多发色团大分子的四波混频电子光谱响应函数的多步量子主方程理论

Seogjoo Jang*Department of Chemistry and Biochemistry, Queens College of the City University of New York, Flushing, NY 11367*(日期：发表于 *Bulletin of the Korean Chemical Society* **33**, 997-1008（2012年）)

本文针对仅考虑单激子态的多发色团大分子系统四波混频光谱，提供了一种推导三阶响应函数的替代方法。对于线性且对角耦合于激子态的谐振子浴，本文推导出具有全部显式时间依赖性的闭式表达式。这些表达式可为理解二维电子光谱信号提供更坚实的物理基础。对于更一般的系统-浴耦合情形，本文采用量子主方程（QME）方法，推导类格林函数算符的多步时间演化方程。这些方程可在二阶非马尔可夫量子主方程的层次上求解，而这一新方法能够以一致的方式处理激子间耦合、退相干、弛豫和非马尔可夫效应。

arXiv:2601.00431v1 [quant-ph] 1 Jan 2026

I. 引言

电子激发是电子相关运动的结果，从根本上说属于量子力学现象。当它们在纳米尺度上聚集在一起时，每个激发都会失去其独立性，并可形成这些激发的相干叠加态，即激子。即使发色团之间没有物理接触，这种现象也可能发生，尤其是因为库仑相互作用具有长程特性。因此，所谓多发色团大分子（MCMM）中离域激子的能量学和动力学，往往会使其光学性质与单个发色团的性质截然不同。此类 MCMM 的著名例子包括光合作用集光复合物、[1–4] 共轭聚合物、[5–10] 以及树枝状大分子。[11–15] 这些 MCMM 中的激子具有可调性，但也很脆弱；在天然光合作用集光复合物中，人们正利用这一特性高效、可靠地收集和传递激子。[16–19] 若能在合成 MCMM 中实现类似应用，便可能为太阳能转换[20,21] 和传感器开发带来新机制。要探索这些可能性，还需要对 MCMM 进行详细的光谱学研究。

一般而言，MCMM的光谱研究颇具挑战，因为其动力学时间尺度范围广泛，且结构／能量自由度数量众多。要理解其光学性质如何反映分子层面的结构与动力学细节，传统线性光谱的能力十分有限。在这方面，MCMM的非线性光谱发挥着重要作用。[22–25] 事实上，二维电子光谱（2DES）[26–29] 的最新进展使人们得以在光合作用光捕获复合物中识别出持续长达500 fs的量子相干性，尽管其中存在大量无序与涨落。人们已对这些二维电子光谱信号进行了理论建模，[30–34] 但对于相干量子拍频的起源及其效应，目前仍缺乏清晰的认识。这促使人们需要开发更先进的理论方法，以便可靠而高效地描述此类MCMM系统中的激子动力学。本文提出的理论框架为发展此类理论方法奠定了重要基础。

II. 哈密顿量

对于受光学探测脉冲作用的分子系统，总物质-辐射哈密顿量（在辐射的半经典近似下）为

$$H_T(t) = H + H_{int}(t) \quad , \tag{1}$$

其中， H 是表示 MCMM 及其环境的物质哈密顿量， $H_{int}(t)$表示物质-辐射相互作用。物质哈密顿量可表示为

$$H \equiv \mathcal{E}_g|g\rangle\langle g| + H_e + H_{eb} + H_b \quad , \tag{2}$$

其中， $|g\rangle$ 是能量为 $\mathcal{E}_g$的电子基态， H_e 是激子哈密顿量， H_{eb} 是激子-浴哈密顿量， H_b 是浴哈密顿量。这里，“浴”指所有与激子相互作用的其他分子自由度和环境自由度。因此，当分子处于电子基态时， H 可简化为

$$H_g = \mathcal{E}_g|g\rangle\langle g| + H_b \ . \tag{3}$$

当分子被电子激发时， H 实际上变为

$$H_{ex} = H_e + H_{eb} + H_b \ . \tag{4}$$

为简单起见，此处仅考虑单激子态，尽管要对二维电子光谱信号进行完整分析，可能有必要考虑双激子态。在位点激发基中，激子哈密顿量具有以下形式：

$$H_e = \sum_l (E_l + \mathcal{E}_e)|l\rangle\langle l| + \sum_{l,l'} \Delta_{l,l'}|l\rangle\langle l'| \ , \tag{5}$$

其中， $|l\rangle$ 表示仅第 l个发色团被激发的状态，而（ $E_l+\mathcal{E}_e$）是其能量。在此定义中， $\mathcal{E}_e$是MCMM的参考激发能，可取为激发态能量的平均值、最低激子态的能量或任何其他能够代表激子平均性质的数值。因此， E_l 的数值与单激子空间中的激发能差相当。为后续使用，我们引入h_e ，将其定义为不含 $\mathcal{E}_e$ 贡献的激子哈密顿量，如下所示：

$$h_e = H_e - \mathcal{E}_e \sum_l |l\rangle\langle l| = \sum_l E_l |l\rangle\langle l| + \sum_{l,l'} \Delta_{l,l'} |l\rangle\langle l'| \ . \quad (6)$$

对其进行对角化后，激子哈密顿量可表示为

$$H_e = \sum_j (\mathcal{E}_j + \mathcal{E}_e) |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j| \quad , \quad (7)$$

其中， $\mathcal{E}_j+\mathcal{E}_e$ 是激子态 $|\varphi_j\rangle$的能量。等价地，也可表示为

$$h_e = \sum_j \mathcal{E}_j |\varphi\rangle\langle\varphi_j| \ . \quad (8)$$

类似地，我们还可以定义

$$h_{ex} = h_e + H_{eb} + H_b \ . \quad (9)$$

位点基与激子基之间的酉变换矩阵记为 U。该变换的矩阵元定义为 $U_{lj} = \langle l|\varphi_j\rangle$，并满足以下关系：

$$|l\rangle = \sum_{j=1}^{N} U_{lj}^* |\varphi_j\rangle \ . \quad (10)$$

从 $|g\rangle$到 $|l\rangle$ 的跃迁偶极矢量记为 $\boldsymbol{\mu}_l$。于是，MCMM向单激子空间跃迁的总电子极化算符为

