0 + \sum_{k=1}^K j_k\nu_k + \sum_{k=1}^K \hat{\phi}\hat{\psi}_k + \hat{\Xi} \right] \hat{\rho}_{j_0, j_1, \dots, j_K}(t) \\
 &\quad - \hat{\phi}\hat{\rho}_{j_0+1, j_1, \dots, j_K}(t) - \sum_{k=1}^K \hat{\phi}\hat{\rho}_{j_0, j_1, \dots, j_{k+1}, \dots, j_K}(t) \\
 &\quad - j_0\nu_0 \hat{\Theta} \rho_{j_0-1, j_1, \dots, j_K}(t) - \sum_{k=1}^K j_k\nu_k \hat{\psi}_k \hat{\rho}_{j_0, j_1, \dots, j_{k-1}, \dots, j_K}(t)
 \end{aligned}$$

可以看到调整好, 有些项是可以合并的, 再令

$$\begin{aligned}
 \vec{j} &\equiv (j_0, j_1, \dots, j_k) & \vec{j}_{k\pm} &\equiv (j_0, \dots, j_k \pm 1, \dots, j_k) \\
 \Theta_0 &\equiv \Theta & \Theta_k &\equiv \psi_k (k \geq 1) & \Xi &= \sum_{k=1}^K \phi\psi_k + \Xi = \sum_{k=1}^K \phi\Theta_k + \Xi
 \end{aligned}$$

于是有

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{\vec{j}}(t) = -i\hat{\mathcal{L}}_s \hat{\rho}_{\vec{j}}(t) - \left[\sum_{k=0}^K j_k\nu_k + \hat{\Xi} \right] \hat{\rho}_{\vec{j}}(t) - \sum_{k=0}^K \hat{\phi}\hat{\rho}_{\vec{j}_{k+}}(t) - \sum_{k=0}^K j_k\nu_k \hat{\Theta}_k \hat{\rho}_{\vec{j}_{k-}}(t) \quad (2.28)$$

其中

$$\begin{aligned}
 \vec{j} &\equiv (j_0, j_1, \dots, j_k) & \vec{j}_{k\pm} &\equiv (j_0, \dots, j_k \pm 1, \dots, j_k) \\
 \sum_{k=0}^K j_k &\equiv N \\
 \hat{\mathcal{L}}_s &\equiv \frac{1}{\hbar} \hat{H}_s^\times \\
 \nu_0 &\equiv \gamma \\
 \nu_k &= \frac{2\pi k}{\beta \hbar} \quad (k \geq 1) \\
 z &\equiv \frac{\beta \hbar \gamma}{2} \\
 \Xi &\equiv \sum_{k=1}^K \phi \Theta_k + \frac{\zeta}{\beta \hbar \omega_0} (1 - z \cot z) \hat{V}^\times \hat{V}^\times \\
 \phi &\equiv iV^\times \\
 \Theta_0 &\equiv i \frac{\zeta}{\beta \hbar \omega_0} [z \cot z \hat{V}^\times - iz \hat{V}^\circ] \\
 \Theta_k &\equiv i \frac{\zeta}{\beta \hbar \omega_0} \frac{2z^2}{\pi^2 k^2 - z^2} \hat{V}^\times \quad (k \geq 1)
 \end{aligned}$$

这就是文献中的 HEOM 表达式 (3.1) 式。

2.6 小结

本章推导的级联运动方程的谱密度是 Drude-Lorentz 形式, 其约化密度矩阵形式与路径积分相同, 但不需要具体求解繁琐的路径积分过程, 在构造辅助函数的基础上, 通过对辅助函数在时间上求偏导, 可以得出系列耦合的微分方程组, 在通过一定的截断方案, 可以数值求解出系统的约化密度矩阵。

3 FMO 捕光复合物冗余结构的研究

3.1 概述

光合作用的重要性对地球上所有生命来说是确定无疑的。现代生活的能源，石油、煤炭、天然气可以说都是来自光合作用。光合作用始于捕光，即特殊的色素蛋白质捕获光子后将能量传输到反应中心^[20]。在进化的压力下，植物和细菌的捕光系统变得精妙复杂而具有多样性，能量传输效率更是接近完美^[21]。传统的生物捕光系统能量传输机制是 Förster 共振传能^[22]，即传能的时候是经典跳跃式传能机制^[23]。但是令人震惊的是，生物捕光系统中发现长时间的量子相干，这意味着量子相干在能量有效传输中起着重要作用^[4, 24-27]。这项重要发现多亏了新开发的二维电子光谱技术。

如今二维电子光谱技术是研究量子效应最实用的技术并被认为是检测相干动力学的终极实验技术^[3-5]。Fleming 小组于 2005 年首次得到了 Fenna-Matthews-Olson (FMO) 捕光复合物的二维电子光谱，并据此提出两条主要的能量传输路径^[3]。接着，Engel 等人报道了 77K 温度下经由二维电子光谱发现的长达 660 飞秒的拍动信号^[4]。3 年后，他们在同样的系统生理温度下仍然观测到了 300 飞秒的拍动信号^[5]。这些拍动信号被解释为量子相干能量传输的证据。

随着实验不断发展，一系列的关于 FMO 的理论研究和二维光谱模拟也紧随而来^[28]。Ishizaki 等人研究了 FMO 布居演化，指出了两条主要能量传输路径^[11]。Chen 等人首先用级联运动方程模拟了 FMO 二维光谱^[9]，随后模拟结果由 Hein 等人进一步改善^[13]。最让人感兴趣的是，Nolan 等人认为从能量捕获的观点来看，捕光复合物中存在冗余的色素分子^[29]。总的来说，光合作用系统是非常复杂的。如果冗余确实存在，那我们就可以找到简化的方法来模拟光合作用捕光系统。

在本章我们将深入研究 FMO 分子的冗余问题。首先，我们将采用与 Nolan 等人不同的动力学方法——非微扰、无马尔科夫效应的级联运动方程方法^[8, 10, 13, 30-32]。其次，我们将构建包含反应中心的 FMO 的约化模型的哈密顿量。一方面研究了布居动力学；另一方面，由于长时间量子相被认为在生物捕光系统中起着重要作用^[4-7]，我们将通过模拟二维电子光谱来研究能量传输过程的相干性。

3.2 哈密顿量的建立

Fenna-Matthews-Olson (FMO) 捕光复合物在绿色硫细菌中起着能量传输的作用^[33-35]，如图 3.1 所示。

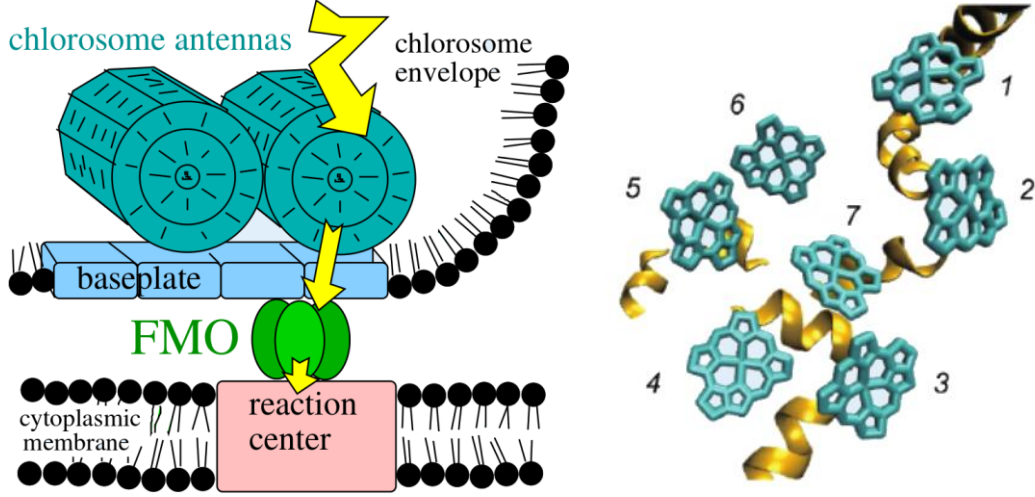


图 3.1 左边是绿色硫细菌光合作用系统，右边是 FMO 子单元的结构^[36]

