

國立臺灣大學理學院化學系

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis



熱庫時間自相關函數的量子修正
—於激發能轉移動力學上的應用

Quantum Correction on Bath Time-Correlation Functions:
Applications on Excitation Energy Transfer Dynamics

王佑仁

Yu-Jen Wang

指導教授：鄭原忠博士
Advisor: Yuan-Chung Cheng, Ph.D.

中華民國 107 年 01 月

January, 2018





摘要

以含有古典力學之分子動力學結果計算量子動力學時，量子修正實為必要。量子修正過去已廣泛應用在紅外線等光譜計算上，但應用於激發能轉移動力學上的研究則較少。本研究之目的在於測試並比較前人提出的標準法與簡諧法、我們提出的擬合法與 Prony 法等量子修正方法在激發能轉移應用上的效果。希望能對量子修正在激發能轉移上的應用提出有用之建議。為此，本論文利用線性地耦合了簡諧熱庫的雙階系統以釐清量子修正在不同參數條件的表現。我們的計算結果說明了以分子動力學研究激發能轉移時使用量子修正的必要性；並發現在前述模型中，簡諧法表現最佳，擬合法與標準法表現接近、並都在高溫時表現較佳、或在由相干性主導弛豫時表現較佳，且 Prony 法有嚴重缺陷。





Abstract

Quantum correction is necessary when calculating dissipative quantum dynamics based on results from classical molecular dynamics simulation in which quantum effects are ignored. Quantum correction has been used in many fields to make use of classical trajectories in quantum simulations, such as calculation of infrared spectra. However, in the context of excitation energy transfer in molecular system, the need of applications of quantum corrections is less discussed. In this study, we examine four quantum correction methods, including the Harmonic method and the Standard method proposed by other groups previously, and the Fitting method and the Prony method proposed by us. We aim to elucidate the performance of the correction by the four correction methods in order to properly apply them to simulating excitation energy transfer dynamics. We focus on a model that describes a two-level system linearly coupled to a harmonic bath to explore the applicability of quantum correction methods in various parameter conditions. Our results reveal the necessity of applying quantum correction when studying excitation energy transfer dynamics based on results of classical molecular dynamics simulation. Our calculations also conclude that the Harmonic method performs the best among the four approaches and that the Prony method has serious drawbacks. The Fitting method provides similar results as the Standard method, and both methods perform well at a higher temperature or in the condition

where relaxation is driven by coherent evolution.





目錄

摘要	iii
Abstract	v
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 分子動力學模擬	3
1.3 連結分子動力學模擬與開放量子動力學	3
1.4 以簡諧振子的位移解釋躍遷能之擾動	5
1.5 位移諧振子模型下分子動力學與開放式量子動力學的關係	7
第二章 量子修正	9
2.1 量子修正的理論基礎	9
2.2 四種量子修正方法	9
2.2.1 簡諧法	10
2.2.2 標準法	11
2.2.3 擬合法	12
2.2.4 Prony 法	13
第三章 頻域上的熱庫時間自相關函數	15
3.1 光譜密度	16
3.2 溫度的效應	17
3.3 Prony 法	17
3.4 擬合法	18
3.5 比較各修正法	20

第四章 激發能傳遞的動力學模擬	29
4.1 雙階系統	29
4.2 Redfield 理論	29
4.3 結果與討論	30
4.3.1 弱系統熱庫耦合下的分子間耦合強度對動力學的影響	30
4.3.2 強系統熱庫耦合下的分子間耦合強度對動力學的影響	31
4.3.3 在中等條件下比較不同溫度對動力學的影響	31
4.3.4 在大的分子能階差下比較分子間耦合強度	32
4.3.5 在無分子能階差下比較分子間耦合強度	32
4.3.6 總結	32
第五章 結論	39
第六章 附錄	41
6.1 簡諧振子的量子修正因子	41
6.1.1 古典諧振子之位置自相關函數	41
6.1.2 量子諧振子之位置自相關函數	42
6.1.3 諧振子之量子修正因子	44
6.2 標準修正式的推導	45
6.2.1 TCF 的對稱性	45
6.2.2 TCF 的實部與虛部的關係	46
6.3 時域上的標準修正	47
6.4 Prony 分析	47
6.4.1 Prony 分析之目的	47
6.4.2 概要	48
6.4.3 原理	49
6.4.4 以矩陣實作	50
6.5 Redfield 理論之推導	51
6.5.1 從薛丁格方程式到劉維爾-馮紐曼方程式	51
6.5.2 量子主方程式之推導	52
6.6 曲線擬合之結果	55

6.7 更多不同參數條件下的動力學過程的比較	56
參考文獻	59







圖目錄

圖 1.1 經位移簡諧振子模型之示意圖， $|G\rangle$ 與 $|E\rangle$ 分別是含振動態的電子基態與含振動態的電子激發態，電子基態位能面最低點的能量為 E_g ，電子激發態位能面最低點的能量為 E_e ，而電子激發態的最平衡位置較電子基態的平衡位置多出 d 的位移，因位移產生重整合能 λ 。 8

圖 3.1 $\gamma = 2/\pi$ 下的 super-Ohmic 光譜密度， $J(\omega) = \gamma \frac{\omega^3}{\omega_c^2} e^{-\omega/\omega_c}$ 15

圖 3.2 比較不同溫度下的熱庫 TCF 的 (a) 頻域與 (b) 時域。系庫耦合強度 $\gamma = 2/\pi$ 下比較三種溫度 $\beta\hbar\omega_c = 0.5, 1, 2$ 。 18

圖 3.3 對 $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的 499 個資料點，以遞迴長度 200 的 Prony 法進行修正的結果。(a) 對古典實部擬合所得的振幅最大的八個項。(b) 實部八個項之和。(c) 以 Prony 法對古典實部擬合所得的振幅最大的八個項各自造出的虛部。(d) 八個項各自造出的虛部之和。(e) 比較古典、量子、Pron 法的功率譜。各擬合項的參數請見表 6.1。 22

圖 3.4 對 $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的 499 個資料點，以遞迴長度 203 的 Prony 法進行修正的結果。(a) 對古典實部擬合所得的振幅最大的八個項。(b) 實部八個項之和。(c) 以 Prony 法對古典實部擬合所得的振幅最大的八個項各自造出的虛部。(d) 八個項各自造出的虛部之和。(e) 比較古典、量子、Pron 法的功率譜。各擬合項的參數請見表 6.2。 23

圖 3.5 $\gamma = 2/\pi$ 之下比較二項與三項的擬合修正。(a)、(b) 分別是 $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 下，對古典實部擬合的各項與其總和，與，正確的虛部與從擬合結果造出的各項虛部。(c)、(d) 分別是 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 下，對古典實部擬合的各項與其總和，與，正確的虛部與從擬合結果造出的各項虛部。(e)、(f) 分別是 $\beta\hbar\omega_c = 2$ 下，對古典實部擬合的各項與其總和，與，正確的虛部與從擬合結果造出的各項虛部。各擬合項的參數請見表 6.3。 24

圖 3.6 在頻域上比較圖 3.5 中三種溫度下未加參數限制的擬合法的結果。 25

圖 3.7 比較限制下的擬合與未限制的擬合。參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 在二項擬合法下，(a) 對古典實部擬合的各項與其總和、(b) 正確的虛部與從擬合結果造出的各項虛部。 $\beta\hbar\omega_c = 2$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 在二項擬合法下，(c) 對古典實部擬合的各項與其總和、(d) 正確的虛部與從擬合結果造出的各項虛部。各項參數請見表 6.4 25

圖 3.8 $\beta\hbar\omega_c = 0.5, 1, 2$ 三種溫度下有限制與無限制擬合在角頻率域上的比較。比起圖 3.6 多加入了 $\beta\hbar\omega_c = 1, 2$ 下的有限制二項擬合(圖例代號 2cfit)。 26

圖 3.9 比較對正確實部使用擬合法時加限制與不加限制的結果。參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下，(a) 對量子實部進行不加限制與加限制擬合的結果。(b) 比較正確的虛部與不加限制、加限制擬合法得到的虛部。(c) 比較正確的功率譜與不加限制、加限制擬合法得到者。各項參數請見表 6.5 26

圖 3.10 比較各種修正方法得到的功率譜。參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的 TCF，(a) 時域實部、(c) 時域虛部、(e) 頻域。參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的 TCF，(b) 時域實部、(d) 時域虛部、(f) 頻域。 27

圖 3.11 比較各種修正方法得到的頻域相關函數比較。參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 2$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的 TCF，(a) 時域實部、(b) 時域虛部、(c) 頻域。 28

圖 4.1 將前一章的各種修正方法的成果依溫度區分相比較。(a)(b)(c)

分別是溫度 $\beta\hbar\omega_c = 0.5, 1, 2$ 下，量子、古典、各修正方法得到的的頻域自相關函數。粉紅色鉛直線各是不同 H_s 下代入 Redfield 理論中的值。鉛直線的橫座標的值對稱於零，大於零的橫座標值從小到大分別是 $\sqrt{2}、\sqrt{5}、\sqrt{17}、2\sqrt{5}、2\sqrt{8}$ 。 33

圖 4.2 在弱系統熱庫耦合下比較分子間耦合強度的變化。(a) $J/\omega_c = 0.5$ 、(b) $J/\omega_c = 1$ 、(c) $J/\omega_c = 2$ ，其他參數條件是 $\Delta/\omega_c = 0.5$ ， $\beta\hbar\omega_c = 1$ ， $\gamma = 0.2/\pi$ 。 34

圖 4.3 在強系統熱庫耦合下比較分子間耦合強度對激發能弛豫的影響。(b) $J/\omega_c = 0.5$ 、(c) $J/\omega_c = 1$ 、(d) $J/\omega_c = 2$ ， $\Delta/\omega_c = 0.5$ 、 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 。 35

圖 4.4 在中等條件下比較不同溫度的影響。(a) $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、(b) $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、(c) $\beta\hbar\omega_c = 2$ ，參數條件是 $\Delta/\omega_c = 0.5$ 、 $J/\omega_c = 0.5$ 、 $\gamma = 0.5/\pi$ 。 36

圖 4.5 在大的分子間能階差下比較分子間耦合強度對激發能弛豫的影響。(a) $J/\omega_c = 0.5$ 、(b) $J/\omega_c = 1$ 、(c) $J/\omega_c = 2$ ，其他參數 $\Delta/\omega_c = 2$ ， $\beta\hbar\omega_c = 1$ ， $\gamma = 1/\pi$ 。 37

圖 4.6 在沒有分子間能階差的情況下比較分子間耦合強度對激發能弛豫的影響。(a) $J/\omega_c = 0.5$ 、(b) $J/\omega_c = 1$ 、(c) $J/\omega_c = 2$ ，其他參數 $\Delta/\omega_c = 0$ ， $\beta\hbar\omega_c = 1$ ， $\gamma = 1/\pi$ 。 38

圖 6.1 在中等條件下比較不同溫度的影響之二。(a) $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、(b) $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、(c) $\beta\hbar\omega_c = 2$ ，參數條件是 $\Delta/\omega_c = 0.5$ 、 $J/\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 0.5/\pi$ 。 57

圖 6.2 在中等條件下比較不同溫度的影響之三。(a) $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、(b) $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、(c) $\beta\hbar\omega_c = 2$ ，參數條件是 $\Delta/\omega_c = 0.5$ 、 $J/\omega_c = 0.75$ 、 $\gamma = 0.5/\pi$ 。 58



表目錄



表 6.1 圖 3.3(a) 中的八個項的參數，每一項是 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 。	55
表 6.2 圖 3.4(a) 中的八個項的參數，每一項是 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 。	55
表 6.3 圖 3.5(a)(c)(e) 中二、三項擬合的結果，每一項是 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 。	55
表 6.4 圖 3.7(a)($\beta \hbar \omega_c = 1, \gamma = 2/\pi$)(c)($\beta \hbar \omega_c = 2, \gamma = 2/\pi$) 中有、無限制之二項擬合所得參數，每一項是 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 。	56
表 6.5 圖 3.9(a) 中有、無限制之二項擬合所得參數，每一項是 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 。	56





第一章 緒論

1.1 前言

在凝態化學中科學家們相當重視對耗散系統 (dissipative system) 的研究 [1–3]；在耗散系統中，系統的行為除了受到系統本性決定外，也受到環境的影響。比如在激發能傳遞 (excitation energy transfer, EET) 的過程中，系統與環境的交互作用會影響激發能傳遞的速率與效率 [4]，故在激發能傳遞的研究中了解系統與環境的交互作用便相當重要。而激發能傳遞在光合作用中是關鍵的第一步 [5–11]：在光合系統中色素分子 (pigment) 吸收光子躍遷至激發態、而後能量以激子 (exciton) 的形式在色素分子間傳遞、最終傳遞至反應中心引發電荷分離、轉換為化學能。在低光照環境下，此激發能傳遞的量子效率 (quantum yield) 可高達百分之九十五 [12–15]。科學家因此想知道此高效率的能量傳遞背後的微觀機制，或許可能發現未知的物理或化學現象，或是利用其機制應用於人造太陽能電池上 [16–19]。為了了解光合系統的激發能傳遞，除了需要關心色素分子本性和色素分子間的耦合之外，也會關心色素分子和蛋白質環境或溶劑的交互作用。早在二十世紀中期科學家便認知系統與環境的交互作用的重要性，例如 Rudolph A. Marcus 的電子傳遞理論中便把環境對系統的影響以統計性質描述，考慮了重組能 (reorganization energy) 對電子轉移速率的影響 [20, 21]。

早期由於實驗方法與理論工具的限制 [22–27]，對光合系統能量傳遞的研究偏向現象學式的 (phenomenological) 或經驗法則式的說明 [28–30]，也就是是用簡單物理模型或方便計算的數學形式描述光譜密度 (spectral density, SD)¹，再從光譜實驗推測參數、代入耗散量子動力學 (dissipative/open quantum dynamics, DQD/OQD)

¹光譜密度統計性地描述了環境與系統的耦合強度隨環境振子頻率變化的情形，是一個從環境振子頻率指向耦合強度的函數。

去計算速率等物理量 [4, 31–40]。這樣做固然可以描述現象，卻無法給予微觀上的解釋。我們希望了解色素分子化學式、色素分子間相對位置、蛋白質二級結構、側鏈空間分布、電荷分布等結構是如何決定色素分子能階的高低變化、色素間的偶合強度、能量傳遞路徑、傳遞效率等功能，進而學習大自然的分子設計機制。

儘管科學家們已獲得了許多光合系統的晶體構造 [41]、也發展了更先進的光譜技術 [6, 7, 16, 18, 19, 42]，然而把光譜實驗得來的資訊與分子結構相連結仍很困難。一方面是我們需要一個更全面的開放量子動力學理論；另一方面我們需要從分子結構出發去計算開放量子動力學需要的參數，這些參數包括色素分子間的偶合強度和色素分子與蛋白質環境間的偶合強度。從分子結構出發計算而非從光譜實驗得到這些參數，才能把結構和功能的關聯闡釋清楚。

為了探究結構與功能的關係，在近來計算機效能、量子化學計算方法、分子動力學方法、與量子動力學方法 [18, 43–53] 等等理論的進步下，2000 年初開始 [54]，科學家們試圖以量子化學計算搭配分子動力學模擬從分子結構探究環境對系統的影響 [37, 55, 56]，並求出相關參數代入量子動力學模型中。這十年間這條研究光合系統的路線也有了長足的進步 [57]。我們愈來愈可以相信以分子動力學為基礎求出的各項物理量，比如色素分子能階的擾動、色素分子間的偶合強度、色素分子與蛋白質環境的偶合強度。

一個能利用分子動力學處理分子結構隨時間的演化再銜接耗散量子動力學的運作方式是，先用古典力學描述原子的運動，取得每一瞬間的結構後再利用量子力學計算色素分子的電子能階能量得到激發能隨時間的漲落，最後使用符合漲落耗散定理 (fluctuation dissipation theorem) 的量子動力學方法計算能量轉移的速率。在分子動力學之中，如果有至少一部分原子的運動採用了古典力學描述的話；要把採用古典力學得到的結果代入開放量子動力學時，是否需要額外的考慮呢？本論文的研究主題即為，如果是用古典的分子動力學得到的參數，可以直接用到耗散量子動力學。為了回答這個問題，在論本中我們先形式化地說明一套簡化過的銜接古典分子動力學與開放量子動力學的架構。再把這套架構用在便於理解與便於數值檢驗的位移簡諧振子模型 (displaced harmonic oscillator model) 上，以此模型為測試的對象。接著再介紹數種候選的修正方法。接著以位移諧振子模型比較各種修正方法，並以 Redfield 理論計算雙階系統 (two level system) 的激發

能傳遞 (excitation energy transfer) 的動力學過程。雖未實際分析分子動力學模擬結果，但我們希望以簡單模型討論各個修正方法，可望在未來對分子動力學模擬結果的分析中有所幫助。



1.2 分子動力學模擬

我們先概略介紹古典的分子動力學的做法，然後連結量子動力學的系統熱庫模型。在分子動力學模擬的第一步是建立「力場」(force field)。所謂力場乃是擬合實驗參數或利用第一原理計算而得的位能函數，藉由將原子間總位能以各原子間的鍵長、鍵角、兩面角等的函數之和來描述位能。常見的力場有 Amber [58] 和 CHARMM [59]。向力場對原子位置取梯度可得個別原子之受力，則我們可經古典力學演算 N 個原子的 $3N$ 個位置座標。進一步可把這 $3N$ 個原子位置座標寫作一長度為 $3N$ 隨時間變化的向量 $\mathbf{x}^{MD}(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_{3N}(t))$ 。再於每一個時間點下，將我們關心的發光團連同周遭一定半徑內的原子一同經量子力學方法(如 ZINDO [60, 61] 等)計算此發光團的電子能階差，可得一時間為自變量、能階差為應變量之函數 $E_{eg}^{MD}(t)$ ，此 $E_{eg}^{MD}(t)$ 對長時間之平均為 \bar{E}_{eg}^{MD} ，每一瞬間其與平均的偏移量令為「擾動」 $\delta E_{eg}^{MD}(t) = E_{eg}^{MD}(t) - \bar{E}_{eg}^{MD}$ [62–64]。進一步我們可以發現「擾動」乃是由時間至原子位置分布、再由原子位置分布至偏移量的合成函數，令由原子位置分布至偏移量的函數作 f_1 ，則上述可寫為

$$\delta E_{eg}^{MD}(t) = f_1(\mathbf{x}^{MD}(t)) \quad (1.1)$$

也就是說，只要能得到古典分子動力學的軌跡，就可以計算量子態的能量隨時間的變化的函數，此即能量的擾動。

1.3 連結分子動力學模擬與開放量子動力學

我們可以把想觀察的系統加上它所處的環境/熱庫想成一個大的「總體」， $T(\text{total})$ 。但我們可對總體中的自由度進行適當的分割，這個分割視我們關心的對象為何而決定。總體的自由度被分類為我們關注的系統(以下簡稱系統 S)的自由

度與系統以外的環境/熱庫 B 的自由度。據此，我們也可以把總體哈密頓算符 H_T 拆成系統哈密頓算符 H_B 、熱庫哈密頓算符 H_B 、與系統-熱庫交互作用哈密頓算符(簡稱系庫哈密頓算符) H_{SB} 的哈密頓算符三部分：

$$H_T = H_S \otimes \mathbb{1}_B + \mathbb{1}_S \otimes H_B + H_{SB} \circ \quad (1.2)$$



而系庫哈密頓算符又可以由系統算符與熱庫的張量積表示

$$H_{SB} = \mathcal{O}_S \otimes \mathcal{O}_B \circ \quad (1.3)$$

而若欲以 Redfield 理論(詳見附錄 4.26.5) 實踐量子動力學計算，我們需要 H_{SB} 中的環境算符 \mathcal{O}_B 在環境達熱平衡下的 TCF，此即 $\langle \mathcal{O}_B(t) \mathcal{O}_B \rangle_B^{eq}$ 。進行分子動力學模擬之部分目的即在於透過分子結構資訊取得此物理量，進而找出影響能量傳遞最重要的蛋白質環境的機制 [65–67]。假設分子動力學模擬所得之 $\delta E_{eg}^{MD}(t)$ 足以代表系綜中第 i 號 member 的 $\delta E_{eg,i}(t)$ ，

$$\delta E_{eg}^{MD}(t) \cong \delta E_{eg,i}(t) = \text{Tr}_B\{\mathcal{O}_B \rho_{B,i}\} \circ \quad (1.4)$$