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \sum_l \boldsymbol{\mu}_l \left(|l\rangle\langle g| + |g\rangle\langle l| \right) \\ &= \sum_l \sum_j \left(\boldsymbol{\mu}_l U_{lj}^* |\varphi_j\rangle\langle g| + |g\rangle\langle\varphi_j| U_{lj} \boldsymbol{\mu}_l \right) \\ &= \sum_j \left(\mathbf{D}_j |\varphi_j\rangle\langle g| + |g\rangle\langle\varphi_j| \mathbf{D}_j \right) \\ &= |\mathbf{D}\rangle\langle g| + |g\rangle\langle\mathbf{D}| \ , \end{aligned} \quad (11)$$

其中 $\mathbf{D}_j = \sum_l \boldsymbol{\mu}_l U_{lj}^*$和 $|\mathbf{D}\rangle \equiv \sum_j \mathbf{D}_j |\varphi_j\rangle$。

假设有三个入射脉冲，物质-辐射相互作用哈密顿量为

$$\begin{aligned} H_{int}(t) &= \sum_{\alpha=1}^{3} \mathbf{E}_\alpha (t - t_\alpha) \cdot |\mathbf{D}\rangle\langle g| e^{i\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{r} - i\omega_\alpha t} + \text{H.c.} \\ &= \sum_{\alpha=1}^{3} \sum_j \mathbf{E}_\alpha (t - t_\alpha) \cdot \mathbf{D}_j |\varphi_j\rangle\langle g| e^{i\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{r} - i\omega_\alpha t} + \text{H.c.} \\ &= \sum_{\alpha=1}^{3} E_\alpha (t - t_\alpha) |D_\alpha\rangle\langle g| e^{i\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{r} - i\omega_\alpha t} + \text{H.c.} \ , \end{aligned} \quad (12)$$

其中， $E_\alpha(t-t_\alpha)$ 是偏振矢量为 $\boldsymbol{\epsilon}_\alpha$ 的第 α 个脉冲的振幅。因此，$\mathbf{E}_\alpha(t-t_\alpha) = E_\alpha(t-t_\alpha)\boldsymbol{\epsilon}_\alpha$。假设 $t_3 \geq t_2 \geq t_1$。在方程 (12) 的最后一行中， $|D_\alpha\rangle$ 是所有激子态按跃迁偶极矩沿方向 $\boldsymbol{\epsilon}_\alpha$ 的分量加权后的总和，其表达式如下：

$$|D_\alpha\rangle = \sum_j \boldsymbol{\epsilon}_\alpha \cdot \mathbf{D}_j |\varphi_j\rangle \ . \quad (13)$$

III. 响应函数

A. 一般表达式

假设光场从 $t=0$ 开始作用，此时物质的总密度算符为 $\rho(0) = |g\rangle\langle g|\rho_b$，其中 $\rho_b = e^{-\beta H_b}/Tr_b\{e^{-\beta H_b}\}$，且 $\beta = 1/k_B T$。因此， $[\rho_b, H_b] = 0$。对于 $t > 0$ ，控制物质总系统时间演化的时间演化算符为

$$\mathcal{U}(t) = \exp_{(+)} \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H_T(t') \right\} \ , \quad (14)$$

其中，(+)表示时间正序排列。于是，时间 t_m 的总密度算符为

$$\rho(t_m) = \mathcal{U}(t_m) \rho(0) \mathcal{U}^\dagger(t_m) \ . \quad (15)$$

将 $\mathcal{U}(t)$和 $\mathcal{U}^\dagger(t)$相对于 $H_{int}(t)$展开，并汇总所有三阶项，我们得到密度算符的以下三阶分量：

$$\rho^{(3)}(t_m) = \rho_I(t_m) + \rho_I^\dagger(t_m) + \rho_{II}(t_m) + \rho_{II}^\dagger(t_m) \quad , \quad (16)$$

其中

$$\begin{aligned} \rho_I(t_m) \ = \ & -\frac{i}{\hbar^3} \int_0^{t_m} dt \int_0^t dt' \int_0^{t_m} dt'' e^{-iH(t_m - t)/\hbar} \\ & \times H_{int}(t) e^{-iH(t-t')/\hbar} H_{int}(t') e^{-iHt'/\hbar} \rho(0) \\ & \times e^{iHt''/\hbar} H_{int}(t'') e^{iH(t_m - t'')/\hbar} \ , \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \rho_{II}(t_m) \ = \ & -\frac{i}{\hbar^3} \int_0^{t_m} dt \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-iHt_m/\hbar} \rho(0) \\ & \times e^{iHt''/\hbar} H_{int}(t'') e^{iH(t' - t'')/\hbar} H_{int}(t') \\ & \times e^{iH(t-t')/\hbar} H_{int}(t) e^{iH(t_m - t)/\hbar} \ . \end{aligned} \quad (18)$$

在式（17）中，对 t'' 的积分可分为三个区域：$0 < t'' < t'$、$t' < t'' < t$ 和 $t < t'' < t_m$。将每个区域中的虚时间积分变量重新标记，使其满足 $t \geq t' \geq t''$，即可将这三项改写为具有与 $\rho_{II}(t_m)$ 相同的时间积分边界。由此得到的三阶分量可表示为

$$\rho^{(3)}(t_m) = -\frac{i}{\hbar^3}\int_0^{t_m} dt \int_0^{t} dt' \int_0^{t'} dt'' \sum_{j=1}^{4} \mathcal{T}_j(t_m,t,t',t'') + \text{H.c.}\,, \tag{19}$$