Fig. 3.1 Graph in left is the photosynthesis system in green sulphur bacteria, graph in right is the structure of the subunit of FMO^[36]

它是由三个大分子构成，每个大分子又由 7 个细菌叶绿素分子构成^[37]。由于每个大分子间作用很弱，我们只需讨论一个大分子。FMO 复合物可以 Frenkel 激子模型来描述，总的哈密顿量为

$$H = H_{ex} + H_{ph} + H_{ex-ph} \quad (3.1)$$

其中 H_{ex} 是 FMO 哈密顿量， H_{ph} 是环境项， H_{ex-ph} 是系统与环境作用项。FMO 哈密顿量的具体数值可以参考文献^[38]。但与前人研究不同之处是，我们在 FMO 哈密顿量中加入了反应中心项。包含反应中心的 FMO 顿量表示为

$$H_{ex} = \sum_{m=1}^8 \varepsilon_m |m\rangle \langle m| + \sum_{m>n} J_{mn} (|m\rangle \langle n| + |n\rangle \langle m|) \quad (3.2)$$

其中 ε_m 是细菌叶绿素分子能级， J_{mn} 是耦合值，具体数值见下表 3.1。

表 3.1: 包含反应中心的 FMO 的哈密顿量

Table 3.1: The Hamiltonian of the single monomer of FMO plus sink

	BChl1	BChl2	BChl3	BChl4	BChl5	BChl6	BChl7	Sink
BChl1	12400	-106	8	-5	6	-8	-4	0
BChl2	-106	12540	28	6	2	13	1	0
BChl3	8	28	12120	-62	-1	-9	17	-318
BChl4	-5	6	-62	12295	-70	-19	-57	0
BChl5	6	2	-1	-70	12440	40	-2	0
BChl6	-8	13	-9	-19	40	12480	32	0
BChl7	-4	1	17	-57	-2	32	12380	0
Sink	0	0	-318	0	0	0	0	11643

在构建反应中心的哈密顿量的过程中我们假设反应中心只与第三个细菌叶绿素分子 (BCh13) 耦合, 因为反应中心离 BCh13 最近与其他细菌叶绿素分子太远作用太小。文献 [31] 中作者理论研究了 BCh13 与反应中心耦合的数值, 大概是 3 倍于 FM0 色素分子中最大的耦合数值。

FM0 在能量传输过程中, 有些色素分子起着主要的作用, 有些色素分子的作用很弱。为了研究这种冗余的情况, 我们沿着两条主要的能量传输路径构建了两个约化模型, 将约化模型和原模型进行对比分析。这两条传输路径见图, 约化模型的哈密顿量分别见表 3.2。

表 3.2: 约化模型一 FM0(BCh11, 2, 3) 包含反应中心的哈密顿量

Table 3.2: The Hamiltonian of the reduced FM0(BChl 1, 2, 3)

	BChl1	BChl2	BChl3	Sink
BChl1	12400	-106	8	0
BChl2	-106	12540	28	0
BChl3	8	28	12120	-318
Sink	0	0	-318	11643

表 3.3: 约化模型二 FM0(BCh16, 7, 4, 3) 包含反应中心的哈密顿量

Table 3.3: The Hamiltonian of the reduced FM0(BChl 6, 7, 4, 3) plus sink

	BChl3	BChl4	BChl6	BChl7	Sink
BChl3	12120	-62	-9	17	-186
BChl4	-62	12295	-19	-572	0
BChl6	-9	-19	12480	32	0
BChl7	17	-57	32	12380	0
Sink	-186	0	0	0	11748

3.3 布居演化

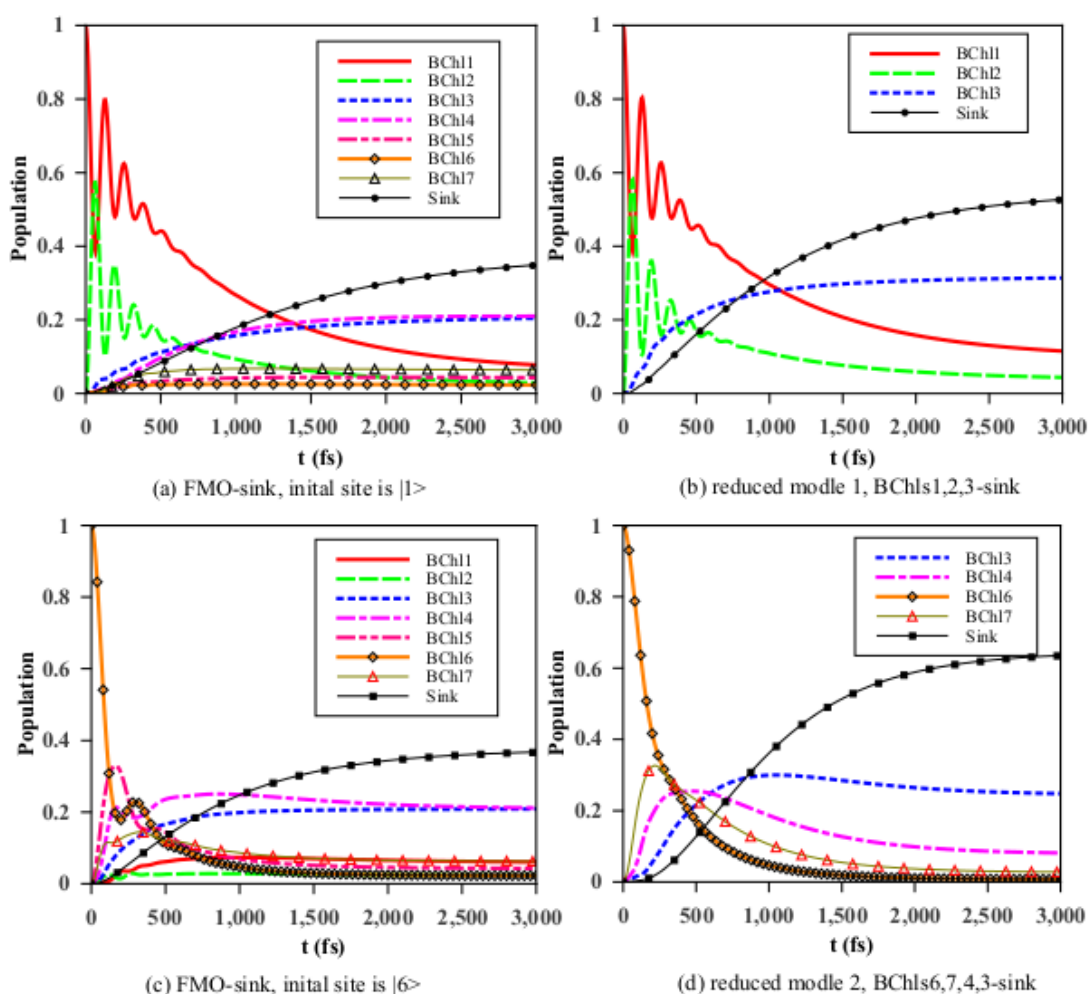


图 3.2 布居演化图，其中， $\eta = 70\text{cm}^{-1}$, $T = 77\text{K}$, $\gamma^{-1} = 50\text{fs}$

Fig 3.2 The evolutions of the populations. Here,

$$\eta = 70\text{cm}^{-1}, T = 77\text{K}, \gamma^{-1} = 50\text{fs}$$

图 3.2 (a) 和图 3.2 (c) 分别是 FMO 以初态为 BChl1 和 BChl6 的布居演化，从图可以看到在演化初期，能量迅速传递给 BChl3 和 BChl6，在经过大约 2000fs 后能量传输主要集中在反应中心了。再对比约化模型图 3.2 (b) 和图 3.2 (d) 的布居演化，可以看到约化模型的布居演化和原模型主要特征基本一直，而且最终布居到反应中心的布居数比原模型的更多。这说明，约化模型不仅很好的保留了原模型的特性，甚至效果更好。生物系统在能量传输的过程中只有部分主要色素分子起着主要作用，其他色素分子存在冗余。