同時，若分子動力學模擬所得之 $\mathbf{x}(\mathbf{t})$ 軌跡時間夠長或，則可依長期平均定理(ergodic theorem)以長期時間平均代表系綜平均而求得該環境算符之 TCF $\langle \mathcal{O}_B(t) \mathcal{O}_B \rangle_B^{eq}$ 。

我們可以透過對 $\delta E_{eg}^{MD}(t)$ 取時間平均而得到

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \delta E_{eg}^{MD}(t + \tau) \delta E_{eg}^{MD}(\tau) d\tau, \quad (1.5a)$$

倘若分子動力學模擬的結果可以代表系綜中第 i 號成員的系統的能階差擾動，

$$\cong \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \delta E_{eg,i}(t + \tau) \delta E_{eg,i}(\tau) d\tau, \quad (1.5b)$$

而經由前述對總體哈密頓量的適當分割，我們可以找到適當的 H_{SB} 使得能階差擾動是環境算符在達熱平衡的環境中的期望值，並根據長期平均定理，此長時間平

均會遍歷所有可能的態且在各個態停留的時間會正比各個態出現的機率，故可寫成期望值，

$$\stackrel{\text{ergodic}}{\cong} \langle \mathcal{O}_B(t) \mathcal{O}_B \rangle_B^{eq,cl}.$$



1.4 以簡諧振子的位移解釋躍遷能之擾動

了解了分子動力學模擬可以用系統熱庫模型來理解之後，接下來我們將以具體的環境模型和具體的 \mathcal{O}_B 進行討論以解釋能階差的擾動。將自由度很多的環境簡化為許多簡諧振子來描述是耗散系統常用的假設，耦合夠弱的情形下可進一步假設耦合強度正比簡諧振子位置的一次方，而這可以「經偏移之簡諧振子」(Displaced harmonic oscillator) 模型來說明 [39, 68, 69]。我們先考慮一簡化為雙電子能階系統的發光團與一顆簡諧振子耦合的情形，再推廣到多顆簡諧振子，此簡諧振子可能來自分子內的振動也可能來自分子外的介質。在此模型中，電子基態位能面與電子激發態位能面耦合於同一顆簡諧振子，唯兩者平衡點位置不同。則總體哈密頓算符可寫作

$$H_{tot} = |e\rangle\langle e| \otimes (E_g + \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}) + |g\rangle\langle g| \otimes (E_e + \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2(x-d)^2}{2}), \quad (1.6)$$

其示意圖如圖 1.1。經由重新分配系統、環境、]、交互作用的自由度，我們可以定義

$$H_{tot} = H_s \otimes \mathbb{1}_B + H_B \otimes \mathbb{1}_S + H_{SB} \quad (1.7)$$

$$H_S = (|e\rangle(E_e + \lambda)\langle e| + |g\rangle E_g \langle g|) \quad (1.8)$$

$$H_B = (\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}) \quad (1.9)$$

$$H_{SB} = |e\rangle\langle e| \otimes (-m\omega^2 d)x, \quad (1.10)$$

其中 $\lambda = m\omega^2 d^2/2$ 為重組能 (reorganization energy)。從式 1.10 我們可以發現 H_{SB} 是簡諧振子位移量的一次方，此顆簡諧振子與系統的耦合強度為 $-m\omega^2 d$ 。承上述方法，我們可以推廣到環境內含多顆簡諧振子的情形，若以下標 k 為簡諧振子之

編號，則我們可寫出

$$H_{tot} = H_s \otimes \mathbb{1}_B + H_B \otimes \mathbb{1}_S + H_{SB} \quad (1.11)$$

$$H_S = (|e\rangle (E_e + \lambda) \langle e| + |g\rangle E_g \langle g|) \otimes \mathbb{1}_B \quad (1.12)$$

$$H_B = \sum_k \left(\frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{m_k \omega_k^2 x_k^2}{2} \right) \otimes \mathbb{1}_S \quad (1.13)$$

$$H_{SB} = |e\rangle \langle e| \otimes \sum_k (m_k \omega_k^2 d_k) x_k, \quad (1.14)$$

此時重整合能定義為所有諧振子重整合能的和， $\lambda = \sum_k \lambda_k = \sum_k m_k \omega_k^2 d_k^2 / 2$ ，而各諧振子對系統的耦合強度為 $-m_k \omega_k^2 d_k$ 。為化簡往後的算式，從這裡開始改採用無因次的位置，位於環境中的第 k 號簡諧振子，其無因次位置為 $q_k = a_k + a_k^\dagger$ ，而有因次的位置和無因次的位置的關係為 $x_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_k \omega_k}} q_k$ 。我們以無因次量重新改寫多簡諧振子環境下的各哈密頓量，

$$H_{tot} = H_s \otimes \mathbb{1}_B + H_B \otimes \mathbb{1}_S + H_{SB} \quad (1.15)$$

$$H_S = (|e\rangle (E_e + \lambda) \langle e| + |g\rangle E_g \langle g|) \otimes \mathbb{1}_B \quad (1.16)$$

$$H_B = \sum_k \hbar \omega_k (a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2}) \otimes \mathbb{1}_S \quad (1.17)$$

$$H_{SB} = |e\rangle \langle e| \otimes \sum_k c_k q_k, \quad (1.18)$$

其中我們令 $c_k = m_k \omega_k^2 d_k \sqrt{\frac{\hbar}{2m_k \omega_k}}$ 為耦合強度，其因次為能量。可以把 c_k 看成 ω_k 的函數。在凝態物理學中用光譜密度來處理。光譜密度可以解釋成 c_k 作為 ω_k 的函數。在熱庫中的不同頻率上的耦合強度的分布代表系統與熱庫的偶和強度的統計性質，系統中各種有受到熱庫影響的物理量都可以藉由光譜密度獲得我們進一步定義環境合併座標軸 $Q = \sum_k c_k q_k$ ，這可以看作是各個簡諧振子的位置的加權平均，但因次是能量。

接著我們來看如何在位移簡諧振子模型中描述能階差的擾動。首先在只考慮沒有環境的孤立的電子系統，其能階差等於

$$\text{Tr}_S (|e\rangle \langle e| - |g\rangle \langle g|) H_S = E_{eg}. \quad (1.19)$$

而在考慮相耦合的環境後，在 t 時間點上的能階差為，

$$\text{Tr}_{tot}\{(|e\rangle\langle e| - |g\rangle\langle g|) \otimes \rho_B H_{tot}\} = E_{eg} + \text{Tr}_B\{Q(t)\rho_B\}。 \quad (1.20)$$

則可看出能階差隨時間的擾動來自環境算符 $Q(t)$ 在環境自由度上的期望值，了解這件事之後我們就可以把分子動力學模擬得到的能階擾動理解成環境中所有原子的位移的加權平均，這權重則和溫度與光譜密度有關。

1.5 位移諧振子模型下分子動力學與開放式量子動力學的關係

總結本章，我們知道由於分子動力學模擬中的能階差擾動 $\delta E_{eg}^{MD}(t)$ 對時間的相關性來自遵循古典力學運動的原子位置 $\mathbf{x}^{MD}(r)$ 隨時間的變化；是故，由 $\delta E_{eg}^{MD}(t)$ 以時間平均所得之 TCF 應是等於古典系綜平均而非量子系綜平均。這使得在低溫情形下，環境簡諧振子的行為無法以古典力學描述，有可能導致誤差，本研究中我們會用數值結果來說明有誤差。

同時，在確定以原子位置為自變量以能階差擾動為應變量的函數 $f_2(\mathbf{q}(t))$ 的函數形式又或引入其他假設的情形之下，古典系綜平均和量子系綜平均間有機會有可利用的函數關係。經此函數關係「修正」分子動力學模擬結果之方法即為量子修正 (quantum correction, QC)。

從古典統計性質出發估計量子統計性質，也就是量子修正的概念可上溯至 E. P. Wigner 修正低溫下的波茲曼因子 [70] 並使用在化學動力學 (chemical kinetics) 的過度態理論 (transition state theory)[71] 的研究。而把量子修正與分子動力學結合應用在凝態物理上的研究有，利用諧振子系統的量子時間自相關與古典自相關函數的對應關係由分子動力學模擬推算振動弛豫速率 [72–75]。而在光合系統的研究中，近來也有將分子動力學結果經量子修正再代入量子動力學計算的研究 [57, 76]。我們在下一張將會詳細介紹本研究中要試驗的量子修正方法。b

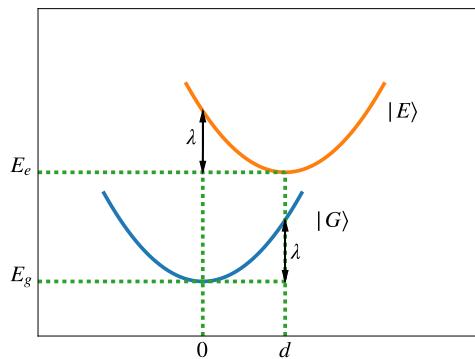


圖 1.1: 經位移簡諧振子模型之示意圖， $|G\rangle$ 與 $|E\rangle$ 分別是含振動態的電子基態與含振動態的電子激發態，電子基態位能面最低點的能量為 E_g ，電子激發態位能面最低點的能量為 E_e ，而電子激發態的最平衡位置較電子基態的平衡位置多出 d 的位移，因位移產生重整合能 λ 。



第二章 量子修正

由上一章的討論可知，若要獲得正確的量子動力學過程，需要知道量子 TCF；但礙於量子 TCF 的計算量過大，實務上我們只能計算出古典 TCF，而古典力學模擬得到的古典 TCF 不等於量子 TCF，所以我們需要發展可以把古典結果修正成量子結果的量子修正方法。本章中，我們專注於位置 TCF，因為在本研究採用的量子動力學模擬中位置 TCF 會影響量子動力學過程。本章我們先介紹量子修正的理論基礎，而後介紹四種量子修正方法。

2.1 量子修正的理論基礎

本研究中的量子修正方法可以分成兩大類，從動力學出發與從漲落耗散定理出發：(一) 以古典動力學與量子動力學分別計算出 TCF 再加以比較找出對應關係，比如簡諧振子的位置 TCF 的修正。(二) 非平衡統計力學中，根據漲落耗散定理，熱平衡下 TCF 的實虛部間有對應關係。另外，量子 TCF 在高溫時會趨近古典 TCF，故可以此推測虛部。上述兩大類的修正方法有不同的適用性，前者是藉由對關心的系統和欲求的物理量的知識來補足從量子取高溫極限到古典時丟失的資訊；後者是對一般性系統和一般性物理量從近似關係式出發再依其他正確關係式推導。

2.2 四種量子修正方法

本研究中的四種量子修正方法分別是簡諧法 (代號 har 代表 harmonic)、標準法 (代號 std 代表 standard)、擬合法 (代號 fit 代表 curve fitting)、Prony 法 (代號 pro 代表 Prony analysis)。

2.2.1 簡諧法



簡諧法是透過在頻域上對古典 TCF 乘上簡諧修正因子來獲得量子 TCF。而此一簡諧修正因子是透過在頻域上比較簡諧振子的量子位置 TCF 與古典位置 TCF 所得到的。

簡諧振子之量子位置 TCF 是 [77–79](詳見附錄 6.1)

$$\langle \hat{x}(t)\hat{x} \rangle_{qm}^{eq} = \frac{\hbar}{2m\omega_0} \left[\coth\left(\frac{e^{\beta\hbar\omega_0}}{2}\right) \cos(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t) \right] \circ \quad (2.1)$$

而簡諧振子的古典位置 TCF 是

$$\langle x(t)x \rangle_{cl}^{eq} = \frac{\cos(\omega_0 t)}{\beta m \omega_0^2} \circ \quad (2.2)$$

將簡諧振子之量子位置 TCF 對時間逆傅立葉轉換到頻域是

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle x(t)x \rangle_{qm}^{eq} &= \frac{\pi\hbar}{2m\omega_0} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right) [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \\ &+ \frac{\pi\hbar}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)] \circ \end{aligned} \quad (2.3)$$

將簡諧振子之古典位置 TCF 對時間逆傅立葉轉換到頻域是

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle x(t)x \rangle_{cl}^{eq} = \frac{\pi}{\beta m \omega_0^2} [\delta(\omega + \omega_0) + \delta(\omega - \omega_0)] \circ \quad (2.4)$$

其中 x 、 m 、與 ω_0 分別是簡諧振子的(以平衡點為原點的)位置、質量、與自然角頻率； $\beta = \frac{1}{k_B T}$ 是熱能的倒數， δ 是狄拉克 δ 函數。因此，此自然頻率為 ω_0 的簡諧振子系統在頻域上的簡諧修正因子是式 (2.3) 與式 (2.4) 的比值

$$Q_{har}(\omega_0) = \frac{\beta\hbar\omega_0}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \circ \quad (2.5)$$

並且這個簡諧修正因子只和簡諧振子的振動頻率有關。據此，我們可以把上一段的結果推廣到由一群相獨立的簡諧振子構成的系統，此系統的任意物理量如果是

這些簡諧振子的位置的線性組合，則此物理量的 TCF 在頻域上的簡諧修正因子是

$$Q_{har}(\omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \quad (2.6)$$

而系統能階的漲落來自系庫哈密頓算子，在本研究所用的位移簡諧振子模型下，系庫哈密頓算子正是熱庫中各簡諧振子位置的一次函數，故系統能階的漲落的也應適用簡諧法。

2.2.2 標準法

上一節介紹了對簡諧振子之位置 TCF 的修正，其乃基於簡諧振子的運動方程導出。在此之外也可不局限於簡諧運動，而依據 TCF 之間對稱性、細緻平衡原理 (principle of detailed balancing)、與標準假設 (standard approximation)[75, 80] 來推導不同的修正方法。對於一達熱平衡的系統的可觀測量 A ，其 TCF 是 $C_{AA}(t)$ ，其頻域時間自相關函數 (又稱功率譜，power spectrum，PS) $C_{AA}(\omega)$ 定義為 $C_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} C_{AA}(t) dt$ 。

首先，熱平衡下 TCF 在頻域上滿足細緻平衡原理： $C(-\omega) = C(\omega)e^{-\beta\hbar\omega}$ ，若將 $C(\omega)$ 拆為對稱項 $C_s(\omega)$ 與反對稱項 $C_a(\omega)$ ，則從細緻平衡原理關係式可得到 $C(\omega)$ 與反對稱項 $C_a(\omega)$ 的關係為 (詳見附錄 6.2)

$$C(\omega) = [1 + \tanh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})]C_s(\omega). \quad (2.7)$$

再基於 TCF 是時間的厄米特函數 (Hermitian function)，它的實部 $C_r(t)$ 是時間的偶函數，前述對稱項 $C_s(\omega)$ 恰是此實部對時間的逆傅立葉轉換

$$C_s(\omega) = \mathcal{F}^{-1}\{C_r(t)\}. \quad (2.8)$$

接著，假設古典 TCF 足以近似量子 TCF 之實部 $C_{cl}(t) \approx C_r(t)$ ，也就是前段提到的標準假設。近似等號兩邊同時轉換，古典 TCF 的逆傅立葉轉換近似於

$C_{cl}(\omega) \approx C_s(\omega)$ 。最後，我們得到了頻域上的標準修正式

$$C(\omega) = [1 + \tanh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})]C_{cl}(\omega) \quad (2.9)$$

這條修正式原則上可以處理所有種類的 TCF，且愈高溫愈有效。



2.2.3 擬合法

利用第 2.2.1 節的簡諧法和第 2.2.2 節的標準法，目前被提出來的量子修正多是做在頻域上 [75, 76, 81]，但是從分子動力學模擬的得到的第一手資料是在時域上，於是我們提出了擬合法。它是先用特定函數在時域上去擬合古典 TCF，再利用標準假設在時域上做修正。本論文中我們採用

$$C_{cl}(t) \approx \sum_i A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t) \quad (2.10)$$

這個函數形式去擬合熱庫 TCF。根據前人的研究採用此函數進行擬合有兩大優勢 [82, 83]：第一，可以大幅簡化以階層運動方程式 (hierarchical equations of motion) 計算動力學時的計算量。第二，每一項 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t)$ 代表了等效的阻尼系數為 Ω_i 、自然頻率為 ω_i 的阻尼簡諧振子；這有助於我們把激發能傳遞的表現聯繫到這些等效阻尼簡諧振子，再進一步聯繫到分子結構的形變，再試圖給出分子的設計上的建議。而在時域上去擬合出阻尼簡諧振子比起在頻域進行擬合有機會有較少的任意性，所以我們嘗試在時域上做。

而利用傅立葉轉換性質，前一節介紹的頻域上的標準修正式 2.9 在時域上是

$$C_{std}(t) = [1 + \tan(\frac{\beta\hbar}{2} \frac{d}{dt})]C_{cl}(t) \quad (2.11)$$

藉由將餘弦函數以指數函數表示，即

$$e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t) = \frac{1}{2}[e^{-\Omega_i t + i\omega_i t} + e^{-\Omega_i t - i\omega_i t}] \quad (2.12)$$

，並利用一些簡單的數學性質 (見附錄 6.3)，以擬合法得到的近似量子 TCF 可以

簡化成

$$C_{fit}(t) = C_{cl}(t) + i \sum_{m=1}^M A_m \tan\left(\frac{\beta\hbar}{2} B_m\right) e^{B_m t} \circ \quad (2.13)$$

其中 $A_m = A_i/2B_m = -\Omega_i \pm i\omega_i$ \circ



2.2.4 Prony 法

Prony 法可以視為擬合法的改良，我們用 Prony 分析 (Prony analysis) 來取代擬合法中的擬合，更有效率的把訊號拆解成指數的和。Prony 法跟擬合法的差異在於我們用 Prony 分析 (Prony analysis) 這個可以有效率地拆解訊號成複變數指數函數的演算法代替擬合法中的擬合，其餘都和擬合法一樣 (Prony 分析見附錄 6.4)。

$$C_{cl}(t) \approx \sum_{m=1}^M A_m e^{B_m t} \circ, \quad (2.14)$$

$$C_{pro}(t) = C_{cl}(t) + i \sum_{m=1}^M A_m \tan\left(\frac{\beta\hbar}{2} B_m\right) e^{B_m t} \circ \quad (2.15)$$





第三章 頻域上的熱庫時間自相關函數

本章我們要用 super-Ohmic 光譜密度來計算熱庫時間自相關函數 (簡稱為熱庫 TCF) 以比較經第二章中介紹的各種修正方法。所謂熱庫 TCF 是指熱平衡下系統的能階差的偏離平均值的量的時間自相關函數，也就是

$$C_{E_{eg}E_{eg}}(t) = \text{Tr}_B\{\mathcal{O}_B(t)\mathcal{O}_B\rho_B\} \quad (3.1)$$

在貫通本論文的位移諧振子模型中，因為前述漲落來自熱庫中的諧振子的位置，故熱庫 TCF 可以藉由位置自相關函數來表示。

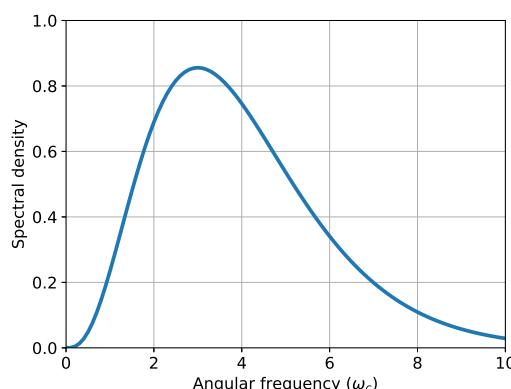


圖 3.1: $\gamma = 2/\pi$ 下的 super-Ohmic 光譜密度， $J(\omega) = \gamma \frac{\omega^3}{\omega_c^2} e^{-\omega/\omega_c}$

3.1 光譜密度

在位移簡諧振子模型下，為了表示熱庫 TCF，除了需要簡諧振子的位置 TCF. 外，還需要知道不同頻率的簡諧振子各自對系統的耦合強度是多少。光譜密度描述了熱平衡下熱庫中不同頻率簡諧振子和系統的耦合強度，可以看成把頻率轉換成耦合強度的函數¹。使用迪拉克 δ 函數可以把光譜密度表示成

$$J(\omega) = \sum_k c_k^2 \delta(\omega - \omega_k), \quad (3.2)$$

其中 c_k 是頻率 ω_k 的簡諧振子與系統的耦合強度，因次是能量。為求方便，我們拓展定義域到負實數並定義以下奇函數

$$\mathcal{J}(\omega) = J(\omega) - J(-\omega). \quad (3.3)$$

藉由把式 3.2 中的 c_k 理解為用來加權平均的權重， $C(t)$ 也可以理解為無因次的振子集體位置 (collective coordinate) 的 TCF[75]，所以對集體位置的 TCF 的量子修正的討論也適用在熱庫 TCF 的量子修正。我們一共測試了 Ohmic 與 super-Ohmic 光譜密度而我們在論文中採用 super-Ohmic 光譜密度，Ohmic 的實驗結果放在附錄。super-Ohmic 光譜密度的定義是

$$J(\omega) = \gamma \frac{\omega^3}{\omega_c^2} e^{-\omega/\omega_c} \quad (3.4)$$