其中

$$\mathcal{T}_1(t_m,t,t',t'') \equiv e^{-iH(t_m-t')/\hbar} H_{int}(t') e^{-iH(t'-t'')/\hbar} \times H_{int}(t'') e^{-iHt''/\hbar} \rho(0) e^{iHt/\hbar} H_{int}(t) e^{iH(t_m-t)/\hbar}\,, \tag{20}$$

$$\mathcal{T}_2(t_m,t,t',t'') \equiv e^{-iH(t_m-t)/\hbar} H_{int}(t) e^{-iH(t-t'')/\hbar} \times H_{int}(t'') e^{-iHt''/\hbar} \rho(0) e^{iHt'/\hbar} H_{int}(t') e^{iH(t_m-t')/\hbar}\,, \tag{21}$$

$$\mathcal{T}_3(t_m,t,t',t'') \equiv e^{-iH(t_m-t)/\hbar} H_{int}(t) e^{-iH(t-t')/\hbar} \times H_{int}(t') e^{-iHt'/\hbar} \rho(0) e^{iHt''/\hbar} H_{int}(t'') e^{iH(t_m-t'')/\hbar}\,, \tag{22}$$

$$\mathcal{T}_4(t_m,t,t',t'') \equiv e^{-iHt_m/\hbar} \rho(0) e^{iHt''/\hbar} H_{int}(t'') \times e^{iH(t'-t'')/\hbar} H_{int}(t') e^{iH(t-t')/\hbar} H_{int}(t) e^{iH(t_m-t)/\hbar}\,. \tag{23}$$

在上述表达式中，方程（20）–（22）由$\rho_I(t_m)$得出，而方程（23）由 $\rho_{II}(t_m)$得出。

相应的极化三阶贡献可通过对$\mathbf{P}$（方程（11））与 $\rho^{(3)}(t_m)$（方程（19））的标量积取迹来计算。时间 t_m 处的三阶极化表达式可写为

$$\bar{\mathbf{P}}^{(3)}(t_m) \equiv Tr\{\mathbf{P}\rho^{(3)}(t_m)\} = \frac{2}{\hbar^3}\sum_{j=1}^{4} \text{Im} \int_0^{t_m} dt \int_0^{t} dt' \int_0^{t'} dt''\, Tr\left\{\mathbf{P}\mathcal{T}_j(t_m,t,t',t'')\right\}, \tag{24}$$

其中，“Im”表示复函数的虚部。

将时刻 t_m 测量的极化的单位向量记为 $\boldsymbol{\epsilon}_m$。将其与式 (24) 的被积函数作标量积，并仅考虑相互作用与 E_1、E_2 和 E_3 分别按时间顺序发生在 t''、t' 和 t 的项，我们得到以下一般表达式：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\epsilon}_m \cdot Tr\left\{\mathbf{P}\mathcal{T}_1(t_m,t,t',t'')\right\} &= E_3^*(t-t_3)E_2^*(t'-t_2) \times E_1(t''-t_1)e^{i(\omega_3 t+\omega_2 t'-\omega_1 t'')}e^{-i(\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}} \\ &\times Tr_b\left\{e^{-iH_g(t_m-t')/\hbar}\langle D_2|e^{-iH_{ex}(t'-t'')/\hbar}|D_1\rangle \right. \\ &\left. \times\, \rho_b e^{iH_g(t-t'')/\hbar}\langle D_3|e^{iH_{ex}(t_m-t)/\hbar}|D_4\rangle\right\}\,,\end{aligned} \tag{25}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\epsilon}_m \cdot Tr\left\{\mathbf{P}\mathcal{T}_2(t_m,t,t',t'')\right\} &= E_3^*(t-t_3)E_2^*(t'-t_2) \times E_1(t''-t_1)e^{i(\omega_3 t+\omega_2 t'-\omega_1 t'')}e^{-i(\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}} \\ &\times Tr_b\left\{e^{-iH_g(t_m-t)/\hbar}\langle D_3|e^{-iH_{ex}(t-t'')/\hbar}|D_1\rangle \right. \\ &\left. \times\, \rho_b e^{iH_g(t'-t'')/\hbar}\langle D_2|e^{iH_{ex}(t_m-t')/\hbar}|D_4\rangle\right\}\,,\end{aligned} \tag{26}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\epsilon}_m \cdot Tr\left\{\mathbf{P}\mathcal{T}_3(t_m,t,t',t'')\right\} &= E_3^*(t-t_3)E_2(t'-t_2) \times E_1^*(t''-t_1)e^{i(\omega_3 t-\omega_2 t'+\omega_1 t'')}e^{-i(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}} \\ &\times Tr_b\left\{e^{-iH_g(t_m-t)/\hbar}\langle D_3|e^{-iH_{ex}(t-t')/\hbar}|D_2\rangle \right. \\ &\left. \times\, e^{-iH_g(t'-t'')/\hbar}\rho_b\langle D_1|e^{iH_{ex}(t_m-t'')/\hbar}|D_4\rangle\right\}\,,\end{aligned} \tag{27}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\epsilon}_m \cdot Tr\left\{\mathbf{P}\mathcal{T}_4(t_m,t,t',t'')\right\} &= E_3^*(t-t_3)E_2(t'-t_2) \times E_1^*(t''-t_1)e^{i(\omega_3 t-\omega_2 t'+\omega_1 t'')}e^{-i(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}} \\ &\times Tr_b\left\{e^{-iH_g(t_m-t'')/\hbar}\rho_b\langle D_1|e^{iH_{ex}(t'-t'')/\hbar}|D_2\rangle \right. \\ &\left. \times e^{iH_g(t-t')/\hbar}\langle D_3|e^{iH_{ex}(t_m-t)/\hbar}|D_4\rangle\right\}\,.\end{aligned} \tag{28}$$