3.4 二维电子光谱模拟

虽然动力学演化很好的说明了 FMO 约化模型的有效性，但是在 FMO 能量传输过程中还有一个重要的特性是相干传能，即能量传输过程中长时间量子相干的存在。为了研究约化模型中能量传输的相干性，需要进行二维电子光谱实验，这里我们先进行理论模拟研究，期望将来能和实验做对比。

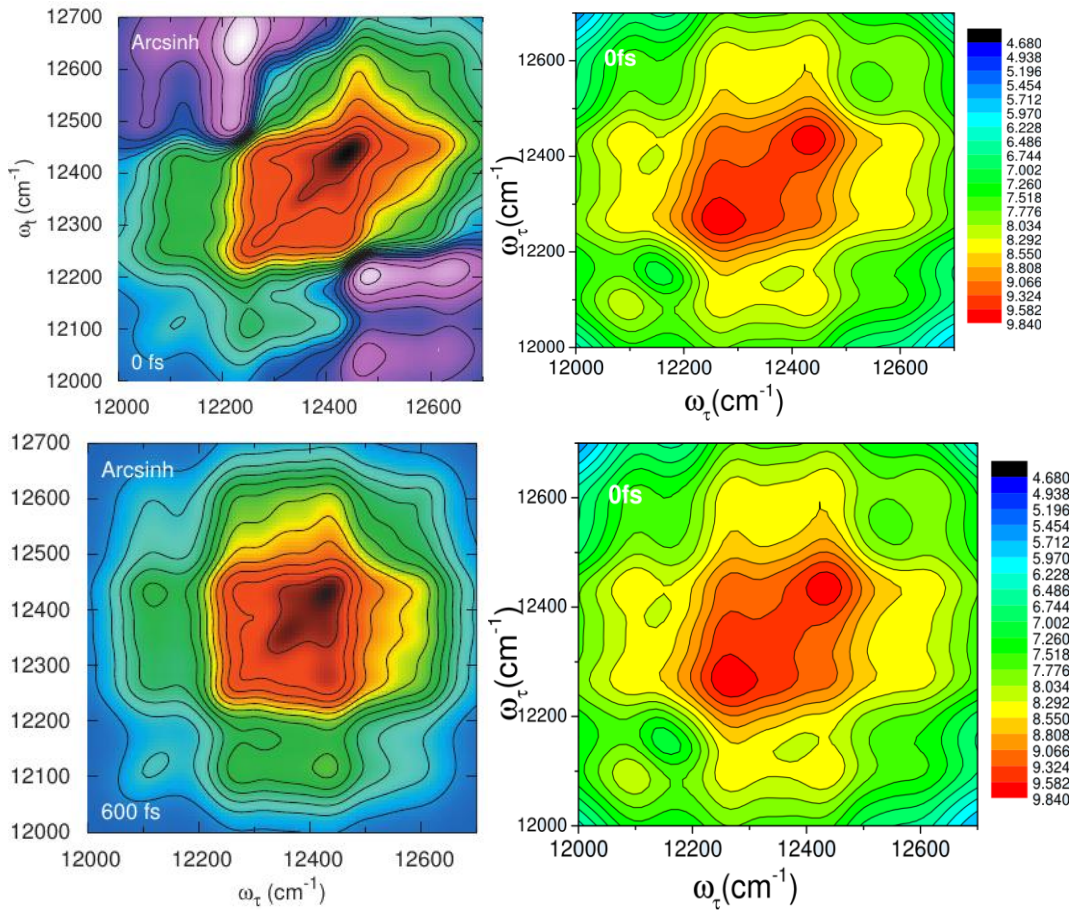


图 3.3 左边是 Wolfgang 等人采用运动相匹配的方法模拟的 FMO 二维电子光谱图^[39]，右边是我们采用级联运动方程方法模拟的 FMO 二维电子光谱图

Fig 3.3: Graphs in the left are the 2DES of FMO that simulated by Wolfgang et al. using the equation of motion phase matching approach^[39], Graphs in the right are the 2DES of FMO that simulated by we using HEOM method.

在进行 FMO 二维电子光谱模拟研究之前，为了检验我们模拟结果的正确性。我们先将我们的模拟结果和 Wolfgang 等人用运动相匹配方法模拟出的结果进行对比。需要注意的是，由于我们主要研究的是量子相干的长时间性，而激发态吸收影响的是 $\omega_3 > \omega_1$ 的

区域，所以我们这里和 Wolfgang 等人一样并没有考虑双激发^[39]。图 3.3 中采用了反双曲正弦调制，可以看到我们的结果和 Wolfgang 等人的结果基本特征一致。

接下来我们模拟 FMO 及其约化模型的二维光谱。由于在实验中并没有包含反应中心，所以这里的二维光谱的模拟也没包含反应中心。进行二维光谱模拟原因有两方面的，一方面，二维电子光谱能准确的反应出相干性，它对系统参数和环境很敏感；另一方面，也是最重要的是二维电子光谱是能实验测得的，这样我们就可以跟实验对比分析了。图 3.4 中模拟的是 FMO 的二维光谱跟实验结果吻合的很好。这四幅图对应布居时间分别是 0、200、400、600 飞秒。图 3.5 和图 3.6 则分别是约化模型 1 和约化模型 2 的二维光谱图，布居时间与图一致。从图中可以明显看到交叉峰在逐渐加强，这说明交叉峰对应的两个能级正在发生作用。交叉峰强弱的变化意味着交叉峰对应的色素间作用的强弱。