頻域熱庫 TCF 與光譜密度的關係式是

$$C(\omega) = \pi [1 + \coth(\frac{\beta \hbar \omega}{2})] \mathcal{J}(\omega), \quad (3.5)$$

而頻域古典熱庫 TCF 和光譜密度的關係是

$$C_{cl}(\omega) = \pi \coth(\frac{\beta \hbar \omega}{2}) \mathcal{J}(\omega). \quad (3.6)$$

¹ 在本論文中定義光譜密度為熱庫中不同頻率簡諧振子對系統的耦合強度，然而也有文獻將 TCF 對時間的逆傅立葉轉換也就是本論文中的 $C(\omega)$ 稱為光譜密度 [69, 84]。

在頻域的修正方法是採用

$$C_{qc}(\omega) = Q(\omega)C_{cl}(\omega), \quad (3.7)$$

在時域的修正方法先用光譜密度算出時域古典 TCF 再修正再轉換到頻域，而在本論文的討論中我們假設分子動力學模擬產生的結果足以近似時域古典 TCF

$$C_{cl}(t) = \int_0^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} J(\omega) \frac{2}{\beta\hbar\omega} \cos(\omega t). \quad (3.8)$$

將 $C_{cl}(t)$ 修正成 $C_{qc}(t)$ 再轉換到頻域 $C_{cl}(\omega)$ 。

3.2 溫度的效應

首先我們在 $\gamma = 2/\pi$ 之下比較 $\beta\hbar\omega_c$ 為 0.5、1、2 等不同溫度的的功率譜與 TCF(見圖 3.2)來討論溫度對的影響。頻域上，正頻率上的函數值大於負頻率上的函數值，反映出熱庫從低能態到高能態比起熱庫從高能態到低能態更容易；對熱庫來說，熱庫從低能態到高能態是吸熱，而對與熱庫耦合的系統來說是放熱。當溫度愈高，正頻率與負頻率上的函數值差異會愈小，而在極高溫下，高低能的態有相同的分布機率，使得熱庫從低能態到高能態的機率與高能態到低能態的機率相近。從漲落耗散定理可知，功率譜對零的不對稱程度，也就是 $C(\omega)$ 內的反對稱項，可以直接聯繫到光譜密度 [84, 85]。而在時域上，虛部可以直接聯繫到響應函數(response function)且不隨溫度變化，而在愈高溫下，實部在時間零上值愈大，這代表溫度升高導致熱庫中振子有較高的機率在更高的激發態。

3.3 Prony 法

接下來我們先說明為什麼我們認為 Prony 法不是一個表現好的修正方法。礙於 Prony 分析的原理限制，在 Prony 分析的演算法中我們只能調整遞迴長度，也就是調整用來擬合的指數函數的數目，但無法限制指數函數中的相位，所以擬合結果不盡然是餘弦函數，這雖然會偏離 2.2.3 節中設想的物理意義與之後計算動力學的優勢 [82]，但藉由更多的擬合把古典實部再現得更好是一個可行的方向。

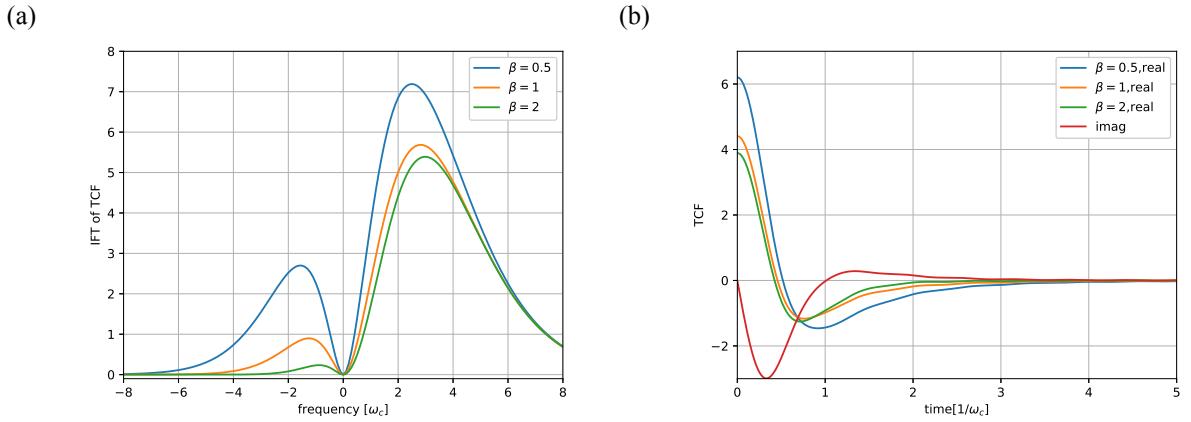


圖 3.2: 比較不同溫度下的熱庫 TCF 的 (a) 頻域與 (b) 時域。系庫耦合強度 $\gamma = 2/\pi$ 下比較三種溫度 $\beta\hbar\omega_c = 0.5, 1, 2$ 。

以下我們以參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的古典實部為例，說明為什麼 Prony 法不是一個理想的方法。對於同一組被分析的長度 499 的離散時間訊號，圖 3.3 是用遞迴長度 200 去擬合的結果，而圖 3.4 是用遞迴長度 203 去擬合的結果。同樣都挑振幅最大的八個項組合出古典實部，然後使用式 2.15，去再現實部和虛部。從結果來說雖然圖 3.3(b) 和圖 3.4(b) 都可以很好的擬合，但是從圖 3.4(b) 中可以看到造出來的虛部很明顯不合理，使得頻域上也連帶很不合理。雖然 Prony 分析的確是一個有效的擬合方法，但不能限制指數函數的相位與振幅，使得 Prony 法不是一個恰當的量子修正方法。我們最初預期，在實部擬合得很像的時候，使用式 2.15 得來的虛部也會很像，所以才從擬合法出發到 Prony 法，期待使用更多項來減少擬合的誤差，但發現結果並非當初所預期。後來我們嘗試在擬合法中加入參數限制，讓我們認為修正方法的誤差來自擬合結果中的這些項，這些項是在時間為零上函數值為負的項。我們將藉由下一節擬合法來詳細說明，Prony 法和擬合法都面臨同樣的問題，也就是在古典時域自相關函數的成功擬合，無法保證功率譜的正確。

3.4 擬合法

圖 3.5 是在參數 $\beta\hbar\omega_c = 0.5, 1, 2$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下不加權重不設參數限制在時間 0 到 5 上曲線擬合的結果，其在頻域的比較是圖 3.6。圖 3.5(c) 溫度 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 下二項擬合在古典實部上比同參數的三項擬合更準確，若比較時間 0 到 5 上的誤差平

方和，二項法是三項法的 5%，但二項擬合造出的虛部（圖 3.5(d)）卻很差，二項法造出的虛部的誤差平方和是三項法的一百萬倍。而角頻率域上（見圖 3.6），二項法的修正結果（橘色點虛線）誤差非常大。圖 3.5(e) 溫度 $\beta\hbar\omega_c = 2$ 下對古典實部的二項擬合雖然比同參數的三項擬合更好，若比較時間 0 到 5 上的誤差平方和，二項法是三項法的 5%，但造出的虛部（圖 3.5(f)）則比較好，二項法的誤差平方和是三項法的 68%。而角頻率域上（見圖 3.6），二項法的修正結果（綠色點虛線）誤差非常大，負頻率上都是負的。對於此結果，我們最初懷疑是因為 $\tan(z)$ 函數在實數軸上發散的特性；也就是當擬合所得的結果以複數（式 2.13 中的 B_m ）代入 \tan 正切函數中時因太靠近奇異點而產生的浮點數精度誤差。但經確認， $\frac{A_m}{2}e^{B_m t} + \frac{A_m}{2}e^{B_m^* t}$ 與 $\frac{A_m}{2}\tan(\frac{\beta\hbar B_m}{2})e^{B_m t} + \frac{A_m}{2}\tan(\frac{\beta\hbar B_m^*}{2})e^{B_m^* t}$ 的虛部皆非常小趨近於零。

進一步觀察可以發現，誤差大的是 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 的二項擬合和 $\beta\hbar\omega_c = 2$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 的二項擬合。在擬合獲得的項中，都有出現一極正一極負的項。而最初以 $A_m e^{\Omega_m t} \cos(\omega_m t)$ 的函數形式進行擬合的目的是為了找出等效的阻尼諧振子。但是任何 TCF 在時間零點上的值都應大於零，於是我們進一步加上對擬合參數的限制，限制 A_m 須大於零。得到圖 3.7 中的經參數限制的擬合曲線（constrained curve fitting）。我們再把這些結果的頻域統整在圖 3.8。

從這裡我們試圖主張對古典實部的擬合的逼近行為未必等同於造出的虛部對正確虛部的逼近行為。也就是儘管當 $\sum_m A_m e^{B_m t}$ 完全等於 $C_{cl}(t)$ 時， $\sum_m A_m \tan(\frac{\beta\hbar\omega}{2})e^{B_m t}$ 固然等於 $C_i(t)$ ；但在逼近的過程中， $\sum_m A_m e^{B_m t}$ 愈來愈接近 $C_{cl}(t)$ 不能保證 $\sum_m A_m \tan(\frac{\beta\hbar\omega}{2})e^{B_m t}$ 愈來愈接近 $C_i(t)$ 。而推導過程之中我們除了假設了古典實部 $C_{cl}(t)$ 夠像量子實部 C_{rt} 外，並沒有再用其他假設。為了排除古典實部不夠以近似量子實部導致於修正方法失敗的可能性，以了解誤差是來自古典實部不夠接近量子實部，抑或是即使古典實部已經很接近量子實部下擬合法仍有問題，我們使用正確的量子實部 $C_r(t)$ 來檢驗。必須強調，在本論文中討論的分子動力學模擬不可能給出正確的量子實部，在此是為了了解在有正確的實部的請況下擬合法的表現。我們以 $\beta = 1$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 為例，得到圖 3.9。用二項下去擬合，實部上（見圖 3.9(a)）沒加限制的二項的誤差平方和是有加限制的 15%。但在虛部上（見圖 3.9(B)）有加限制者誤差反而小很多，平方誤差和是沒加限制的千萬分之一。而在角頻率域上（見圖 3.9(C)），未加限制組的正角頻率域上的峰值

可以到 250，是正確值的約 80 倍。在負角頻率上也到了負 250，而正確值約 1。足以說明誤差主要是來自擬合時用了負的項，而非古典實部不夠近似量子實部。故此後我們採用的擬合法都是有限制的擬合法。

值得一提的是，從圖 3.10(a)(b) 與圖 3.11(a) 的頻域結果可以看出二項擬合有兩個峰、三項擬合有三個峰的結果，這也符合本論文一開始基於 C. Meier 與 D. J. Tannor 提出的人為光譜密度 [82] 把 TCF 拆解成 $\sum_i \exp(-\Omega_i) \cos(\omega_i)$ 的構想，而這些峰正是那些人為光譜密度。

3.5 比較各修正法

我們在參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 0.5, 1, 2$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下，比較各種修正法。若在擬合中不對參數設限制條件，則擬合結果中有機會有負振幅的項負振幅的項違反自相關函數的性質，因而導致從該負振幅的項修正出的虛部不合理。我們從圖 3.10(a)(b)、3.11(a) 的頻域結果可以發現，二項擬合與三項擬合都會趨近標準修正法。但儘管用了更多項，三項擬合表現上沒有比二項擬合明顯改善。為了縮小古典實部的擬合誤差，我們引入了 Prony 分析，Prony 分析雖可以有讓擬合誤差更小的好處，但無法限制參數範圍，所以我們用了有參數限制的擬合法。

而未修正前的古典結果 (cl) 是左右對稱的，這也代表古典極限是極高溫的結果。簡諧修正 (har) 與標準修正 (std) 皆再現了正確的結果，其曲線與準確值重合；而先對古典 TCF 在時域擬合，再將擬合後的曲線經傅逆立葉轉換到角頻率域再乘上標準修正函數的方法 (std 2fit) 則在角頻率域給出一高一低的兩個峰。而先對古典 TCF 在時域擬合再在時域使用 $\tan(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \frac{d}{dt})$ 關係計算出虛部 (tan-fit) 後虛實部合併 (tan 2fit) 的方法則在角頻率域給出相當好的結果。至於以 Prony 法且在時域使用 $\tan(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \frac{d}{dt})$ 也表現得相當好。

而在時域實部方面，在如此高溫下，實部準確值與古典值相當，而簡諧修正法與標準修正法皆還原出此實部，以兩項指數餘弦擬合的表現也很好，Prony 法的效果也很好。而在虛部方面，除了以擬合正切微分法算出之虛部在時間零時不為零外，其餘方法表現皆良好。

再看低溫 $\beta = 0.5$ 下各方法載角頻率上的比較。先看時域實部，由於是低溫，古典極限值已明顯不同於準確值實部。諧修正法給出正確的實部，標準修正法也

給出古典極限值。二項擬合與 Prony 法都良好地擬合了古典極限值。但是其中的二項擬合結果是由一極正與一極負的指數函數相加而成，而這使得在以標準修正時域法推測虛部時相當不準，關於 Prony 法與擬合法我們會在下一章做更詳細的討論。而標準修正法與諧修正法在時域虛部上皆表現得相當好。在角頻率域上，諧修正法與準確值重合，而標準修正法與先二項擬合再標準修正法的表現相近。Prony 法與二項擬合法都得出相當誤差相當大的結果。

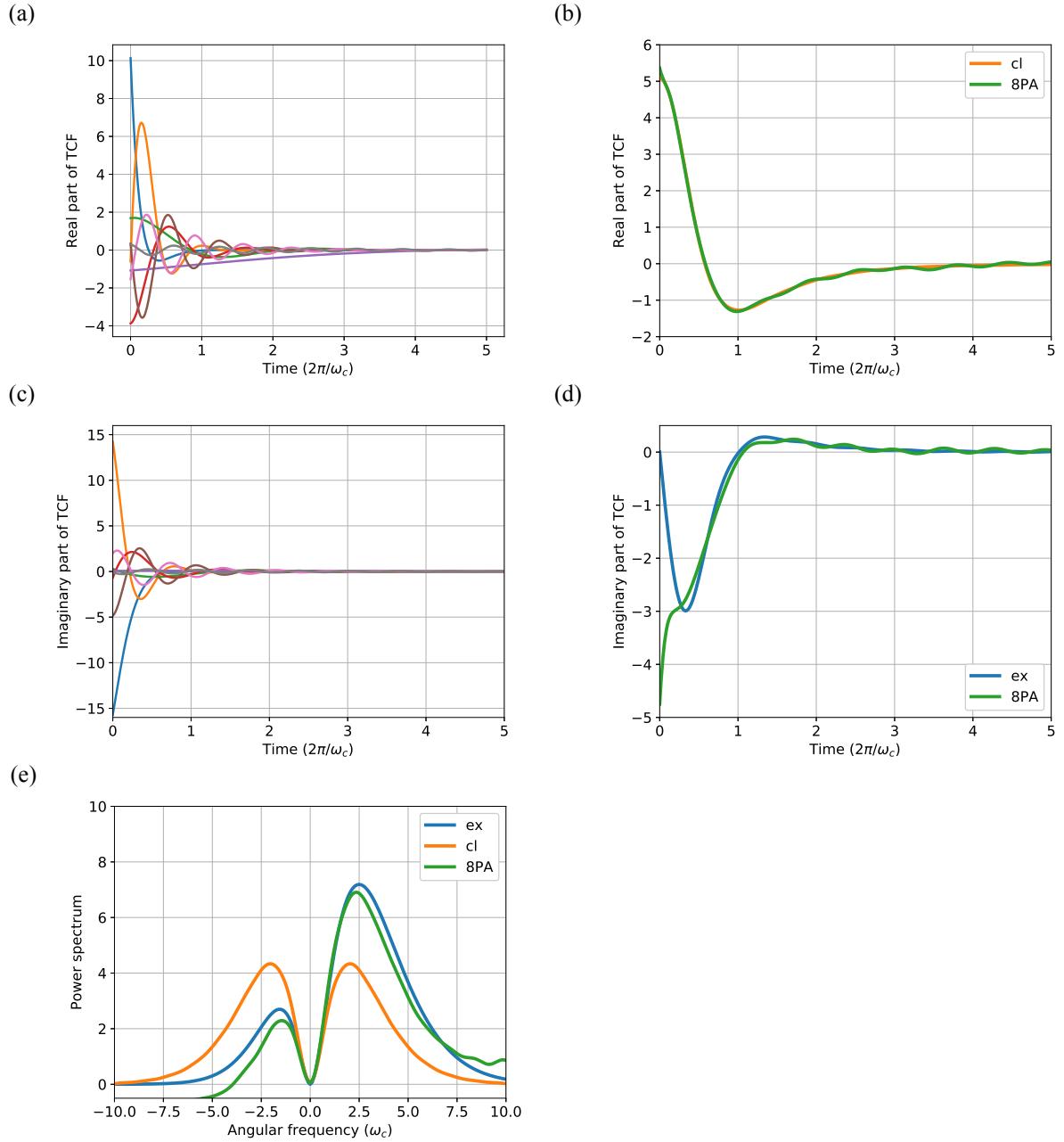


圖 3.3: 對 $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的 499 個資料點，以遞迴長度 200 的 Prony 法進行修正的結果。(a) 對古典實部擬合所得的振幅最大的八個項。(b) 實部八個項之和。(c) 以 Prony 法對古典實部擬合所得的振幅最大的八個項各自造出的虛部。(d) 八個項各自造出的虛部之和。(e) 比較古典、量子、Prony 法的功率譜。各擬合項的參數請見表 6.1。

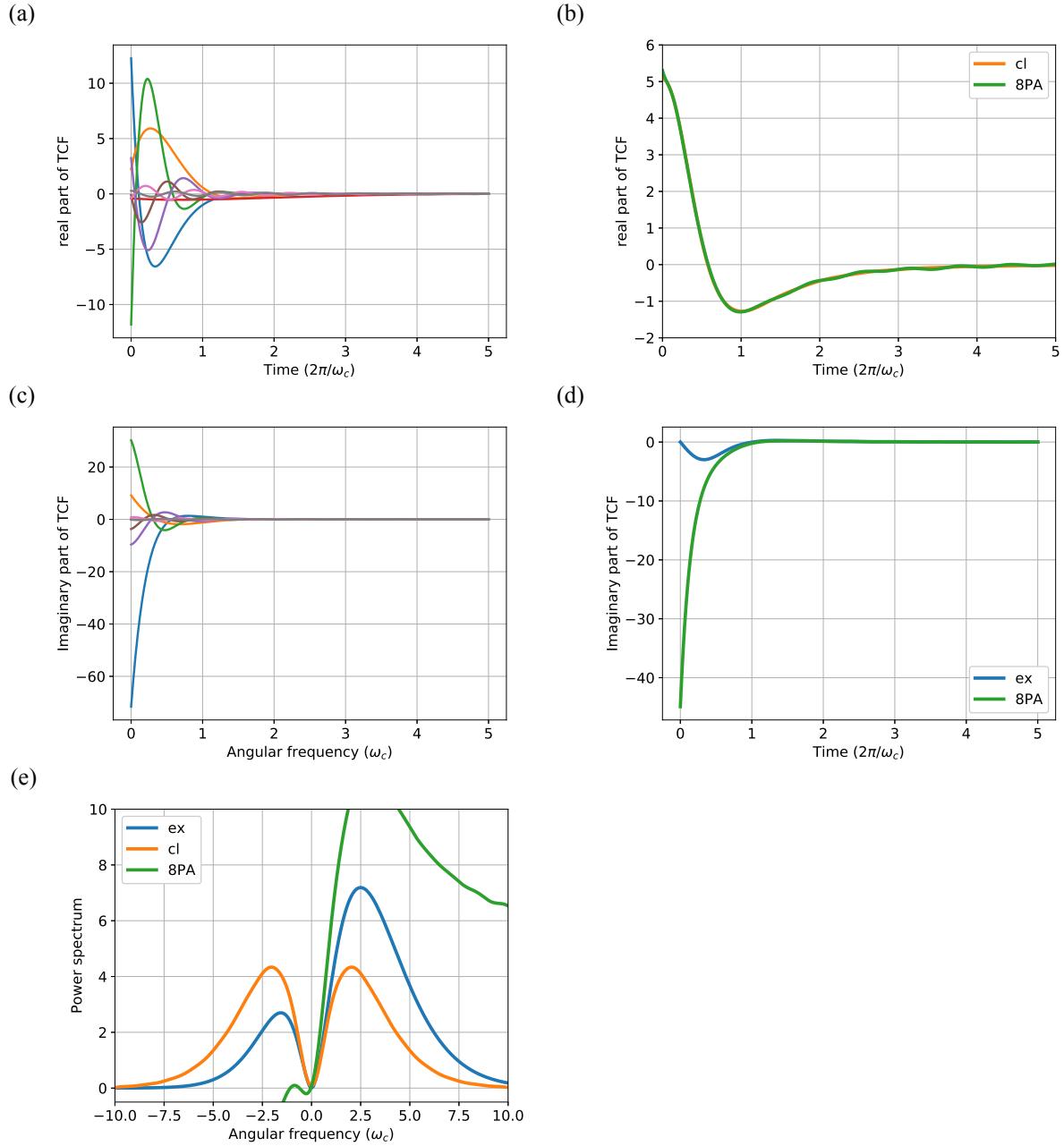


圖 3.4: 對 $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的 499 個資料點，以遞迴長度 203 的 Prony 法進行修正的結果。(a) 對古典實部擬合所得的振幅最大的八個項。(b) 實部八個項之和。(c) 以 Prony 法對古典實部擬合所得的振幅最大的八個項各自造出的虛部。(d) 八個項各自造出的虛部之和。(e) 比較古典、量子、Pron 法的功率譜。各擬合項的參數請見表 6.2。