其中

$$|D_4\rangle = \sum_j \boldsymbol{\epsilon}_m \cdot \mathbf{D}_j|\varphi_j\rangle\,. \tag{29}$$

此时，引入新的时间变量 $\tau = t_m - t$、$T_p = t - t'$ 和 $\tau' = t' - t''$ 会很方便。显然，这些记号表示 τ 和 τ' 是相干时间，而 T_p 是布居时间。将式（24）中的时间积分变量替换为这些变量，并对 $\bar{\mathbf{P}}^{(3)}(t_m)$ 与 $\boldsymbol{\epsilon}_m$ 取标量积，可得下式：

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{\epsilon}_m \cdot \bar{\mathbf{P}}^{(3)}(t_m) \\ &= \frac{2}{\hbar^3}\sum_{j=1}^{4} \text{Im} \int_0^{t_m} d\tau \int_0^{t_m-\tau} dT_p \int_0^{t_m-T_p-\tau} d\tau' \\ &\boldsymbol{\epsilon}_m \cdot Tr\left\{\mathbf{P}\mathcal{T}_j(t_m, t_m-\tau, t_m-\tau-T_p, t_m-\tau-T_p-\tau')\right\}\end{aligned} \tag{30}$$

将式 (25)–(28) 代入式 (30),

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\epsilon}_m\cdot\bar{\mathbf{P}}^{(3)}(t_m) = 2\ \mathrm{Im}\ &\int_0^{t_m}d\tau\int_0^{t_m-\tau}dT_p\int_0^{t_m-T_p-\tau}d\tau'\\ &\{E_3^*(t_m-\tau-t_3)E_2^*(t_m-\tau-T_p-t_2)\\ &\times E_1(t_m-\tau-T_p-\tau'-t_1)e^{i(\omega_3+\omega_2-\omega_1)(t_m-\tau)}\\ &\times e^{-i(\omega_2-\omega_1)T_p}e^{i\omega_1\tau'}e^{i(\mathcal{E}_e-\mathcal{E}_g)(\tau-\tau')/\hbar}\\ &\times e^{-i(\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}}\left(\chi^{(1)}(\tau,T_p,\tau')+\chi^{(2)}(\tau,T_p,\tau')\right)\\ &+E_3^*(t_m-\tau-t_3)E_2(t_m-\tau-T_p-t_2)\\ &\times E_1^*(t_m-\tau-T_p-\tau'-t_1)e^{i(\omega_3-\omega_2+\omega_1)(t_m-\tau)}\\ &\times e^{i(\omega_2-\omega_1)T_p}e^{-i\omega_1\tau'}e^{i(\mathcal{E}_e-\mathcal{E}_g)(\tau+\tau')/\hbar}\\ &\times e^{-i(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}}\left(\chi^{(3)}(\tau,T_p,\tau')+\chi^{(4)}(\tau,T_p,\tau')\right)\Big\}\ ,\end{aligned}\tag{31}$$

其中

$$\begin{aligned}\chi^{(1)}(\tau,T_p,\tau') = Tr_b\Big\{&e^{-iH_b(\tau+T_p)/\hbar}\langle D_2|e^{-ih_{ex}\tau'/\hbar}|D_1\rangle\\ &\times\rho_b e^{iH_b(T_p+\tau')/\hbar}\langle D_3|e^{ih_{ex}\tau/\hbar}|D_4\rangle\Big\}\ ,\end{aligned}\tag{32}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(2)}(\tau,T_p,\tau') = Tr_b\Big\{&e^{-iH_b\tau/\hbar}\langle D_3|e^{-ih_{ex}(T_p+\tau')/\hbar}|D_1\rangle\\ &\times\rho_b e^{iH_b\tau'/\hbar}\langle D_2|e^{ih_{ex}(\tau+T_p)/\hbar}|D_4\rangle\Big\}\ ,\end{aligned}\tag{33}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(3)}(\tau,T_p,\tau') = Tr_b\Big\{&e^{-iH_b\tau/\hbar}\langle D_3|e^{-ih_{ex}T_p/\hbar}|D_2\rangle\\ &\times e^{-iH_b\tau'/\hbar}\rho_b\langle D_1|e^{ih_{ex}(\tau+T_p+\tau')/\hbar}|D_4\rangle\Big\}\ ,\end{aligned}\tag{34}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(4)}(\tau,T_p,\tau') = Tr_b\Big\{&e^{-iH_b(\tau+T_p+\tau')/\hbar}\rho_b\\ &\times\langle D_1|e^{ih_{ex}\tau'/\hbar}|D_2\rangle e^{iH_bT_p/\hbar}\langle D_3|e^{ih_{ex}\tau/\hbar}|D_4\rangle\Big\}\ .\end{aligned}\tag{35}$$

上述响应函数的一般表达式与先前研究中的表达式等价[22–25, 28] 前提是只有单激子态参与贡献。对这些表达式分别关于 τ 和 τ' 进行傅里叶变换，在对无序系综进行适当平均后，可将其与二维电子光谱联系起来。

B. 激子基中对角系统-浴耦合的闭式表达式

对于浴哈密顿量可用谐振子建模、激子-浴耦合在激子基中为对角形式且与谐振子的位移呈线性关系的情况，可以为每个响应函数找到简单的闭式表达式。因此，设 $H_b = \sum_n \hbar\omega_n(b_n^\dagger b_n + 1/2)$，其中 b_n 和 $b_n^\dagger$ 分别为第 n 个振子的湮灭与产生算符，并且

$$\begin{aligned}H_{eb} &= \sum_j \delta H_{bj}|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\\ &= \sum_j\sum_n \hbar\omega_n g_{j,n}(b_n+b_n^\dagger)|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\ ,\end{aligned}\tag{36}$$

