arXiv:2303.04608v1 [quant-ph] 8 Mar 2023

非马尔可夫量子动力学张量列格式层级运动方程综述

Etienne Mangaud[1],Amine Jaouadi[2],Alex Chin[3] 和 Michèle Desouter-Lecomte[4*1]MSME，古斯塔夫·埃菲尔大学，巴黎东克雷泰伊大学，法国国家科学研究中心，马恩-拉瓦莱，F-77454，法国。[2]巴黎高等电子学院，工程研究生院，巴黎，75015，法国。[3]巴黎纳米科学研究所，索邦大学，法国国家科学研究中心，巴黎，75015，法国。[4*]物理化学研究所 UMR8000，巴黎萨克雷大学，法国国家科学研究中心，奥赛，91405，法国。

*通讯作者。电子邮箱：michele.desouter-lecomte@universite-paris-saclay.fr；
贡献作者：etienne.mangaud@univ-eiffel.fr；ajaouadi@ece.fr；
alex.chin@insp.upmc.fr；

摘要

本文是一篇关于层级运动方程及其张量列格式实现的教学综述。这些方程是非微扰非马尔可夫开放量子系统研究中的重要标准方法。在层级截断充分收敛的极限下，它们对于谐振浴是精确的。我们回顾了它们与微扰二阶时间卷积方程（亦称布洛赫-雷德菲尔德方程）之间的联系。文中还简要讨论了用于表征非马尔可夫动力学的一些理论工具，例如非马尔可夫性度量和动力学映射，并将其置于层级运动方程模拟的背景下。我们通过一个量子比特与由洛伦兹型谱密度描述的浴相互作用的示例，阐释张量列展开的主要要点。最后，我们介绍三个示例应用，其中系统-浴耦合算符与解析处理中的形式相似。第一个示例重新考察了这样一个模型：浴介导的布居-相干转移在两个态之间产生长寿命相干性。第二个示例专注于稳态吸收与发射光谱的计算。我们展示了在存在和不存在非绝热相互作用的情况下，谱密度与斯托克斯位移之间的联系。最后，我们模拟了谱密度由无阻尼模离散化时的激发转移，以展示张量列表示法比标准方法更高效的一种情形。

关键词：开放量子系统、非马尔可夫量子动力学、层级运动方程、张量列、相干性、线性光谱学

1 引言

模拟具有大量自由度（DoF）的复杂系统的量子动力学仍是一项计算挑战。然而，测得的可观测量往往只依赖于有限数量的自由度。因此，整个系统可以描述为嵌入环境中的一个活性子系统，而环境会导致该子系统的能级发生波动。后者通常采用量子力学方法描述，而扩展环境则根据系统-环境划分的选择，采用经过适当选取的多种半经典、量子或统计方法处理。当自由度数量增加时，标准方法会变得计算上难以处理，这就是所谓的“维数灾难”。在此背景下，低秩张量分解日益受到关注。当周围环境被建模为离散模的集合时，多构型含时哈特里方法（MCTDH）及其多层版本（ML-MCTDH） [1–4] 基于张量网络算法，主要采用 Tucker 张量和层次Tucker张量[5, 6]。类似地，以矩阵乘积态（MPS）（也称为张量列车（TT）） [7–10] 展开表示含时多模波函数，已在许多应用中展现出高效性 [11–20]。

在通常的开放量子系统研究方法中，基于统计力学并假设周围环境处于热平衡态，环境通常不会被明确描述，而是通过对浴的自由度求迹，以约化密度矩阵处理活性系统。由费曼–弗恩影响泛函 [21]导出的路径积分，以及层级运动方程（HEOM） [22–24] ，对于谐振浴而言都是先验精确的方法，并且彼此密切相关 [25, 26]。HEOM还可以通过对刘维尔方程进行Nakajima–Zwanzig [27, 28] 划分，并利用约化传播子的累积展开以及与谐振近似相关的浴的高斯分布性质 [29]推导得到。近年来，路径积分和HEOM形式也通过以下方式进行了研究：在张量网络路径积分 [30] 中采用张量形式，以及在HEOM中采用MPS [31–34]或Tucker和层级Tucker张量形式 [35]。HEOM已被应用于描述许多物理化学过程（参见Y. Tanimura的最新综述 [24]），例如光合作用复合物中的激发转移 [29, 36–40] 或其他器件中的激发转移 [41], 、非绝热相互作用和电子转移动力学 [42–44],、通过圆锥交叉的动力学 [45–50],、质子转移 [51],、激光最优控制 [50, 52], 、非平衡通量 [53–55],以及非线性光谱[24, 56–58]。

值得注意的是，在含有无阻尼离散模 [59] 的层级运动方程（HEOM）方程组中，以及近期在 T-TEDOPA形式主义 [61]框架下采用波函数 [60] 的矩阵乘积态（MPS）实现中，温度的处理方式相似。后者的波函数方法将离散振动浴变换为一条链，并通过对分别代表吸收和发射的两个热浴进行采样来引入有限温度；其中，发射由一个具有负频率的振子浴描述。向这些负频率模的真空中发射，模拟了对物理（混合态）热浴中环境量子的吸收，因此，纯波函数描述无需进行热采样，也能捕捉混合态初始条件的物理特性 [60, 61]。另一方面，含有无阻尼离散模的特定 HEOM 实现也会对正、负频率的热浴进行采样 [59]。通过比较这些方法，我们还强调，即使开放量子系统的约化密度矩阵是通过对浴模求迹得到的，这也不意味着关于环境的信息会消失。仍然可以提取与热浴有关的信息，例如，每个电子态中集体浴模随时间变化的分布；它可视为耗散波包的模平方 [48, 59, 62, 63] ，也可以是电子态间相干性沿集体模 [48]的投影，或相应的通量 [54]。

本文以教学性综述的形式介绍层级运动方程（HEOM）及其在张量列格式（TT format）下的实现。我们回顾其主要思路，尤其是它与微扰二阶时间卷积方程（亦称 Bloch-Redfield 方程）之间的联系；后者有助于理解 HEOM 的复杂结构。我们简要讨论如何利用 HEOM 计算一些与非马尔可夫动力学相关的理论工具（非马尔可夫性度量或动力学映射）。随后，我们通过一个量子比特与热浴相互作用的简单示例，给出张量列展开（TT expansion）的主要内容及相关表达式。最后，我们介绍三个基于模型的应用，其中系统-浴耦合算符与综述中使用的算符相似。最后，附录说明如何使用 Python 软件包编写主要表达式。

2 开放量子系统与层级运动方程

开放量子系统的标准出发点 [64–66] 是对整个复杂系统的自由度进行划分。活性子系统可能仅包含电子自由度，如常见的自旋-玻色子模型；也可能包含一些与剩余浴耦合的布朗坐标 [43, 45, 67, 68]。将总哈密顿量划分为三部分，通常写作：

$$H = H_S + H_{SB} + H_B \tag{1}$$

其中，H_S 和 H_B 分别是活性系统以及振动浴或声子浴的哈密顿量。如果系统哈密顿量包含与外场的相互作用，则它可能随时间变化。当系统与 N_{bath}相互作用时，系统-浴耦合为 $H_{SB} = \sum_{\alpha=1}^{N_{bath}} S_\alpha B_\alpha$。$S_\alpha$和 B_α 分别是系统空间和互补空间中的算符。

在电子-核划分中，系统算符 S_α 是具有 $n \times n$ 个电子态的n 矩阵。当热浴调谐电子能量（即进行对角耦合）时，它们充当某些状态上的投影算符；当热浴使非对角电子耦合发生涨落时，例如在圆锥交叉的情况下，它们则充当某些状态之间的跃迁矩阵 [46–50]。在其他系统-热浴划分情况下，系统算符是包含在活性子空间 [43, 45, 67, 68] 中的布朗坐标。此外，在具有 N 个振子的离散热浴表示中，每个热浴算符 B_α 都是振子 q_j的位置算符的线性组合 $B_\alpha = \sum_j^{N_\alpha} c_j^{(\alpha)} q_j$。耦合系数 $c_j^{(\alpha)}$ 的表达式取决于划分方式和坐标的选择。下文中，我们采用质量加权坐标和电子-核划分。

初始总密度算符 $\rho_{tot}(0) = \rho_S(0) \otimes \rho_{B,\,eq}$ 被假定为因式分解形式，即系统密度算符$\rho_S(0)$与处于热平衡状态的浴密度算符 $\rho_{B,\,eq} = e^{-\beta H_B}/Tr_B\left[e^{-\beta H_B}\right]$的乘积。文献 [69–72]提出了向关联初始条件的扩展。

2.1 二阶辅助算符

首先考察非马尔可夫微扰方程非常有益，因为其中包含了层级运动方程所涉及的所有关键工具。为此，我们考虑只有一个浴的最简单情形，即 $H_{SB} = SB$。给出约化密度矩阵 $\dot{\rho_S}(t) = -\frac{i}{\hbar} Tr_B\left[H, \rho_{tot}(t)\right]$ 演化的纳卡吉马一祖万齐格精确形式方程可写为：

$$\dot{\rho_S}(t) = L_S \rho_S(t) + \int_0^t K(t,\tau)\rho_S(\tau)d\tau + I(t) \tag{2}$$

其中 $L_S\bullet = -i\left[H_S, \bullet\right]$为系统刘维尔算符，$\hbar = 1$。$K(t,\tau)$ 是记忆核，它包含了浴对系统的影响；而 $I(t)$ 是初始关联项，当系统与浴在初始时刻可以因式分解时，该项会消失（即 $I(t) = 0$ 当$\rho_{tot}(0) = \rho_S \otimes \rho_{B,eq}$）。

在 H_{SB} 二阶耦合下，记忆核变为 [73]:

$$\int_0^t d\tau K(t,\tau)\rho_S(\tau) = \int_0^t d\tau K^{(2)}(t,\tau)\rho_S(\tau)$$
$$= i\int_0^t d\tau \left[S, \{iC(t-\tau)U_S(t-\tau)S\rho_S(\tau) \times U_S^\dagger(t-\tau)\} + \{hc\}\right] \quad (3)$$

其中， $C(t)$ 是集体浴模 $C(t)$ 的关联函数，

$= \langle B(t)B(0)\rangle_{eq}$,

B t

() 是哈密顿量为 H_B 的算符在海森堡表象中的表示，而 $\langle . \rangle_{eq}$ 表示在给定温度 T 下对玻尔兹曼分布取平均。 $U_S(t)$ $=e^{-iH_S t}$ 是系统的传播子。关于四阶以内的处理可参见文献 [74] ，而采用广义主方程方法进行扩展的内容可参见文献 [75]。

量子浴关联函数是浴 [76] 的主要描述量。构造二阶辅助密度算符（ADO）或层级运动方程（HEOM）的常用步骤，是将关联函数表示为阻尼衰减函数之和:

$$C(t-\tau) = \langle B(t)B(\tau)\rangle_{eq} = \sum_{k=1}^{K} \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \quad (4)$$

其中， α_k 和 γ_k 是复参数。该求和原则上是无穷的，但会截断为 K 个模；文献 [73] 将这些模称为“人工浴模”。近期文献 [77–81] 提出了一些扩展，可用于不同的解析形式或任意关联函数。

将式（4）代入式（2）和（3），每个辅助模对应于时变积分微分方程中的一个特定记忆积分。每个积分均设为一个辅助密度算符:

$$\rho_k(t)/(i\alpha_k) = \int_0^t d\tau \left[S, \left\{ie^{-\gamma_k(t-\tau)}U_S(t-\tau)S\rho_S(\tau) \times U_S^\dagger(t-\tau)\right\} + \{hc\}\right]. \quad (5)$$

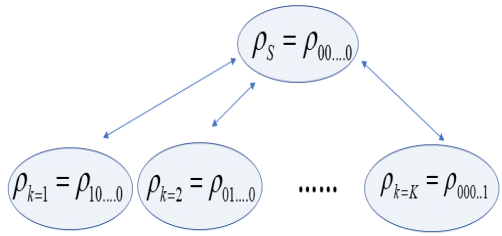

图 1 与每个虚拟浴模相关联的辅助算符示意图 k =1, K 并用于二阶主方程（式（6））。每个辅助密度算符对应于该模中的一次单激发。

的维数 ρ_k（t）与 S 算符相同，因此也与 H_S相同。对 [69, 73, 82]求一阶导数，即可得到一个时间局域的耦合方程组。定义辅助密度算符的方法有多种选择。由式（5），可得运算方程[69]:

$$\dot{\rho}_S(t) = L_S\rho_S(t) + i\sum_{k=1}^{K}[S, \rho_k(t)]$$
$$\dot{\rho}_k(t) = (i\gamma_k + L_S)\rho_k(t) + i[\alpha_k S\rho_S(t) - \tilde{\alpha}_k\rho_S(t)S] \quad (6)$$

其中， L_S 是系统刘维尔算符。 $\tilde{\alpha}_k$参数将在下文讨论。

每个辅助密度算符仅与一个衰减模相关联，因此可视为由该模中的一次单激发产生，并表示为一个由 K 个索引构成的数组，其中 k^{th} 位置为 1，其余位置均为 0，如图1所示。这些辅助密度算符构成层级运动方程层级的第一层。

实数经典关联函数可以通过分子动力学获得 [15, 38,44, 83] ，也可以直接从实验结果中获取 [84]，并经过校正，得到满足涨落耗散定理的复数值量子关联函数 [76]。也有人提出直接对 $C(t)$进行参数化，并采用不同方法进行拟合 [81], ，例如 Prony 方法 [80]，或利用切比雪夫函数或贝塞尔函数展开 [77]。然而，它与浴的谱密度之间的关系（谱密度定义为

如下：

$$C(t)=\int_{-\infty}^{\infty}d\omega J(\omega)\left(e^{\beta\omega}-1\right)^{-1}e^{-i\omega t} \quad (7)$$

其中 $\beta=1/k_BT$ 是玻尔兹曼因子，目前采用的是，且$\alpha_k\gamma_k$参数是通过$C(\omega)=J(\omega)$的参数化得到的，其中 $J(\omega)$与温度无关，而 $\left(e^{\beta\omega}-1\right)^{-1}$是与量子涨落耗散定理相关的玻色函数。在离散情形下，谱密度由与 N_{disc} 离散模相关的系统-浴耦合系数 c_j定义

$$J(\omega)=\frac{\pi}{2}\sum_{j=1}^{N_{disc}}\frac{c_j^2}{\omega_j}\delta(\omega-\omega_j). \quad (8)$$

在连续表示中，谱密度通常近似为欧姆函数 $J_{Ohm}\approx c\omega f_{cutoff}(\omega)$ 或超欧姆函数 $J_{SuperOhm}\approx c\omega^3 f_{cutoff}(\omega)$，其中 c 为常数，f_{cutoff}为指数或洛伦兹截断。欧姆函数用于溶剂，而超欧姆函数则与固相和声子浴相关。为了通过式（7）获得浴关联函数（式（4））的参数化，必须使用相关解析函数对谱函数进行拟合。为获得准确结果，通常需要特别注意拟合谱密度的低频行为 [85]。在此，我们仅讨论欧姆型和超欧姆型洛伦兹函数的情况。我们采用 Tannor-Meier 参数化 [73]，将谱密度拟合为 n_{lor} 双极点洛伦兹函数，其取决于三个参数（p_l,Ω_l,Γ_l），其中 p_l 为对应的权重，Ω_l 为中心频率，Γ_l 为带宽。

$$J_{Ohm}(\omega)=\sum_{l=1}^{n_{lor}}\frac{p_l\omega}{\Upsilon(\Omega_l,\Gamma_l)} \quad (9)$$

with

$$\Upsilon(\Omega_l,\Gamma_l)=\left[(\omega+\Omega_l)^2+\Gamma_l^2\right]\left[(\omega-\Omega_l)^2+\Gamma_l^2\right]$$