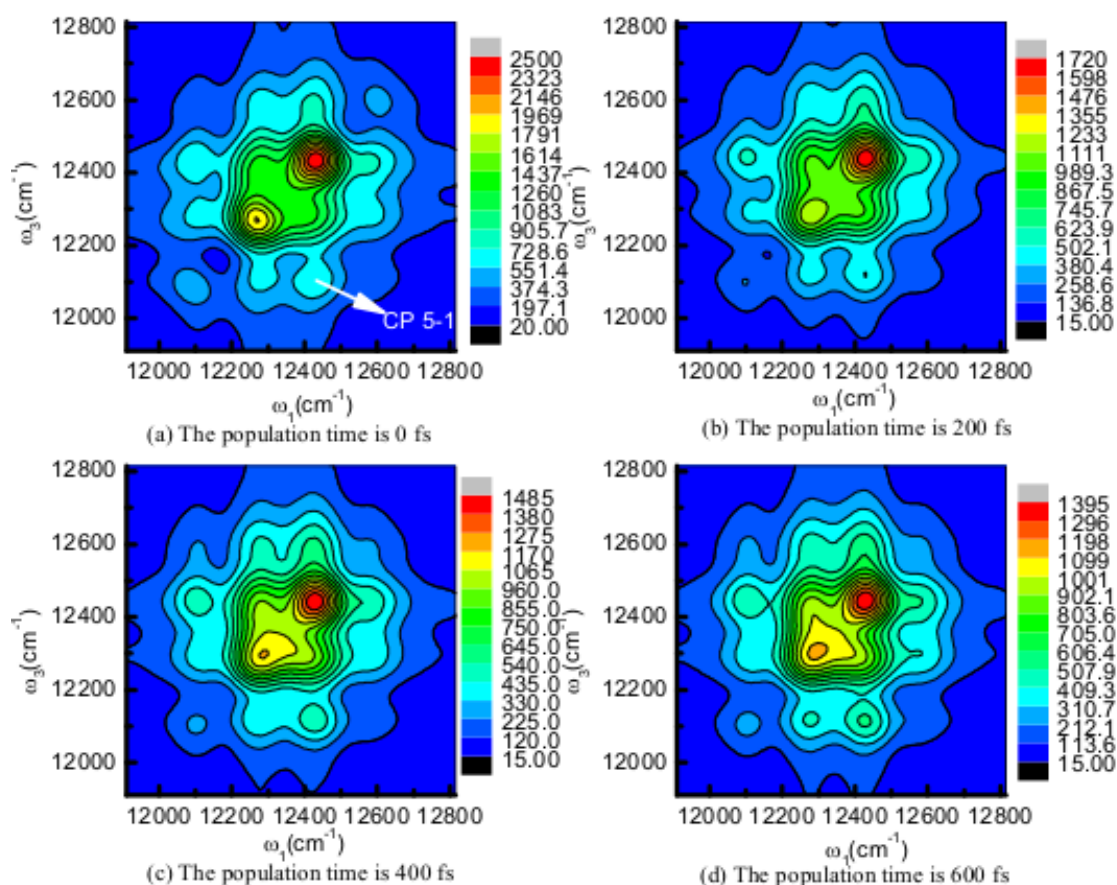


图 3.4 不同布居时间的 FMO 的二维电子光谱图，参数与图 3.2 一致

Fig 3.4 The 2DES of full FMO for different population times, where the values of the parameters are the same as them in Fig 3.2

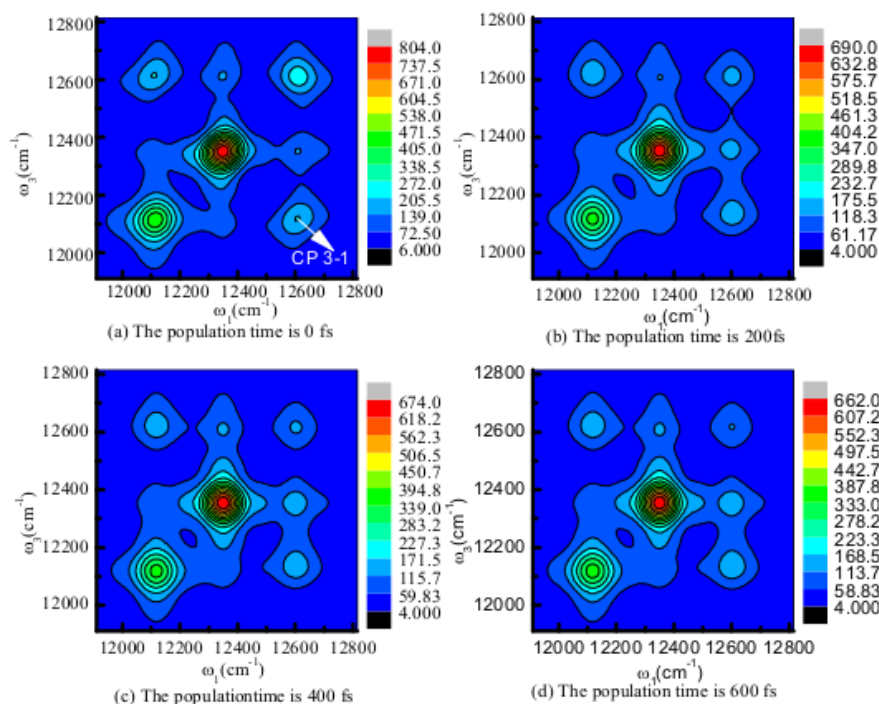


图 3.5 不同布居时间的 FMO 约化模型 1 的二维电子光谱图，参数与图 3.2 一致
 Fig. 3.5 The evolutions of the 2DES of the reduced FMO models 1, where the values of the parameters are the same as them in Fig. 3.2

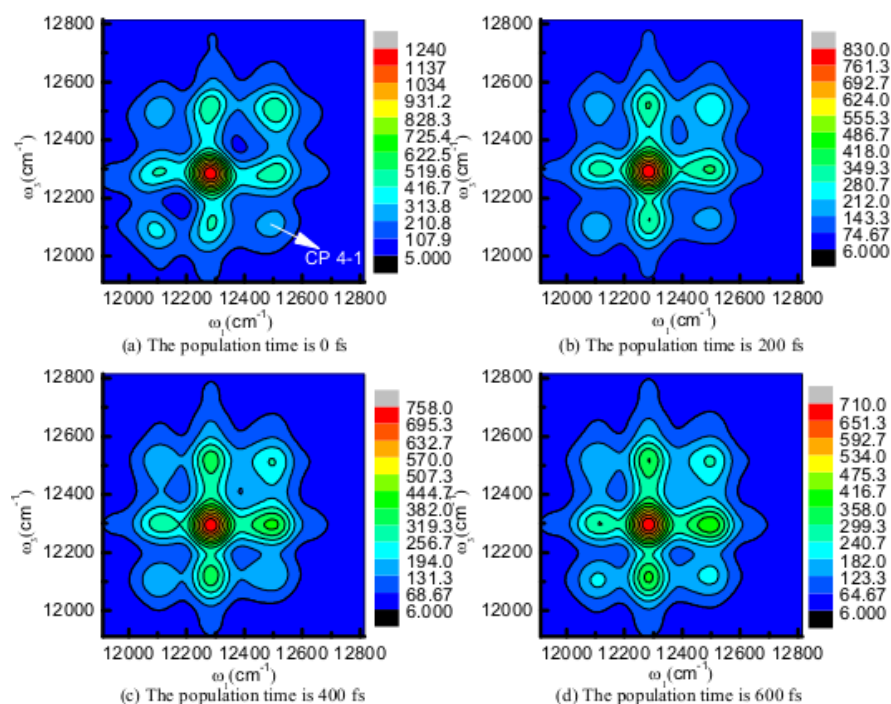


图 3.6 不同布居时间的 FMO 约化模型 2 的二维电子光谱图，参数与图 3.2 一致
 Fig. 3.6 The evolutions of the 2DES of the reduced FMO models 2, where the values of the parameters are the same as them in Fig. 3.2

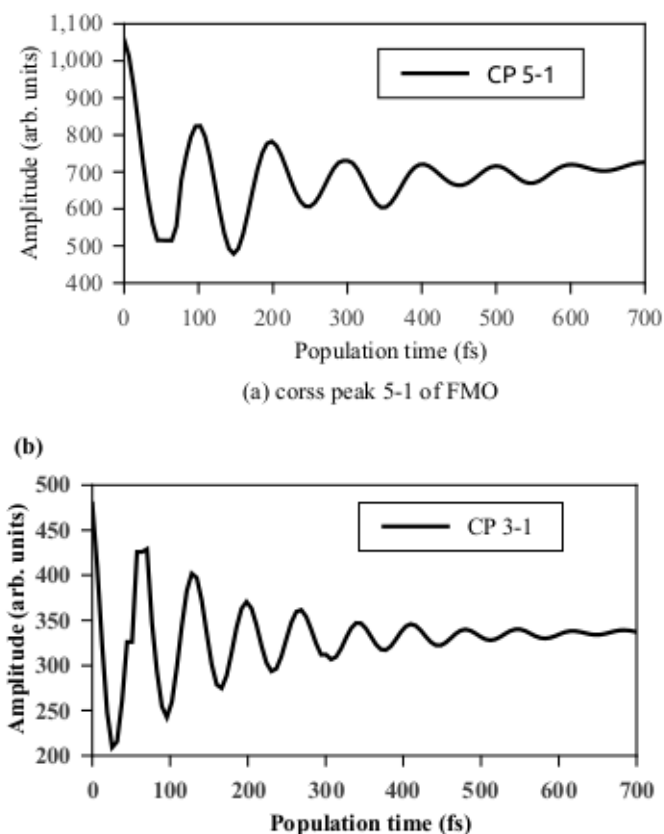


图 3.7 二维电子光谱交叉峰随着布居时间的振荡图

Fig. 3.7 The oscillations of 2D spectra cross peaks with population time

表 3.4: FMO 及其约化模型激子能级(cm^{-1})