然后，可以显式计算由方程（32）–（35）定义的四个响应函数。基于广义累积量方法，可以推导出它们的显式表达式。[35] 或者，也可以按照附录A中的描述使用极化子位移算符。所得表达式如下。

$$\begin{aligned}\chi^{(1)}(\tau,T_p,\tau') \ =\ &\sum_j\sum_{j'} D^*_{2,j}D_{1,j}D^*_{j',3}D_{j',4}e^{i\tilde{\mathcal{E}}_{j'}\tau/\hbar-i\tilde{\mathcal{E}}_j\tau'/\hbar}\\ &\times e^{-\sum_n g_{j,n}^2\left(\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})(1-\cos(\omega_n\tau'))+i\sin(\omega_n\tau')\right)}\\ &\times e^{-\sum_n g_{j',n}^2\left(\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})(1-\cos(\omega_n\tau))-i\sin(\omega_n\tau)\right)}\\ &\times e^{-\sum_n g_{j,n}g_{j',n}\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})\{\cos(\omega_nT_p)-\cos(\omega_n(\tau+T_p))-\cos(\omega_n(T_p+\tau'))+\cos(\omega_n(\tau+T_p+\tau'))\}}\\ &\times e^{i\sum_n g_{j,n}g_{j,n'}\{\sin(\omega_nT_p)-\sin(\omega_n(\tau+T_p))-\sin(\omega_n(T_p+\tau'))+\sin(\omega_n(\tau+T_p+\tau'))\}}\ ,\end{aligned}\tag{37}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(2)}(\tau,T_p,\tau') \;=\; & \sum_j\sum_{j'} D^*_{3,j}D_{1,j}D^*_{2,j'}D_{4,j'}e^{i\tilde{\mathcal{E}}_{j'}\tau/\hbar-i(\tilde{\mathcal{E}}_j-\tilde{\mathcal{E}}_{j'})T_p/\hbar-i\tilde{\mathcal{E}}_j\tau'/\hbar}\\ &\times e^{-\sum_n g^2_{j,n}\left(\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})(1-\cos(\omega_n(T_p+\tau')))-i\sin(\omega_n(T_p+\tau'))\right)}\\ &\times e^{-\sum_n g^2_{j',n}\left(\coth(\frac{\beta\omega_n}{2})(1-\cos(\omega_n(\tau+T_p))+i\sin(\omega_n(\tau+T_p))\right)}\\ &\times e^{-\sum_n g_{j,n}g_{j',n}\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})\{\cos(\omega_nT_p)-\cos(\omega_n\tau)-\cos(\omega_n\tau')+\cos(\omega_n(\tau+T_p+\tau'))\}}\\ &\times e^{i\sum_n g_{j,n}g_{j,n'}\{-\sin(\omega_nT_p)-\sin(\omega_n\tau)-\sin(\omega_n\tau')+\sin(\omega_n(\tau+T_p+\tau'))\}}\;, \end{aligned}\tag{38}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(3)}(\tau,T_p,\tau') \;=\; & \sum_j\sum_{j'} D^*_{3,j}D_{2,j}D^*_{1,j'}D_{4,j'}e^{i\tilde{\mathcal{E}}_{j'}(\tau+\tau')/\hbar-i(\tilde{\mathcal{E}}_j-\tilde{\mathcal{E}}_{j'})T_p/\hbar}\\ &\times e^{-\sum_n g^2_{j,n}\left(\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})(1-\cos(\omega_nT_p))+i\sin(\omega_nT_p)\right)}\\ &\times e^{-\sum_n g^2_{j',n}\left(\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})(1-\cos(\omega_n(\tau+T_p+\tau'))-i\sin(\omega_n(\tau+T_p+\tau'))\right)}\\ &\times e^{-\sum_n g_{j,n}g_{j',n}\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})\{\cos(\omega_n(T_p+\tau'))-\cos(\omega_n\tau)-\cos(\omega_n\tau')+\cos(\omega_n(\tau+T_p))\}}\\ &\times e^{i\sum_n g_{j,n}g_{j,n'}\{-\sin(\omega_n(T_p+\tau'))-\sin(\omega_n\tau)+\sin(\omega_n\tau')+\sin(\omega_n(\tau+T_p))\}}\;, \end{aligned}\tag{39}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(4)}(\tau,T_p,\tau') \;=\; & \sum_j\sum_{j'} D^*_{1,j}D_{2,j}D^*_{3,j'}D_{4,j'}e^{i\tilde{\mathcal{E}}_j\tau'/\hbar+i\tilde{\mathcal{E}}_{j'}\tau/\hbar}\\ &\times e^{-\sum_n g^2_{j,n}(\coth(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2})(1-\cos(\omega_n\tau'))-i\sin(\omega_n\tau'))}\\ &\times e^{-\sum_n g^2_{j',n}(\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})(1-\cos(\omega_n\tau))-i\sin(\omega_n\tau))}\\ &\times e^{-\sum_n g_{j,n}g_{j',n}\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})\{\cos(\omega_n(T_p+\tau'))-\cos(\omega_nT_p)-\cos(\omega_n(\tau+T_p+\tau'))+\cos(\omega_n(\tau+T_p))\}}\\ &\times e^{i\sum_n g_{j,n}g_{j,n'}\{-\sin(\omega_n(T_p+\tau'))+\sin(\omega_nT_p)+\sin(\omega_n(\tau+T_p+\tau'))-\sin(\omega_n(\tau+T_p))\}}\;. \end{aligned}\tag{40}$$

˜上述表达式中，$D_{\alpha,j}$ 和 $\mathcal{E}_j$ 的定义见方程（A5）和（A6）。

尽管其基本假设很简单，式（37）—（40）中的表达式却相当复杂，揭示了可靠模拟二维电子光谱信号时可能遇到的种种困难。首先，显而易见，只要有共同的热浴模与不同的激子态耦合，响应函数就无法简化为线性光谱线形函数的乘积。考虑到激子的离域特性，不同激子态耦合的热浴模彼此独立的情况极为罕见。其次，即使不存在激子间的系统-浴耦合，也能发现随 T_p 振荡的项。这是因为在与脉冲相互作用期间，系统可能跃迁至不同的激子态。因此，即使不存在热浴介导的激子间耦合，不同激子态之间的相干性仍可保持。