所有 $\{\alpha_k,\gamma_k\}$ 参数均可通过将式（9）代入积分（7）获得。每个洛伦兹函数对应两个人工衰减模。玻色函数的极点会产生无穷级数项，这些项称为松原项。实际上，高温下松原项的数量很少，但低温下可能会变得很多，使辅助密度算符方法的计算开销增大。在低温区，可使用玻色函数的帕德近似 [86]，拟合过程 $C(t)$来捕获松原项 [87]，也可采用一种较新的修正方案 [88]。文献 [69] 或 [67]给出了 $\{\alpha_k,\gamma_k\}$（式（4））关于参数（p_l,Ω_l,Γ_l）的解析表达式，这些参数对应于$J_{Ohm}(\omega)$，也给出了与松原项相关的表达式。还可以在这些文献中找到 $\tilde{\alpha}_k$ 参数的表达式（见式（6））。这些参数源自 $C(t)$ 的一种特殊复共轭表达式，该表达式可写作$_K$：$C^*(t)=\sum\tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k t}$，其中 γ_k 与式（4）中的$_{k=1}$相同。在超欧姆情形下，拟合函数有四个极点，因此产生四个人工衰减通道

$$J_{SuperOhm}(\omega)=\sum_{l=1}^{n_{lor}}\frac{p_l\omega^3}{\Upsilon(\Omega_{l,1},\Gamma_{l,1})\,\Upsilon(\Omega_{l,2},\Gamma_{l,2})}. \quad (10)$$

从（p_l、Ω_l、1、Γ_l、1、Ω_l、2、Γ_l、2）中求得 $C(t)$（式（4））参数$\alpha_k\gamma_k$的解析表达式，以及 $J_{SuperOhm}(\omega)$的参数，汇总于参考文献 [89]中。

2.2 层级运动方程

首先，我们讨论单浴的情况，即只考虑一个 S 算符。推广将在本节末尾讨论。当谱密度呈现尖锐峰值，导致热浴关联时间相对于系统特征时间尺度变得很长时，强非马尔可夫性通常涉及非微扰区间。层级运动方程是针对以谐振热浴建模的开放量子系统的一类基准动力学方法。描述约化密度矩阵演化的方程最初是为德鲁德-洛伦兹

高温极限下由久保随机刘维尔方程得到的谱密度[22–24, 90] 以及费曼–弗农影响泛函形式体系 [25, 26]。推导这些方程的另一种方法，是利用这样一个显著性质：当浴统计 [29, 91]为高斯分布时，截断到二阶的累积量展开是精确的。这基于维克定理 [92]。系统在相互作用表象中的约化密度矩阵$\rho_{S,\,I}(t)$ $\rho_{S,\,I}(t) = e^{iH_0t}\rho_S(t)e^{-iH_0t}$ 在 $H_0 = H_S+H_B$的条件下，等于对总密度矩阵的时间演化关于浴取偏迹:

$$\rho_{S,I}(t) = Tr_B\left[\mathcal{T}^{(+)}e^{\int_0^t d\tau L_{SB,I}(\tau)}\rho_B^{eq}\right]\rho_{S,I}(0) \tag{11}$$

其中$\mathcal{T}^{(+)}$ 是时间排序算符，并假设在初始时刻 t =0 处发生因子化。$L_{SB,\,I}(t)$ 是相互作用表象中的刘维尔算符，$L_{SB,\,I}(t)\bullet = -i[S(t)B(t)\,\bullet]$, 其中 $S(t) = e^{iH_St}Se^{-iH_St}$ 且 $B(t) = e^{iH_Bt}Se^{-iH_Bt}$。

在累积量展11式的二阶近似下，式（

$$\rho_{S,I}(t) = \mathcal{T}^{(+)}e^{\int_0^t d\tau\mathcal{K}_I(\tau)}\rho_{S,I}(0). \tag{12}$$

$\mathcal{K}_I(\tau) = \int^{\tau} dt' K_I^{(2)}(\tau,t')$对应于0二阶微扰理论（式（3））中出现的二阶记忆项，但此处累积量展开的二阶项是精确表达式:

$$\begin{aligned}&\int_0^{\tau} dt' K_I^{(2)}(\tau,t')\bullet\\ &= -[S(\tau), \int_0^{\tau} dt' C(\tau-t')S(t')\,\bullet - \{h.c.\}].\end{aligned} \tag{13}$$

代入关联函数参数化（式(4)）后，方程(13)可分解为以下算符之和 K 算符 $\mathcal{K}_{Ik}$其中 K 为人工衰减模的数量。此外，每个 $\mathcal{K}_{Ik}$ 均可分解 as :

$$\mathcal{K}_{Ik}(\tau) = \Phi_I(\tau)W_{Ik}(\tau) \tag{14}$$

其中

$$\Phi_I(\tau)\bullet = -[S(\tau),\bullet] \tag{15}$$

and

$$W_{Ik}(\tau) = \int_0^{\tau} dt' e^{i\gamma_k(\tau-t')}\Theta_{Ik}(t') \tag{16}$$

with

$$\Theta_{Ik}(t')\bullet = \alpha_k S(t')\,\bullet - \tilde{\alpha}_k\,\bullet\, S(t'). \tag{17}$$

精确解的形式如下:

$$\begin{aligned}\rho_{S,I}(t) &= \mathcal{T}^{(+)}\prod_k^K e^{\int_0^t d\tau\mathcal{K}_{Ik}(\tau)}\rho_{S,I}(0)\\ &= \mathcal{T}^{(+)}\prod_k^K e^{\int_0^t d\tau\int_0^{\tau} dt'\Phi_I(t')e^{i\gamma_k(\tau-t')}\Theta_{Ik}(t')}\\ &\times\rho_{S,I}(0).\end{aligned} \tag{18}$$

由此可推导出主方程:

$$\dot{\rho}_{S,I}(t) = \mathcal{T}^{(+)}\sum_k^K \mathcal{K}_{Ik}(t)\rho_{S,I}(t). \tag{19}$$

该方程是时间非局域的，因为 $\mathcal{K}_{Ik}(t)$ 包含一个积分。通过采用与二阶方法相同的策略定义辅助密度算符，可以得到一组时间局域的耦合方程:

$$\begin{aligned}&\rho_{\mathbf{n},I}(t)\\ &= \mathcal{T}^{(+)}\prod_k^K W_{Ik}(t)^{n_k}e^{\int_0^t d\tau\mathcal{K}_{Ik}(\tau)}\rho_{S,I}(0)\end{aligned} \tag{20}$$

其中

$$\mathbf{n} = \{n_1,...,n_k,...n_K\} \tag{21}$$

在一个非负整数向量中，给出每个人工衰减模的占据数。情形 $\mathbf{n}$ $=\{0,...,0,...0\}$ 对应于 $\rho_{S,I}$。通过对方程（18）和（20）进行傅里叶-拉普拉斯变换并使用分部积分，可以推导出辅助密度算符之间的时间局域耦合方程[36, 48]。由此可恢复参考文献[22]中建立的关系。经过逆拉普拉斯-傅里叶变换并返回薛定谔表象后

层级运动方程可写为：

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{\mathbf{n}}(t) =& L_S\rho_{\mathbf{n}}(t) + i\sum_{k=1}^{K} n_k\gamma_k\rho_{\mathbf{n}}(t)\\ &- i\left[S, \sum_{k=1}^{K}\rho_{\mathbf{n}_k^+}(t)\right]\\ &- i\sum_{k=1}^{K} n_k\left(\alpha_k S\rho_{\mathbf{n}_k^-}(t) - \tilde{\alpha}_k\rho_{\mathbf{n}_k^-}(t)S\right)\end{aligned} \tag{22}$$

或者更简洁地，利用薛定谔表象中的定义（15）和（17）（即$\Phi(\tau)\bullet = -[S,\bullet]$和$\Theta_k\bullet = \alpha_k S\bullet - \tilde{\alpha}_k\bullet S$）：

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{\mathbf{n}}(t) &= L_S\rho_{\mathbf{n}}\\ &+ i\sum_{k=1}^{K}\left(n_k\gamma_k\rho_{\mathbf{n}} - \Phi\rho_{\mathbf{n}_k^+} - n_k\Theta_k\rho_{\mathbf{n}_k^-}\right).\end{aligned} \tag{23}$$

下标

$$\mathbf{n}_k^+ = \{n_1, \cdots, n_k+1, \ldots, n_{n_K}\}$$

and

$$\mathbf{n}_k^- = \{n_1, \cdots, n_k-1, \ldots, n_{n_K}\}$$

表示层级中一个占据数相差一个单位的矩阵$n_k \to n_k \pm 1$。占据数之和定义了层级的层数$L = \sum n_k$。当层级截断于第 L 层时，矩阵总数为$(L+K)!/L!K!$。每个矩阵都与较低层或较高层的矩阵相连。图 2 展示了两个人工衰减通道的情况（即谱密度中有一个欧姆-洛伦兹型项，且没有松原项）。初始时，$\rho_{00\ldots0} = \rho_S$且所有辅助密度算符均为零。它们表示处于平衡态的初始热浴。当系统达到最终弛豫态时，收敛的辅助密度算符代表新的平衡态，可将其作为初始条件，用于描述影响平衡系统的另一过程，例如稳态荧光。图 2以一个含两个浴模的简单示例示意了每个辅助密度算符导数中出现的所有项。

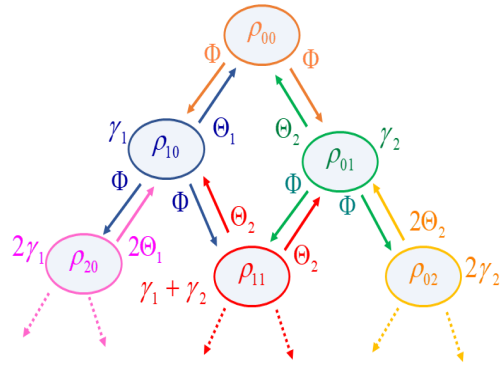

图 2 层级运动方程层级中截至第 $L=2$ 层辅助算符的示意图，适用于包含两个人工浴模 $K=2$ 的情形。Φ 作用于一个占据数增加一的矩阵。 Θ_k 作用于一个占据数减少一的矩阵。图中标出了乘在各矩阵上的衰减率 $n_k\gamma_k$ 之和。矩阵导数中涉及的各项示意图完整地展示了 ρ_{00} （橙色）、 ρ_{10} （蓝色）和 ρ_{01} （绿色）。

当存在 N_{bath} 个非关联浴，且每个浴分别关联 K_b 个人工浴模时，推广过程十分直接。此时， $K = \sum_{b=1}^{N_{bath}} K_b$。每个浴通过算符 S_b 与系统相连，方程变为：

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{\mathbf{n}}(t) = L_S\rho_{\mathbf{n}} + i\sum_{b}^{N_{bath}}\sum_{k=1}^{K_b}&(n_{b,k}\gamma_{b,k}\rho_{\mathbf{n}}\\ -\Phi_b\rho_{\mathbf{n}_k^+} - n_{b,k}\Theta_{b,k}\rho_{\mathbf{n}_k^-}&\Big).\end{aligned} \tag{24}$$

采用 K 人工模态对谱密度进行连续表示的另一种方法，是按照 MCTDH 或 ML-MCTDH 计算 [93–96]或希尔伯特空间中的矩阵乘积态模拟 [12–15]的思路，使用 N_{disc} 无阻尼模态进行离散化。利用 HEOM [59]对离散化进行说明，并在张量列格式 [31,35]中进行了检验。相应 HEOM 方程的表达式见文献 [31, 59]。随后，活性系统与两个相同的浴耦合，这两个浴分别通过正频率或负频率描述能量的发射和吸收。由于存在两个浴，关联函数中的项数较多 $K = 2N_{disc}$ ，但不存在与.....的极点相关联的松原项

连续情形下的玻色函数。离散耦合小于人工模的耦合。我们将在一个应用实例中说明，在这种情况下，TT实现可能比标准实现更高效。

耦合微分方程组（24）或参考文献中给出的与离散模相关的方程 [31, 59] 随后可使用标准数值方法求解，例如四阶龙格-库塔法（RK4）、Cash-Karp（RK4-5）自适应步长法或Arnoldi算法。虽然层级运动方程是一个无穷微分方程组，但会将其截断在最大值 $n_k = n_{max}$。因此，应采用递增的 n_{max}值进行多次模拟，直至结果（密度矩阵或可观测量）充分收敛。为比较标准表述与TT表述，我们使用了自行编写并通过OpenMP并行化的Fortran代码。Python或图形处理器等新架构上的其他实现 [97]也可能很有用。不同软件的综述见参考文献[81]。

2.3 层级运动方程与非马尔可夫性

如上所述，层级运动方程是处理非微扰和非马尔可夫区域的标准方法。非马尔可夫性显然取决于划分，因为它大致由活性系统及其相应浴的特征时间尺度决定。根据系统的定义，这些典型动力学时间尺度可能大不相同。将一些有效浴坐标纳入系统部分（以减弱与剩余浴的耦合并改变相应的时间尺度），可能是改变马尔可夫性区域的一种有效策略 [43, 48, 67, 68, 98, 99]。当划分导致非马尔可夫区域时，大量文献致力于通过不同度量表征非马尔可夫性；从基础角度而言，也有研究探讨非马尔可夫量子动力学映射的数学定义，而这仍是一个开放问题。例如，参考文献 [100, 101] 回顾了这些基础问题。关于这些内容的详细介绍超出了本文的范围，因此我们在此仅总结要点。马尔可夫行为与信息从开放系统持续流失到周围环境有关，而信息从环境回流至开放系统则是非马尔可夫效应的标志。信息从浴中回流可能改变系统动力学。这些度量旨在量化这种反向流动。常见度量包括迹距离度量 [100, 102],、纠缠度量 [103],、时间依赖规范衰减率的负值 [104], 以及布洛赫体积度量 [105]。例如，参考文献 [104, 106] 对这些度量进行了比较。最后一种度量基于对广义布洛赫球中一个 n–态系统可达状态体积的估算。该体积非单调递减是非马尔可夫性的标志。任意密度矩阵都可以在 n^2 算符基组中展开：归一化单位矩阵 $G_0 = I/\sqrt{n}$ 和G_i（$i = 1, ..., n^2 - 1$）： $n^2 - 1$（n）的生成元SU [107, 108]。对于 $n = 2$，它们是泡利矩阵；对于$n = 3$，则是盖尔曼矩阵。可达状态的体积 V（t）=det(F(t)) 可由矩阵 $F_{m、n}$（t） = Tr（G_m(0)G_n（t））的行列式得到。这需要对基算符进行 n^2 次传播，而利用层级运动方程可以轻松实现 [48, 52, 63, 89, 109, 110]。类似地， n^2 基算符可用于构造 $n^2 \times n^2$ 退相干矩阵 [89, 104] D_{ij}（t） = $\sum_{m=0}^{n^2-1} Tr\,[G_m G_i \Lambda_t\,[G_m$（$t$）] G_j], 其中 $\Lambda_t\,[G_m$（t）] 是主方程 $\dot{G}_m$（t） = $\Lambda_t\,[G_m$（t）], 的右端；换言之，它是当初始态为 G_m 时 $\dot{\rho}_{00..0}$（t）的表达式（见式（22））。该退相干矩阵的特征值称为规范衰减率 γ_k（t） [89, 104]。当其中某些值变为负值、表明信息回流至系统时，它们便体现出非马尔可夫性。

在开放量子系统理论中，当总系统的初始态是因子化的乘积态时，动力学映射这一概念具有重要意义；但对于初始系统-浴纠缠态[100, 111, 112], 它仍是一个有争议的问题。虽然主方程与时间导数 $\dot{\rho}(t) = \Lambda_t\,[\rho(t)]$,有关，