Table 3.4: Exciton energy levels (cm^{-1}) of FMO and reduced models

Exciton	1	2	3	4	5	6	7
FMO	12096	12259	12344	12396	12431	12528	12600
reduced model 1	12117	12345	12598				
reduced model 2	12100	12280	12400	12496			

由于交叉峰的振荡被认为是量子相干的存在, 图 3.7 中我们提取了二维光谱交叉峰的演化。表 4 是 FMO 及约化模型的激子能级。交叉峰 (CP $i-j$) 的振荡频率是跟相应激子能级差 $E_i - E_j$ 对应起来的^[39]。理论上, FMO 交叉峰 CP5-1、约化模型 1 交叉峰 CP3-1 和约化模型 2 交叉峰 CP4-1 的周期分别是 99.5 飞秒、69.3 飞秒、84.2 飞秒。从图 3.7 中可以看到我们数值模拟的结果与理论计算周期吻合的很好, 也就是说, FMO 约化模型保留原模型的长时间量子相干性。

3.5 小结

在本章节我们构建了 FMO 包含反应中心及其约化模型的哈密顿量，并应用无微扰、非马尔科夫的量子耗散动力学方法计算了它们的布居演化和二维光谱。我们研究结果表明约化模型跟原模型一样都能有效将能量传递到反应中心，甚至更好。从二维电子光谱的模拟中，我们研究了系统能量传输过程中的相干性，结果表明 FMO 约化模型保留原模型的长时间量子相干性。最终的结论就是光合作用捕光系统中存在色素分子的冗余。

然而值得反思的是，生物光合作用捕光系统色素分子的冗余依赖于看待问题的视角。生物系统为了应对遭到外界破坏的情况，存在多余的细菌叶绿素分子来保障系统继续运行，这就不是冗余了。但从人造类似结构来看，就可以不考虑冗余的分子，采用简化结构。总的来说，生物系统的结构经过长时间的进化综合各种因素达到最优，这就是自然系统的精妙之处。

4 捕光天线 PE545 中相干传能的研究

4.1 概述

隐芽植物是真核藻类，广泛存活于海洋和淡水环境中。它们的捕光天线具有超乎寻常的光谱特性，而且可以在弱光下进行光合作用。隐芽植物中的色素分子间距比其他捕光系统都要大，平均色素分子间距高达 20 埃^[40]。Collini 等人对海洋中隐芽植物的捕光天线藻红蛋白 545 (PE545) 进行了二维电子光谱实验^[6, 7]。他们的实验结果表明即使在常温下 PE545 中的能量传输也存在长时间的量子相干。他们认为是量子相干将分子间距比较大的色素分子联系起来^[6]。

理论上，Novoderezhkin 等人用修正 Redfield 方法研究了 PE545 的激子动力学并计算了吸收谱^[41]。通过量子力学/分子力学 (QM/MM) 方法，Curutchet 等人研究了 PE545 中的能量传输^[42]。Viani 等人则用 QM/MM 研究了空间和电子相关性^[43]。这些研究都表明在捕光复合物中不同态间存在量子相干，并加强捕光系统的能量传输。

二维电子光谱技术一种强有力的探测生物系统动力学的工具，模拟出二维电子光谱对理解生物捕光系统中的相干能量传输有重要作用。本章的主要目的是用级联运动方程方法来模拟出 PE545 的二维电子光谱，并和实验做对比。

级联运动方程作为一种无微扰、非马尔科夫的精确动力学方法，已经成功应用于色素聚合物的激子能量传输的研究中，并成功应用于 FMO 捕光复合物的二维电子光谱模拟。在与 PE545 相似的 PC645 的激子动力学研究中，级联运动方程方法与 Poisson mapping bracket equation (PBME) 方法做了比较，结果表明级联运动方程方法能反应出更精细的变化^[44]。Fassioli 等人使用级联运动方程方法讨论了 PC645 中非相干光照条件下的相干传能^[45]。这些应用充分说明了级联运动方程是一种有效的方法能应用于 PE545 的二维电子光谱模拟之中。

4.2 哈密顿量与相关参数

PE545 的描述依然采用的是 Frankel 激子模型，表 4.1 是 PE545 激子的哈密顿量，对角元是色素能级，非对角元是色素间的耦合。表 4.2 则是跃迁偶极矩及相关分量的大小。这里采用的级联运动方程与模拟 FMO 二维电子光谱时候的一样。重构能 $\lambda = 150\text{cm}^{-1}$ ，截断频率为 $\gamma^{-1} = 60\text{fs}$ ，模拟温度为 294K。考虑了对角元的静态失谐，静态失谐用高斯分布表示，标准偏差是 400cm^{-1} ，共计算了 100 个样本。每个样本还包含了一次激光与样品作用方向的随机。

表 4.1: PE545 的哈密顿量 (cm^{-1})

Table 4.1: Elements of the PE545 Hamiltonian(cm^{-1})

	DBV _{19A}	DBV _{19B}	PEB _{158C}	PEB _{158D}	PEB _{50/61C}	PEB _{50/61D}	PEB _{82C}	PEB _{82D}
DBV _{19A}	18008	-4.1	-31.9	2.8	2.1	-37.1	-10.5	45.9
DBV _{19B}	-4.1	17973	-2.9	30.9	-35.4	2.5	-45.5	11.0
PEB _{158C}	-31.9	-2.9	18711	-5.6	-19.6	-16.1	6.7	6.8
PEB _{158D}	2.8	30.9	-5.6	18960	11.5	25.5	5.1	7.4
PEB _{50/61C}	2.1	-35.4	-19.6	11.5	18532	101.5	36.3	16.0
PEB _{50/61D}	-37.1	2.5	-16.1	25.5	101.5	19574	17.6	-38.6
PEB _{82C}	-10.5	-45.5	6.7	5.1	36.3	17.6	18040	2.6
PEB _{82D}	45.9	11.0	6.8	7.4	16.0	-38.6	2.6	19050

表 4.2: PE545 的跃迁偶极矩及其分量

Table 4.2: Transition dipole moments μ_m and their components μ_{mx} , μ_{my} , and μ_{mz} for each of the eight pigments of PE545

Pigment(m)	μ_{mx}	μ_{my}	μ_{mz}	μ_m
DBV _{19A}	-4.506	-2.670	0.200	13.32
DBV _{19B}	5.102	0.280	1.574	13.59
PEB _{158C}	0.448	-0.873	4.691	12.18
PEB _{158D}	1.383	-4.355	-1.445	12.18
PEB _{50/61C}	-0.088	-2.605	-4.019	12.17
PEB _{50/61D}	0.216	2.422	3.992	11.87
PEB _{82C}	2.898	1.310	-3.721	12.44
PEB _{82D}	-3.900	2.600	1.258	12.33

4.3 二维电子光谱模拟

文献 7 研究了两种情况。第一种情况激光的波长范围相比 PE545 线性吸收谱要窄，因而只有部分色素被激发。文献中作者尝试用不同波段的激光去激发 PE545，其中被称为“红色激发情形”，即激光波段覆盖色素分子 DBV_{19B}, DBV_{19A}, PEB_{82C}, PEB_{50/61C} 和 PEB_{158C} 研究的比较细致。第二种情况则采用了能覆盖整个 PE545 吸收谱的激光，这样所有色素分子都能得到激发。