IV. 一般系统-浴耦合下的量子主方程

我们考虑系统-浴耦合和浴哈密顿量均可为任意形式的一般情形。量子主方程（QME）方法[36,37] 可用于计算响应函数，

在这种情况下，首先，利用迹运算中的循环对称性，以及激子态与浴哈密顿量对易这一事实，可将式（32）—（35）改写为适用于量子主方程方法的形式，如下所示：

$$\begin{aligned}\chi^{(1)}(\tau,T_p,\tau') &= Tr_{b,e}\Big\{e^{-iH_b(\tau+T_p)/\hbar}|D_4\rangle\langle D_3|e^{-ih_{ex}\tau'/\hbar}\\ &\quad\times\rho_b|D_2\rangle\langle D_1|e^{iH_b(\tau'+T_p)/\hbar}e^{ih_{ex}\tau/\hbar}\Big\}\;, \end{aligned}\tag{41}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(2)}(\tau,T_p,\tau') &= Tr_{b,e}\Big\{e^{-iH_b\tau/\hbar}|D_4\rangle\langle D_3|e^{-ih_{ex}(T_p+\tau')/\hbar}\\ &\quad\times\rho_b|D_1\rangle\langle D_2|e^{iH_b\tau'/\hbar}e^{ih_{ex}(\tau+T_p)/\hbar}\Big\}\;, \end{aligned}\tag{42}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(3)}(\tau,T_p,\tau') &= Tr_{b,e}\Big\{e^{-iH_b\tau/\hbar}|D_4\rangle\langle D_3|e^{-ih_{ex}T_p/\hbar}e^{-iH_b\tau'/\hbar}\\ &\quad\times\rho_b|D_2\rangle\langle D_1|e^{ih_{ex}(\tau+T_p+\tau')/\hbar}\Big\}\;, \end{aligned}\tag{43}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(4)}(\tau,T_p,\tau') &= Tr_{b,e}\Big\{e^{-iH_b(\tau+T_p+\tau')/\hbar}\rho_b|D_4\rangle\langle D_1|\\ &\quad\times e^{ih_{ex}\tau'/\hbar}e^{iH_bT_p/\hbar}|D_2\rangle\langle D_3|e^{ih_{ex}\tau/\hbar}\Big\}\;. \end{aligned}\tag{44}$$

下面将详细介绍基于量子主方程方法计算这些响应函数的方法。

A. $\chi^{(1)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$ 的计算

为计算 $\chi^{(1)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$，定义

$$G_1^{(1)}(\tau') = e^{-ih_{ex}\tau'/\hbar}\rho_b|D_2\rangle\langle D_1|e^{iH_b\tau'/\hbar}\ , \tag{45}$$
$$G_2^{(1)}(T_p,\tau') = e^{-iH_bT_p/\hbar}G_1^{(1)}(\tau')e^{iH_bT_p/\hbar}\ , \tag{46}$$
$$G_3^{(1)}(\tau,T_p,\tau') = e^{-iH_b\tau/\hbar}|D_4\rangle\langle D_3|G_2^{(1)}(T_p,\tau')e^{ih_{ex}\tau/\hbar}\ . \tag{47}$$

分别将 $g_1^{(1)}(\tau')$、 $g_2^{(1)}(T_p,\ \tau')$ 和 $g_3^{(1)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$ 定义为 $G_1^{(1)}(\tau')$、 $G_2^{(1)}(T_p,\ \tau')$ 和 $G_3^{(1)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$ 对浴自由度取迹所得。然后，

$$\chi_3^{(1)}(\tau,T_p,\tau') = Tr_e\{g_3^{(1)}(\tau,T_p,\tau')\}\ . \tag{48}$$

与传统的量子主方程不同， $g_3^{(1)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$ 涉及三个时间参数。可以先考虑相对于 τ 的时间演化。附录B对此作了详细说明。所得量子主方程包含一个非齐次项，而该项又取决于 T_p 和 τ' 期间先前的时间演化。对此也必须推导不同的量子主方程。如附录B.1所示，在当前情形下，无需显式求出 T_p 的时间演化。然而，需要显式求出相对于 τ' 的时间演化。附录B.1为以下两个约化系统算符给出了形式上精确的量子主方程：

$$\tilde{g}_1^{(1)}(\tau') = e^{ih_e\tau'/\hbar}g_1(\tau')\ , \tag{49}$$
$$\tilde{g}_3^{(1)}(\tau,T_p,\tau') = g_3^{(1)}(\tau,T_p,\tau')e^{-ih_e\tau'/\hbar}\ . \tag{50}$$

在二阶近似下，式（B9）和（B11）中涉及 $\mathcal{Q}_LH_{eb}$ 或 $H_{eb}\mathcal{Q}_R$ 的所有时间演化算符都可以忽略。因此，我们得到以下近似：

$$\frac{d}{d\tau'}\tilde{g}_1^{(1)}(\tau') \approx -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} ds\ Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(\tau')\tilde{H}_{eb}(s)\right\}\tilde{g}_1^{(1)}(s)\ , \tag{51}$$

$$\frac{d}{d\tau}\tilde{g}_3^{(1)}(\tau,T_p,\tau') = -\frac{1}{\hbar^2}|D_4\rangle\langle D_3|e^{-ih_e\tau'/\hbar} \times\int_0^{\tau'} dsTr_b\left\{\tilde{H}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_1^{(1)}(s)e^{i\mathcal{L}_b(T_p+\tau')}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\} -\int_0^{\tau} ds\ \tilde{g}_3^{(1)}(s,T_p,\tau')Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(s)\bar{H}_{eb}(\tau)\right\}\ . \tag{52}$$