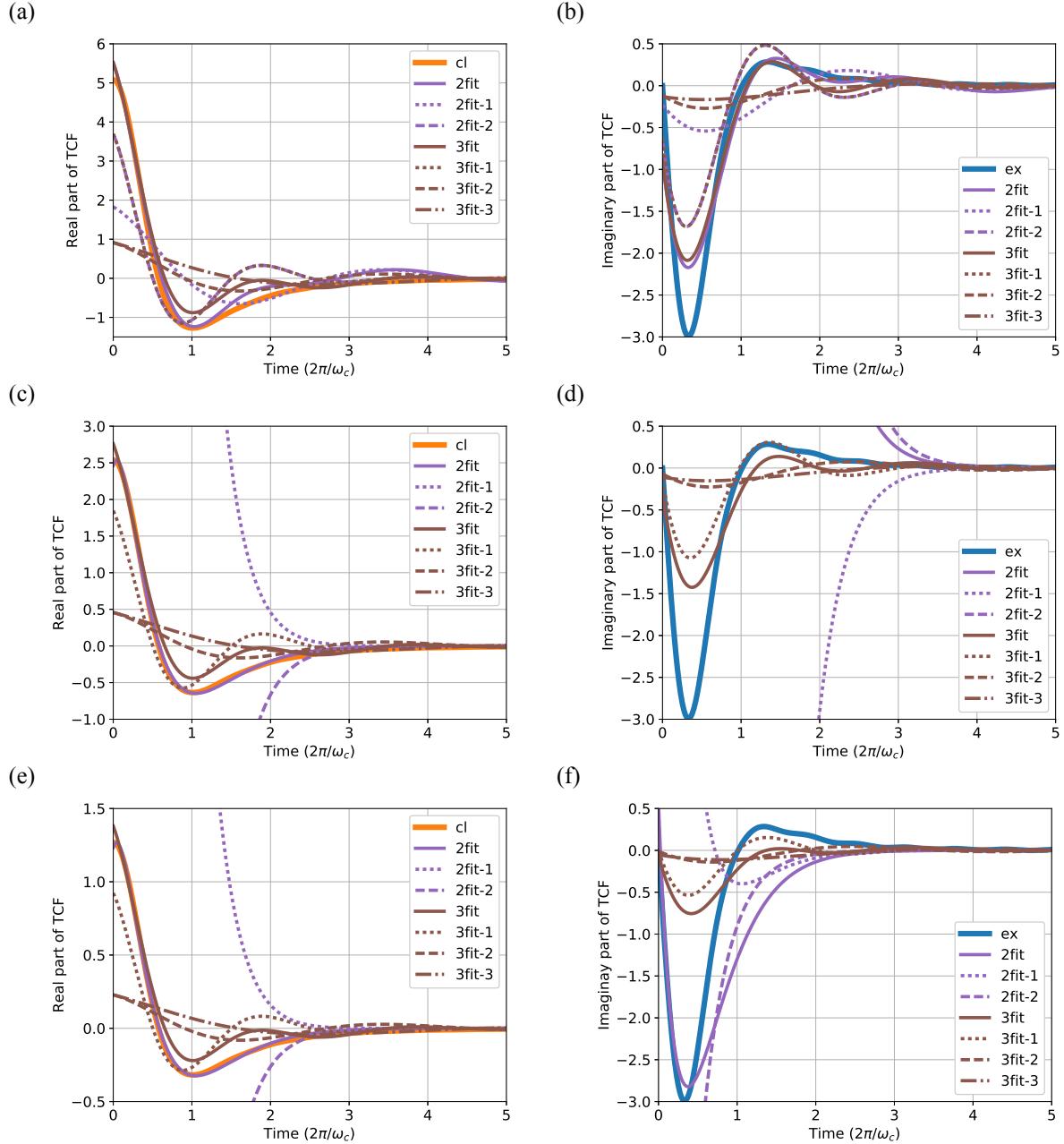


圖 3.5: $\gamma = 2/\pi$ 之下比較二項與三項的擬合修正。(a)、(b) 分別是 $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 下，對古典實部擬合的各項與其總和，與，正確的虛部與從擬合結果造出的各項虛部。(c)、(d) 分別是 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 下，對古典實部擬合的各項與其總和，與，正確的虛部與從擬合結果造出的各項虛部。(e)、(f) 分別是 $\beta\hbar\omega_c = 2$ 下，對古典實部擬合的各項與其總和，與，正確的虛部與從擬合結果造出的各項虛部。各擬合項的參數請見表 6.3。

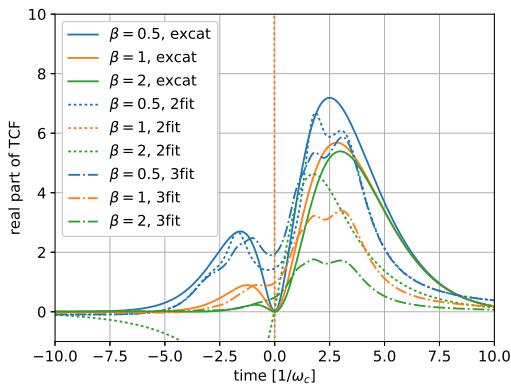


圖 3.6: 在頻域上比較圖 3.5 中三種溫度下未加參數限制的擬合法的結果。

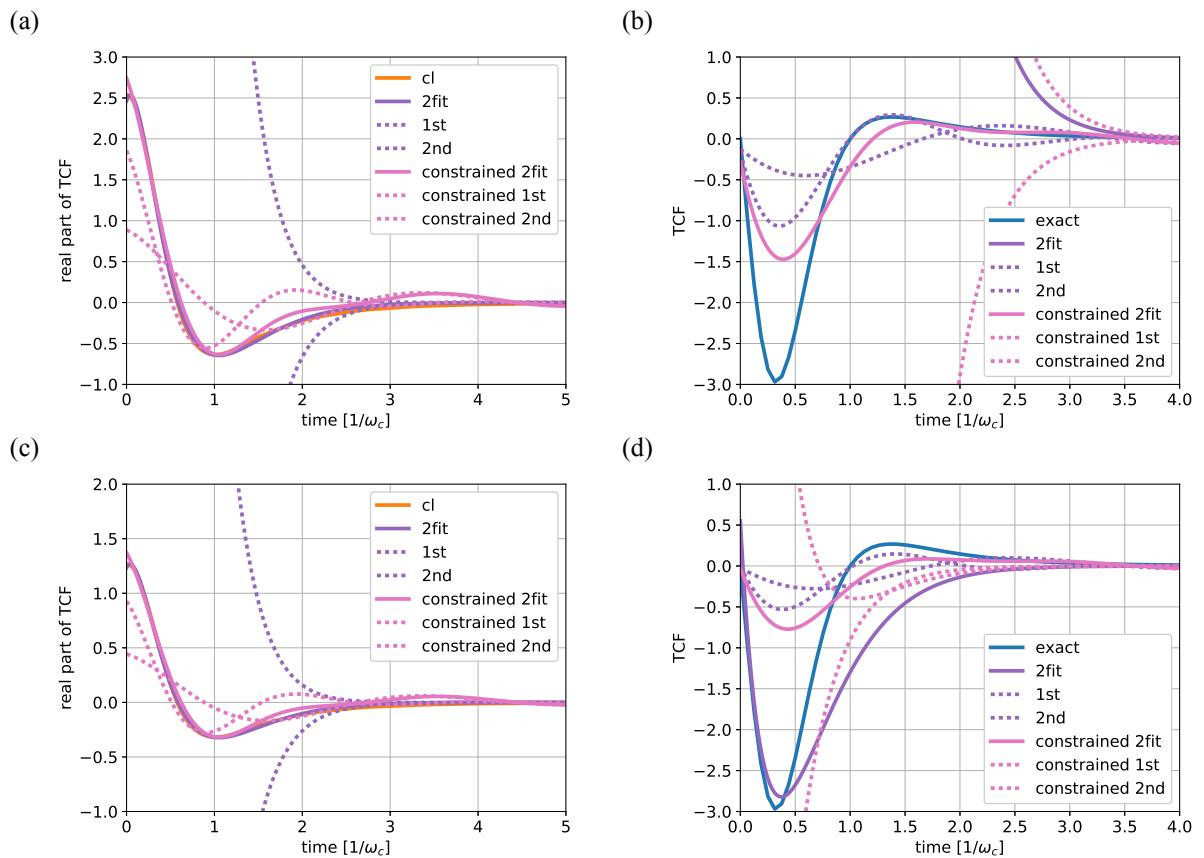


圖 3.7: 比較限制下的擬合與未限制的擬合。參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 在二項擬合法下，(a) 對古典實部擬合的各項與其總和、(b) 正確的虛部與從擬合結果造出的各項虛部。 $\beta\hbar\omega_c = 2$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 在二項擬合法下，(c) 對古典實部擬合的各項與其總和、(d) 正確的虛部與從擬合結果造出的各項虛部。各項參數請見表 6.4

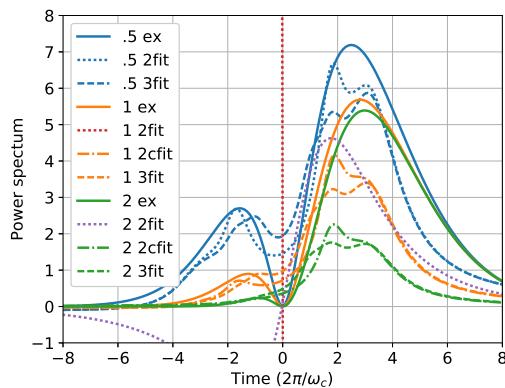


圖 3.8: $\beta\hbar\omega_c = 0.5, 1, 2$ 三種溫度下有限制與無限制擬合在角頻率域上的比較。比起圖 3.6 多加入了 $\beta\hbar\omega_c = 1, 2$ 下的有限制二項擬合 (圖例代號 2cfit)。

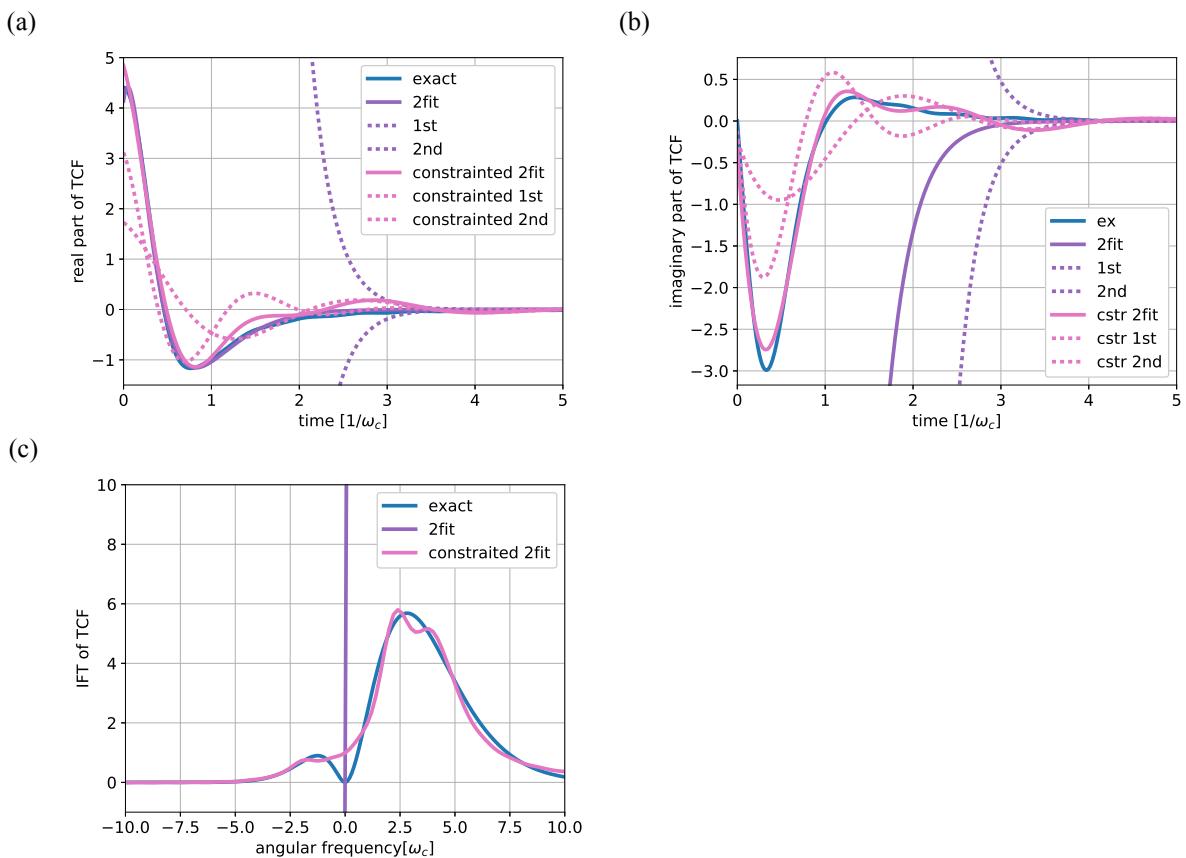
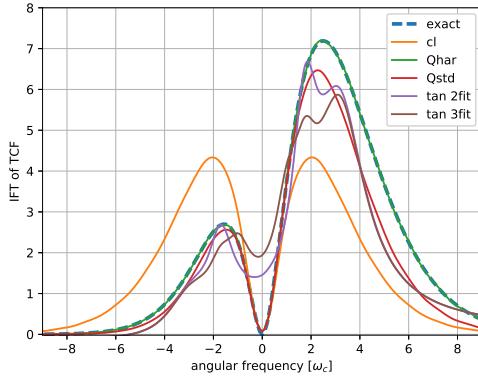
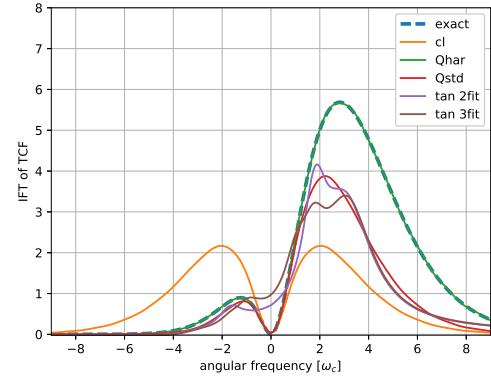


圖 3.9: 比較對正確實部使用擬合法時加限制與不加限制的結果。參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下，(a) 對量子實部進行不加限制與加限制擬合的結果。(b) 比較正確的虛部與不加限制、加限制擬合法得到的虛部。(c) 比較正確的功率譜與不加限制、加限制擬合法得到者。各項參數請見表 6.5

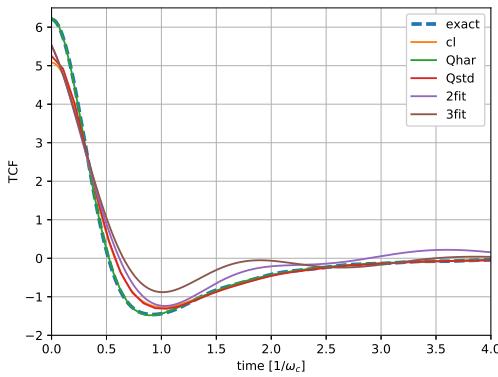
(a)



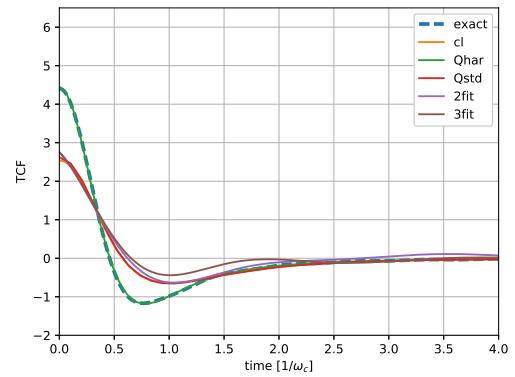
(b)



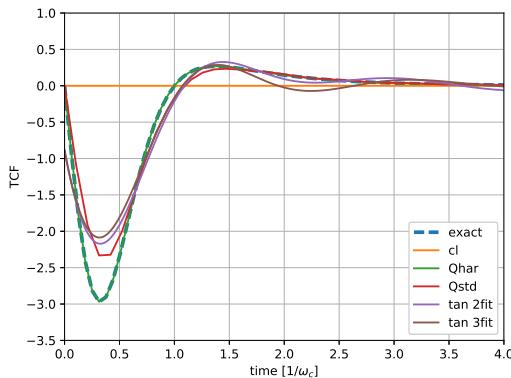
(c)



(d)



(e)



(f)

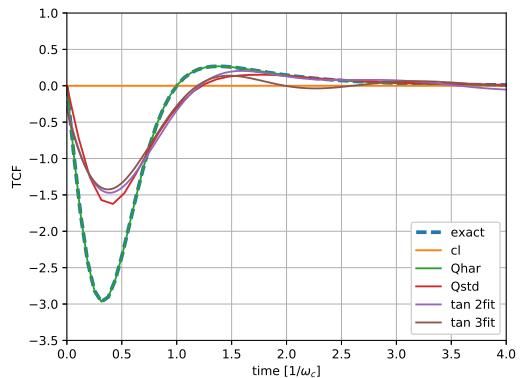
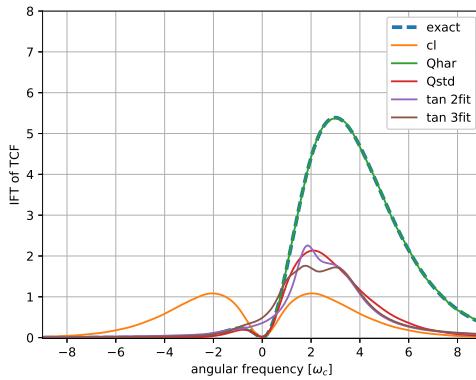


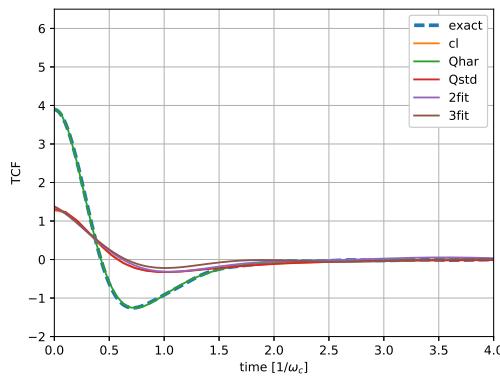
圖 3.10: 比較各種修正方法得到的功率譜。參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的 TCF，(a) 時域實部、(c) 時域虛部、(e) 頻域。參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的 TCF，(b) 時域實部、(d) 時域虛部、(f) 頻域。