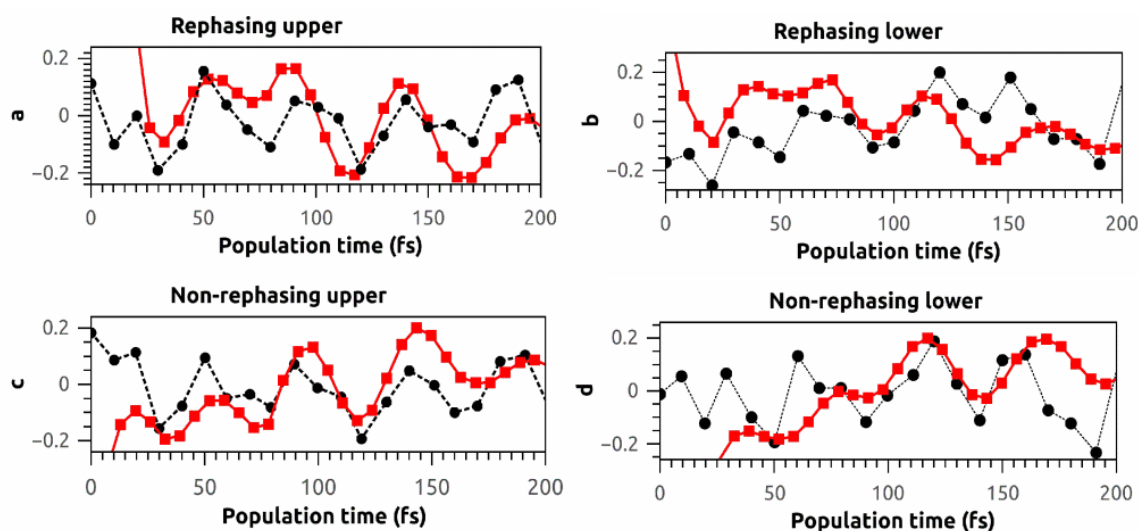


图4.1 二维电子光谱 rephasing 部分实部在交叉峰(a)(2.18,2.26)eV 和(b)(2.26,2.18)eV 处的振荡, nonrephasing 实部在对角峰 (c) (2.26,2.26)eV 和 (d) (2.18,2.18)eV 处的振荡。红色实心方框是我们计算的结果, 而黑色实心圆是实验结果。

Fig4.1 Oscillations of real rephasing ES at cross peaks (a) (2.18,2.26)eV and (b) (2.26,2.18) eV and real nonrephasing ES at diagonal peaks (c) (2.26,2.26) eV and (d) (2.18,2.18)eV. The red squares are our calculation results, and the black circles are results extracted from ref.

首先我们研究“红色激发”情形。在这种情形中, 我们计算了二维光谱交叉峰值和对角峰值的演化, 即 rephasing 信号中的(2.18,2.26)eV、(2.26,2.18)eV 处峰值的演化和 non-rephasing 信号中的(2.18,2.18)eV、(2.26,2.26)eV 处峰值的演化。图4.1中我们绘制了二维光谱 rephasing 部分交叉峰(左边)和二维光谱 non-rephasing 部分对角峰(右边)振幅随布居时间演化。图4.1中红色实心方块曲线是我们的计算结果, 黑色实心曲线则是取自参考文献[7]中的实验结果。从图4.1中可以明显的看出我们的计算重复出了实验数据。这些峰值随着布居时间振荡, 而振荡是与密度矩阵非对角元相位直接相关的, 也就是说在演化的时候系统处于相干叠加态。需要进一步强调的是, 二维光谱 rephasing 部分交叉峰和二维光谱 non-rephasing 部分对角峰的振荡的相位是相反的。振荡频率与公式 $2\pi(E_a - E_b)/\hbar$ 相稳合, 其中 E_a 和 E_b 是相应耦合色素的能级^[46,47]。虽然我们理论结果与实验吻合的很好, 但是还是有待加强的。其中重要原因可能是级联运动方程采用的谱密度过于简单与实际不符, 这需要后期工作的进一步研究。

接下来我们研究第二种情况, 也就是要把文献7中图3的实验二维电子光谱给计算出来。图4.2(a)中计算的是PE545的线性吸收谱, 其中红点线是取自文献[7]中图3的实验结果而黑线则是我们的计算结果。图4.2(b)的四幅图模拟的是二维电子光谱在60飞秒

处的实部 rephasing、虚部 rephasing、实部 non-rephasing 和虚部 non-rephasing 图。图像的位置形状都和文献[7]中图 2 的一致。图 4.2(c)和 4.2(d)部分则模拟的是总的二维电子光谱在布居时间分别是 60、70、80 和 90 飞秒处的图像，也基本和实验一致。然而我们的计算和实验还是有所差别的：对于线性吸收谱我们的计算结果在能级比较低的地方吻合的很好，在高的地方却有偏差；对于二维光谱总有些细节没有对应起来。这些不足很可能来自模型和方法的固有缺陷，改善方法完善计算也是二维电子光谱理论研究的一个重要方向。

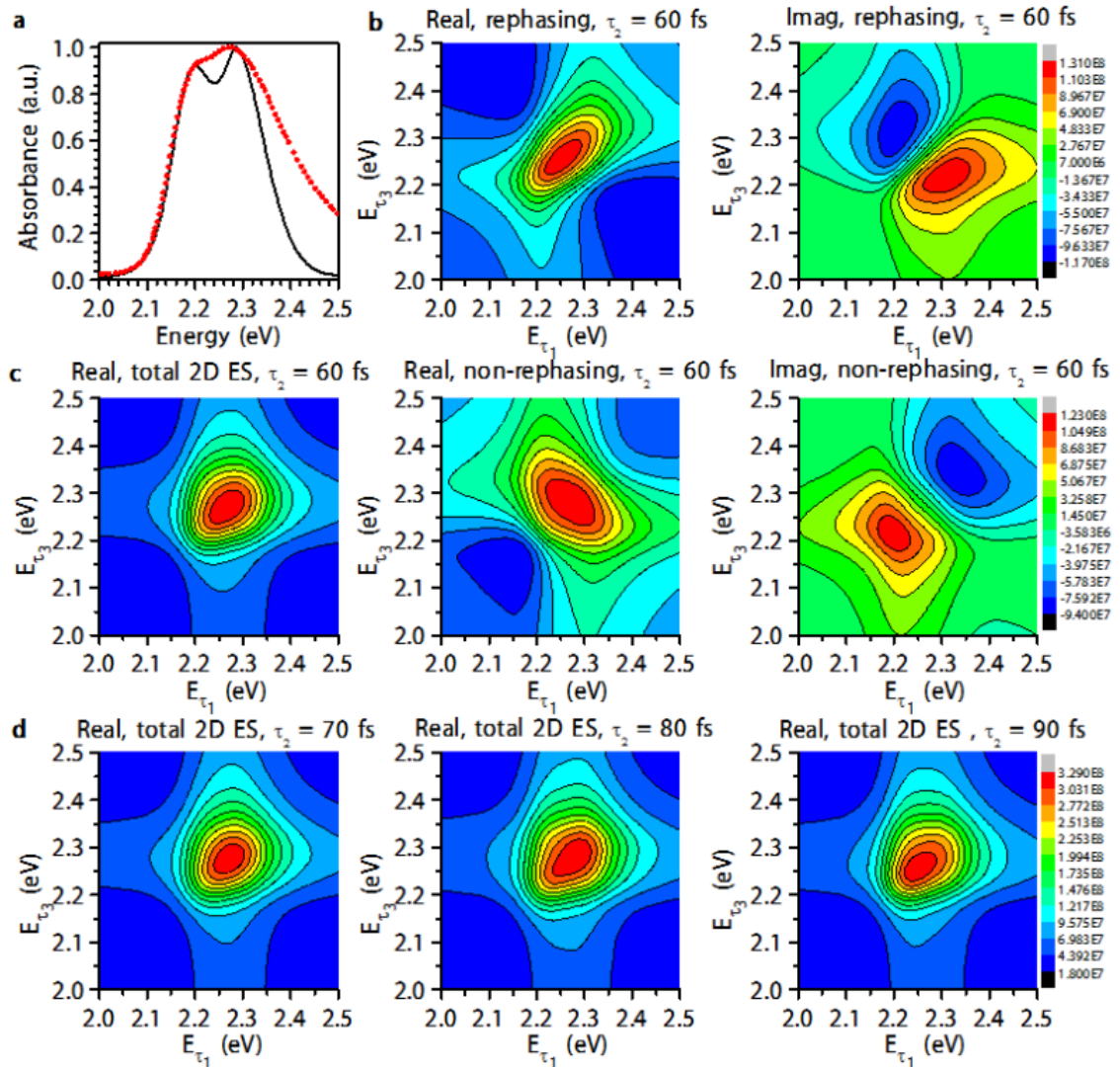


图 4.2 (a) 模拟计算的 (黑线) 和实验测得 (红点) 的 PE545 的线性吸收谱。(b) rephasing (上方) 和 nonrephasing (下方) 在布居时间为 $\tau_2 = 60fs$ 处的实部 (左边) 和虚部 (右边)。(c) 和 (d) 分别在布居时间为 $\tau_2 = 60, 70, 80, 90fs$ 处的二维电子光谱。