相应的动力学映射 ϕ_t 将任意初始态 $\rho(0)$变换为 $\rho(t)$，即$\rho(t) = \phi_t[\rho(0)]$。为确保 ϕ_t 将物理态映射为物理态，该映射应当是完全正的，或至少是正的。这一性质可保持算符的厄米性和迹。该映射的数学性质主要由量子信息领域的研究者讨论。将 $\phi_t[\rho(0)]$ 和 $\rho(0)$都按 n^2 算符 G_k的基展开后，可以用矩阵表示法将该映射表示为 $\rho(t) = \sum_{k}^{n^2-1}, \sum_{l=0} F_{lk}(t) Tr[G_l \rho(0)] G_k$，即表示为上述 F($t$) 矩阵的函数，并可通过层级运动方程轻松计算。为分析正性，通常使用的是 $n^2 \times n^2$ Choi 矩阵 [104, 113, 114]。它对应于将映射按 n^2 投影矩阵 $|j\rangle\langle k|$ 的基展开，而这些投影矩阵与系统希尔伯特空间的一组基相关，不同于生成元 G_n。当且仅当 Choi 矩阵的特征值均为正时，该映射才是完全正的。通过类似于利用 n^2 投影矩阵 $|j\rangle\langle k|$传播来得到 F(t) 矩阵的过程，便可利用层级运动方程轻松求得该 Choi 矩阵。据我们所知，这种系统分析尚未通过层级运动方程开展，值得进一步研究。在以往的工作中，我们主要利用层级运动方程计算了 F(t) [109, 110] 和典范速率$\gamma_k(t)$ [52, 89]。不过，即使动力学是非马尔可夫的，如可达态空间体积或典范速率所示，我们也未发现 $\rho_S(t)$的迹守恒性遭到破坏。众所周知，在层级运动方程标准形式 [115] 或张量列方法中，由于变分方法[32]以及张量秩 [33]的限制，数值不稳定性可能会导致范数不守恒，这种情况在长时间演化中尤为常见。

开放量子系统的控制[116] 近年来重新引起了人们的兴趣，这主要是因为量子技术依赖于对量子态 [117中编码的信息进行相干操控和传递119]。人们认为，非马尔可夫性可通过利用瞬态回流成为提升控制效果的一种资源。层级运动方程形式主义已证明其有效性，尤其是在与不同的控制策略相结合时，尤其是与最优控制方案相结合时 [50, 52]。

3 张量列格式中的层级运动方程

本节总结张量列形式（也称为矩阵乘积态（MPS））的主要关系。这是一种有趣的方法，可用于表示高维张量，例如我们在层级运动方程中使用的张量。该张量列格式的核心思想是将张量分解为由链式结构耦合的低维张量网络，这些低维张量称为 TT核。MPS 在量子物理学界日益受到关注[11–20]。Shi 已提出将其应用于层级运动方程 [31, 32]，他也使用了 Tucker表示 [35]，之后 Borelli 也提出了这种应用 [33, 34]。本文以教学式综述的方式，介绍 TT-HEOM形式中涉及的超算符的表达方式，并通过一个简单案例具体说明：二能级系统与一个浴耦合，其谱密度由欧姆-洛伦兹型函数拟合（式（9））， 从而产生两个人工衰减模。附录汇总了使用 Python 进行编码的主要步骤。

3.1 辅助密度算符的表示

当系统是一个 n态时，每个辅助密度算符都是一个 $n \times n$ 矩阵，可将其重塑为包含 n^2 个元素的超向量 $\bar{\rho}^{\alpha}_{\mathbf{n}}$ 其中 $\alpha \in [1, n^2]$ 表示系统密度矩阵的第（a, b）个元素（$a, b \in [1, n]$）。全局索引 $\mathbf{n}$ 与式（21）中的定义相同，对应于每个衰减模的占据数。采用张量列格式时，每个占据数 n_k 的取值范围为 0 到 n_{max}。因此，矩阵总数多于标准表述中在给定层级处截断层级时的矩阵总数L。高维数组 $\bar{\rho}$ 中的每个元素均以张量列格式表示为：

$$\begin{aligned}\bar{\rho}^{\alpha}_{\mathbf{n}} \approx & \sum_{j_0} \sum_{j_1} \cdots \sum_{j_k} \cdots \sum_{j_{K+1}} A_0(j_0, \alpha, j_1) \\ & \times A_1(j_1, n_1, j_2) \cdots A_k(j_k, n_k, j_{k+1}) \\ & \times \cdots A_K(j_K, n_K, j_{K+1}). \end{aligned} \tag{25}$$

求和指标 j_k 从 1 到 r_k，其中 r_k 是秩，也称为键（$r_0 = r_{K+1} = 1$ 用于维数一致性）。K 是衰减模的数量。A_k 是核，即维度为 $r_k \times n_{dim} \times r_{k+1}$ 的数组，其中 $n_{dim} = n^2$ 对应 $k = 0$，而 $n_{dim} = n_{HEOM} = n_{max} + 1$ 对应 $k \neq 0$（$n_{HEOM} = L + 1$ 其中 L 是层级）。秩 r_k 的选择至关重要，必须仔细检查收敛性。复杂浴（以及现实中的浴）通常需要许多衰减模和较高的层级：K 和 L 会急剧增加，从而导致模拟开销巨大。

张量列分解能够先验地应对这一维数灾难。事实上，不 $n^2 \times {n_{HEOM}}^K$ 同于标准方法中使用一个数组，张量列分解存储 $n^2 r_1 \times n_{HEOM} \prod_{k=1}^{K} r_k r_{k+1}$ 个张量元素。例如，如果每个核的秩都相同（$\forall k \in [1, K]$, $r_k = r$），元素数量为 $r(n^2 + n_{HEOM}) + Kr^2 n_{HEOM}$ 个，采用张量列方法时如此。使用张量列形式，随着模的数量增加，元素数量线性增长，增长因子为 K。这或许能让我们处理较大的 K，从而扩展 HEOM 方法描述更复杂环境的能力。然而，张量列分解对真实张量进行了近似，只有当秩 r_k 增至无穷大时才是精确的。实际应用中，秩会被截断至足够高的值，以确保计算收敛。选择最合适的秩并非易事，且超出了本文的讨论范围。我们将在第3.3节讨论这一点。

张量表示示意图见图3。

3.2 HEOM 超李乌维尔算符

HEOM 方程（23）和（24）包含一个与系统哈密顿量相关的刘维尔算符、一个阻尼项、一个与层级中更高层矩阵耦合的项，以及一个与更低层耦合的项。用超算符记号表示，可得：

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_S + \sum_{k'=1}^{K} (\mathcal{L}_{k'} + \mathcal{L}_{k'+} + \mathcal{L}_{k'-}) \quad (26)$$

其中，$k' = (k, b)$ 是一个集合索引，同时对应关联函数项的索引（$k \in [1, n_{cor,b}]$）和浴 b。

为便于讲解，本节通过一个简单示例给出采用 TT 格式进行正向传播时超算符各项的表达式。我们考虑一个二能级系统（$n = 2$）。激发态与一个单浴耦合，该浴会调节能量，并与系统呈对角耦合。谱密度为双极点洛伦兹型，对应两个衰减模（$K = 2$）。我们假设温度较高，因此没有松原项。相应的耦合算符为

$$S_k = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (27)$$

对于衰减模 $k = 1, 2$。层级运动方程按二阶处理 $n_{HEOM} = 2$，也就是说，对于每个模，占据数 n_k 可取 0 或 1（$n_{max} = 1$）。该层级包含 4 个（2×2）矩阵，分别对应占据数 00、01、10 和 11。于是，本例中的超算符是一个（16×16）矩阵。

所有辅助密度算符（$n \times n$ 矩阵）的所有元素都被重塑为一个超向量，其中包含 n^2 组，每组对应于系统密度矩阵的一个给定元素 $\alpha = (a, b)$，当辅助密度算符索引$\{n_1, .., n_k, ., n_K\}$从 0 到 n_{max} 依次以最后一个索引为起点。以一个二能级系统和两个衰减模（$K = 2$）以及 $n_{max} = 1$为例，共有 4 组，标记为 00、01、10 和 11（见图4。

3.2.1 矩阵$\mathcal{L}_S$

系统刘维尔算符的 $n^2 \times n^2$ 超算符的表达式很直接，它必须作用于系统密度矩阵以及每个辅助密度算符（ADO）上（此处$\otimes$ 表示克罗内克积）：

$$\mathcal{L}_{S(ADO)} = -i(H \otimes I_n - I_n \otimes H) = -i \begin{pmatrix} 0 & -H_{12} & H_{12} & 0 \\ -H_{21} & H_{11} - H_{22} & 0 & H_{12} \\ H_{21} & 0 & H_{22} - H_{11} & -H_{12} \\ 0 & H_{21} & -H_{21} & 0 \end{pmatrix}. \quad (28)$$

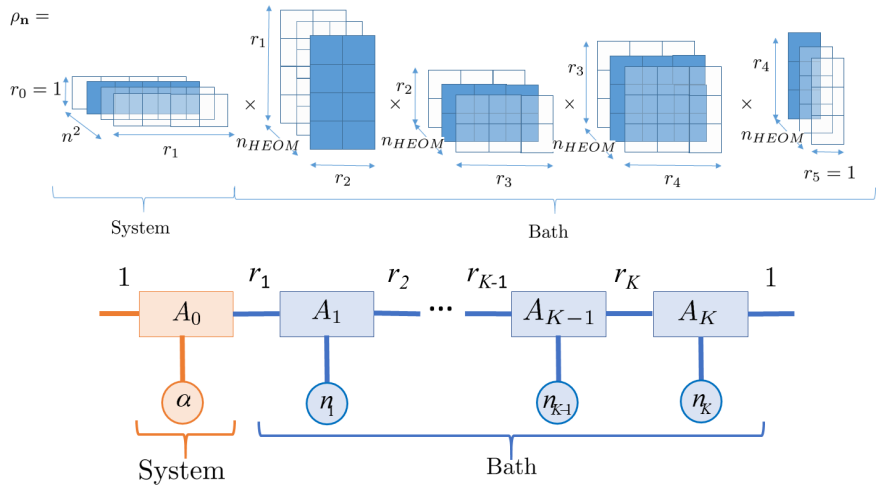

图 3 上图：采用层级运动方程描述二能级系统（$n = 2$）及其浴的张量列车示意图。浴由两个单一的 Tannor-Meier洛伦兹函数建模，不含松原频率（$K = 4$），层级为 $n_{HEOM} = 3$。张量的各个矩阵或向量称为张量的核（通常记作 A_k）。此处为张量秩任意选取了数值：$r_1 = 4$、$r_2 = 2$、$r_3 = 3$ 和 $r_4 = 4$。例如，张量元素 $\rho^{12}_{3,2,2,1}$ 对应于 $\rho_{3\,2\,2\,1}$，即占据数为 $\mathbf{n} = 3,2,2,1$ 的辅助密度算符中第 1,2 个元素，可通过图中蓝色核进行向量-矩阵、矩阵-矩阵或矩阵-向量乘积计算得到。由于初始和最终张量秩（$r_0 = r_{K+1} = 1$）均为 1，最终结果是一个标量。下图：辅助密度算符的张量列车表示。A_k 是张量的核。圆圈表示物理腿。α 从 1 到 n^2，其中 n 是系统中的状态数，n_k 是每个衰减模的索引（占据数），范围从 0 到 n_{max}。矩形是矩阵 $r_{k-1} \times r_k$，其秩 r_k 也称为键。

超算符$\mathcal{L}_S$ 的表达式为

$$\mathcal{L}_S = \mathcal{L}_{S(ADO)} \otimes \prod_{k''=1}^{K} I_{n_{HEOM}} \qquad (29)$$

变为 $\mathcal{L}_S = \mathcal{L}_{S(ADO)} \otimes I_2 \otimes I_2$ 在 $K = 2$ 和 $n_{HEOM} = 2$的示例中。相应的矩阵见图4，其中采用了简洁记法$L_{ij} = (\mathcal{L}^{S(ADO)})_{ij}$。

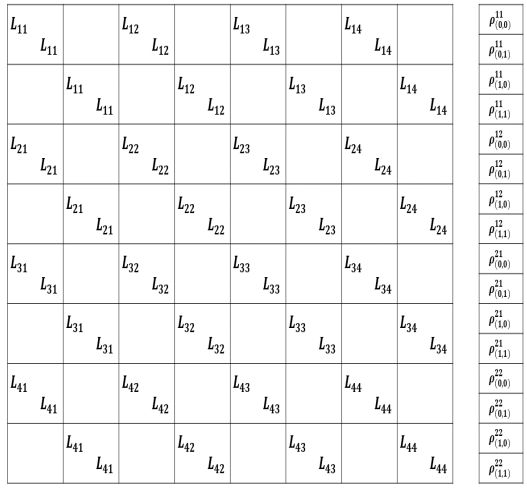

图 4 矩阵$\mathcal{L}_S$ (方程(29))。 L_{ij} 元素是 $(\mathcal{L}^{S(ADO)})_{ij}$ 的简洁记法，其定义见方程(28)。空白区域对应零。

3.2.2 阻尼李乌维尔算符$\mathcal{L}_{damp}$

阻尼项为$\mathcal{L}_{damp} = \sum_{k'=1}^{K} (\mathcal{L}_{k'})$，其中

$$\mathcal{L}_{k'} = i\gamma_{k'} I_{n^2} \otimes \prod_{k''=1}^{K} M_{k''} \qquad (30)$$

其中，当 $M_{k''} = I_{n_{HEOM}}$、$k'' \neq k'$ 和 $M_{k'',lm} = (l-1)\,\delta_{l,m}$ 时；若 $k'' = k'\,(l, m \in [1, n_{HEOM}])$，则 .....。在超算符表示中，它是对角的。对于每个衰减模 k'，矩阵 $\rho_{\mathbf{n}}$ 的所有元素都乘以衰减率$\gamma_{k'}$ 与占据数 $n_{k'}$的乘积。在

对于含有 $n_{HEOM} = n_{max}$ 的双能级、双衰减情形，有：

$$\mathcal{L}_1 = i\gamma_1 I_{n^2} \otimes M \otimes I_{n_{NHEOM}}$$

$$= i\gamma_1 \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & n_{max} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \tag{31}$$

and

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_2 &= i\gamma_2 I_{n^2} \otimes I_{n_{NHEOM}} \otimes M \\ &= i\gamma_2 \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\ &\otimes \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & n_{max} \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{32}$$

当 $n_{max} = 1$因此 $n_{NHEOM} = 2$, $M = \begin{pmatrix} 0 & \\ & 1 \end{pmatrix}$ 且 $I_{n_{NHEOM}} = I_2$。相应的$\mathcal{L}_{damp}$ 矩阵除以 i 后如图 5所示。

3.2.3 矩阵$\mathcal{L}_+$

每个 $\mathcal{L}_{k'+}$ 对应于方程（23）或（24）中处理层级上层的超算符

$$\mathcal{L}_{k'+} = -i(S_{k'} \otimes I_n - I_n \otimes S_{k'}) \otimes \prod_{k''=1}^{K} M'_{k''}. \tag{33}$$

其中 $M'_{k''} = I_{n_{HEOM}}$ 若 $k'' \neq k'$ 且$M'_{k'',lm} = \delta_{l+1,m}$若 $k'' = k'$（l, $m \in [1, n_{HEOM}]$）。我们考虑单个浴的情形，其系统-浴耦合算符为S （式（27））。那么 $S_{k'}$ 与 k' 无关。双态情形下， $Q_+ =$ （$S \otimes I_n - I_n \otimes S$）且 $n = 2$ 的因子为：

$$Q_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{34}$$

两个衰减模的贡献$\mathcal{L}_{k'+}$ 分别对应于 $n_{max} > 1$：

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{1+} &= -iQ_+ \otimes M' \otimes I_{n_{NHEOM}} \\ &= -i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 & & \\ & 0 & \ddots & \\ & & \ddots & 1 \\ & & & 0 \end{pmatrix} \\ &\otimes \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{35}$$

and

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{2+} &= -iQ_+ \otimes I_{n_{NHEOM}} \otimes M' \\ &= -i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\ &\otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 & & \\ & 0 & \ddots & \\ & & \ddots & 1 \\ & & & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{36}$$