(a)



(b)



(c)

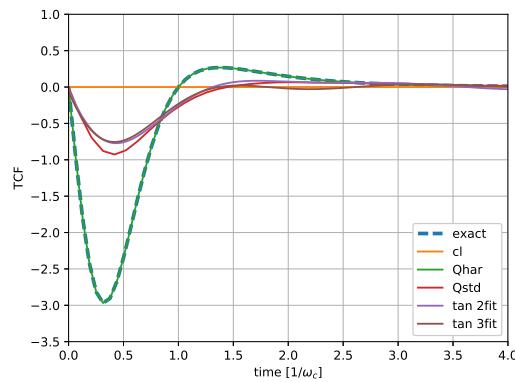


圖 3.11: 比較各種修正方法得到的頻域相關函數比較。參數條件 $\beta\hbar\omega_c = 2$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 下的 TCF，(a) 時域實部、(b) 時域虛部、(c) 頻域。



第四章 激發能傳遞的動力學模擬

這章中我們將透過前一章中各方法得到的熱庫 TCF 來計算以下雙階系統的動力學過程。

4.1 雙階系統

藉由只考慮二聚體系統 (dimer system) 中的單激子基底 (single exciton basis) 可以得到一個雙階系統；我們總是可以用旋波近似 (rotating wave approximation) 平移系統哈密頓量而得到

$$H_S = \begin{bmatrix} \Delta & J \\ J & -\Delta \end{bmatrix} \circ \quad (4.1)$$

我們將會以上式當作系統哈密頓量。並測試不同的 Δ 與 J 。為了方便描述，我們將能量較高的分子編為 1 號，能量較低的編為 2 號，在以機率分布全在 1 後分子當作初始條件模擬激發能弛豫的動力學過程。

4.2 Redfield 理論

而在量子動力學方面我們會採用 Redfield 理論 [24, 29, 30, 86, 87]。若系庫哈密頓算符可以寫成系統算符和熱庫算符的張量積的和

$$H_{SB} = \sum_n \sum_\alpha \mathcal{O}_n^S \otimes \mathcal{O}_\alpha^B \circ \quad (4.2)$$

根據 Redfield 理論密度矩陣的時間演化會遵守

$$\dot{\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_s, \sigma(t)] + \mathcal{R}\sigma(t) \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{R}\sigma(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \sum_n \sum_{n'} \sum_\alpha \sum_{\alpha'} \left\{ C_r^{\alpha\alpha'}(-\tau) \left[S_n, [e^{-iH_s\tau/\hbar} S_{n'} e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right] \right. \\ \left. - i C_i^{\alpha\alpha'}(-\tau) \left[S_n, [e^{-iH_s\tau/\hbar} S_{n'} e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right]_+ \right\}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

式 4.3 中的第一項是相干項、第二項是耗散項。其中，四秩張量 (rank-4 tensor) \mathcal{R} 叫 Redfield 張量。

在假設分子間耦合強度不被熱庫影響的情形下系庫哈密頓算符可以寫作

$$H_{SB} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \otimes \sum_k c_k q_k, \quad (4.5)$$

系統算符部分等價於庖立矩陣 σ_z ，熱庫算符部分則是熱庫中振子的位置的線性組合 (式 1.18)，而其中的 c_k 由 3.1 節中的式 3.2 描述。同時藉由假設不同的熱庫行為相獨立，只有自相關函數不為零，交相關函數恆為零

$$C^{\alpha\alpha'}(t) = \langle \mathcal{O}_\alpha^B(t) \mathcal{O}_{\alpha'}^B \rangle^{eq} = 0, \quad \text{對於 } \alpha \neq \alpha'. \quad (4.6)$$

綜合以上條件，Redfield 張量可以簡化為

$$\begin{aligned} \mathcal{R}\sigma(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \left\{ C_r(-\tau) \left[\sigma_z, [e^{-iH_s\tau/\hbar} \sigma_z e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right] \right. \\ \left. - i C_i(-\tau) \left[\sigma_z, [e^{-iH_s\tau/\hbar} \sigma_z e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right]_+ \right\}. \end{aligned}$$

4.3 結果與討論

4.3.1 弱系統熱庫耦合下的分子間耦合強度對動力學的影響

圖 4.2 是在弱系統熱庫耦合下 ($\gamma = 0.2/\pi$) 比較分子間耦合強度 ($J/\omega_c = 0.5, 1, 2$) 對動力學的影響。首先，可以看到正確結果與簡諧法的結果重合。而各

方法都有反映出正確的相干頻率 (coherence frequency)。尤其在 (c) 小圖中古典結果低估了退相干率，並且，標準法、二項法、三項法皆未能修正對古典結果對相干頻率的低估，這是因為此時激子能量較高使得相對溫度低而使得標爪法的修正表現不盡理想。從相對應的頻域自相關函數圖 4.2 (d) 可以看出，在兩側，也就是相對低溫的部分，除了簡諧法以外的修正法都會低估速率，同時從頻域也可以發現二項、三項擬合法的修正結果都接近標準法。而所有的修正的方法皆正確的描述了系統返回平衡後正確的溫度分佈，而這是古典結果所不能做到的。因為古典結果是高溫極限 ($\hbar \rightarrow 0$) 的近似，兩個激子態的分布機率不因溫度有所變化。也可以發現 4.2 (a) 小圖中的標準法表現相當理想，但 4.2(b)(c) 小圖中則低估了退相干率。但在 4.2(a) 之中擬合法則高估了退相干率。而二項法與三項法在 4.2(b) 的檢驗中結果接近，但在圖 4.2(d) 中兩者在零上的值與在 $\pm\sqrt{5}$ 的值差異皆明顯，顯示了即使頻域自相關函數不盡相同也可以反映出類似的動力學過程。

4.3.2 強系統熱庫耦合下的分子間耦合強度對動力學的影響

圖 4.3 是在強系統熱庫耦合下 ($\gamma = 2/\pi$) 比較分子間耦合強度 ($J/\omega_c = 0.5, 1, 2$) 對動力學的影響。首先，可以看到各條件下簡諧法皆與正確結果重合。並且標準法在 4.3(a) 中正確地反映出動力學過程。在 4.3(a) 中標準法有正確反映出退相干率，而擬合法高估了退相干率。在 4.3(b)(c) 中標準法與擬合法得到了相近的退相干率但都低於正確值。但在較強的系庫耦合下弛豫率較大使得對退相干率的低估顯得沒那麼嚴重。而各方法都有反映出正確的相干頻率 (coherence frequency)。從相對應的頻域自相關函數圖 4.3(d) 可以看出，在兩側，也就是相對低溫的部分，除了簡諧法以外的修正法都會低估速率，同時從頻域也可以發現二項、三項擬合法的修正結果都接近標準法。而所有的修正的方法皆正確的描述了系統返回平衡後正確的溫度分佈，而這是古典結果所不能做到的。因為古典結果是高溫極限 ($\hbar \rightarrow 0$) 的近似，兩個激子態的分布機率不因溫度有所變化。

4.3.3 在中等條件下比較不同溫度對動力學的影響

圖 4.4 是在中等條件也就是 $\Delta/\omega_c = J/\omega_c = 0.5$ 下比較溫度對動力學的影響。不同溫度的比較中最明顯的是長時間的平衡位置，兩個分子的分布機率會反映出

溫度的影響，愈低溫的情形下分布愈集中於能量較低的分子。一如前兩節與更之前的討論，簡諧法表現良好，因為我們採用的模型是簡諧振子熱庫且是線性耦合故符合簡諧法的假設。高溫下標準法表現也良好，這是因為標準法採用的假設是古典實部近似量子實部故愈高溫愈正確，而在低溫時會低估退相干率。而古典結果則是無法反映出溫度對平衡位置的變化，但是溫度會提高熱庫中振子的振幅最終使得系統與熱庫的耦合變強，比較三種溫度的古典結果也可以看出溫度愈高退相干率愈大的趨勢，且高溫時退相干率趨近準確結果的退相干率。而擬合法則在高溫下高估了相干率，在低溫時會錯估平衡比例。

4.3.4 在大的分子能階差下比較分子間耦合強度

圖 4.5 是在大的分子間能階差 ($\Delta/\omega_c = 2$) 下比較分子間耦合強度 (J) 對激發能弛豫動力學過程的影響。首先因為較大的分子能階的差距，達平衡時能量較低的本徵態投影在(能量較高的)1 號分子上得分量較少，使得準確值與古典結果的平衡分布差異更大。古典結果有給出正確的相干頻率，這正確的相干頻率也被各修正法保留。而各修正法即使在激子能量大的條件下也有正確反映出溫度，標準法和擬合法低估了弛豫率，標準法低估了退相干率，擬合法高估了退相干率。

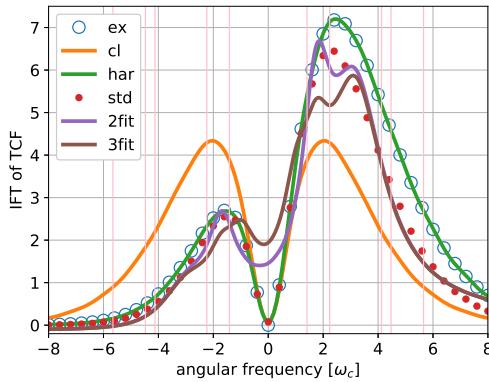
4.3.5 在無分子能階差下比較分子間耦合強度

圖 4.6 是在沒有分子間能階差 ($\Delta/\omega_c = 0$) 的情況下比較分子間耦合強度 (J) 對激發能弛豫動力學過程的影響。首先因為兩分子的分子能階沒有差距，兩個激子態都在兩個分子上平均分布，達平衡時 1 號 2 號分子的分布機率相同。這使得古典結果的長時間平衡恰巧同於正確結果。所以結果都有給出正確的相干頻率，而隨著分子間耦合強度愈大(也就是激子態能量的差更多，相干頻率更高)，標準法與擬合法對退相干率的低估就愈嚴重，但都有正確表現出弛豫率。

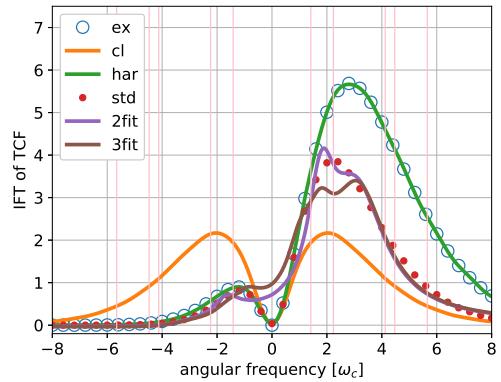
4.3.6 總結

各方法都有正確的相干頻率，這是因為在 Redfield 理論中相干頻率直接由相干項決定也就是由 H_S 決定，與耗散項無關也就是與自相關函數 $C(t)$ 無關。古典結果在較高溫的情況下會有和正確結果相近的退相干率和衰減率，唯平衡位置

(a)



(b)



(c)

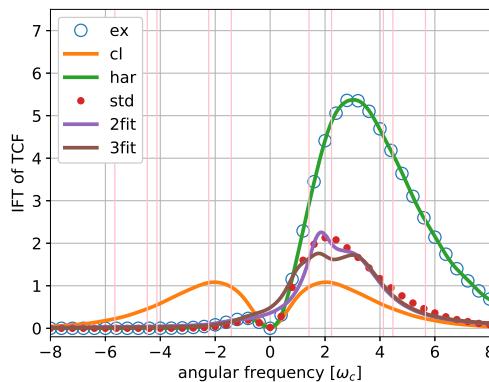


圖 4.1: 將前一章的各種修正方法的成果依溫度區分相比較。(a)(b)(c) 分別是溫度 $\beta\hbar\omega_c = 0.5, 1, 2$ 下，量子、古典、各修正方法得到的的頻域自相關函數。粉紅色鉛直線各是不同 H_s 下代入 Redfield 理論中的值。鉛直線的橫座標的值對稱於零，大於零的橫座標值從小到大分別是 $\sqrt{2}, \sqrt{5}, \sqrt{17}, 2\sqrt{5}, 2\sqrt{8}$ 。

不同。標準法就是改變古典結果平衡位置但是其他性質都保留。簡諧法不只理論上正確，數值上也正確。各方法都有修正溫度效果，因為我們是已知溫度的前提下強制熱庫自相關函數滿足該溫度的細緻平衡。擬合法得到的退相干率會的大於等於標準法，且在低溫時會高估溫度。在引用了二項法和三項法在頻域自相關函數上相差較大的函數值的實驗條件下，兩種擬合法竟然會有相近的輸出，說明了我們提出的擬合法還是有一定的穩健性。

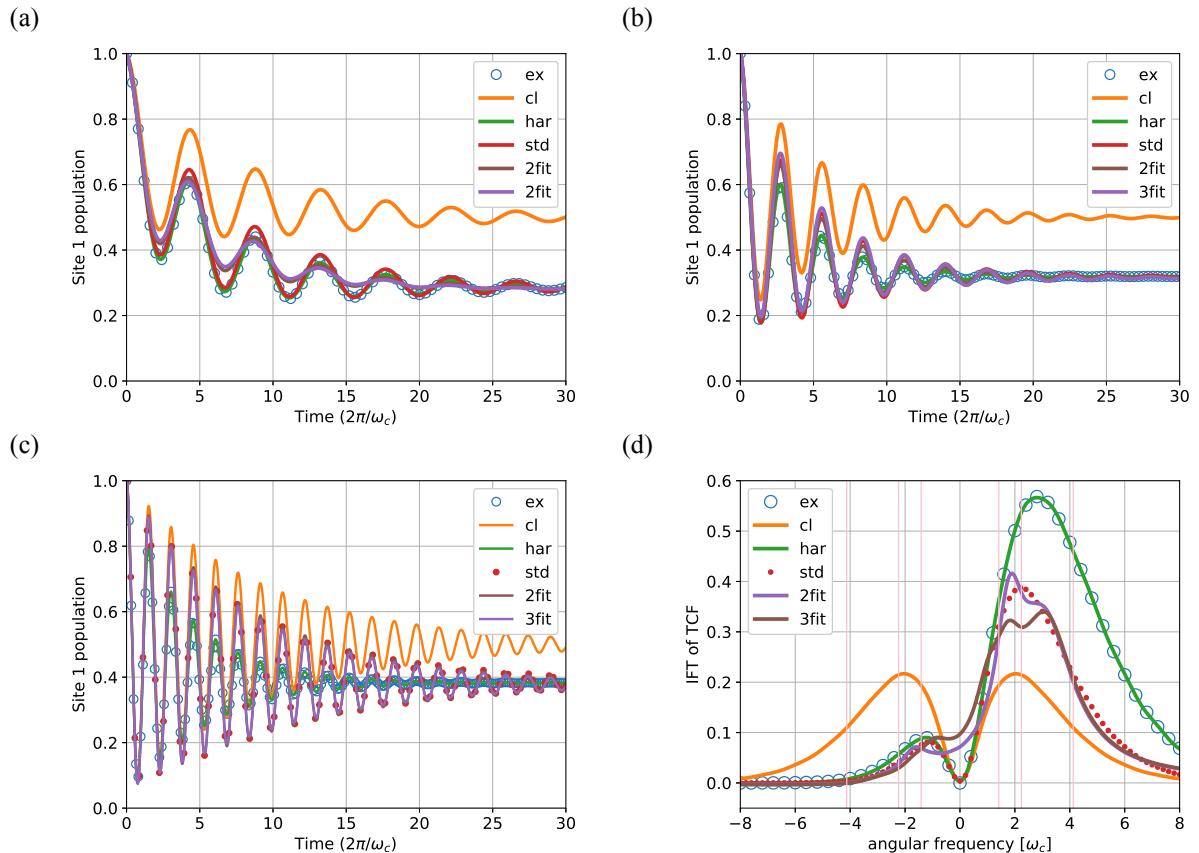


圖 4.2: 在弱系統熱庫耦合下比較分子間耦合強度的變化。(a) $J/\omega_c = 0.5$ 、(b) $J/\omega_c = 1$ 、(c) $J/\omega_c = 2$ ，其他參數條件是 $\Delta/\omega_c = 0.5$ ， $\beta\hbar\omega_c = 1$ ， $\gamma = 0.2/\pi$ 。

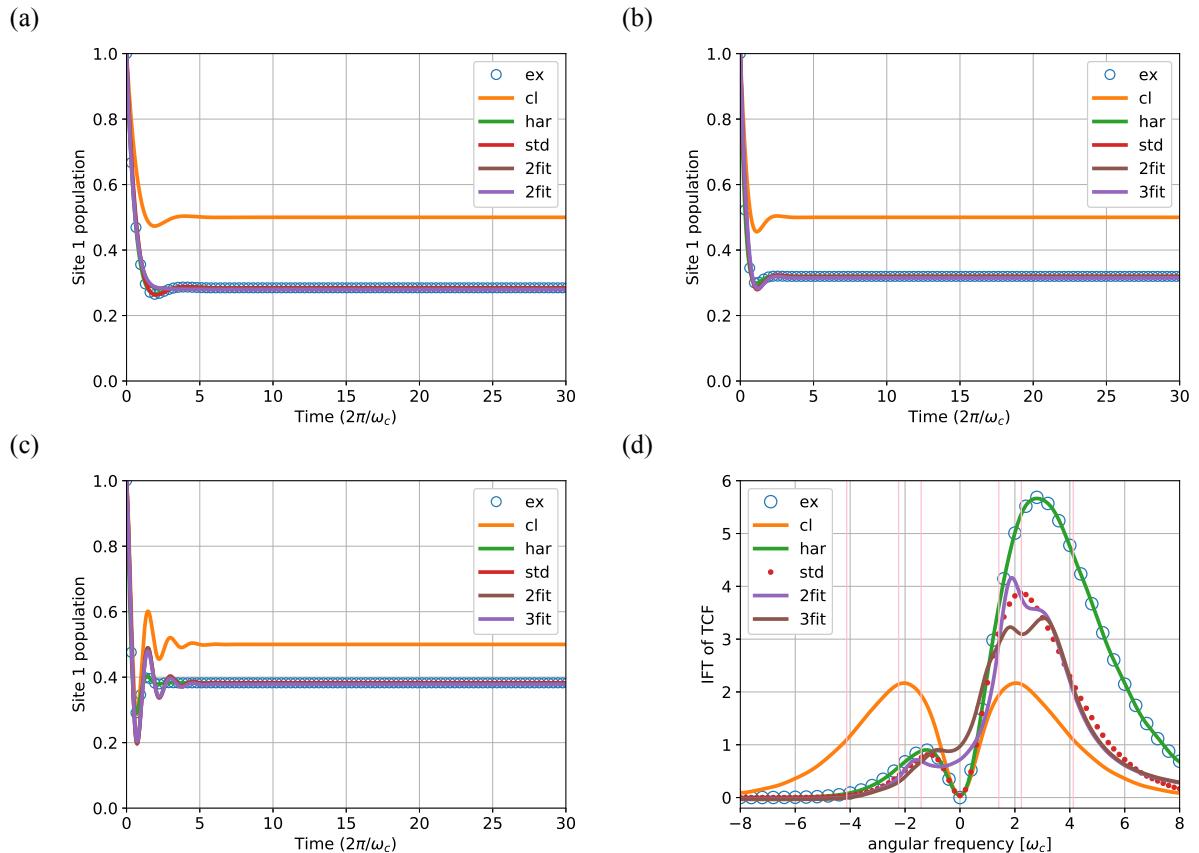


圖 4.3: 在強系統熱庫耦合下比較分子間耦合強度對激發能弛豫的影響。(b) $J/\omega_c = 0.5$ 、(c) $J/\omega_c = 1$ 、(d) $J/\omega_c = 2$ ， $\Delta/\omega_c = 0.5$ 、 $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 2/\pi$ 。