模拟参数为 $\lambda = 150cm^{-1}$, $\gamma^{-1} = 60fs$, 温度为 294K。

Fig 4.2 (a) Linear absorption spectrum of PE545 through simulation(black lines) and experimental measurement (red dots). (b) Real (left) and imaginary (right) components of the

rephasing (upper) and nonrephasing (lower) ES at population time $\tau_2 = 60 fs$. (c and d) Real purely absorptive 2DES at population times $\tau_2 = 60, 70, 80, 90 fs$, respectively. Here, the simulation parameters are $\lambda = 150 cm^{-1}$ and $\gamma^{-1} = 60 fs$, and the temperature is $294 K$.

4.4 小结

我们模拟出了来自 *Rhodomonas* CS24 的藻红蛋白 PE545 的二维电子光谱图。在图像形状、峰值演化频率、峰值演化反相位等主要特征方面基本和实验结构一致，这将帮助寻找生物捕光复合物高效能量传输与量子效应的联系。但也发现了一些问题。通常是将二维光谱图对称交叉峰的演化出现反相位作为量子相干的证据。但是我们的模拟发现对称交叉峰的演化也可能出现同相位，甚至既不同相也不反相。并且最近 Dussia Egorova 发表的论文^[48]对三能级系统进行了定量分析，也指出了这一情况，相位的关系跟样品结构有很大关系。这说明目前对二维光谱图能挖掘出的信息研究还不够深入需要进一步的研究。

6 总结与展望

在本论文中，我们先是介绍了二维三阶非线性电子光谱的响应函数模拟架构，从光与物质相互作用出发逐步推导，最终得到模型的核心公式——三阶非线性响应函数。接着在众多量子耗散动力学方法中，我们详细介绍了级联运动方程方法。随后根据这些理论编写出独立自主的计算程序，通过程序计算和模拟开展了两个工作。一是，研究了绿色硫细菌中捕光复合物 FMO 中存在冗余分子的问题，构建了约化模型，证明约化模型可以保留原模型的特性。二是，模拟了 PE545 的实验二维光谱，模拟结果吻合较好，但也发现了一些问题，指出了研究的改进方向。

光合作用捕光系统能量传输的研究是多个学科的交叉的结果，需要生物、物理、化学和计算机多个学科的共同支持。在具体研究手段上又具有多样性，例如在理论模拟二维光谱方面，除了本文详细介绍的响应函数理论，还有运动相匹配方法。在量子耗散动力学方法方面，又丰富多彩，但是又没有一种方法具有绝对的优势，在各自特性上都是各有优缺点。在程序编写方面，随着研究的实际系统越来越复杂，计算量越来越大，更是需要改变传统思维，朝着并行计算迈进，而并行计算又分成好几大类，主要有基于多核的集群并行计算和基于 GPU 的流处理器并行计算。所以在研究过程中，协调各个学科统御各种方法实在是个难点。

总的来说，自从 2007 年 Fleming 小组在 Nature 发表的由二维电子光谱得出光合作用捕光系统存在长时间量子相干的证据以来，人们对二维电子光谱实验和理论、光合作用捕光系统中的量子相干的研究热情迅速上涨，涌现了不少研究论文。生物光合作用捕光系统中存在长时间的量子相干是一种非常有趣的现象。量子相干到底是怎么影响能量传输效率的是非常值得研究清楚的问题。

参考文献

- [1] Kamat P V. Energy outlook for planet Earth [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(10): 1727-9.
- [2] Collini E. Spectroscopic signatures of quantum-coherent energy transfer [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(12): 4932-47.
- [3] Brixner T, Stenger J, Vaswani H M, et al. Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis [J]. *Nature*, 2005, 434(7033): 625-8.
- [4] Engel G S, Calhoun T R, Read E L, et al. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems [J]. *Nature*, 2007, 446(7137): 782-6.
- [5] Panitchayangkoon G, Hayes D, Fransted K A, et al. Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(29): 12766-70.
- [6] Collini E, Wong C Y, Wilk K E, et al. Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature [J]. *Nature*, 2010, 463(7281): 644-7.
- [7] Wong C Y, Alvey R M, Turner D B, et al. Electronic coherence lineshapes reveal hidden excitonic correlations in photosynthetic light harvesting [J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(5): 396-404.
- [8] Tanimura Y, Kubo R. Time evolution of a quantum system in contact with a nearly Gaussian-Markoffian noise bath [J]. *J Phys Soc Jpn*, 1989, 58(1): 101-14.
- [9] Chen L, Zheng R, Jing Y, et al. Simulation of the two-dimensional electronic spectra of the Fenna-Matthews-Olson complex using the hierarchical equations of motion method [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(19): 194508.
- [10] Strumpfer J, Schulten K. Open Quantum Dynamics Calculations with the Hierarchy Equations of Motion on Parallel Computers [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2012, 8(8): 2808-16.
- [11] Ishizaki A, Fleming G R. Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(41): 17255-60.
- [12] Zhang P-P, Liu Z-Q, Liang X-T. Two-dimensional electronic spectra investigated using hierarchical equation of motion and cumulant expansion [J]. *Journal of Modern Optics*, 2013, 60(4): 301-8.

- [13] Hein B, Kreisbeck C, Kramer T, et al. Modelling of oscillations in two-dimensional echo-spectra of the Fenna-Matthews-Olson complex [J]. *New Journal of Physics*, 2012, 14(2): 023018.
- [14] Mukamel S. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* [M]. Oxford University Press, 1995.
- [15] Schijven P, Muehlbacher L, Muelken O. Energy transfer properties and absorption spectra of the FMO complex: from exact PIMC calculations to TCL master equations [J]. *ArXiv e-prints*, 2013,
- [16] Cho M. *Two-Dimensional Optical Spectroscopy* [M]. CRC Press, 2009.
- [17] Peter Hamm M Z. *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy* [M]. Cambridge University Press, 2011.
- [18] Yuen-Zhou J, Mohseni M, Aspuru-Guzik A. Quantum Process Tomography of Multichromophoric Systems via Ultrafast Spectroscopy [J]. 2011,
- [19] Chenu A, Scholes G D. Coherence in Energy Transfer and Photosynthesis [J]. *Annual review of physical chemistry*, 2014,
- [20] Cheng Y-C, Fleming G R. Dynamics of light harvesting in photosynthesis [J]. *Physical Chemistry*, 2009, 60(
- [21] Sension R J. Biophysics: Quantum path to photosynthesis [J]. *Nature*, 2007, 446(7137): 740-1.
- [22] Alicki R, aw Miklaszewski W l. A resonance mechanism of efficient energy transfer mediated by Fenna-Matthews-Olson complex [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(13): 134103.
- [23] Jang S, Newton M D, Silbey R J. Multichromophoric Forster resonance energy transfer from B800 to B850 in the light harvesting complex 2: evidence for subtle energetic optimization by purple bacteria [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(24): 6807-14.
- [24] Laos A J, Curmi P M, Thordarson P. Quantum Coherence and its Impact on Biomimetic Light-Harvesting [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2014, 67(5): 729-39.
- [25] Tiwari V, Peters W K, Jonas D M. Energy transfer: Vibronic coherence unveiled [J]. *Nature chemistry*, 2014, 6(3): 173-5.
- [26] Anna J M, Scholes G D, van Grondelle R. A little coherence in photosynthetic light harvesting [J]. *BioScience*, 2014, 64(1): 14-25.