当 $n_{max} = 1$、 $I_{n_{NHEOM}} = I_2$ 和 $M' = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ 时，和（$\mathrm{L}_{1+} + \mathrm{L}_{2+}$）/（$-i$）的相应矩阵显示在图 6 中。通过与方程（22）比较，仅含单激发的上层辅助密度算符相关项对$\dot{\rho}_{00}$ 的贡献为 $-i\,[S, \rho_{10} + \rho_{01}]$，即 $\dot{\rho}_{00}^{12} \to -\rho_{01}^{12} - \rho_{10}^{12}$、$\dot{\rho}_{00}^{21} \to \rho_{01}^{21} + \rho_{10}^{21}$和 $\dot{\rho}_{00}^{11} = \dot{\rho}_{00}^{22} \to 0$。图 6 中第 5 行和第 9 行与列向量 $\rho_{\mathbf{n}}^{\alpha}$的矩阵-向量乘积分别给出了这些表达式对 $\dot{\rho}_{00}^{12}$ 和 $\dot{\rho}_{00}^{21}$ 的贡献。$\dot{\rho}_{00}^{11}$ 和 $\dot{\rho}_{00}^{22}$ 的结果可以用相同的方法从第 1 行和第 13 行得到。

3.2.4 矩阵$\mathcal{L}_-$

连接层级中各辅助密度算符与下层的超算符涉及以下算符：

$$\mathcal{L}_{k'-} = -i(\alpha_{k',t/c} S_{k'} \otimes I_n - \tilde{\alpha}_{k',t/c} I_n \otimes S_{k'})$$

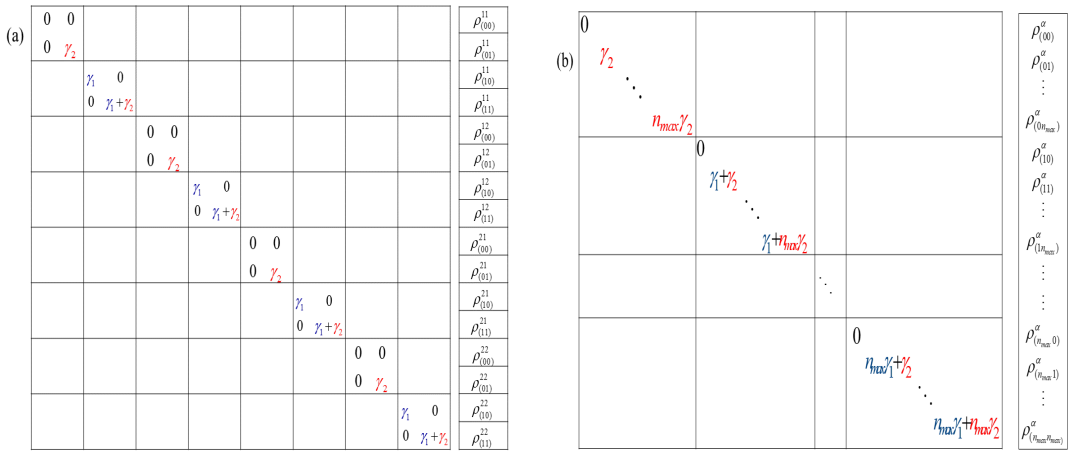

图 5 在线彩色显示。阻尼超算符 $(\mathcal{L}_1+\mathcal{L}_2)/i$ (方程（31）和（32）)。(a) 一个具有两个人工衰减模的二态系统示例，以及 $n_{max}=1$。 $\mathcal{L}_1$ 以蓝色表示， $\mathcal{L}_2$ 以红色表示。(b) 与特定元素相关的块 $\rho^{\alpha}_{\mathbf{n}}$ 其中 $\alpha=ij$，当 $n_{max}>1$时。所有块 (ij) 具有相同的结构

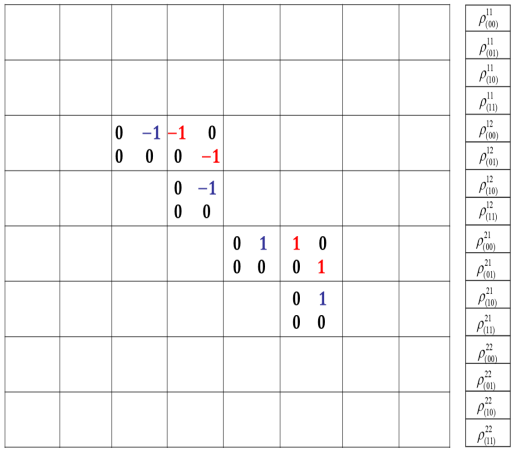

图 6 在线彩色显示。在具有两个人工衰减模的二态系统情况下的矩阵（$\mathcal{L}_{1+}+\mathcal{L}_{2+}$）$/(-i)$，以及 $n_{max}=1$。$\mathcal{L}_{1+}$ 以蓝色表示，$\mathcal{L}_{2+}$ 以红色表示。

$$\otimes\prod_{k''=1}^{K}M''_{k''} \tag{37}$$

其中，当 $M''_{k''}=I_{n_{HEOM}}$ if $k''\neq k'$ and$M''_{k'',lm}=(l-1)\,\delta_{l-1,m}$ if $k''=k'(l,m\in[1,n_{HEOM}])$。在 k' 与 $S_{k'}$ 无关的二能级情形下，对于每个模，都有以下因子:

$$\begin{aligned}Q_{-k'}&=\alpha_{k'}S\otimes I_n-\tilde{\alpha}_{k'}I_n\otimes S\\&=\alpha_{k'}\begin{pmatrix}0&0\\0&1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}-\tilde{\alpha}_{k'}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0&0\\0&1\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}0&0&0&0\\0&-\tilde{\alpha}_{k'}&0&0\\0&0&\alpha_{k'}&0\\0&0&0&\alpha_{k'}-\tilde{\alpha}_{k'}\end{pmatrix}.\end{aligned} \tag{38}$$

当 $n_{max}>1$ 时，超李乌维尔算符的两个贡献为:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{1-}&=Q_{-1}\otimes M''\otimes I_{n_{HEOM}}\\&=\begin{pmatrix}0&0&0&0\\0&-\tilde{\alpha}_1&0&0\\0&0&\alpha_1&0\\0&0&0&\alpha_1-\tilde{\alpha}_1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0&&&\\1&0&&\\&2&\ddots&\\&&\ddots&\ddots\\&&&n_{\max}\ 0\end{pmatrix}\\&\otimes\begin{pmatrix}1&&&\\&1&&\\&&\ddots&\\&&&1\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{39}$$

and

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{2-}&=Q_{-2}\otimes I_{n_{HEOM}}\otimes M''\\&=\begin{pmatrix}0&0&0&0\\0&-\tilde{\alpha}_2&0&0\\0&0&\alpha_2&0\\0&0&0&\alpha_2-\tilde{\alpha}_2\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1&&&\\&1&&\\&&\ddots&\\&&&1\end{pmatrix}\end{aligned}$$

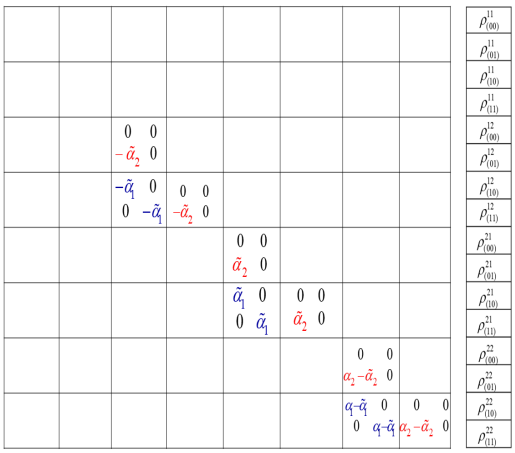

图 7 线条颜色。对于具有两个人工衰减模和 $n_{max} = 1$ 的二态系统，矩阵（$\mathcal{L}_{1-} + \mathcal{L}_{2-}$）/（$-i$）。$\mathcal{L}_{1+}$ 为蓝色，$\mathcal{L}_{2+}$ 为红色。

$$\otimes \begin{pmatrix} 0 & & & & \\ 1 & 0 & & & \\ & 2 & \ddots & & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & n_{\max} & 0 \end{pmatrix}. \tag{40}$$

在包含两个衰减模的示例中$n_{max} = 1$，有 $M'' = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$。$\mathcal{L}_{1-}$ 和 $\mathcal{L}_{2-}$ 的矩阵见图 7。

3.3 张量列格式动力学

动力学通过求解

$$\dot{\bar{\rho}}(t) = \mathcal{L}\bar{\rho}(t) \tag{41}$$

其中 $\bar{\rho}$ 是所有辅助密度算符元素组成的完整 TT 转换向量，而$\mathcal{L}$是第3.2节所述的超算符。我们采用投影算符分裂 KSL 格式 [9, 19, 120, 121] ，该格式由 ttpy 软件包（`tt.ksl.ksl`） [122]实现。该方法基于动力学低秩近似，这等价于 MCTDH 中使用的狄拉克–弗伦克尔含时变分原理。它使用秩固定的近似低秩张量，而不是先求得一个高秩张量的解，再通过奇异值分解（SVD）对其进行截断。为实现这一目标，

通过将张量的导数正交投影到近似低秩张量在当前位置的切空间上，得到近似低秩张量的导数。随后，采用投影算符的分裂格式（本工作中为二阶）进行时间积分（更多详情参见文献[9, 19, 120, 121] ）。传播过程中可能需要自适应调整秩，相关方法见文献[123, 124]。我们采用了一种混合策略。运行若干时间步后，使用标准龙格–库塔积分器（利用 ttpy 软件包提供的 TT 代数编写），以便在传播过程中增加秩。在实际应用中，每运行 10 个时间步便执行一次龙格–库塔积分。

4 示例应用

我们给出三个由 TT 方法驱动动力学的示例。在前两个案例中，谱密度是连续的，并且为欧姆双极点洛伦兹函数（方程（9））， 从而产生两个人工浴模。第三个应用使用无阻尼离散模。

4.1 经由环境的布居到相干转移

图 8示意展示了零阶模型及其本征态。该模型最初用于分析分子量子动力学实验中首批“量子模拟器”应用之一 [125]。正如我们所展示的，利用量子比特电路来表示发色团网络，可以研究开放动力学中强非马尔可夫区间的行为，包括强耗散实际上诱导出相干动力学的情形。事实上，文献[126]中实验与分析的初衷之一，是探究光合捕光蛋白中相干传输的存在性、稳健性及其用途；这些蛋白可用类似模型描述。然而，与超导电路相比，它们更难控制。活性子系统的哈密顿量为:

$$H_S(t) = H_s + H_{ren}$$

$$-\sum_{n=0}^{3}\sum_{m\neq n=0}^{3}\mu_{nm}|n\rangle\langle m|\mathcal{E}(t) \qquad (42)$$

with

$$H_s=\sum_{n=0}^{3}\varepsilon_n|n\rangle\langle n|+\sum_{n=0}^{3}\sum_{m\neq n=0}^{3}H_{nm}|n\rangle\langle m| \qquad (43)$$

其中 H_{ren} 是下文给出的重整化项，μ_{ij} 是偶极耦合。基态仅通过辐射方式与激发态耦合，即对于 $j\neq 0$，$H_{0j}=0$，且只有 μ_{02} 和 μ_{03} 会产生辐射耦合。两个简并激发亮态（$|2\rangle$ 和 $|3\rangle$）通过态间耦合 H_{23} 强烈相互作用，而态 $|2\rangle$ 与低能暗态 $|1\rangle$ 及调谐浴弱耦合，后者会使其能量发生涨落。强烈的 H_{23} 耦合使本征态主要成为同相亮态和反相暗态叠加态，分别记为 $|B\rangle$ 和 $|D_+\rangle$。两个本征态 $|D_+\rangle$ 和 $|D_-\rangle$构成一个暗双重态。它们的偶极跃迁矩 $\mu_{0D_\pm}$ 非常弱，比通往 $|B\rangle$ 态的跃迁矩 μ_{0B} 小两个数量级。模拟中未考虑自发辐射衰减。

浴仅与状态 $|2\rangle$ 耦合。相应的系统-浴算符形式为：

$$S=\begin{pmatrix}0&0&0&0\\0&0&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&0\end{pmatrix}. \qquad (44)$$

谱密度具有高度结构化的形状，峰值接近平均能量（Δ_{B-D} =h$B|H_s|B$i − h$D|H_s|D$i）跃迁能量，其中 h$D|H_s|D$i 是状态 h$D_+|H_s|D_+$i 和 h$D_-|H_s|D_-$i 的平均能量。它是一个单峰欧姆-洛伦兹型谱密度（式(9)），参数为 $p=2.0\times10^{-12}a.u.$、$\Omega=4.5\times10^{-3}a.u.$ 和 $\Gamma=4.0\times10^{-4}a.u.$。图9中给出了其在 $T=298$K 时的关联函数。重整化能为$\lambda=(1/\pi)\int_0^\infty d\omega J(\omega)/\omega$。相应的重整化项为 $H_{ren}=\lambda|2$i h$2|$。系统-浴耦合较弱。可通过比值 $\eta=\lambda/\Delta_{(|B\rangle-|D\rangle)}$ 估算，其中 $\Delta_{(|B\rangle-|D\rangle)}$ 是此处对应于谱密度截断的能隙。虽然处于微扰区间，但由于谱密度呈峰状，关联时间较长（约 250 飞秒）。它长于 ($|B\rangle$ $-|D\rangle$) 跃迁的拉比周期（34 飞秒）。因此，动力学具有非马尔可夫性，$n_{HEOM}=5$。在本征态表象（图8(b)）中，S 算符变为：

$$S_{eigen}=\begin{pmatrix}0&0&0&0\\0&0.26&0.25&0.36\\0&0.25&0.24&0.34\\0&0.36&0.34&0.50\end{pmatrix}. \qquad (45)$$

在这一基组中，浴与系统之间既存在对角耦合，也存在非对角耦合。这是一种有趣的机制，可使布居从亮态 $|B$i转移为暗双重态的相干性。该过程需要采用精确非马尔可夫动力学，因为其中包含了Redfield处理的久期近似所忽略的项 [126,127]。根据参考文献[126],中的分析，我们选择耦合强度 $\eta=0.013$，以展示高效的布居到相干性转移过程。初始态为亮态 $|B$i时，本征态的布居以及两个暗态之间相干性的模（ρ_S）$_{D_+D_-}$ 如图10(a)和10(c)所示。在这一理想情况下，布居到相干性的转移在250飞秒内完成。相干性持续时间较长，约25皮秒后才缓慢衰减。图10(b)和10(d)将这一理想制备与通过24飞秒激光场从基态激发所得的结果进行了比较。为满足振荡场面积必须为零的条件 [128, 129]，，场可表示为 E(t) $=-\frac{\partial A(t)}{\partial t}$，其矢势为 A($t$) $=\left(\frac{\mathcal{E}_0}{\omega}\right)\sin^2\left(\frac{\pi(t-t_i)}{\tau}\right)\sin(\omega(t-t_i))$，其中 t_i 为脉冲的初始时刻，$t_i=0$，τ 为脉冲持续时间，E$_0$ 为场最大振幅。载波频率与 $|0$i $\rightarrow|B$i 跃迁共振。当周期数较多且脉冲持续时间长于约20飞秒时，该表达式变得类似于具有正弦平方包络的脉冲 E(t) $=$E$_0$sin$^2\left(\frac{\pi t}{\tau}\right)\cos(\omega_{0B}t)$。