上述方程的初始条件为 $\tilde{g}_1^{(1)}(0) = |D_2\rangle\langle D_1|$ 和 $\tilde{g}_3^{(1)}(0,\ T_p,\ \tau') = |D_4\rangle\langle D_3|g_1^{(1)}(\tau')$。

B. $\chi^{(2)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$的计算

为了计算 $\chi^{(2)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$，我们定义

$$G_1^{(2)}(\tau') \equiv e^{-ih_{ex}\tau'/\hbar}\rho_b|D_1\rangle\langle D_2|e^{iH_b\tau'/\hbar}\ , \tag{53}$$
$$G_2^{(2)}(T_p,\tau') \equiv e^{-ih_{ex}T_p/\hbar}G_1^{(3)}(\tau'')e^{ih_{ex}T_p/\hbar}\ , \tag{54}$$
$$G_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau') \equiv e^{-iH_b\tau/\hbar}|D_4\rangle\langle D_3|G_2^{(2)}(T_p,\tau')e^{ih_{ex}\tau/\hbar}\ . \tag{55}$$

这些算符对浴自由度取迹，分别定义为 $g_1^{(2)}(\tau')$、 $g_2^{(2)}(T_p,\ \tau')$和 $g_3^{(2)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$。那么，

$$\chi^{(2)}(\tau,T_p,\tau') = Tr_e\{g_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau')\}\ . \tag{56}$$

在本例中，必须显式考虑相对于所有 τ、 T_p和 τ'的时间演化。附录B.2给出了以下相互作用绘景系统算符的精确量子主方程:

$$\tilde{g}_1^{(2)}(\tau') = e^{ih_e\tau'/\hbar}g_1^{(2)}(\tau')\ , \tag{57}$$
$$\tilde{g}_2^{(2)}(T_p,\tau') = e^{ih_eT_p/\hbar}g_2(T_p,\tau')e^{-ih_eT_p/\hbar}\ , \tag{58}$$
$$\tilde{g}_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau') = g_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau')e^{-ih_e\tau/\hbar}\ . \tag{59}$$

˜在 H_{eb}的二阶近似下，形式上精确的量子主方程，即式（B13）、（B17）和（B19），可近似为

$$\frac{d}{d\tau'}\tilde{g}_1^{(2)}(\tau') \approx -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} dsTr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(\tau')\tilde{H}_{eb}(s)\right\}\tilde{g}_1^{(2)}(s)\ , \tag{60}$$

$$\frac{d}{dT_p}\tilde{g}_2^{(2)}(T_p,\tau') \approx \tilde{I}_2^{(2)}(T_p,\tau') -\int_0^{T_p} dsTr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\rho_b\right\}\tilde{g}_2^{(2)}(s,\tau') \tag{61}$$

其中

$$\tilde{I}_2^{(2)}(T_p,\tau') \approx -\frac{1}{\hbar}\int_0^{\tau'} ds\ Tr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)e^{-i\mathcal{L}_b\tau'} \times e^{-ih_e\tau'/\hbar}\tilde{H}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_1^{(2)}(s)\right\}, \tag{62}$$

and

$$\frac{d}{d\tau}\tilde{g}_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau') \approx \tilde{I}_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau') -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau} ds\tilde{g}_3^{(2)}(s,T_p,\tau')Tr_b\left\{\tilde{H}_{eb}(s)\tilde{H}_{eb}(\tau)\rho_b\right\}\ , \tag{63}$$

with

$$\tilde{I}_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau') \approx \frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} ds\ Tr_b\left\{\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}\right.\right.$$
$$\times\ e^{-i\mathcal{L}_b\tau'}e^{-ih_e\tau'/\hbar}\tilde{H}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_1^{(2)}(s)\Big)\tilde{H}_{eb}(\tau)\Big\}$$
$$+\frac{1}{\hbar}\int_0^{T_p} ds\ Tr_b\left\{\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\tilde{g}_2^{(2)}(s,\tau')\rho_b\right)\right.$$
$$\left.\times\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\}\ . \tag{64}$$

初始条件为：$\tilde{g}_3^{(2)}(0,T_p,\tau') = |D_4\rangle\langle D_3|g_2(T_p,\tau')$，$\tilde{g}_2^{(2)}(0,\tau') = g_1^{(2)}(\tau')$，且 $g_1^{(2)}(0) = |D_1\rangle\langle D_2|$。

C. Calculation of $\chi^{(3)}(\tau,T_p,\tau')$

对于 $\chi^{(3)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$ 的计算，我们可以定义

$$G_1^{(3)}(\tau') \equiv e^{-iH_b\tau'/\hbar}\rho_b|D_2\rangle\langle D_1|e^{ih_{ex}\tau'/\hbar}\ , \tag{65}$$
$$G_2^{(3)}(T_p,\tau') \equiv e^{-ih_{ex}T_p/\hbar}G_1^{(3)}(\tau')e^{ih_{ex}T_p/\hbar}\ , \tag{66}$$
$$G_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau') \equiv e^{-iH_b\tau/\hbar}|D_4\rangle\langle D_3|G_2^{(3)}(T_p,\tau')e^{ih_{ex}\tau/\hbar}\ . \tag{67}$$

这些算符对浴自由度取迹后，分别定义为 $g_1^{(3)}(\tau')$、$g_2^{(3)}(T_p,\ \tau')$ 和 $g_3^{(3)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$。于是，

$$\chi^{(3)}(\tau,T_p,\tau') = Tr_e\{g_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau')\}\ . \tag{68}$$