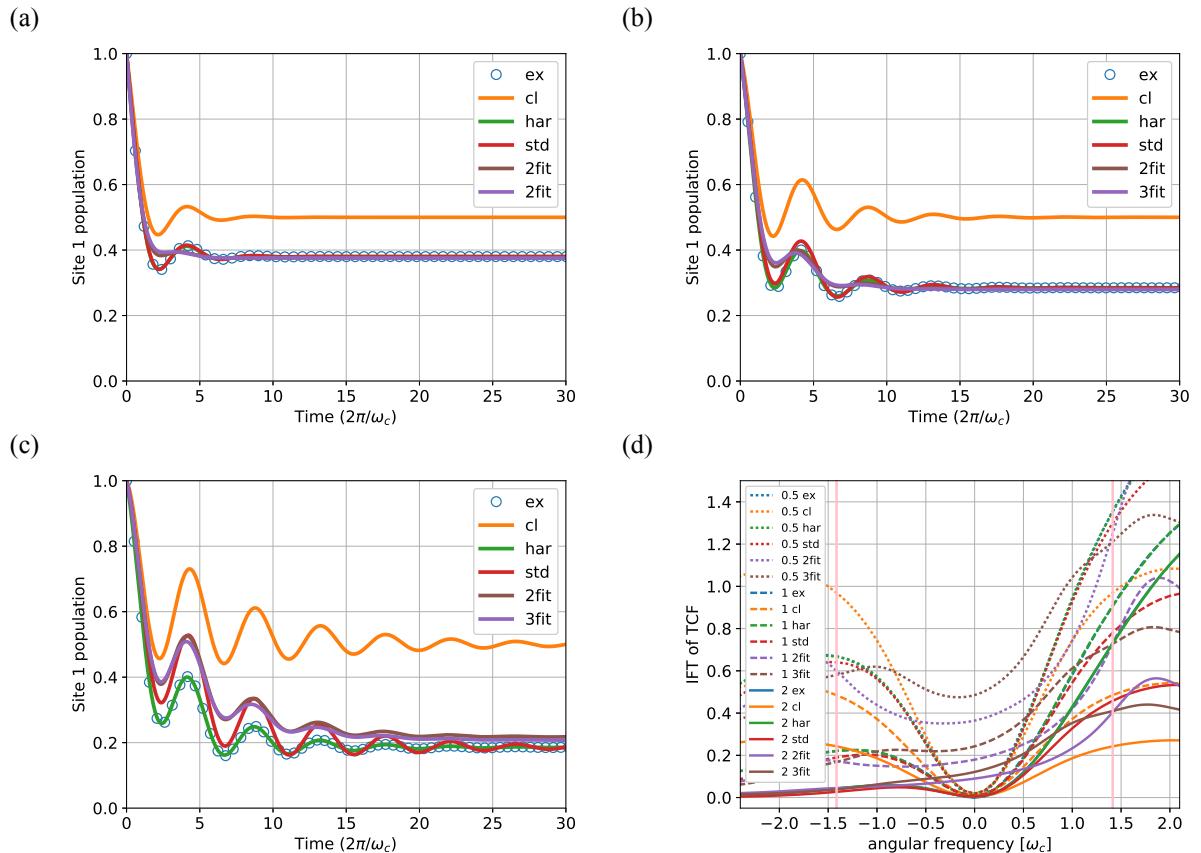


圖 4.4: 在中等條件下比較不同溫度的影響。(a) $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、(b) $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、(c) $\beta\hbar\omega_c = 2$ ，參數條件是 $\Delta/\omega_c = 0.5$ 、 $J/\omega_c = 0.5$ 、 $\gamma = 0.5/\pi$ 。

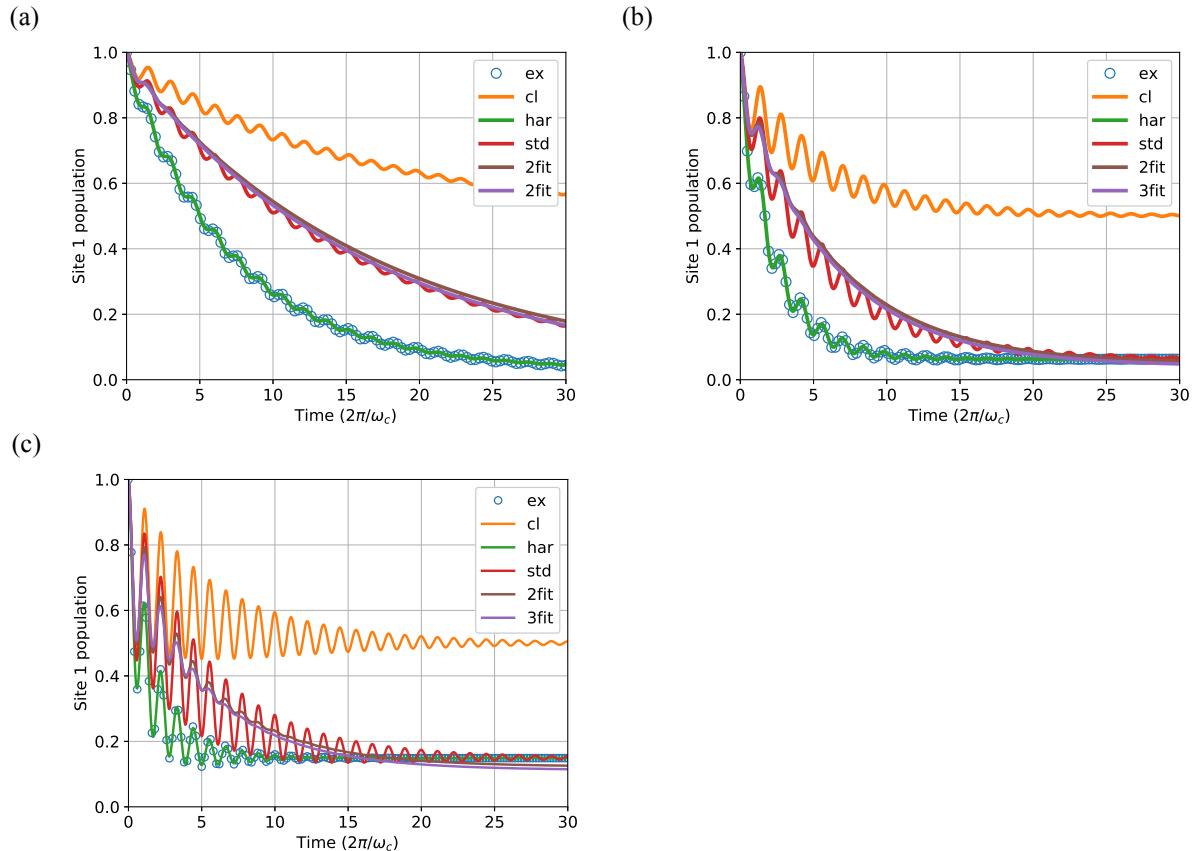


圖 4.5: 在大的分子間能階差下比較分子間耦合強度對激發能弛豫的影響。
 (a) $J/\omega_c = 0.5$ 、(b) $J/\omega_c = 1$ 、(c) $J/\omega_c = 2$ ，其他參數 $\Delta/\omega_c = 2$ ， $\beta\hbar\omega_c = 1$ ， $\gamma = 1/\pi$ 。

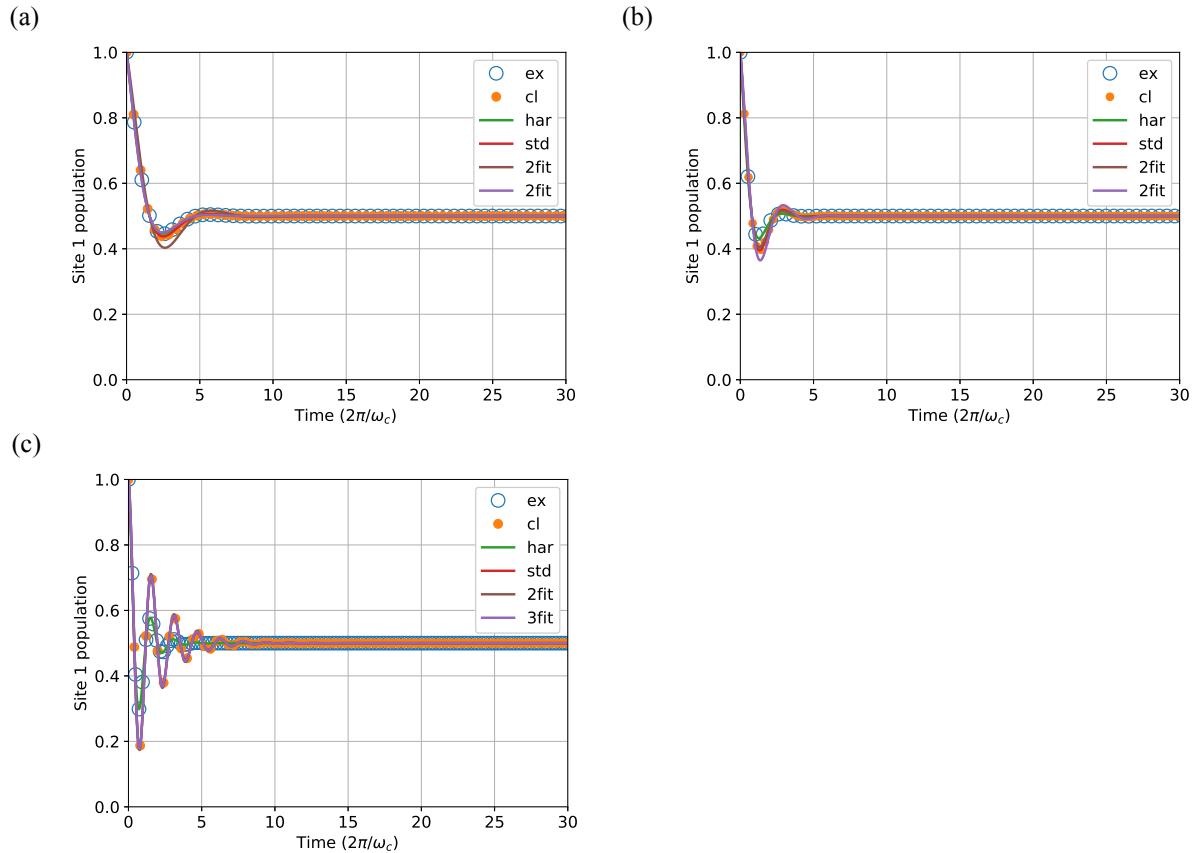


圖 4.6: 在沒有分子間能階差的情況下比較分子間耦合強度對激發能弛豫的影響。(a) $J/\omega_c = 0.5$ 、(b) $J/\omega_c = 1$ 、(c) $J/\omega_c = 2$ ，其他參數 $\Delta/\omega_c = 0$ ， $\beta\hbar\omega_c = 1$ ， $\gamma = 1/\pi$ 。



第五章 結論

在 Redfield 方程式中系統能階擾動的時間自相關函數是以在數個能量值上的逆傅利葉轉換去影響動力學過程的，這些能量值是系統激子們能量差，也反映了耗散過程中系統偏好與能量相應的環境振子交換能量。雖然我們只有在 Redfield 方程式的框架下看，不過其他動力學理論也是一樣的，環境的時間自相關函數在系統激子能量差值上的逆傅利葉轉換對動力學過程最重要。而量子修正的目標是要給出這些逆傅立葉轉換的近似值，而未必是要整張頻譜上都要正確，也未必要在時域上全時段都正確。目前看來諧修正最好的，但是否分子動子學模擬得到的環境振子是不是真的夠像諧振子需要驗證，這些振子和系統能量擾動的關係是不是一次方也需要驗證。





第六章 附錄

6.1 簡諧振子的量子修正因子

6.1.1 古典諧振子之位置自相關函數

藉由古典系綜平均計算古典諧振子之位置自相關函數。一顆編號的一維古典諧振子的哈密頓函數為

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \quad (6.1)$$

其中 x 、 p 、 m 、與 ω_0 分別是該諧振子的位置、動量、質量、與自然角頻率。我們將 $x(t)x$ 在經波茲曼分布加權之初始條件相空間 (p_0, x_0) 上積分以求取古典位置自相關函數，

$$\begin{aligned} \langle x(t)x \rangle_{cl}^{eq} &= \langle x^2 \rangle_{cl}^{eq} \cos(\omega_0 t) \\ &= \cos(\omega_0 t) \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 x_0^2 \frac{e^{-\beta H}}{Z} \\ &= \frac{\cos(\omega_0 t)}{\beta m \omega_0^2}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

其中 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ 是熱能的倒數 (thermodynamic beta)，而 $Z = \int \int dx_0 dp_0 e^{-\beta H}$ 是古典版分配函數 (classical configuration integral)。我們可以進一步對古典位置自相關函數逆傅里葉轉換轉換到角頻域，

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle x(t)x \rangle_{cl}^{eq} = \frac{\pi}{\beta m \omega_0^2} [\delta(\omega + \omega_0) + \delta(\omega - \omega_0)], \quad (6.3)$$

其中我們定義逆傅立葉變轉換為 $\mathcal{F}^{-1}\{f(t)\} = \tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} f(t)$ 。

6.1.2 量子諧振子之位置自相關函數

接著計算量子系綜平均，計算量子系綜平均可在相空間表述下在相空間上積分、或在希爾伯特空間中取跡來達成。



相空間表述法

對於一個一維量子諧振子，其哈密頓算符為

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 \hat{x}^2}{2}, \quad (6.4)$$

其中 \hat{x} 與 \hat{p} 分別為位置算符與動量算符。我們接著分別對密度矩陣與算符 $\hat{x}(t)\hat{x}$ 施加 Wigner 轉換。密度矩陣經 Wigner 轉換是為 Wigner 分布函數，而諧振子之 Wigner 分布函數為 [77]

$$W(x, p) = \frac{\tanh(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2})}{\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{p^2 + m^2\omega_0^2 x^2}{m\hbar\omega_0} \tanh(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}) \right\}. \quad (6.5)$$

我們採用海森堡式圖像 (Heisenberg picture)，將時間演化指派予可觀測量的算符。我們先對 $\hat{x}(t)\hat{x}$ 進行基底旋轉，旋轉到創生/湮滅算符 \hat{a} 、 \hat{a}^\dagger 基底上；把其中含有時間的部分用 $e^{i\omega_0 t}$ 與 $e^{-i\omega_0 t}$ 表示後；再轉回 \hat{x} 、 \hat{p} 基底。如此一來可將 $\hat{x}(t)\hat{x}$ 完全以起始條件時的位置算符與動量算符表示：

$$\begin{aligned} \hat{x}(t)\hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (\hat{a}e^{-i\omega_0 t} + \hat{a}^\dagger e^{i\omega_0 t})\hat{x} \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \left(\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} (\hat{x} + \frac{i}{m\omega_0} \hat{p}) e^{-i\omega_0 t} + \sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} (\hat{x} - \frac{i}{m\omega_0} \hat{p}) e^{i\omega_0 t} \right) \hat{x} \\ &= \hat{x}^2 \cos(\omega_0 t) + \hat{p}\hat{x} \frac{\sin(\omega_0 t)}{m\omega_0}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

接著對 \hat{x} 與 \hat{p} 進行 Wigner 轉換可得 [78]

$$\begin{aligned} (\hat{x})^W &= x \\ (\hat{p})^W &= p. \end{aligned} \quad (6.7)$$

而對於算符間的乘積的 Wigner 轉換，可依照 Moyal 乘積法則，對於任意算符 \hat{A} 與 \hat{B} ，其乘積之 Wigner 轉換為 [88]

$$(\hat{A}\hat{B})^W = (\hat{A})^W \exp \left[-\frac{i\hbar}{2} \Lambda \right] (\hat{B})^W, \quad (6.8)$$



其中

$$\Lambda = \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial \mathbf{x}} - \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial \mathbf{p}} = \sum_j \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p_j} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial x_j} - \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x_j} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p_j}. \quad (6.9)$$

故

$$\begin{aligned} (\hat{x}^2)^W &= x^2 \\ (\hat{p}\hat{x})^W &= px - \frac{i\hbar}{2}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

而式 6.6 的第一項是

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle_{qm} \cos(\omega_0 t) &= \cos(\omega_0 t) \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dp x^2 W(x, p) \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega_0} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right) \cos(\omega_0 t), \end{aligned} \quad (6.11)$$

而第二項是

$$\begin{aligned} \langle px \rangle_{qm}^{eq} \frac{\sin(\omega_0)t}{m\omega_0} &= \frac{\sin(\omega_0)t}{m\omega_0} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dp (px - \frac{i\hbar}{2}) W(x, p) \\ &= -i \frac{\hbar}{2m\omega_0} \sin(\omega_0 t). \end{aligned} \quad (6.12)$$

故一個一維量子諧振子之位置自相關函數為

$$\langle x(t)x \rangle_{qm}^{eq} = \frac{\hbar}{2m\omega_0} [\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right) \cos(\omega_0 t) - i \sin(\omega_0 t)]. \quad (6.13)$$



量子系統之可觀測量之期望值也可以透過密度矩陣經算符作用後的跡表示

[79]

$$\langle x(t)x \rangle_{qm} = \text{Tr}\{\hat{x}(t)\hat{x}\rho^{eq}\} \quad (6.14)$$

其中 ρ^{eq} 是 Boltzmann 平衡下的密度矩陣， $\text{Tr}\{\cdot\}$ 代表取其跡。我們先將 $\hat{x}(t)\hat{x}$ 用創生/湮滅算符 \hat{a} 與 \hat{a}^\dagger 表示為

$$\begin{aligned} \hat{x}(t)\hat{x} &= \frac{\hbar}{2m\omega_0}(\hat{a}e^{-i\omega_0 t} + \hat{a}^\dagger e^{i\omega_0 t})(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega_0}(e^{i\omega_0 t}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + e^{i\omega_0 t}\hat{a}^\dagger\hat{a} + e^{-i\omega_0 t}\hat{a}\hat{a}^\dagger + e^{-i\omega_0 t}\hat{a}\hat{a}) \end{aligned} \quad (6.15)$$

因 Boltzmann 平衡下的密度矩陣在以 number state 為基底時是對角矩陣，故只有含 $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 與 $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ 的項作用在 Boltzmann 平衡下的密度矩陣後其跡不為零。結果一如前述相空間方法是為

$$\begin{aligned} \langle \hat{x}(t)\hat{x} \rangle_{qm} &= \frac{\hbar}{2m\omega_0}[e^{i\omega_0 t}\langle \hat{a}^\dagger\hat{a} \rangle + e^{-i\omega_0 t}\langle \hat{a}\hat{a}^\dagger \rangle] \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega_0}[e^{i\omega_0 t}\langle n \rangle + e^{-i\omega_0 t}\langle n+1 \rangle] \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega_0}\left[e^{i\omega_0 t}\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_0}-1} + e^{-i\omega_0 t}\frac{e^{\beta\hbar\omega_0}}{e^{\beta\hbar\omega_0}-1}\right] \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega_0}\left[\coth\left(\frac{e^{\beta\hbar\omega_0}}{2}\right)\cos(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t)\right], \end{aligned} \quad (6.16)$$

其中 $\langle n \rangle = (\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^{-1}$ 是熱平衡下聲子數量的期望值。

6.1.3 諧振子之量子修正因子

綜合上述諧振子之位置自相關函數在量子與古典兩種表述下的結果，我們可以找到它們之間的函數關係。首先，先進行逆傅立葉轉換將兩者之結果轉換到角頻域。

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle x(t)x \rangle_{cl}^{eq} = \frac{\pi}{\beta m\omega_0^2} [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \quad (6.17)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle x(t)x \rangle_{qm}^{eq} = \frac{\pi\hbar}{2m\omega_0} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right) [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] + \frac{\pi\hbar}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)] \quad (6.18)$$

可知自然角頻率 ω_0 之諧量子修正因子 $Q_{har}(\omega_0)$ 為

$$Q_{har}(\omega_0) = \frac{\beta\hbar\omega_0}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} , \quad (6.19)$$



其滿足

$$\mathcal{F}^{-1}\{\langle x(t)x \rangle_{qm}^{eq}\} = Q_{har}(\omega_0) \mathcal{F}^{-1}\{\langle x(t)x \rangle_{cl}^{eq}\} . \quad (6.20)$$

6.2 標準修正式的推導

6.2.1 TCF 的對稱性

對於任意可觀測量之算符 \hat{A} 可以系綜平均計算其 TCF

$$\begin{aligned} C(t) &= \langle A(t)A \rangle \\ &= \text{Tr } \hat{A}(t)\hat{A}\rho . \end{aligned} \quad (6.21)$$

並由於 \hat{A} 是 Hermitian 算符即 $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ ，且時間演化算符 \hat{U} 是么正算符即 $\hat{U}\hat{U}^\dagger = \mathbb{1}$ ，並滿足 $\hat{U}(-t) = \hat{U}^{-1}(t)$ ，則

$$\begin{aligned} C(-t) &= \langle A(-t)A \rangle \\ &= \langle A(t)A \rangle^* = C^*(t) . \end{aligned} \quad (6.22)$$