- [27] Kassal I, Yuen-Zhou J, Rahimi-Keshari S. Does coherence enhance transport in photosynthesis? [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(3): 362-7.
- [28] Brüggemann B, Kjellberg P r, Pullerits T n. Non-perturbative calculation of 2D spectra in heterogeneous systems: Exciton relaxation in the FMO complex [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 444(1-3): 192 - 6.
- [29] Skochedopole N, Mazziotti D A. Functional Subsystems and Quantum Redundancy in Photosynthetic Light Harvesting [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(23): 2989-93.
- [30] Ishizaki A, Tanimura Y. Quantum dynamics of system strongly coupled to low-temperature colored noise bath: reduced hierarchy equations approach [J]. *JOURNAL-PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN*, 2005, 74(12): 3131.
- [31] Ishizaki A, Tanimura Y. Nonperturbative non-Markovian quantum master equation: Validity and limitation to calculate nonlinear response functions [J]. *Chemical Physics*, 2008, 347(1): 185-93.
- [32] Chen L, Zheng R, Shi Q, et al. Two-dimensional electronic spectra from the hierarchical equations of motion method: Application to model dimers [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(2): 024505.
- [33] Tronrud D, Wen J, Gay L, et al. The structural basis for the difference in absorbance spectra for the FMO antenna protein from various green sulfur bacteria [J]. *Photosynthesis Research*, 2009, 100(2): 79-87.
- [34] Fenna R E, Matthews B W. Chlorophyll arrangement in a bacteriochlorophyll protein from *Chlorobium limicola* [J]. *Nature*, 1975, 258(5536): 573-7.
- [35] Savikhin S, Buck D R, Struve W S. Pump-probe anisotropies of Fenna-Matthews-Olson protein trimers from *Chlorobium tepidum*: a diagnostic for exciton localization? [J]. *Biophysical Journal*, 1997, 73(4): 2090 - 6.
- [36] Ritschel G, Roden J, Strunz W T, et al. An efficient method to calculate excitation energy transfer in light-harvesting systems: application to the Fenna–Matthews–Olson complex [J]. *New Journal of Physics*, 2011, 13(11): 113034.
- [37] Adolphs J, Renger T. How Proteins Trigger Excitation Energy Transfer in the FMO Complex of Green Sulfur Bacteria [J]. *Biophysical Journal*, 2006, 91(8): 2778 - 97.
- [38] Cho M, Vaswani H M, Brixner T, et al. Exciton Analysis in 2D Electronic Spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(21): 10542-56.

- [39] Sharp L Z, Egorova D, Domcke W. Efficient and accurate simulations of two-dimensional electronic photon-echo signals: Illustration for a simple model of the Fenna--Matthews--Olson complex [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(1): 014501.
- [40] Wilk K E, Harrop S J, Jankova L, et al. Evolution of a light-harvesting protein by addition of new subunits and rearrangement of conserved elements: Crystal structure of a cryptophyte phycoerythrin at 1.63-Å resolution [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1999, 96(16): 8901-6.
- [41] Novoderezhkin V I, Doust A B, Curutchet C, et al. Excitation dynamics in phycoerythrin 545: modeling of steady-state spectra and transient absorption with modified Redfield theory [J]. *Biophysical journal*, 2010, 99(2): 344-52.
- [42] Curutchet C, Novoderezhkin V I, Kongsted J, et al. Energy flow in the cryptophyte PE545 antenna is directed by bilin pigment conformation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 117(16): 4263-73.
- [43] Viani L, Curutchet C, Mennucci B. Spatial and Electronic Correlations in the PE545 Light-Harvesting Complex [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(3): 372-7.
- [44] Lee W-G, Rhee Y M. Excitonic Energy Transfer of Cryptophyte Phycocyanin 645 Complex in Physiological Temperature by Reduced Hierarchical Equation of Motion [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2014, 35(3): 859.
- [45] Fassioli F, Olaya-Castro A, Scholes G D. Coherent energy transfer under incoherent light conditions [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(21): 3136-42.
- [46] Scholes G D. Extreme cross-peak 2D spectroscopy [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(28): 10031-2.
- [47] Brańczyk A M, Turner D B, Scholes G D. Crossing disciplines - A view on two-dimensional optical spectroscopy [J]. *Annalen der Physik*, 2014, 526(1-2): 31-49.
- [48] Egorova D. Oscillations in two-dimensional photon-echo signals of excitonic and vibronic systems: Stick-spectrum analysis and its computational verification [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(3): 034314.

在学研究成果

一、在学期间发表论文:

- [1] **Xuan Leng** and Xian-Ting Liang, [Redundancy of Fenna-Matthews-Olson for Energy Harvesting](#)[J]. Acta Photonica Sinica, 2015, 44(1), 117002-0117002
Fenna-Matthews-Olson 捕光复合物中的冗余结构, 光子学报, 2015 年 1 月第 44 卷第 1 期
- [2] **Xuan Leng** and Xian-Ting Liang. [Simulation of Two-Dimensional Electronic Spectra of Phycoerythrin 545 at Ambient Temperature](#)[J]. J. Phys. Chem. B, 2014, 118 (43), 12366–12370

二、在学期间获得奖项:

- [1] 第十届“华为杯”全国研究生数学建模竞赛三等奖
[2] 第十一届“华为杯”全国研究生数学建模竞赛三等奖

致 谢

时光飞逝，我的硕士研究生的学习很快就要结束了。这三年来经历了很多，很充实，感慨万千。临别之际，酸甜苦辣均已不重要，剩下的只是满满的感谢。在论文完成之际，谨向关心和帮助过我的老师、同学、朋友和亲人表示由衷的感谢！

首先，我要感谢我的导师梁先庭教授。梁老师为人谦和，学识渊博，功底扎实，富有创新思想，在学习、科研、生活及为人方面都给以了我很大的帮助。在这三年里，梁老师悉心指导，指明研究方向，让我得以顺利作出工作，完成论文。在科研上，梁老师鼓励我多看最新文献，把握最新科研动态，是我的科研启蒙之师，让我养成许多良好的科研习惯。更重要的是，是梁老师开启了我的科研之路。虽然不敢妄自称为千里马，但是没有梁老师的发现，我的人生或许是另一番风景。我当时入学考试分数偏低，是梁老师招为麾下，才让我的技能和兴趣得以发展。知遇之恩，永生难忘。借此机会，我向梁老师致以我深深的感谢。

其次，我要感谢我的师兄刘志强，他绝对是我生命中需要感谢的人之一。在科研上，他悉心指导让我少走了不少弯路。在生活上，他给予我各种实实在在的帮助。即使在他毕业之后，踏上新的人生旅途还乐意和我沟通，讨论科研问题，分享生活经验。在此，我向刘志强师兄致以我深深的感谢。

再次，我要感谢我的师兄段红光、刘学义，师姐章盼盼、于丹丹，他们在我的科研和生活中都给予我很多帮助。感谢师弟左伟、仇庆前和曹文波一起探讨科研，交流心得。感谢室友张锦秀一起共同走过这三年美好时光。感谢同学崔晓红、董艳明、段超、符立、高荣泽、何如双、胡浙鲁、纪贝、赖魏、李发根、李军朋、李乐、刘芬、邵宗乾、王彬兵、魏余辉、夏凯、徐杰。我还要感谢陈栋、陈金平、邓东升、丁爱亮、郭翠仙、吕和娜、马启园、马亚楠、竖磊、孙秀云、颜承恩、岳帅、张佳、张婷、郑晓梅、赵云。

最后我要感谢我的家人对我学业以及生活上的大力支持、鼓励和关怀！他们一直默默的付出。在此，谨向他们表示最衷心的感谢！

冷轩

2015年4月9日于龙赛理科楼