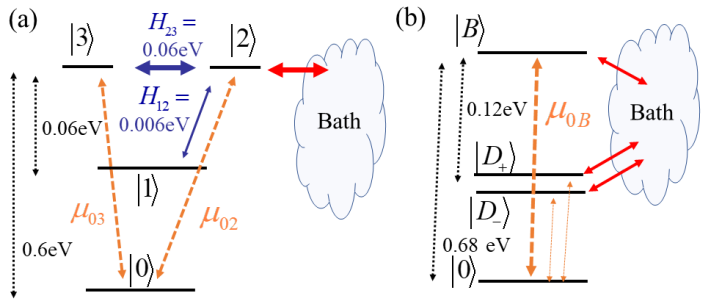

图8 能级、态间耦合 H_{ij}、偶极耦合 μ_{ij}以及系统-浴耦合的示意图。器件中的亮态被激发后，与浴相互作用可能在暗双重态中产生长寿命相干性。(a) 零级基组，(b) 本征态。

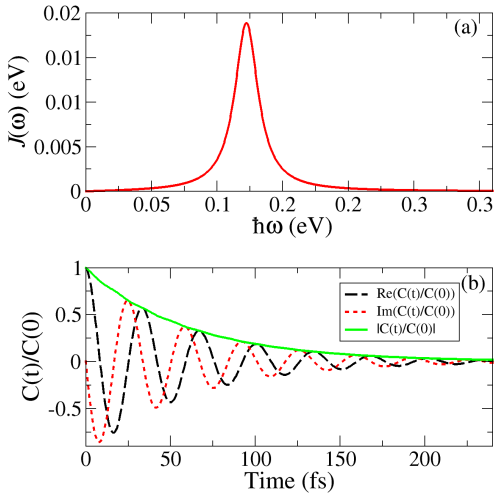

图9 (a) 用于说明布居-相干转移的模型谱密度，见图 8 。谱密度最大值接近平均 BD 能隙；(b) 对应的归一化关联函数 $C(t)/C(0)$(方程(4))，温度为 $T = 298$K；实部（虚线）、虚部（点线）和模（实线）。

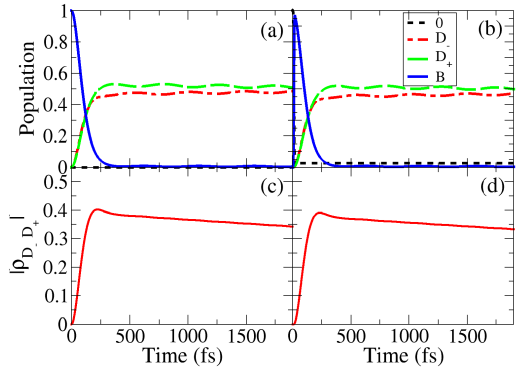

图10 上排：本征态 B、 D_- 和 D_+中的布居，(a) 理想地制备亮态 B，(b) 通过24飞秒脉冲 π 从基态激发 B 态。下排：相干性 $(\rho_S)^{D_+D_-}$的模，(c) 理想地制备亮态，(d) 通过脉冲 π 激发。

我们用这一表达式估算$\mathcal{E}_0$，从而得到一个 π 脉冲，其拉比频率 $\Omega(t) = \mathcal{E}_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{\tau}\right) \mu_{0B}/\hbar$ 的积分等于 π [130, 131]。μ_{0B} 为跃迁偶极矩。于是$\mathcal{E}_0 = 2\pi/(\mu_{0B}\tau)$。在没有与浴耦合的情况下，该场会引发向亮态的完全转移。对于周期数较少的短脉冲，由于其包络与正弦平方包络略有不同，因此可能需要对振幅稍作调整。

图 11 展示了脉冲持续时间 τ 对暗双重态中相干生成的影响。结果接近对于 τ 处于 20- 50 飞秒范围内的脉冲，理想情况。产率的下降源于环境导致能量发生波动。

模拟采用 0.24 飞秒的时间步长，最大秩为 10，并使用$\epsilon = 10^{-15}$。温度为 298 K。由于温度较高且谱密度较窄，因此不需要松原项。在增加 3 个松原项进行此模拟时，未观察到显著变化。

4.2 吸收与发射光谱的模拟

层级运动方程已用于模拟稳态吸收 σ_{abs} 和发射 σ_{em}光谱 [23, 24, 132–135]。它们的计算

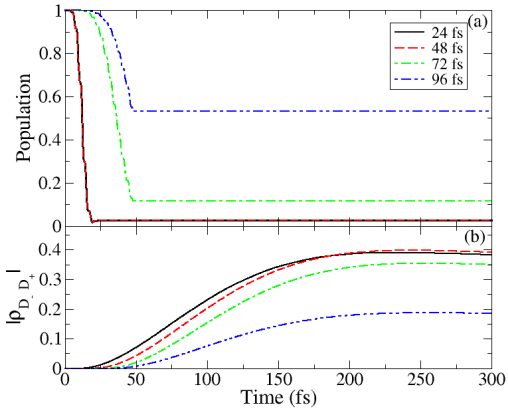

图11 通过不同持续时间的 π 脉冲激发亮态 B 。(a) 基态布居；(b) 暗双重态中产生的相干性模（ρ_S）$_{D_+D_-}$ 。

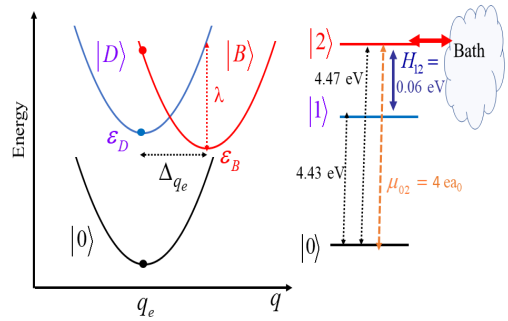

图 12 用于模拟吸收与发射光谱的激发态透热势能面示意图。 q是浴核坐标， Δ_{q_e} 是平衡位置之差。由于假设平衡位置相同，浴在基态和暗态 $|D\rangle$ 中均处于平衡态。系统的电子能量对应于用实心圆表示的弗兰克-康登垂直能量。 λ 是重整化能。模拟了两种情况：第一种情况中 $H_{12}=0$ （ $|D\rangle$ 态为旁观态），第二种情况中 $H_{12}\neq 0$

基于线性响应理论，计算方式如下：

$$\sigma_{abs}(\omega)=\mathrm{Re}\int_0^\infty dt e^{i\omega t}Tr_S\left[\rho^\dagger_{\mu^-}(t)\rho_{\mu^-}(0)\right] \tag{46}$$

$$\sigma_{em}(\omega)=\mathrm{Re}\int_0^\infty dt e^{i\omega t}Tr_S\left[\rho^\dagger_{\mu^+}(t)\rho_{\mu^+}(t_{eq})\right] \tag{47}$$

其中 $\mu^- = \sum_{k\neq 0}\mu_k|0\quad k|$ $\mu^+ = \sum_{k\neq 0}\mu_k|k\quad 0|$ $\rangle\langle$和 $\rangle\langle$。吸收的初始条件为 $\rho_{\mu^-}(0) = \mu^-\rho_S(0)$ 其中 $\rho_S(0)$是系统处于基态时的约化密度矩阵，所有辅助密度算符均为零。稳态发射是在发射态的热平衡状态下计算的。第一种策略是将具有激发态布居的任意系统密度矩阵传播至热平衡态，该状态与所选初始态无关 [70, 132, 135]。随后，发射的初始条件为 $\rho_{\mu^+}(t_{eq}) = \mu^+\rho_S(t_{eq})$ 其中 $\rho_S(t_{eq})$ 是平衡态下的约化系统密度矩阵，辅助密度算符在时间 t_{eq}处取渐近值。 t_{eq} 通过验证布居和集体浴模的平均值进行估算。另一种达到平衡态的方法是进行虚时间 [69, 71, 72]传播。

图12 示意图展示了模型。根据态间耦合的大小H_{12}，我们考虑单个亮态的情况（当 $H_{12}=0$ ），或考虑含两个激发态的情况，其中一个激发态与暗态之间存在非绝热耦合

.

当 $H_{12}\neq 0$时。通过进行电子-核划分来计算光谱。系统由两个或三个电子态组成，其对应的垂直能量取自基态平衡构型。浴由所有核间分子间振动和溶剂振动构成。在此划分下，系统-浴耦合$c_j = \omega_j^2\Delta_{eq,\ j}$ 取决于 Δ_{q_e} 基态与激发态中所有振动模的平衡位置之差。在我们的示例中，只有态 $|B\rangle$ 发生位移，因此与浴耦合。在第一个示例（$H_{12}=0$）中，系统-浴耦合算符由式（27）给出。在第二种情况下，在透热表象中，它变为

$$S=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&1&0\\0&0&0\end{pmatrix}. \tag{48}$$

我们将通过参考 Mukamel 的 κ 参数 [76]，说明谱密度对斯托克斯位移的显著影响

$$\kappa=\frac{\Lambda}{\Delta}. \tag{49}$$

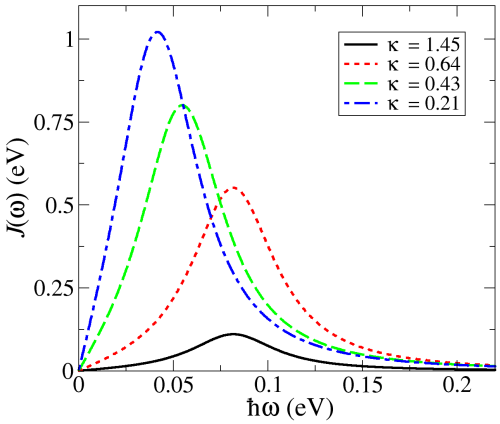

图 13 用于模拟吸收与发射光谱的谱密度。 κ 定义见方程(49)。 Δ 参数由关联函数的初始值给出（方程(4)）。截断 Λ 根据最大值处的能量估算。对于递减的 λ，重整化能 κ 分别为 0.034 eV、0.17 eV、0.34 eV 和 0.52 eV。

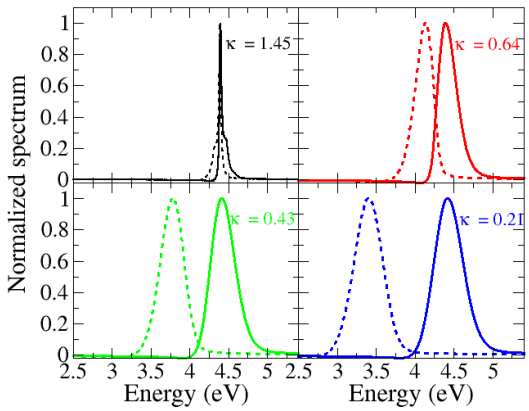

图 14 单个亮态情形下（$H_{12} = 0$）的归一化吸收光谱（实线）和发射光谱（虚线），如图 12所示。各面板对应图13所示的不同谱密度。 κ 定义见方程(49)。

Λ 对应于谱密度的截断。 Λ^{-1} 是对浴涨落时间尺度的估计。 $\Delta^2 = C(t = 0)$ 与浴关联函数的初始值有关，该值是根据公式（7）得到的实数。 Δ 是对涨落幅度的估计。

图13展示了模拟中采用的四种谱密度及其对应的 κ。

(i) 单个激发亮态的情形是一个基本示例，其行为可由 κ 值很好地预测。当$\kappa > 1$时，浴动力学变快，这种情形称为均匀去相干情形，会导致线性吸收或弛豫后发射光谱呈洛伦兹线型，且没有斯托克斯位移。相反，当 $\kappa < 1$时，浴动力学变慢，这就是静态极限或非均匀情形，此时线型呈高斯分布，最大斯托克斯位移为 2λ。四次模拟结果见图14。可以观察到预期的行为：当 κ =1.45 时没有斯托克斯位移，而当 $\kappa = 0.21$ 时位移较大，此时$\lambda = 0.52$ eV。在这个示例中，弛豫只是向激发亮态新平衡构型下热混合态演化的过程。约 150 fs 后即可达到这一稳态。辅助密度算符是在传播 180 fs 后获得的。通常，发射光谱的计算比吸收光谱更具挑战性。关联函数的收敛需要更高的层级运动方程层级（$\kappa = 0.21$ 时最高达 55 级）。使用 TT 方法传播时，时间步长需设得较小，为 0.012 fs。当$\epsilon = 10^{-20}$时，最大张量秩保持在 10 以下。光谱是在 298 K 下计算的。我们已验证，对于 $\kappa = 0.21$ 的情形，无需考虑松原项。

（ii）第二个示例如图 15所示，其动力学更为复杂，因为发射来自具有亮态分量的振电子本征态。达到渐近布居数并制备辅助密度算符所需的传播时长取决于 λ。不同示例中，该时长为 500 或 600 飞秒。非绝热相互作用对吸收光谱的影响更大。对于发射光谱，本例中由于假设第二激发态为暗态，因此得到的光谱形状与弛豫后的亮态相对应。斯托克斯位移随 κ 参数的变化规律相同，符合预期。

这些结果表明，只要给定谱密度，层级运动方程等工具如今便能以极高精度预测光学光谱。因此，现在必须着力提取高质量的谱密度，以便

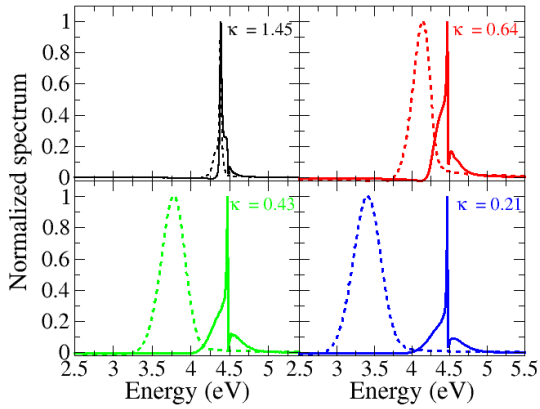

图 15 亮态与暗态耦合（$H_{12} \neq 0$）情况下归一化的吸收（实线）和发射（虚线）光谱，如图 12 所示。各面板对应图 13 中给出的不同谱密度。 κ 定义见方程（49）。

与实验结果相匹配，尤其是在凝聚相中，环境可能存在截然不同的时间尺度，即快速的分子内运动和缓慢的溶剂/晶格/蛋白质重组。文献[15]阐述了纳入后者的重要性，并介绍了如何通过第一性原理获得它们。