這代表 $C(t)$ 是 Hermitian 函數，其實部與虛部分別經逆傅立葉轉換後得

$$\begin{aligned} C_s(\omega) &= \mathcal{F}^{-1}\{C_r(t)\} \\ C_a(\omega) &= \mathcal{F}^{-1}\{C_i(t)\} , \end{aligned} \quad (6.23)$$

其中 $C_r(t)$ 是 $C(t)$ 的實部， $C_i(t)$ 是 $C(t)$ 的虛部。實部轉換後所得之 $C_s(\omega)$ 在 ω 域為偶函數，而由虛部轉換而來之 $C_a(\omega)$ 在 ω 域為奇函數。而古典可觀測量之

TCF 總是實數，即無論古典或量子 TCF 皆滿足上述性質。



6.2.2 TCF 的實部與虛部的關係

$C_r(t)$ 與 $C_i(t)$ 分別是 TCF 在時域上的實部與虛部。 $C_s(\omega)$ 與 $C_a(\omega)$ 是將 TCF 對時間逆傅立葉轉換後在角頻率域上的偶函數部分與奇函數部分。

$$C(t) = C_r(t) + iC_i(t) \quad (6.24)$$

$$C(\omega) = C_s(\omega) + C_a(\omega) \quad (6.25)$$

$$C_s(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} C_r(t) \quad (6.26)$$

$$C_a(\omega) = i \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} C_i(t) \quad (6.27)$$

$$C_r(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} C_s(\omega) \quad (6.28)$$

$$C_i(t) = \frac{-i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} C_a(\omega) \circ \quad (6.29)$$

而雙曲正切函數與正切函數的馬克勞林 (Maclaurin) 級數是

$$\tanh(x) = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 - \frac{17}{315}x^7 + \dots \quad (6.30)$$

$$\tan(x) = x + \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \frac{17}{315}x^7 + \dots \circ \quad (6.31)$$

而對於在角頻率乘上 ω 會導致在時域對時間微分

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \omega^n C_s(\omega) = 2\pi i^n \frac{d^n}{dt^n} C_r(t) \quad (6.32)$$

藉由細緻平衡原理我們可以獲得

$$C_a(\omega) = \tanh\left(\frac{\beta\hbar}{2}\omega\right) C_s(\omega) \quad (6.33)$$

同時對等號兩邊做對角頻率的傅立葉轉換

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} C_a(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tanh\left(\frac{\beta\hbar}{2}\omega\right) C_s(\omega) \quad (6.34)$$

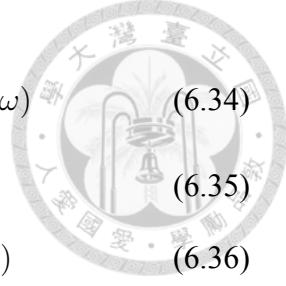
$$\text{LHS} = i2\pi C_i(t) \quad (6.35)$$

$$\text{RHS} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \left[\frac{\beta\hbar}{2}\omega - \frac{1}{3}\left(\frac{\beta\hbar}{2}\omega\right)^3 + \dots \right] C_s(\omega) \quad (6.36)$$

$$= 2\pi \left[\frac{\beta\hbar}{2} i \frac{d}{dt} - \frac{1}{3} \left(\frac{\beta\hbar}{2} \right) i^3 \frac{d^3}{dt^3} + \dots \right] C_r(t) \quad (6.37)$$

$$= i2\pi \tan\left(\frac{\beta\hbar}{2} \frac{d}{dt}\right) C_r(t) \quad (6.38)$$

$$C_i(t) = \tan\left(\frac{\beta\hbar}{2} \frac{d}{dt}\right) C_r(t) \quad (6.39)$$



6.3 時域上的標準修正

從式 2.9 出發，並將古典 TCF 擬合成 $\sum_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t)$ ，因為餘弦函數可以拆成指數函數，而含有微分算子的雙曲正切函數乘上去後因為因為指數函數的性質，微分變成常數。所以我們可得

$$\begin{aligned} & \tan\left(\frac{\beta\hbar}{2} \frac{d}{dt}\right) \sum_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t) \\ &= \tan\left(\frac{\beta\hbar}{2} \frac{d}{dt}\right) \sum_i \frac{1}{2} [e^{-\Omega_m t + i\omega_m t} + e^{-\Omega_m t - i\omega_m t}] \\ &= \sum_i \frac{1}{2} [\tan\left(\frac{\beta\hbar}{2}(-\Omega_m + i\omega_m)\right) e^{-\Omega_m t + i\omega_m t} \\ & \quad + \tan\left(\frac{\beta\hbar}{2}(-\Omega_m - i\omega_m)\right) e^{-\Omega_m t - i\omega_m t}] \end{aligned} \quad (6.40)$$

然後我們做下標變換，把 $-\Omega_i \pm i\omega_i$ 都標成 B_m ，並另 $A_m = A_i/2$ 。

6.4 Prony 分析

6.4.1 Prony 分析之目的

我們使用 Prony 分析的目的是為了將原訊號拆分為數個指數函數與餘弦函數的乘積。這使得我們可以套用時間域版本的標準量子修正公式，即微分算符的正

切函數 $\tanh(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\frac{d}{dt})$ (見式 2.11)。如果要被分析的訊號叫作 $C_{cl}(t)$ ，那我們要做的就是用 $\sum_m A_m e^{B_m t}$ 來擬合 $C_{cl}(t)$ ，其中 $A_m = a_m e^{i\phi_m}$ 和 $B_m = \Omega_m + i\omega_m$ 都是複數， a_m 、 ϕ_m 、 Ω_m 、 ω_m 分別是第 m 項的震幅、零時間的相位、衰減率、震盪頻率。而因每一項 $A_m e^{B_m t}$ 需要四個實參數，故在使用的項數較多時，會因高自由度使得擬合變得困難，為此我們引入 Prony 分析。



6.4.2 概要

一個由 M 個幾何數列的和所構成的合成數列，會是一個 M 階遞迴數列 [89, 90]。這 M 條幾何數列中的第 m 條數列中的第 n 項可寫作 $a_n^{(m)}$ ，第 m 條數列可寫作 $\{a_n^{(m)}\}_{n \geq 1}$ (其中， $m = 1, 2, \dots, M$)，則該合成數列可寫作 $\{b_n\}_{n \geq 1}$ ，其中的第 n 項可寫作 $b_n = \sum_{m=1}^M a_n^{(m)}$ 。

- 若有一函數 $f(t)$ 是 M 項指數函數的和

$$f(t) = \sum_{m=1}^M A_m e^{B_m t}, \quad (6.41)$$

則 $f(t)$ 會是一 M 階常微分方程式

$$\sum_{m=0}^M c_m f^{(m)}(t) = 0 \quad (6.42)$$

的解。

- 而此常微分方程式的係數也會是一以 e^{B_m} 為根的多項式方程式

$$\prod_{m=1}^M (x - B_m) = \sum_{m=0}^M c_m x^m \quad (6.43)$$

的係數。

- 藉由對函數 $f(t)$ 的適當取樣可得一數列 f_n ，此數列 f_n 為一 M 階遞迴數列並滿足一差分方程式

$$\sum_{m=0}^M d_m f_{n+m} = 0, \quad (6.44)$$

其中的 d_m 滿足

$$\prod_{m=1}^M (x - e^{B_m \Delta t}) = \sum_{m=0}^M d_m x^m. \quad (6.45)$$

- 找出 f_n 的遞迴係數，也就是 d_m 。
- 解多項式方程式求出根 $e^{B_m \Delta t}$ 。
- 代 e^{B_m} 入 f_n 以求 A_m 。



6.4.3 原理

從指數函數之和到微分方程式

我們先從兩項 $M = 2$ 開始。函數 $f(t) = A_1 e^{B_1 t} + A_2 e^{B_2 t}$ 很明顯是二階微分方程式 $f'' - (B_1 + B_2)f' + B_1 B_2 f = 0$ 的解。而此二階微分方程式的係數可以特徵多項式方程式 $(x - B_1)(x - B_2) = 0$ 的根 B_1 、 B_2 表示。而對於不特定的 M 項，函數 $f(t)$ 可以表為 $f(t) = \sum_{m=1}^M A_m e^{B_m t}$ ，其為 M 階常微分方程式

$$\sum_{m=0}^M c_m f^{(m)}(t) = 0 \quad (6.46)$$

的解。而其中的係數 c_m 可由相對應的特徵多項式方程式

$$\sum_{m=0}^M c_m x^m = \prod_{m=1}^M (x - B_m) = 0 \quad (6.47)$$

的根 B_m 表示。

從微分方程式到遞迴關係式

藉由在時間點 0 、 Δt 、 $2\Delta t$ 、 \dots 、 $(N-1)\Delta t$ 對 $f(t)$ 取樣，我們可以得到對應的時間序列 $f_n = f(n\Delta t)$ ，其中 $n = 0 \sim N-1$ 且 $N \leq M$ 。我們可藉此將該微分方程式映到一差分方程式，而由差分方程式可輕易地推導出遞迴關係式。在

$M = 2$ 的例子中， f_n 會滿足二階遞迴關係

$$f_{n+2} - (e^{B_1 \Delta t} + e^{B_2 \Delta t}) f_{n+1} + e^{B_1 \Delta t} e^{B_2 \Delta t} f_n \quad (6.48)$$

$$= d_2 f_{n+2} + \quad d_1 f_{n+1} + \quad d_0 f_n = 0 \quad (6.49)$$



對於一般的 M ， f_n 會滿足 M 階遞迴關係

$$\sum_{m=0}^M d_m f_{n+m} = 0, \quad (6.50)$$

其中 d_m 滿足

$$\prod_{m=1}^M (x - e^{B_m \Delta t}) = \sum_{m=0}^M d_m x^m, \quad (6.51)$$

即 d_m 是 $(x - e^{B_m \Delta t})$ 這個多項式的係數。不失一般性我們設 $d_M = 1$ 。

6.4.4 以矩陣實作

決定遞迴係數

藉由最小平方法解以下超定問題 (over-determined problem)

$$\begin{bmatrix} f_M \\ \vdots \\ f_{N-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_{M-1} & \dots & f_0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{N-2} & \dots & f_{N-M-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_M \\ \vdots \\ d_1 \end{bmatrix}, \quad (6.52)$$

以求得遞迴係數 d_m 。

求解特徵多項方程式

求解如下由遞迴係數 d_m 所建構之特徵多項方程式

$$d_M x^M + d_{M-1} x^{M-1} + \dots + d_1 x + c_0 = 0, \quad (6.53)$$

得其根為 $e^{B_m \Delta t}$ 。

求 A_m

有了 $e^{B_m \Delta t}$ 再以最小平方法解超定問題求 A_m ，

$$\begin{bmatrix} f_0 \\ \vdots \\ f_{N-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (e^{B_1 \Delta t})^0 & \dots & (e^{B_M \Delta t})^0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (e^{B_1 \Delta t})^{N-1} & \dots & (e^{B_M \Delta t})^{N-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_M \end{bmatrix}。 \quad (6.54)$$



6.5 Redfield 理論之推導

6.5.1 從薛丁格方程式到劉維爾-馮紐曼方程式

首先從薛丁格方程式開始，假設 H 為一不隨時間變化之哈密頓算符，

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle, \quad (6.55)$$

從薛丁格方程式的右邊乘上 $\langle \Psi |$ 得

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle \right) \langle \Psi | = (H |\Psi\rangle) \langle \Psi |, \quad (6.56)$$

將薛丁格方程式左右同取 Hermitian 後從左邊乘上 $|\Psi\rangle$ 可得

$$-i\hbar |\Psi\rangle \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi | \right) \langle \Psi | = |\Psi\rangle (\langle \Psi | H), \quad (6.57)$$

將式 6.56 減去式 6.57，並引入密度矩陣 (density matrix) 其定義為 $\rho = |\Psi\rangle \langle \Psi|$ ，我們可得劉維爾-馮紐曼方程式，

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H, \rho]。 \quad (6.58)$$

此微分方程式的一般解為

$$\rho(t) = \rho(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau [H, \rho(\tau)]。 \quad (6.59)$$

6.5.2 量子主方程式之推導



對於不隨時間變化的哈密頓算符，我們可定義其所對應的劉維爾超算符 (Liouville super operator) \mathcal{L} 為

$$\mathcal{L}\rho(t) = [H, \rho] \circ \quad (6.60)$$

則對於整體密度矩陣其劉維爾-馮紐曼方程式可寫為

$$\dot{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{L}\rho(t) \circ \quad (6.61)$$

進行拉普拉斯轉換得

$$s\tilde{\rho}(s) = \rho(0) - \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}\tilde{\rho}(s) \circ \quad (6.62)$$

其中 $\tilde{\rho}(s) = \int_0^\infty \rho(t)e^{-ts}dt$ ，則原空間零中時間點上的密度矩陣和拉普拉斯空間中 s 點的密度矩陣的關係為

$$\tilde{\rho}(s) = \frac{1}{s + \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}} \rho(0) \circ \quad (6.63)$$

我們進一步引入一對任意但互補的投影算符 \mathcal{P} 與 \mathcal{Q} ，它們滿足

$$\rho_1(t) = \mathcal{P}\rho(t) \quad (6.64)$$

$$\rho_2(t) = (1 - \mathcal{P})\rho(t) = \mathcal{Q}\rho(t) \quad (6.65)$$

$$\rho(t) = \rho_1(t) + \rho_2(t) \circ \quad (6.66)$$

$\rho_1(t)$ 、 $\rho_2(t)$ 分別是整體密度矩陣經 \mathcal{P} 與 \mathcal{Q} 投影的結果。 \mathcal{P} 與 \mathcal{Q} 也滿足

$$\mathcal{P} \dots \mathcal{P} = \mathcal{P} \quad (6.67)$$

$$\mathcal{Q} \dots \mathcal{Q} = \mathcal{Q} \quad (6.68)$$

$$\mathcal{P}\mathcal{Q} = \mathcal{Q}\mathcal{P} = 0 \circ \quad (6.69)$$

施加這一對投影算符在式 6.62 上，

$$s\tilde{\rho}_1(s) - \rho_1(0) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{PL}(\tilde{\rho}(s) + \tilde{\rho}(s)) \quad (6.70)$$

$$s\tilde{\rho}_1(s) - \rho_2(0) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{QL}(\tilde{\rho}(s) + \tilde{\rho}(s)) \quad (6.71)$$



以 6.71 代入 6.70 將 $\tilde{\rho}_2(s)$ 置換掉可得

$$s\tilde{\rho}_1(s) - \rho_1(0) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{PL}\tilde{\rho}_1(s) - \frac{i}{\hbar} \mathcal{PL} \frac{1}{s + \frac{i}{\hbar} \mathcal{QL}} \rho_2(0) - \frac{1}{\hbar^2} \mathcal{PL} \frac{1}{s + \frac{i}{\hbar} \mathcal{QL}} \mathcal{QL}\tilde{\rho}_1(s), \quad (6.72)$$

藉此我們只需初始狀態的 $\rho_2(0)$ 就可描述任意時間點上的 $\tilde{\rho}_1(s)$ 。經逆拉普拉斯轉換可得

$$\dot{\rho}_1(s) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{PL} e^{i\mathcal{QL}t} \rho_2(0) - \frac{i}{\hbar} \mathcal{PL} \rho_1(t) - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau) \rho_1(t - \tau), \quad (6.73)$$

其中 $\mathcal{K} = \mathcal{PL} e^{-i\mathcal{QL}\tau} \mathcal{QL}$ 稱為耗散核 (dissipation kernel)。藉由設計好的起始條件滿足在時間零的時候

$$\begin{aligned} \mathcal{P}\rho(0) &= \rho_1(0) \\ \mathcal{P}\rho_2(0) &= 0. \end{aligned} \quad (6.74)$$

則 6.73 進一步簡化成

$$\dot{\rho}_1(s) = e^{i\mathcal{QL}t} \rho_2(0) - \frac{i}{\hbar} \mathcal{PL} \rho_1(t) - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau) \rho_1(t - \tau). \quad (6.75)$$

然後只保留到 \mathcal{K} 中二次項，然後用 $e^{iH_s\tau/\hbar} \sigma(t) e^{-iH_s\tau/\hbar}$ 近似 $\sigma(t - \tau)$ 。得到

$$\dot{\rho}_1(s) = -\frac{i}{\hbar} [H_s, \sigma(t)] - \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B \{ [H_{SB}, [H_{SB}(-\tau), \sigma(t) \otimes \rho_B^{eq}]] \}. \quad (6.76)$$

再考慮系庫哈密頓算符是系統算符和熱庫算符的積的和

$$H_{SB} = \sum_n \sum_\alpha S_n \otimes B_\alpha \quad (6.77)$$

且

$$[S_n, B_\alpha] = 0 \quad (6.78)$$

可得

$$\dot{\rho}_1(s) = -\frac{i}{\hbar} [H_s, \sigma(t)] - \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B \{ [H_{SB}, [H_{SB}(-\tau), \sigma(t) \otimes \rho_B^{eq}]] \} \circ \quad (6.79)$$



$$\begin{aligned} \dot{\sigma}(t) = & -\frac{i}{\hbar} [H_s, \sigma(t)] \\ & + \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \sum_n \sum_m \sum_\alpha \sum_\beta \left\{ \Gamma_r^{\alpha\beta}(-\tau) \left[S_n, [e^{-iH_s\tau/\hbar} S_m e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right] \right. \\ & \left. - i\Gamma_i^{\alpha\beta}(-\tau) \left[S_n, [e^{-iH_s\tau/\hbar} S_m e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right]_+ \right\} \circ \quad (6.80) \end{aligned}$$

量子主方程式是

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}(t) = & -\frac{i}{\hbar} [H_s, \sigma(t)] \\ & + \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \sum_n \sum_m \sum_\alpha \sum_\beta \left\{ \Gamma_r^{\alpha\beta}(-\tau) \left[S_n, [e^{-iH_s\tau/\hbar} S_m e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right] \right. \\ & \left. - i\Gamma_i^{\alpha\beta}(-\tau) \left[S_n, [e^{-iH_s\tau/\hbar} S_m e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right]_+ \right\} \circ \quad (6.81) \end{aligned}$$

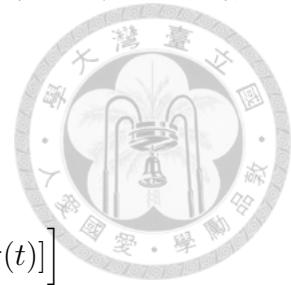
在馬可夫條件下我們可以用從時間零積到時間無限大來近似從時間零積到時間 t

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}(t) = & -\frac{i}{\hbar} [H_s, \sigma(t)] \\ & + \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \sum_n \sum_m \sum_\alpha \sum_\beta \left\{ \Gamma_r^{\alpha\beta}(-\tau) \left[S_n, [e^{-iH_s\tau/\hbar} S_m e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right] \right. \\ & \left. - i\Gamma_i^{\alpha\beta}(-\tau) \left[S_n, [e^{-iH_s\tau/\hbar} S_m e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right]_+ \right\} \circ \quad (6.82) \end{aligned}$$

在假設各分子所處的熱庫相獨立且各熱庫性質相同下，任兩不同熱庫的相關函數是零 $\Gamma_r^{\alpha\beta}(t) = 0; \alpha \neq \beta$ ，

都令為 $\Gamma^{\alpha\alpha} = C(t)$ ，且各分子的的熱庫都是簡諧振子的位置的一次函數
 $\sum_{\alpha} \Gamma^{\alpha\alpha} = C(t)$ 且令 S_n 是 $|n\rangle\langle n|$ 我們可以進一步簡化得

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}(t) = & -\frac{i}{\hbar} [H_s, \sigma(t)] \\ & + \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \int_0^{\infty} d\tau \sum_n \left\{ C_r(-\tau) \left[S_n, [e^{-iH_s\tau/\hbar} S_m e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right] \right. \\ & \left. - iC_i(-\tau) \left[S_n, [e^{-iH_s\tau/\hbar} S_m e^{iH_s\tau/\hbar}, \sigma(t)] \right]_+ \right\}. \quad (6.83) \end{aligned}$$