4.3 离散浴模下的激发转移

在本例中，浴由离散的无阻尼振动模构成。我们重新考察 I. Burghardt 及其同事研究的二聚体寡聚噻吩（OT_4）-富勒烯（C_{60}）中的激发转移。激发态可如图 12 所示进行示意，其中 D 为激子态 XT，而 B 则成为电荷转移（CT）态。我们采用片段间距为 0.35 nm [67]时的参数。能隙为 0.07 eV，电子耦合为 0.007 eV。连续谱密度由片段正常模平衡位置 Δq_{eq} 的差异得到 [136]。平衡浴的参考位置取在中点 $\Delta q_{eq}/2$，因此耦合算符为

$$S = \begin{pmatrix} -0.5 & 0 \\ 0 & 0.5 \end{pmatrix}. \tag{50}$$

平滑谱密度 [93] 由五个双极点洛伦兹函数拟合（式（9））， 并显示于图16(a)中。参数见参考文献[67]的补充材料。在 298 K 下，这产生了 $K = 10$ 个人工衰减模，且不含松原项。我们采用了参考文献[137]中的离散化过程，得到间距不等的模，这些模对应于相等份额的重组能。$N_{disc} = 40$ 选定点处的离散谱密度 k $(\pi c_k^2/(2\omega_k \Delta(\omega))$，其中 $\Delta(\omega)$ 为局域态密度）显示于图16(b)中。由于离散化过程中涉及两个热浴，因此对应于$K = 80$ 个模。图16(c)给出了初始态为 XT 时 XT 态和 CT 态的占据概率。虚线表示采用连续谱密度和五个人工模态，在层级的第 5 级计算得到的结果，容差参数为 $\epsilon = 10^{-10}$ ，最大秩（rmax）为 20（见附录）。此例只需 3003 个矩阵，因此张量列车表示并不比标准方法更有优势。不过，与标准处理方法相比，离散情形或许更能凸显张量列车传播的效用。相应的布居以实线绘于图16(c)中。我们可以估算完整矩阵数组中的元素总数。可得 $n = 2$, $K = 80$, $L = 5$ ，从而得到 $N_{standard} = n^2(K + L)!\ /(K!\ L!\ ) =$ 131,206,068 个元素。这是一个计算量很大的模拟（仅密度矩阵就需要 ≈ 21 Go），使用我们当前的 Fortran 实现无法进行。在张量列实现中，有 $n = 2$, $K = 80$, $L = 5$ 和 $r_{max} = 80$。存储元素的数量最多可能达到 $N_{TT} = (n^2+L)*r_{max}+{r_{max}}^2*(K-1)*L = 2$, 528,720。显然，这种存储方式更有优势（$\approx$ 400 Mo）。容差为 $\epsilon = 10^{-8}$。范数在约 250 飞秒内保持良好守恒。结果令人鼓舞，但若要进一步提升性能 [33, 123]，仍需改进最大秩的自适应调整。

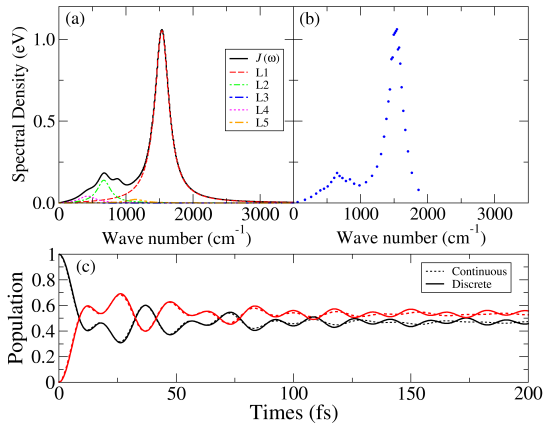

图16 采用 TT 实现计算连续或离散谱密度下的激发能量转移动力学。(a)：用五个双极点洛伦兹函数拟合的连续谱密度（方程(9)），见参考文献[67, 93], (b)：通过 Makri 方法离散化为 $N_{disc} = 40$ 个模（见参考文献[137]），得到 $K = 2N_{disc}$ 个衰减模；(c)：初始态为 XT 时，XT（黑色）和 CT（红色）态的布居。虚线：采用连续谱密度的 TT 实现，在 298 K 下不含松原项时得到 $K = 10$ 个衰减模；实线：采用 $K = 80$ 个离散模的 TT 实现。

5 结论

我们详细介绍了层级运动方程的张量列表示及其实现方式，希望能为该领域的新手提供有用的指南。这是一项令人振奋的进展，它将广泛使用的 HEOM 方法与物理学和理论化学领域中迅速发展的张量网络研究联系起来。我们还可以将其与物理科学中机器学习应用的近期激增相结合，例如：通过机器学习进行多环境开放量子动力学的张量网络模拟[138, 139] 以及纠缠重整化 [140]。

我们展示了三个例子，说明 TT 方法能够对复杂现象给出高度准确的结果，例如相干性的“噪声式”生成（从布居到相干性的转移），以及浴弛豫时间对光谱的显著影响。后者十分重要，因为斯托克斯位移常被用作系统-浴耦合的直接测量指标。但这显然只是问题的一方面，弛豫时间同样重要。因此，适用的技术能够处理多个时间尺度（寿命长短不一的辅助密度算符）至关重要。上述效应在更大的多态系统中将更加重要。第三个例子仅使用无阻尼衰减模，模拟了超快激发能转移。该例说明，与需要涉及大量矩阵的标准方法相比，张量列表述的效率更高。所有应用都涉及非马尔可夫动力学，原因或在于较长的关联时间，或在于层级较高。

未来值得将其拓展至含时光谱学、二维光谱学 [24, 56–58] 和光学控制。关于将张量列表述应用于最优控制的方法，参考文献[50]中已有论述。另一项重要展望是考虑非谐环境，例如将某些模纳入活性系统[43, 45, 67, 68]，以及处理费米子浴 [55, 81]。

附录：使用 ttpy 实现层级运动方程的数值实现

大部分 TT 代数由 Oseledets 及其同事开发的 ttpy 软件包完成 [122]。在本附录中，我们展示一段最简代码，用于构建系统刘维尔算符，并使用 Python 3、NumPy 和 ttpy 软件包，在张量列格式下对具有初始系统-浴因子分解的给定系统密度矩阵进行时间积分。

系统刘维尔算符定义为$\mathcal{L}_{S(ADO)} = -i($ $H \otimes I_n - I_n \otimes H)$，其中 H 是系统哈密顿量，I_n 是单位矩阵，n 是系统态的数量。因此，$\mathcal{L}^{S(ADO)}$ 是一个 $n^2 \times n^2$ 矩阵，可使用标准的 NumPy 函数构建（`np.eye`返回单位矩阵，`np.kron` 返回两个矩阵的克罗内克积）：

```
ids = np.eye(n)
Ls = -j * (np.kron(hamil,ids)  \
- np.kron(ids,hamil))
```

其中 `!ids!`是大小为 $n \times n$的单位矩阵，`j` 是虚数单位。要将此 NumPy 数组转换为张量列格式，`tt.matrix` 例程会对 $\mathcal{L}^{S(ADO)}$进行近似

对于最大秩（rmax）和精度eps：

```
Ls = tt.matrix(Ls, eps=eps, rmax=rmax)
```

其中，!Ls!是系统刘维尔算符超算符。此时，我们处理的仍然只是一个 $n^2 \times n^2$维数组的表示。覆盖整个刘维尔空间的 HEOM超算符 $\mathcal{L}_S$定义为 $\mathcal{L}_S = \mathcal{L}_{S(ADO)} \otimes \prod_{k''=1}^{K} I_{n_{HEOM}}$。为避免数组维数过高造成内存问题，必须使用 ttpy 软件包中的克罗内克积（ tt.kron），而不是 NumPy 中的克罗内克积（np.kron）。事实上，NumPy 会构建完整张量，张量可能非常大，因此可能遭遇维数灾难。为完成这项任务，我们通过一个循环，依次对人工衰减模的数量 K 进行迭代，并计算连续的克罗内克积：

```
idr = np.eye(nheom)
idr = tt.matrix(idr)
for i in range(K):
    Ls = tt.kron(Ls,idr)
```

总刘维尔超算符 $\mathcal{L}$ 是若干其他超算符之和，即：$\mathcal{L}_{k'}$、$\mathcal{L}_{k'+}$、$\mathcal{L}_{k'-}$ （见式（26））。可以直接对张量列车对象使用常见的代数符号（+）进行加法。ttpy 库会自动执行正确的张量运算。然而，张量秩会在每次迭代时增加。因此，为了在给定精度和最大秩的条件下降低秩，需定期执行舍入操作，使用以下命令：

```
L = L.round(eps,rmax)
```

其中， L 是总的HEOM刘维尔超算符。

初始矢量化密度矩阵直接由其核定义。第一个核填入初始系统密度矩阵。假设系统-浴因子分解时，所有辅助密度矩阵均为零向量，因此其他所有核都是维度为 n_{HEOM} 的向量，且只有第一个分量为1。

对于给定的系统密度矩阵 rho （定义为 NumPy 数组），以及初始核心秩 r （在本例中等于 1），我们使用以下算法计算 rho 张量列格式下的初始密度矩阵：

```
rho = np.zeros((n**2), \
      dtype=np.complex128)
rho = np.reshape(rhos,n**2)
cores =[]
a = np.zeros((1,n**2,r))
a[0,:,0] = rho.copy()
cores.append(a)
vec = np.zeros((nheom), \
      dtype=np.complex128)
vec[0] = 1.
for i in range(K-1):
    a = np.zeros((r,nheom,r))
    a[0,:,0] = vec[:]
    cores.append(a)
a = np.zeros((r,nheom,1))
a[0,:,0] = vec[:]
cores.append(a)
rho = tt.vector().from_list(cores)}
```

时间积分采用KSL二阶分裂算法 [120]。在每个时间步长 dt，通过调用在 tt.kslroutines中实现的函数ksl，更新张量列格式的密度矩阵：

```
rho = tt.ksl.ksl(L,rho,dt)
```

通过迭代所需的时间步数，我们可以计算时刻 t的完整密度矩阵。为提取系统密度矩阵，可以使用投影技术（将完整刘维尔空间上的投影算符表示为张量列格式），也可以使用核操作。

致谢。 本研究在法国GDR 686 3575 THEMS框架内完成。我们谨以此文纪念 Christoph Meier和Osman Atabek。两位作者都为上述研究领域作出了重要贡献，例如Meier-Tannor谱密度以及辅助矩阵的引入。他们还为众多量子控制策略作出了卓越贡献，涉及广泛的过程，例如分子取向、激发态动力学、异构化和分子冷却，仅举数例。在此衷心感谢Dominik Domin提供的高效技术支持。

声明

- 资金：本研究未获得任何资金支持。

•利益冲突/竞争利益：作者没有需要披露的相关财务或非财务利益。

• 伦理批准：不适用。

•数据和材料的可用性：本手稿没有相关数据，或数据不会存档。 [作者评论：在合理请求下，可从通讯作者处获取当前研究期间生成和/或分析的数据集。]。

•作者贡献：所有作者均参与了手稿的撰写。所有作者均已阅读并批准最终手稿。

参考文献

[1]U. Manthe，适用于一般势能面的量子动力学的多层多构型含时哈特里方法。《化学物理杂志》**128**（16），164,116（2008年）。https://doi.org/10.1063/1.2902982

[2]H. Wang、M. Thoss，不可区分粒子的数值精确量子动力学：二次量子化表示中的多层多构型含时哈特里理论。《化学物理杂志》**131**（2），024,114（2009年）。https://doi.org/10.1063/1.3173823

[3]O. Vendrell、H.D. Meyer，多层多构型含时哈特里方法：对 Henon–Heiles 哈密顿量和吡嗪的实现与应用。《化学物理杂志》**134**（4），044,135（2011年）。https://doi.org/10.1063/1.3535541

[4]L.P. Lindoy、B. Kloss、D.R. Reichman，ML-MCTDH 波函数的时间演化。II. 投影算符分裂积分器的应用。《化学物理》**155**（17），174,109（2021年）。https://doi.org/10.1063/5.0070043。网址：https://doi.org/10.1063/5.0070043

[5]T.G. Kolda、B.W. Bader，《张量分解及其应用》。SIAM Review **51**(3), 455–500 (2009年)。https://doi.org/10.1137/07070111X

[6]L. Grasedyck、D. Kressner、C. Tobler，低秩张量近似技术的文献综述。GAMM-Mitteilungen**36**（1），53–78（2013年）。https://doi.org/https://doi.org/10.1002/gamm.201310004

[7] I.V. Oseledets，张量列分解。《SIAM 科学计算杂志》**33**（5），2295–2317（2011年）。https://doi.org/10.1137/090752286

[8] C. Lubich、I.V. Oseledets、B. Vanderey- cken，《张量列的时间积分》。SIAM数值分析杂志**53**(2),917–941（2015）。https://doi.org/10.1137/140976546

[9] J. Haegeman、C. Lubich、I. Oseledets、B. Vandereycken、F. Verstraete，《利用矩阵乘积态统一时间演化与优化》。Phys.Rev. B **94**, 165,116（2016年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.165116

[10]R. Orús，《张量网络实用入门：矩阵乘积态与投影纠缠对态》。《物理学年鉴》**349**, 117– 158（2014年）。https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aop.2014.06.013。网址：https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003491614001596

[11]F.A.Y.N. Schröder, A.W. Chin，使用含时变分矩阵乘积态模拟开放量子动力学：迈向环境动力学关联与约化系统演化的微观研究。《物理评论B》**93**, 075,105（2016年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075105。网址https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.075105

[12]F.A.Y.N. Schröder、D.H.P. Turban、A.J. Musser、N.D.M. Hine、A.W. Chin，

通过机器学习和纠缠重整化模拟多环境开放量子动力学的张量网络模拟。《自然·通讯》**10**,1062（2019年）

[13]A.M. Alvertis、F.A.Y.N. Schröder、A.W. Chin，《有机半导体热态的非平衡弛豫：模式选择性激发对电荷转移的影响》。《化学物理杂志》**151(8)**, 084,104（2019年）

[14]T. Lacroix、A. Dunnett、D. Gribben、B. W. Lovett、A. Chin，《利用长程张量网络动力学揭示开放量子系统中的非马尔可夫时空信号》。《物理评论A》**104**, 052,204（2021年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.052204[15] A.J. Dunnett、D. Gowland、C.M. Isborn、A.W. Chin、T.J. Zuehlsdorff，《非绝热效应对凝聚相线性吸收光谱的影响：亚甲蓝》。《化学物理杂志》**155(14)**, 144,112（2021年）。https://doi.org/10.1063/5.0062950[16]A. Baiardi、M. Reiher，《利用矩阵乘积态实现大规模量子动力学》。《化学理论与计算杂志》**15(6)**, 3481–3498（2019年）。https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00301。PMID: 31067052[17]X. Xie、Y. Liu、Y. Yao、U. Schollwöck、C. Liu、H. Ma，《适用于真实化学系统的含时密度矩阵重整化群量子动力学》。《化学物理杂志》**151(22)**, 224,101（2019年）。https://doi.org/10.1063/1.5125945[18] A.D. Somoza、O. Marty、J. Lim、S.F. Huelga、M.B. Plenio，《耗散辅助矩阵乘积因子化》。《物理评论快报》**123**, 100,502（2019年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.100502。网址
h
t
t
p
s://
li
nk.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.100502

[19]N. Lyu、M.B. Soley、V.S. Batista，张量列分裂算符KSL（TT-SOKSL）量子动力学模拟方法。《计算化学理论与计算》**18(6)**, 3327–3346（2022）。https://doi.org/10.1021/acs.jctc.2c00209。PMID: 35649210[20]P. Gelß、R. Klein、S. Matera、B. Schmidt，使用张量列求解耦合激子和声子链的定态薛定谔方程。《化学物理杂志》**156(2)**, 024,109（2022）。https://doi.org/10.1063/5.0074948。网址
https://doi.org/10.1063/5.0074948。
htt
ps://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/5.0074948[21] R. Feynman、F. Vernon，线性耗散系统相互作用的一般量子系统理论。《物理学年鉴》**24**，118–173（1963）。
h
t
t
p
s://
doi.org/https://doi.org/10.1016/0003-4916(63)90068-X。网址
h
t
t
p
s://
w
w
w.
sciencedirect.com/science/article/pii/000349166390068X[22]Y. Tanimura、R. Kubo，近高斯马尔可夫噪声浴接触下量子系统的时间演化。《日本物理学会杂志》**58(1)**, 101–114（1989）。https://doi.org/10.1143/JPSJ.58.101[23]Y. Tanimura，量子耗散系统的随机刘维尔、朗之万、福克–普朗克和主方程方法。《日本物理学会杂志》**75(8)**, 082,001（2006）。https://doi.org/10.1143/JPSJ.75.082001[24] Y. Tanimura，开放量子动力学的数值"精确"方法：层级运动方程（HEOM）。《化学物理杂志》**153(2)**, 020,901（2020）。https://doi.org/10.1063/5.0011599[25] R.X. Xu、Y. Yan，与玻色正则浴相互作用的量子耗散系统动力学：层级

运动方程方法。《物理评论》E **75**, 031,107 (2007)

[26]Q. Shi、L. Chen、G. Nan、R.X. Xu、Y. Yan，《用于量子耗散动力学的高效刘维尔空间传播子》。《化学物理杂志》**130**(8), 084,105 (2009年)。https://doi.org/10.1063/1.3077918[27] S. Nakajima，《输运现象量子理论：稳态扩散》。《理论物理进展》**20**(6), 948–959 (1958)。https://doi.org/10.1143/PTP.20.948[28]R. Zwanzig，《不可逆性理论中的系综方法》。《化学物理杂志》**33**(5), 1338–1341 (1960)。https://doi.org/10.1063/1.1731409[29]A. Ishizaki、G.R. Fleming，《电子能量转移中量子相干与非相干跳跃动力学的统一处理：约化层级方程方法》。《化学物理杂志》**130**(23), 234,111 (2009年)。https://doi.org/10.1063/1.3155372[30]A. Bose、P.L. Walters，《张量网络路径积分的多位点分解》。《化学物理杂志》**156**(2), 024,101 (2022年)。https://doi.org/10.1063/5.0073234[31]Q. Shi、Y. Xu、Y. Yan、M. Xu，《使用矩阵乘积态方法高效传播层级运动方程》。《化学物理杂志》**148**(17), 174,102 (2018年)。https://doi.org/10.1063/1.5026753[32] Y. Yan、T. Xing、Q. Shi，《一种提高离散谐振子模态层级运动方程数值稳定性的新方法》。《化学物理杂志》**153**(20), 204,109 (2020)。https://doi.org/10.1063/5.0027962[33] R. Borrelli、S. Dolgov，《通过张量列实现扩展层级运动方程的适用范围》。《物理化学杂志B》**125**(20), 5397–5407 (2021年)。https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c02724

[34]R. Borrelli, M.F. Gelin, 复杂系统的有限温度量子动力学：整合热场理论与张量列车方法。《WIREs 计算分子科学》**11**(6), e1539 (2021)。h
tt
ps://doi.org/https://doi.org/10.1002/wcms.1539

[35]Y. Yan, M. Xu, T. Li, Q. Shi，使用 Tucker 张量和层次Tucker张量高效传播层级运动方程。《化学物理杂志》**154**(19), 194,104(2021)。https://doi.org/10.1063/5.0050720

[36] A. Ishizaki, T.R. Calhoun, G.S. Schlau-Cohen, G.R. Fleming，量子相干及其与光合电子能量转移中蛋白质环境的相互作用。《物理化学化学物理》**12**, 7319–7337 (2010年)。https://doi.org/10.1039/C003389H. URLhttp://dx.doi.org/10.1039/C003389H

[37]C. Kreisbeck、T. Kramer，光捕获复合物耗散激子动力学中的长寿命电子相干性。J. Phys. Chem. Lett. **3**(19), 2828–2833(2012年)。https://doi.org/10.1021/jz3012029。网址 h
ttp://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz3012029。https://arxiv.org/abs/1203.1485

[38]S. Saito、M. Higashi、G.R. Fleming，位点依赖性涨落优化了Fenna–Matthews–Olson 蛋白质中的电子能量转移。《物理化学杂志B》**123**(46), 9762–9772（2019年）。https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.9b07456。网址：https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.9b07456。PMID：31657928[39] L. Chen、P. Shenai、F. Zheng、A. Somoza、Y. Zhao，光捕获系统中的最优能量转移。《Molecules》**20**(8), 15,224–15,272

(2015)。
https://doi.org/10.3390/molecules200815224。网址
https://www.mdpi.com/1420-3049/20/8/15224

[40]T.P. Fay、D.T. Limmer，基于混合层级运动方程方法的光捕获复合物中耦合电荷与能量转移动力学。《化学物理学杂志》**157**(17), 174,104（2022年）。
https://doi.org/10.1063/5.0117659。网址：
https://doi.org/10.1063/5.0117659。
h
t
t
p
s://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/5.0117659

[41]M. Cainelli、Y. Tanimura，《有机光伏电池中的激子转移：给体区域中局域和非局域电子-声子相互作用的作用》。《化学物理杂志》**154**(3), 034,107 (2021)。
https://doi.org/10.1063/5.0036590

[42]M. Tanaka、Y. Tanimura，《凝聚相中的多态电子转移动力学：基于约化运动方程层级方法的精确计算》。《化学物理杂志》**132**(21), 214,502 (2010年)。
https://doi.org/10.1063
/1.3428674

[43] E. Mangaud、A. de la Lande、C. Meier、M. Desouter-Lecomte，经约束密度泛函理论计算校准的反应路径模型中的电子转移：应用于混合价有机化合物。《物理化学化学物理》**17**, 30,889–30,903（2015）。
https://doi.org/10.1039/C5CP01194A。
URLhttp://dx.doi.org/10.1039/C5CP01194A

[44]T. Firmino、E. Mangaud、F. Cail- liez、A. Devolder、D. Mendive-Tapia、F. Gatti、C. Meier、M. Desouter- Lecomte、A. de la Lande，隐花色素中超快电子转移的量子效应。Phys. Chem. Chem.Phys. **18**, 21,442–21,457（2016年）。
https://doi.org/10.1039/C6CP02809H。网址
http://dx.doi.org/10.1039/C6CP02809H

[45] L. Chen、M.F. Gelin、V.Y. Chernyak、W. Domcke、Y. Zhao，圆锥交叉处的耗散动力学：采用层级运动方程方法的模拟。《法拉第讨论》**194**(0)，61–80（2016年）。
https://doi.org/10.1039/C6FD00088F

[46]H.G. Duan、V.I. Prokhorenko、R.J. Cogdell、K. Ashraf、A.L. Stevens、M.Thorwart、R.D. Miller，自然界的光合作用能量转移并不依赖于长寿命电子量子相干性。美国国家科学院院刊 **114**（32），8493–8498（2017年）

[47] A.G. Dijkstra、V.I. Prokhorenko，采用层级运动方程方法模拟水中的光激发腺嘌呤。《化学物理杂志》**147**(6)，064,102（2017年）。
https://doi.org/10.1063/1.4997433

[48]E. Mangaud、B. Lasorne、O. Atabek、M. Desouter-Lecomte，利用层级运动方程研究锥形交叉处调谐模与耦合集体模的统计分布。《化学物理杂志》**151**(24)，244,102（2019年）。
https://doi.org/10.1063/1.5128852

[49]G. Breuil、E. Mangaud、B. Lasorne、O. Atabek、M. Desouter-Lecomte，苯乙炔三聚体中的漏斗式动力学：供体激子态的相干激发及其叠加态。《化学物理杂志》**155**(3), 034,303（2021年）。
https://doi.org/10.1063/5.0056351

[50]A. Jaouadi, J. Galiana, E. Mangaud, B. Lasorne, O.Atabek, M. Desouter- Lecomte,《苯撑乙炔二聚体中的激光控制电子对称性破缺：层级运动方程与最优控制模拟》。《物理评论A》**106**，043,121（2022年）。
https://doi.org/10.1103/
PhysRevA.106.043121。网址
https://link.aps.org/doi/10.1103/Ph

y
sRevA.106.043121

[51]J. Zhang、R. Borrelli、Y. Tanimura，具有非线性系统-浴相互作用的二维势能面中的质子隧穿：反应速率的热抑制。《化学物理学杂志》**152**（21），214,114（2020）。https://doi.org/10.1063/5.0010580。网址https://doi.org/10.1063/5.0010580。
h
t
t
p
s://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/5.0010580
[52]E. Mangaud、R. Puthumpally-Joseph、D. Sugny、C. Meier、O. Atabek、M. Desouter-Lecomte，利用层级运动方程描述的开放量子系统最优控制中的非马尔可夫性。《新物理学杂志》**20**，043,050（2018年）[53]A. Kato、Y. Tanimura，非微扰和非马尔可夫条件下的量子热流：在热机中的应用。《化学物理学杂志》**145**（22），224,105（2016年）。https://doi.org/10.1063/1.4971370。网址https://doi.org/10.1063/1.4971370。
h
t
t
p
s://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/1.4971370
[54] L. Song、Q. Shi，将层级运动方程方法应用于模型分子结中的非平衡热输运：瞬态热流与热流算符的高阶矩。《物理评论B》**95**（6），064,308（2017年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.064308[55] J. Bätge、Y. Ke、C. Kaspar、M. Thoss，具有多个玻色和费米环境的非平衡开放量子系统：层级运动方程方法。《物理评论B》**103**，235,413（2021年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.235413。网址
h
t
t
ps://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.235413
[56]E.C. Wu、Q. Ge、E.A. Arsenault、N.H.C. Lewis、N.L. Gruenke、M.J. Head-Gordon, G.R. Fleming，关于锥形交叉动力学的二维电子-振动光谱研究：实验与电子结构研究。《物理化学化学物理》**21**(26)，14,153–14,163(2019). https://doi.org/10.1039/C8CP05264F[57]K.B. Zhu, R.X. Xu, H.Y. Zhang, J. Hu, Y.J. Yan，关联的系统-环境相干性与光学光谱的层级动力学。《物理化学杂志B》**115**(18)，5678–5684(2011). https://doi.org/10.1021/jp2002244. URLhttps://doi.org/10.1021/jp2002244. PMID:21452824. https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1021/jp2002244[58] Y. Tanimura，采用Drude加Brownian谱分布的约化层级运动方程方法：利用二维相关光谱探测电子转移过程。《化学物理学杂志》**137**(22)， 22A550(2012). https://doi.org/10.1063/1.4766931.
U
R
L
h
t
t
p
s://
d
o
i.
o
r
g/
1
0.
1
0
6
3/
1.
4
7
6
6
9
31.https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/1.4766931
[59]H. Liu, L. Zhu, S. Bai, Q. Shi，具有任意浴谱密度的约化量子动力学：基于几种不同浴分解方案的层级运动方程。《化学物理杂志》**140**(13),134,106(2014). https://doi.org/10.1063/1.4870035[60]A.J. Dunnett, A.W. Chin，在有限温度下利用0 K多体波函数模拟量子振电动力学。《化学前沿》**8**(2021). https://doi.org/10.3389/fchem.2020.600731.URL
h
t
t
ps://
www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.600731

[61]D. Tamascelli, A. Smirne, J. Lim, S.F. Huelga, M.B. Plenio，高效模拟有限温开放量子系统。《物理评论快报》**123**，090,402(2019). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.090402.URL
h
tt
ps://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.090402

[62] L. Zhu、H. Liu、W. Xie、Q. Shi，采用运动层级方程方法显式计算系统-浴关联。《化学物理杂志》**137(19)**, 194,106 (2012年). https://doi.org/10.1063/1.4766358

[63]A. Chin、E. Mangaud、V. Chevet、O. Atabek、M. Desouter-Lecomte，阐明非微扰环境动力学在耗散性生成相干电子运动中的作用。《化学物理》**525**, 110,392 (2019年).
h
t
t
p
s://
d
o
i.
o
r
g/
https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110392
[64] H.P. Breuer、F. Petruccione，《开放量子系统理论》(牛津大学出版社，2002年)[65] U. Weiss，《量子耗散系统》(新加坡，世界科学出版社，2012年)[66]V. May、O. Kühn，分子系统中的电荷与能量转移动力学(约翰·威立父子有限公司，2011年)[67] A. Chenel、E. Mangaud、I. Burghardt、C. Meier、M. Desouter-Lecomte，供体-受体异质结中的激子解离：采用自旋-玻色子模型集体有效模表示法研究其动力学。《化学物理杂志》**140(4)**, 044,104 (2014年). https://doi.org/10.1063/1.4861853[68] J. Iles-Smith、A.G. Dijkstra、N. Lam-bert、A. Nazir，结构化与非结构化环境中的能量转移：超越玻恩-马尔可夫近似的主方程。《化学物理杂志》**144(4)**, 044,110 (2016年). https://doi.org/10.1063/1.4940218

[69]A. Pomyalov、C. Meier、D.J. Tan- nor，《速率动力学中初始关联的重要性：一致的非马尔可夫主方程方法》。《化学物理》**370(1–3)**, 98– 108（2010年）。
h
ttps://doi.org/10.1016/j.che
mphys.2010.02.017[70]A.G. Dijkstra、Y. Tanimura，《系统-浴相干性存在时的非马尔可夫纠缠动力学》。《物理评论快报》**104**, 250,401（2010年）。
h
t
t
t
ps://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.250401
[71]Y. Tanimura，《实时间与虚时间中的约化层级运动方程：关联初态与热力学量》。《化学物理杂志》**141(4)**, 044,114（2014年）。 https://doi.org/10.1063/1.4890441[72]L. Song、Q. Shi，《利用虚时间路径积分方法，在层级运动方程方法中计算关联初态》。《化学物理杂志》**143(19)**, 194,106（2015）。 https://doi.org/10.1063/1.4935799[73] C. Meier、D.J. Tannor，《强激光场存在时密度算符的非马尔可夫演化》。《化学物理杂志》**111(8)**, 3365–3376（1999年）。 https://doi.org/10.1063/1.479669[74]S. Jang、J. Cao、R.J. Silbey，《四阶量子主方程及其马尔可夫浴极限》。《化学物理杂志》**116(7)**, 2705–2717（2002年）。 https://doi.org/10.1063/1.1445105[75]E. Mulvihill、A. Schubert、X. Sun、B.D. Dunietz、E. Geva，《通过广义量子主方程模拟电子非绝热动力学的改进方法》。《化学物理学杂志》**150(3)**, 034,101（2019年）。 https://doi.org/10.1063/1.5055756。网址 https://doi.org/10.1063/1.5055756。
h
t
t
p
s://
a
r
xiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/1.5055756

[76]S. Mukamel，《非线性光学光谱学原理》（牛津大学出版社，1995年）

[77] H. Rahman，U. Kleinekathöfer，适用于具有任意谱密度和温度的系统的切比雪夫层级运动方程。《化学物理杂志》**150**(24)，244,104（2019年）

[78]L. Cui，H.D. Zhang，X. Zheng，R.X. Xu，Y. Yan，近零温度下费米函数和玻色函数的高效精确极点求和展开：法诺谱分解方案。《化学物理杂志》**151**(2)，024,110（2019年）

[79] T. Ikeda，G.D. Scholes，运动层级方程理论的推广：高效计算任意关联函数。《化学物理杂志》**152**(20)，204,101（2020）。https://doi.org/10.1063/5.0007327

[80] Z.H.Chen、Y. Wang、X. Zheng、R.X. Xu、Y. Yan，用于优化层级量子主方程的通用时域普朗尼拟合分解。《化学物理杂志》**156**(22), 221,102 (2022年)。https://doi.org/10.1063/5.0095961

[81]N. Lambert、T. Raheja、S. Cross、P.Menczel、S. Ahmed、A. Pitchford、D. Burgarth、F. Nori，Qutip-bofin：一个用于玻色子和费米子数值层级运动方程的库，应用于光捕获、量子控制和单分子电子学（2020）。https://doi.org/10.48550/ARXIV.2010.10806。网址https://arxiv.org/abs/2010.10806

[82] U.Kleinekathöfer，基于谱密度分解的非马尔可夫理论。《化学物理杂志》**121**(6), 2505–2514（2004年）。https://doi.org/10.1063/1.1770619