6.6 曲線擬合之結果

表 6.1: 圖 3.3(a) 中的八個項的參數，每一項是 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 。

i	1	2	3	4	5	6	7	8
A_i	14.2	13.9	2.01	-4.03	1.17	-4.92	2.53	0.311
Ω_i	6.09	3.96	1.23	2.08	0.447	1.82	1.31	0.460
ω_i	3.15	7.37	2.52	5.71	0.437	8.71	9.28	9.78
ϕ_i	0.775	4.67	5.71	6.00	2.76	4.64	4.05	0.298

表 6.2: 圖 3.4(a) 中的八個項的參數，每一項是 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 。

i	1	2	3	4	5	6	7	8
A_i	59.1	14.1	30.5	1.31	10.1	-3.74	0.899	0.293
Ω_i	4.06	2.25	3.95	0.671	2.59	2.32	1.04	0.537
ω_i	1.96	2.59	6.10	0.568	6.37	8.76	9.34	9.80
ϕ_i	1.36	4.87	4.32	1.89	1.25	4.74	4.28	0.255

表 6.3: 圖 3.5(a)(c)(e) 中二、三項擬合的結果，每一項是 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 。

	(a) 2fit-1	(a) 2fit-2	(a) 3fit-1	(a) 3fit-2	(a) 3fit-3
A_i	59.1	14.1	30.5	1.31	10.1
Ω_i	4.06	2.25	3.95	0.671	2.59
ω_i	1.96	2.59	6.10	0.568	6.37
	(c) 2fit-1	(c) 2fit-2	(c) 3fit-1	(c) 3fit-2	(c) 3fit-3
A_i	59.1	14.1	30.5	1.31	10.1
Ω_i	4.06	2.25	3.95	0.671	2.59
ω_i	1.96	2.59	6.10	0.568	6.37
	(e) 2fit-1	(e) 2fit-2	(e) 3fit-1	(e) 3fit-2	(e) 3fit-3
A_i	99.6	-98.3	0.923	0.228	0.228
Ω_i	2.91	2.96	1.24	0.602	0.602
ω_i	0.501	1.71e-4	3.13	1.74	1.00

表 6.4: 圖 3.7(a)($\beta\hbar\omega_c = 1, \gamma = 2/\pi$)(c)($\beta\hbar\omega_c = 2, \gamma = 2/\pi$) 中有、無限制之二項擬合所得參數，每一項是 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 。

	(a) 2fit-1	(a) 2fit-2	(a) cstr 2fit-1	(a) cstr 2fit-2
A_i	253	-251	1.85	0.888
Ω_i	2.92	2.97	1.25	0.582
ω_i	0.446	6.27e-5	3.06	1.78
	(c) 2fit-1	(c) 2fit-2	(c) cstr 2fit-1	(c) cstr 2fit-2
A_i	99.6	-98.3	0.927	0.444
Ω_i	2.91	2.96	1.25	0.582
ω_i	0.501	1.71e-4	3.06	1.78



表 6.5: 圖 3.9(a) 中有、無限制之二項擬合所得參數，每一項是 $A_i e^{-\Omega_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 。

	(a) 2fit-1	(a) 2fit-2	(a) cstr 2fit-1	(a) cstr 2fit-2
A_i	19181	19177	3.12	1.71
Ω_i	3.34	3.84	1.48	0.811
ω_i	0.0933	0.0165	3.97	2.22

6.7 更多不同參數條件下的動力學過程的比較

圖 6.1、6.2 是其他中等條件下比較不同溫度的影響 (參照 4.3.3 節與圖 4.4)

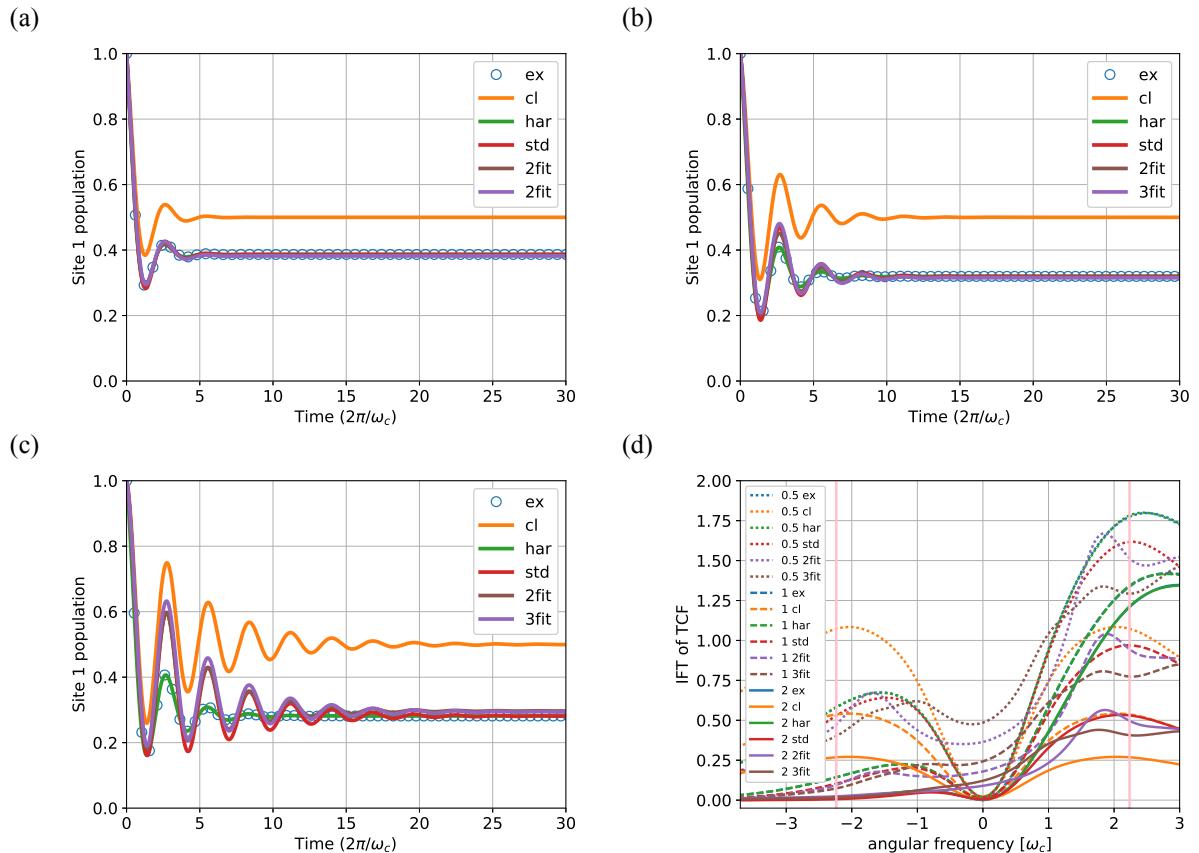


圖 6.1: 在中等條件下比較不同溫度的影響之二。(a) $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、(b) $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、(c) $\beta\hbar\omega_c = 2$ ，參數條件是 $\Delta/\omega_c = 0.5$ 、 $J/\omega_c = 1$ 、 $\gamma = 0.5/\pi$ 。

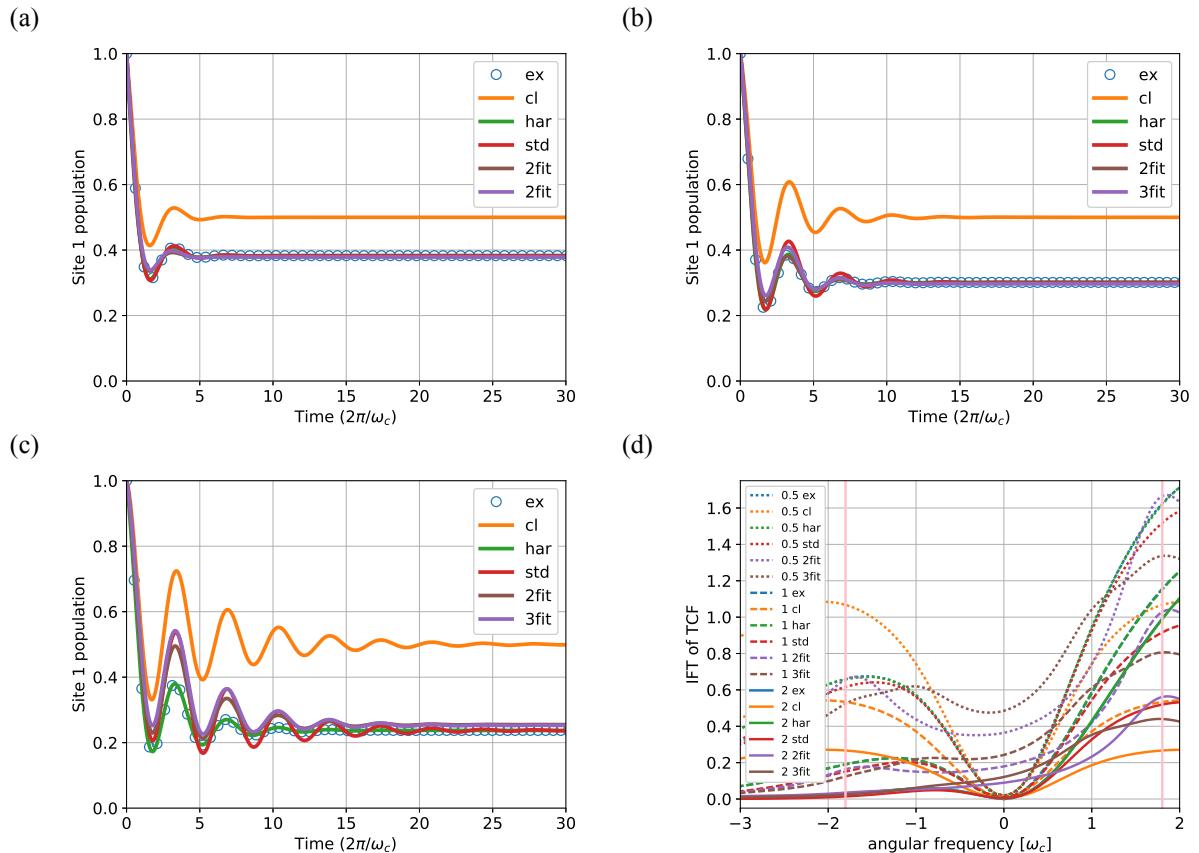


圖 6.2: 在中等條件下比較不同溫度的影響之三。(a) $\beta\hbar\omega_c = 0.5$ 、(b) $\beta\hbar\omega_c = 1$ 、(c) $\beta\hbar\omega_c = 2$ ，參數條件是 $\Delta/\omega_c = 0.5$ 、 $J/\omega_c = 0.75$ 、 $\gamma = 0.5/\pi$ 。



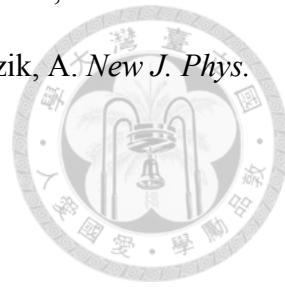
Bibliography

- (1) Nitzan, A. *Chemical dynamics in condensed phases: relaxation, transfer and reactions in condensed molecular systems*; New York: Oxford University Press: 2006.
- (2) Weiss, U. *Quantum dissipative systems*; World Scientific: Singapore: 2012.
- (3) Chandrasekhar, S. *Rev. Mod. Phys.* **1943**, *15*, 1.
- (4) Mohseni, M.; Rebentrost, P.; Lloyd, S.; Aspuru-Guzik, A. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 174106.
- (5) Renger, T. *Photosynth. Res.* **2009**, *102*, 471–485.
- (6) Engel, G. S.; Calhoun, T. R.; Read, E. L.; Ahn, T.-K.; Mančal, T.; Cheng, Y.-C.; Blankenship, R. E.; Fleming, G. R. *Nature* **2007**, *446*, 782.
- (7) Lee, H.; Cheng, Y.-C.; Fleming, G. R. *Science* **2007**, *316*, 1462–1465.
- (8) Adolphs, J.; Müh, F.; Madjet, M. E.-A.; Schmidt am Busch, M.; Renger, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3331–3343.
- (9) Curutchet, C.; Kongsted, J.; Muñoz-Losa, A.; Hossein-Nejad, H.; Scholes, G. D.; Mennucci, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3078–3084.
- (10) Strümpfer, J.; Sener, M.; Schulten, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 536–542.
- (11) Curutchet, C.; Mennucci, B. *Chem. Rev.* **2016**, *117*, 294–343.
- (12) Sundström, V.; Pullerits, T.; van Grondelle, R. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2327–2346.
- (13) Renger, T.; May, V.; Kühn, O. *Phys. Rep.* **2001**, *343*, 137–254.

- (14) Hu, X.; Ritz, T.; Damjanović, A.; Autenrieth, F.; Schulten, K. *Q. Rev. Biophys.* **2002**, *35*, 1–62.
- (15) Blankenship, R. E. *Molecular mechanisms of photosynthesis*; John Wiley & Sons: 2014.
- (16) Hu, X.; Ritz, T.; Damjanović, A.; Schulten, K. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3854–3871.
- (17) Ritz, T.; Park, S.; Schulten, K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8259–8267.
- (18) Novoderezhkin, V. I.; Palacios, M. A.; Van Amerongen, H.; Van Grondelle, R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10363–10375.
- (19) Cho, M.; Vaswani, H. M.; Brixner, T.; Stenger, J.; Fleming, G. R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *21*, 10542–10556.
- (20) Marcus, R. A. *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 155–163.
- (21) Marcus, R. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 853–857.
- (22) Förster, T. *Modern Quantum Chemistry, Istanbul Lectures*; Sinanoglu, O., Ed.; Academic Press: New York, 1965; Vol. 3, pp 93–137.
- (23) Scholes, G. D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 57–87.
- (24) May, V.; Kühn, O. *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*; John Wiley & Sons: 2008.
- (25) Nakajima, S. *Prog. Theor. Phys.* **1958**, *20*, 948–959.
- (26) Zwanzig, R. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1338–1341.
- (27) Zwanzig, R. *Lect. Theor. Phys.* **1960**, *3*, 106–141.
- (28) van Grondelle, R. *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 147–195.
- (29) Redfield, A. G. *IBM J. Res. Dev.* **1957**, *1*, 19–31.
- (30) Redfield, A. G. In *Advances in Magnetic Resonance*, Waugh, J. S., Ed.; Advances in Magnetic and Optical Resonance Supplement C, Vol. 1; Academic Press: 1965, pp 1–32.



- (31) Ishizaki, A.; Fleming, G. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 17255–17260.
- (32) Rebentrost, P.; Mohseni, M.; Kassal, I.; Lloyd, S.; Aspuru-Guzik, A. *New J. Phys.* **2009**, *11*, 033003.
- (33) Huo, P.; Coker, D. F. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 11B606.
- (34) Tao, G.; Miller, W. H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 891–894.
- (35) Kelly, A.; Rhee, Y. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 808–812.
- (36) Chen, X.; Silbey, R. J. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5499–5509.
- (37) Renaud, N.; Ratner, M.; Mujica, V. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 08B617.
- (38) Vernon, F. L. The theory of a general quantum system interacting with a linear dissipative system. Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, 1959.
- (39) Feynman, R. P.; Vernon, F. L. *Ann. Phys.* **1963**, *24*, 118–173.
- (40) Ullersma, P. *Phys.* **1966**, *32*, 27–55.
- (41) Fromme, P.; Allen, J. P. In *Biophysical techniques in photosynthesis*; Springer: 2008, pp 97–124.
- (42) Cheng, Y.-C.; Fleming, G. R. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*.
- (43) Grover, M.; Silbey, R. J. *Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4843–4851.
- (44) Rackovsky, S.; Silbey, R. *Mol. Phys.* **1973**, *25*, 61–72.
- (45) Haken, H.; Strobl, G. *Z. Phys. A* **1973**, *262*, 135–148.
- (46) Kenkre, V.; Knox, R. *Phys. Rev. Lett.* **1974**, *33*, 803.
- (47) Kenkre, V. M.; Reineker, P. In *Exciton dynamics in molecular crystals and aggregates*; Springer: Berlin, 1982.
- (48) Zhang, W. M.; Meier, T.; Chernyak, V.; Mukamel, S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7763–7774.
- (49) Yang, M.; Fleming, G. R. *Chem. Phys.* **2002**, *282*, 163–180.
- (50) Jang, S.; Newton, M. D.; Silbey, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 218301.



- (51) Cheng, Y.; Silbey, R. *J. Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 028103.
- (52) Jang, S.; Newton, M. D.; Silbey, R. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6807–6814.
- (53) Gaab, K. M.; Bardeen, C. J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7813–7820.
- (54) Saam, J.; Tajkhorshid, E.; Hayashi, S.; Schulten, K. *Biophys. J.* **2002**, *83*, 3097–3112.
- 
- (55) Olbrich, C.; Jansen, T. L.; Liebers, J.; Aghtar, M.; Strümpfer, J.; Schulten, K.; Knoester, J.; Kleinekathöfer, U. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8609–8621.
- (56) Kim, H. W.; Kelly, A.; Park, J. W.; Rhee, Y. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11640–11651.
- (57) Shim, S.; Rebentrost, P.; Valleau, S.; Aspuru-Guzik, A. *Biophys. J.* **2012**, *102*, 649–660.
- (58) Ponder, J. W.; Case, D. A. *Adv. Protein Chem.* **2003**, *66*, 27–85.
- (59) Brooks, B. R.; Brooks, C. L.; MacKerell, A. D.; Nilsson, L.; Petrella, R. J.; Roux, B.; Won, Y.; Archontis, G.; Bartels, C.; Boresch, S., et al. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1545–1614.
- (60) Ridley, J.; Zerner, M. *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *32*, 111–134.
- (61) Zerner, M. C. *Rev. Comput. Chem.* **1991**, *2*, 313–365.
- (62) MacKerell Jr, A. D.; Bashford, D.; Bellott, M.; Dunbrack Jr, R. L.; Evanseck, J. D.; Field, M. J.; Fischer, S.; Gao, J.; Guo, H.; Ha, S., et al. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3586–3616.
- (63) MacKerell, A. D.; Feig, M.; Brooks, C. L. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1400–1415.
- (64) Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.
- (65) Ishizaki, A.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 234111.
- (66) Ishizaki, A.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 234110.

- (67) Jang, S.; Cheng, Y.-C.; Reichman, D. R.; Eaves, J. D. *Theory of coherent resonance energy transfer.*, 2008.
- (68) Tokmakoff, A. *Time-Dependent Quantum Mechanics and Spectroscopy*, [Online]; 2014. <http://tdqms.uchicago.edu/>.
- (69) Mukamel, S. *Principles of nonlinear optical spectroscopy*; New York: Oxford University Press: 1995; Chapter 7, 8.
- (70) Wigner, E. *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 749.
- (71) Wigner, E. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 29–41.
- (72) Bader, J. S.; Berne, B. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8359–8366.
- (73) Egorov, S.; Skinner, J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 7047–7058.
- (74) Egorov, S.; Berne, B. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6050–6061.
- (75) Egorov, S.; Skinner, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 469–476.
- (76) Valleau, S.; Eisfeld, A.; Aspuru-Guzik, A. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 224103.
- (77) Davies, R.; Davies, K. *Ann. Phys.* **1975**, *89*, 261–273.
- (78) Weyl, H. *Z. Phys. A* **1927**, *46*, 1–46.
- (79) von Neumann, J. *ger Nachr. Ges. Wiss. Goettingen, Math.-Phys. Kl.* **1927**, 1927, 273–291.
- (80) Marx, D.; Hutter, J. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*; Cambridge University Press: 2009.
- (81) Egorov, S.; Everitt, K.; Skinner, J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9494–9499.
- (82) Meier, C.; Tannor, D. *J. J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3365–3376.
- (83) Liu, H.; Zhu, L.; Bai, S.; Shi, Q. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 134106.
- (84) Grabert, H.; Weiss, U.; Talkner, P. *Z. Phys. B* **1984**, *55*, 87–94.
- (85) Callen, H. B.; Welton, T. A. *Phys. Rev.* **1951**, *83*, 34.
- (86) Johansson, J.; Nation, P.; Nori, F. *Comput. Phys. Commun.* **2012**, *183*, 1760–1772.



- (87) Johansson, J.; Nation, P.; Nori, F. *Comput. Phys. Commun.* **2013**, *184*, 1234–1240.
- (88) Hillery, M.; O’Connell, R. F.; Scully, M. O.; Wigner, E. P. *Phys. Rep.* **1984**, *106*, 121–167.
- (89) 孫維良 數學傳播 **2013**, *37*, 52–67.
- (90) 陳建輝 數學傳播 **2016**, *40*, 57–62.