[83] S. Valleau、A. Eisfeld、A. Aspuru-Guzik，关于混合量子-经典模拟所得浴关联函数和谱密度的替代方案。《化学物理学杂志》**137**(22), 224,103（2012年）。https://doi.org/10.1063/1.4769079。网址https://doi.org/10.1063/1.4769079。https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/1.4769079

[84]T. Renger、R.A. Marcus，论蛋白质动力学与色素-蛋白质复合物中激子弛豫的关系：光谱密度的估算及光谱计算理论。《化学物理学杂志》**116**(22), 9997–10,019(2002年)。https://doi.org/10.1063/1.1470200。网址https://doi.org/10.1063/1.1470200。https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/1.1470200

[85]G. Ritschel、A. Eisfeld，利用简单极点解析表示欧姆型和超欧姆型谱密度的浴关联函数。《化学物理学杂志》**141**(9), 094,101 (2014年)。https://doi.org/10.1063/1.4893931。网址：https://doi.org/10.1063/1.4893931。https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/1.4893931

[86]J. Hu、M. Luo、F. Jiang、R.X. Xu、Y. Yan，量子分布函数的 Padé 谱分解及量子开放系统最优层级运动方程的构建。《化学物理杂志》**134**(24), 244,106 (2011年)。https://doi.org/10.1063/1.3602466

[87]N. Lambert、S. Ahmed、M. Cirio、F. Nori，利用非物理模态对超强耦合自旋-玻色子模型进行建模。《自然·通讯》 **10**(1), 3721 (2019年). https://doi.org/10.1038/s41467-019-11656-1。https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1038/s41467-019-11656-1

[88]T.P. Fay，层级运动方程的一种简单改进型低温修正。《化学物理杂志》 **157**(5), 054,108 (2022年). https://doi.org/10.1063/5.0100365。网址 https://doi.org/10.1063/5.0100365。 htt ps://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/5.0100365

[89]E. Mangaud、C. Meier、M. Desouter-Lecomte，《寡聚噻吩-富勒烯异质结中电子转移反应非马尔可夫性的分析》。《化学物理》**494**，90–102（2017年）。https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.07.011。网址: h t t p s:// www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010417304548

[90]R. Kubo，《随机刘维尔方程》。《数学物理杂志》**4**(2), 174（1963）。https://doi.org/10.1063/1.1703941

[91]A. Ishizaki、Y. Tanimura，《与低温有色噪声浴强耦合的系统的量子动力学：约化层级方程方法》。《日本物理学会志》**74**(12), 3131–3134（2005）。https://doi.org/10.1143/JPSJ.74.3131

[92] G.C. Wick，碰撞矩阵的计算。《物理评论》**80**，268–272（1950年）。https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.268。网址 h t t ps://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.80.268

[93]H. Tamura、R. Martinazzo、M. Ruckenbauer、I. Burghardt，寡聚噻吩-富勒烯异质结中超快电荷转移的量子动力学。《化学物理杂志》**137**（22），22A540（2012年）。https://doi.org/10.1063/1.4751486[94]F. Di Maiolo、D. Brey、R. Binder、I. Burghardt，有限温度下寡聚（对苯撑乙烯撑）链内激子扩散的量子动力学模拟。《化学物理物理学**153**(18),184,107（2020）. https://doi.org/10.1063/5.0027588

[95]W. Popp、D. Brey、R. Binder、I. Burghardt，多发色团系统中激子输运与解离的量子动力学。《物理化学年度评论》**72**（1），591–616（2021年）。h t tps://doi.org/10.1146/annurev-physchem-090419-040306。网址 h t tps://doi.org/10.1146/annurev-physchem-090419-040306

[96]J. Schulze, M.F. Shibl, M.J. Al-Marri, O. Kühn，采用多层多构型含时哈特里（ML-MCTDH）方法研究FMO复合物中的关联激子-振动动力学。《化学物理学杂志》**144**(18), 185,101 (2016年). https://doi.org/10.1063/1.4948563。网址 https://doi.org/10.1063/1.4948563

[97] C. Kreisbeck, T. Kramer, A. Aspuru- Guzik，用于激子动力学模拟的可扩展高性能算法：在存在共振振动模式时应用于光捕获复合物II。《化学理论与计算杂志》**10**(9), 4045–4054 (2014年). https://doi.org/10.1021/ct500629s。h t t p s://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1021/ct500629s

[98]R. Martinazzo, K.H. Hughes, F. Martelli, I. Burghardt，圆锥交叉处系统-环境动力学的有效谱密度：吡嗪中的 S2–S1 圆锥交叉。《化学物理》**377**(1), 21 – 29 (2010年)

[99]J. Iles-Smith, N. Lambert, A. Nazir，环境动力学、关联与开放量子系统中非正则平衡态的涌现。《物理评论A》**90**(3), 032,114 (2014年). https://doi.org/10.1103/PhysRevA.90.032114

[100]H.P. Breuer, E.M. Laine, J. Piilo, B. Vacchini，专题讨论：开放量子系统中的非马尔可夫动力学。《现代物理学评论》**88**，021,002（2016年）。https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.021002。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.88.021002

[101]I. de Vega, D. Alonso，非马尔可夫开放系统的动力学。《现代物理学评论》**89**（1），015,001（2017年）。https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.015001

[102] H.P.Breuer, E.M.Laine, J.Piilo，开放系统中量子过程非马尔可夫行为程度的度量。《物理评论快报》**103**，210,401（2009年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.210401。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.210401

[103]A. Rivas、S.F. Huelga、M.B. Plenio，量子演化的纠缠与非马尔可夫性。《物理评论快报》**105**，050,403（2010年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.050403。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.050403

[104]M.J.W. Hall、J.D. Cresser、L. Li、E. Andersson，主方程的典范形式与非马尔可夫性的刻画。《物理评论A》**89**，042,120（2014年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevA.89.042120。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.89.042120

[105]S. Lorenzo, F. Plastina, M. Pater- nostro，非马尔可夫性的几何刻画。《物理评论A》**88**，020,102(2013年)。https://doi.org/10.1103/PhysRevA.88.020102。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.88.020102[106]S.C. Hou, S.L. Liang, X.X. Yi，量子开放系统中的非马尔可夫性与记忆效应。《物理评论》《物理评论A》**91**，012,109（2015）。https://doi.org/10.1103/PhysRevA.91.012109。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.91.012109

[107]G. Kimura，N能级系统的布洛赫向量。《物理快报A》**314(5)**，339 – 349（2003年）。https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0375-9601(03)00941-1

[108]D. Aerts, M.S. de Bianchi，《量子力学的扩展布洛赫表示及测量问题的隐测量解》。Ann. Phys. **351**, 975 – 1025（2014年）。https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aop.2014.09.020

[109]R. Puthumpally-Joseph, O. Atabek, E. Mangaud, M. Desouter-Lecomte, D. Sugny，迈向开放量子系统的激光控制：记忆效应。Molecular Physics**115**(15-16), 1944–1954（2017年）。https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1319085。网址 https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1319085。https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1319085

[110]R. Puthumpally-Joseph, E. Mangaud, V. Chevet, M. Desouter-Lecomte, D. Sugny, O. Atabek，非马尔可夫动力学激光控制的基本机制。《物理评论A》 **97**, 033,411（2018年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevA.97.033411。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.97.033411[111]C.A. Rodríguez-Rosario, K. Modi, A. Aspuru-Guzik，相关系统—环境态的线性赋值映射。《物理评论A》**81**，012,313（2010年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevA.81.012313。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.81.012313

[112] A. Brodutch, A. Datta, K. Modi, A. Ri- vas, C.A. Rodríguez-Rosario，量子失谐为零并非完全正映射的必要条件。《物理评论A》87, 042,301（2013年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevA.87.042301。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.87.042301[113] M.D. Choi，复矩阵上的完全正线性映射。《线性代数及其应用》10(3), 285–290（1975年）。https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0024-3795(75)90075-0。网址 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0024379575900750[114] S.H. Kye，重新审视Choi矩阵。《数学物理杂志》63(9), 092,202（2022年）。https://doi.org/10. 1063/5.0107646。网址 https://doi.org/ 10.1063/5.0107646。https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/5.0107646[115] I.S. Dunn, R. Tempelaar, D.R. Re- i chman，消除层级运动方程中的不稳定性：精确与近似投影方法。《化学物理学杂志》150(18), 184,109（2019年）。https: //doi.org/10.1063/1.5092616。网址 https://doi.org/10.1063/1.5092616。https://arxiv.org/abs/https: //doi.org/10.1063/1.5092616[116]C.P. Koch，控制开放量子系统：工具、成果与局限。《物理学杂志：凝聚态物质》28(21), 213,001（2016年）。https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/21/213001。网址 https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/21/213001[117] B. Bylicka, D. Chruściński, S. Manis- calco，非马尔可夫性作为量子技术的资源（2013年）。https: //doi.org/10.48550/ARXIV.1301.2585。网址 https://arxiv.org/abs/1301.2585[118] N. Mirkin, P. Poggi, D. Wisniacki，信息回流作为纠缠资源。《物理评论A》**99**(6) (2019年)。https://doi.org/10.1103/physreva.99.062327。网址 https://doi.org/10.1103%2Fphysreva.99.062327[119] C.P. Koch、U. Boscain、T. Calarco、G. Dirr、S. Filipp、S.J. Glaser、R. Kosloff、S. Montangero、T. Schulte- Herbrüggen、D. Sugny、F.K. Wilhelm，《量子技术中的量子最优控制：关于欧洲研究现状、愿景和目标的战略报告》。EPJ Quantum Technol- ogy **9**(1), 19 (2022年)。https://doi.org/10.1140/epjqt/s40507-022-00138-x。网址 https://doi.org/10.1140/epjqt/s40507-022-00138-x[120]C. Lubich、I.V. Oseledets，《一种用于动态低秩近似的投影分裂积分器》。Bit Numer Math **54**, 171–188 (2014年)。https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10543-013-0454-0[121] C. Lubich、I.V. Oseledets、B. Vandereycken，《张量列的时间积分》。SIAM数值分析杂志 **53**(2), 917–941 (2015)。https://doi.org/10.1137/140976546。网址 https://doi.org/10.1137%2F140976546

[122] https://github.com/oseledets/ttpy

[123]A.J. Dunnett、A.W. Chin，利用单站点含时变分原理处理矩阵乘积态的有限温度开放量子动力学的高效键自适应方法。《物理评论B》**104**，214,302（2021年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.214302。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.214302[124]S.V. Dolgov，具有守恒律的大型常微分方程的张量分解算法。《计算方法与应用数学》**19**(1)，23–38（2019年）。https://doi.org/10.1515/cmam-2018-0023。网址 https://doi.org/10.1515/cmam-2018-0023

[125]A. Potočnik、A. Bargerbos、F.A.Y.N. Schröder、S.A. Khan、M.C. Col- lodo、S. Gasparinetti、Y. Salathé、C. Creatore、C.Eichler、H.E. Türeci、A.W. Chin、A. Wallraff，《利用超导电路研究光捕获模型》。Nature Communications **9**(1)，1–7（2018年）。https://doi.org/10.1038/s41467-018-03312-x。网址https://doi.org/10.1038/s41467-018-03312-x。
h
t
t
p
s://
ar
xiv.org/abs/https://doi.org/10.1038/s41467-018-03312-x

[126]A.W. Chin、E. Mangaud、O. Atabek、M. Desouter-Lecomte，《由量子电路模拟器中非相干弛豫触发的相干量子动力学：光捕获复合物》。《物理评论A》**97**，063,823（2018年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevA.97.063823。网址
htt
ps://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.97.063823

[127]P.R. Eastham、P. Kirton、H.M. Cammack、B.W. Lovett、J. Keeling，热浴诱导相干与世俗近似。《物理评论A》**94**，012,110（2016年）。https://doi.org/10.1103/PhysRevA.94.012110。网址https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.94.012110

[128]T. Brabec、F. Krausz，强少周期激光场：非线性光学前沿。《现代物理学评论》**72**，545–591（2000年）。https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.545。网址https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.72.545

[129] D.B.Milošević, G.G. Paulus, D. Bauer, W. Becker，《少周期脉冲引起的阈上电离》。《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》**39**(14), R203– R262（2006）。https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/14/r01。网址https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/14/r01

[130]G.F. Thomas，《高斯调制脉冲下罗森–泽纳猜想的有效性》。《物理评论A》**27**，2744（1983）

[131]M. Holthaus, B. Just，广义 π脉冲。《物理评论A》**49**，1950（1994）

[132] Y. Jing、L. Chen、S. Bai、Q. Shi，基于层级运动方程方法研究分子聚集体的平衡激发态和发射光谱。《化学物理学杂志》**138**（4），045,101（2013年）。https://doi.org/10.1063/1.4775843。网址https://doi.org/10.1063/1.4775843。
h
t
t
ps://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/1.4775843

[133]J. Ma、J. Cao，多发色团系统中的Förster共振能量转移、吸收与发射光谱：I. 完整累积展开与系统-浴纠缠。《化学物理学杂志》**142**(9), 094,106 (2015)。https://doi.org/10.1063/1.4908599。网址https://doi.org/10.1063/1.4908599。https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/1.4908599

[134]H.D. Zhang、Q. Qiao、R.X. Xu、X. Zheng、Y. Yan，层级量子主方程的高效稳态求解器。《化学物理杂志》**147**(4), 044,105 (2017年)。https://doi.org/10.1063/1.4995424。网址https://doi.org/10.1063/1.4995424。https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1063/1.4995424

[135]T. Kramer、M. Noack、A. Reinefeld、M. Rodríguez、Y. Zelinskyy，利用分布式内存层级运动方程（dm-heom）高效计算开放量子系统动力学与时间分辨光谱学。《计算化学杂志》**39**(22), 1779–1794 (2018年)。https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jcc.25354。网址
htt
ps://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.25354。
h
t
t
p
s://
a
r
x
i
v.
o
r
g/
a
b
s/
htt
ps://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.25354

[136] H. Tamura、I. Burghardt、M. Tsukada，噻吩/富勒烯界面处的激子解离：电子结构与量子动力学。

结构与量子动力学。《物理化学杂志C》**115**(20), 10,205–10,210 (2011年)。https://doi.org/10.1021/jp203174e。网址https://doi.org/10.1021/jp203174e

[137]P.L. Walters, T.C. Allen, N. Makri，直接从分子动力学模拟中确定离散谐波浴参数。《计算化学杂志》**38**(2), 110– 115 (2017年)。https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jcc.24527。网址https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.24527。
h
t
t
p
s://
arxiv.org/abs/https://onlinelibrary.
wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.24527

[138]F. Häse, C. Kreisbeck, A. Aspuru-Guzik，量子动力学的机器学习：通过深度学习研究激发能量转移性质。《化学科学》**8**，8419–8426（2017年）。https://doi.org/10.1039/C7SC03542J。网址http://dx.doi.org/10.1039/C7SC03542J[139] S. Bandyopadhyay, Z. Huang, K. Sun, Y. Zhao，神经网络在开放量子系统动力学模拟中的应用。《化学物理》**515**, 272–278（2018年）。
h
t
t
p
s://
doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.05.019。网址
h
t
t
p
s://
w
w
w.
sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010418304336。多原子分子中的超快光诱导过程：电子结构、动力学与光谱学（谨以此文献向 Wolfgang Domcke 70岁生日致敬）[140] F.A.Y.N. Schröder, D.H.P. Turban, A.J. Musser, N.D.M. Hine, A.W. Chin，通过机器学习和纠缠重整化实现多环境开放量子动力学的张量网络模拟。《自然·通讯》**10**(1), 1–10（2019年）。https://doi.org/10.1038/s41467-019-09039-7。网址https://doi.org/10.1038/s41467-019-09039-7。https://arxiv.org/abs/https://doi.org/10.1038/s41467-019-09039-7