在这种情况下，同样需要三个耦合方程。附录 B.3 给出了以下对象的精确量子主方程

$$\tilde{g}_1^{(3)}(\tau') = g_1^{(3)}(\tau')e^{-ih_e\tau'/\hbar}\ , \tag{69}$$
$$\tilde{g}_2^{(3)}(T_p,\tau') = e^{ih_eT_p/\hbar}g_2^{(3)}(T_p,\tau')e^{-ih_eT_p/\hbar}\ , \tag{70}$$
$$\tilde{g}_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau') = g_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau')e^{-ih_e\tau/\hbar}\ . \tag{71}$$

˜保留至 H_{eb} 的二阶项时，精确量子主方程（方程 (B26)、(B30) 和 (B33)）可近似为

$$\frac{d}{d\tau'}\tilde{g}_1^{(3)}(\tau') \approx$$
$$-\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} ds\ \tilde{g}_1^{(3)}(s)Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(s)\tilde{H}_{eb}(\tau')\right\}\ , \tag{72}$$

$$\frac{d}{dT_p}\tilde{g}_2^{(3)}(T_p,\tau') \approx \tilde{I}_2^{(3)}(T_p,\tau')$$
$$-\int_0^{T_p} dsTr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\rho_b\right\}\tilde{g}_2^{(3)}(s,\tau')\ , \tag{73}$$

其中

$$\tilde{I}_2^{(3)}(T_p,\tau') \approx -\frac{1}{\hbar}\int_0^{\tau'} ds\ Tr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)e^{-i\mathcal{L}_b\tau'}e^{-ih_e\tau'/\hbar}\right.$$
$$\left.\times\rho_b\tilde{g}_1^{(3)}(s)\tilde{H}_{eb}(s)\right\}\ , \tag{74}$$

and

$$\frac{d}{d\tau}\tilde{g}_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau') \approx \tilde{I}_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau')$$
$$-\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau} ds\tilde{g}_3^{(3)}(s,T_p,\tau')Tr_b\left\{\tilde{H}_{eb}(s)\tilde{H}_{eb}(\tau)\rho_b\right\}\ , \tag{75}$$

with

$$\tilde{I}_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau') \approx \frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} ds\ Tr_b\left\{\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}\right.\right.$$
$$\times\ e^{-i\mathcal{L}_b\tau'}e^{-ih_e\tau'/\hbar}\rho_b\tilde{g}_1^{(3)}(s)\tilde{H}_{eb}(s)\tilde{H}_{eb}(\tau)\Big\}$$
$$+\frac{1}{\hbar}\int_0^{T_p} ds\ Tr_b\left\{\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\tilde{g}_2^{(3)}(s,\tau')\rho_b\right)\right.$$
$$\left.\times\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\}\ . \tag{76}$$

上述方程的初始条件为$\tilde{g}_3^{(3)}(0,\ T_p,\ \tau') = |D_4\rangle\langle D_3|g_2^{(3)}(T_p,\ \tau')$、$\tilde{g}_2^{(3)}(0,\ \tau') = g_1^{(3)}(\tau')$，以及 $g_1(0) = |D_2\rangle\langle D_1|$。

D. Calculation of $\chi^{(4)}(\tau,T_p,\tau')$

对于 $\chi^{(4)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$ 的计算，我们可以定义

$$G_1^{(4)}(\tau') \equiv e^{-iH_b\tau'/\hbar}\rho_b|D_4\rangle\langle D_1|e^{ih_{ex}\tau'/\hbar} \tag{77}$$
$$G_2^{(4)}(T_p,\tau') \equiv e^{-iH_bT_p/\hbar}G_1^{(4)}(\tau')e^{iH_bT_p/\hbar} \tag{78}$$
$$G_3^{(4)}(\tau,T_p,\tau') \equiv e^{-iH_b\tau/\hbar}G_2^{(4)}(T_p,\tau')|D_2\rangle\langle D_3|e^{ih_{ex}\tau/\hbar}\ . \tag{79}$$

这些算符对浴自由度取迹后，分别记为 $g_1^{(4)}(\tau')$、$g_2^{(4)}(T_p,\ \tau')$ 和 $g_3^{(4)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$。于是，

$$\chi^{(4)}(\tau,T_p,\tau') = Tr_e\{g_3^{(4)}(\tau,T_p,\tau')\}\ . \tag{80}$$

与 $\chi^{(1)}(\tau,T_p,\tau')$ 的情况一样，只有 τ 和 τ' 需要显式的时间演化。附录 B.4 给出了

$$\tilde{g}_1^{(4)}(\tau') = g_1^{(4)}(\tau')e^{-ih_e\tau'/\hbar}\ , \tag{81}$$
$$\tilde{g}_3^{(4)}(\tau,T_p,\tau') = g_3^{(4)}(\tau,T_p,\tau')e^{-ih_e\tau/\hbar}\ . \tag{82}$$

在二阶近似下，方程 (B42) 和 (B44) 中所有涉及 $\mathcal{Q}_LH_{eb}$ or $H_{eb}\mathcal{Q}_R$ 的时间演化算符 ˜ ˜tion 都可以忽略。因此，我们得到

以下近似：

$$\frac{d}{d\tau'}\tilde{g}_1^{(4)}(\tau') \approx$$
$$-\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} ds\ \tilde{g}_1^{(4)}(s) Tr_b\left\{\rho_b \tilde{H}_{eb}(s)\tilde{H}_{eb}(\tau')\right\}\ , \tag{83}$$
$$\frac{d}{d\tau}\tilde{g}_3^{(4)}(\tau, T_p, \tau') = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} ds Tr_b\left\{\left(\tilde{\rho}_b g_1^{(4)}(s)\tilde{H}_{eb}(s) \times e^{iH_e\tau'/\hbar}|D_2\rangle\langle D_3|\right) e^{i\mathcal{L}_b(T_p+\tau')}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\}$$
$$-\int_0^{\tau} ds\ \tilde{g}_3^{(1)}(s, T_p, \tau') Tr_b\left\{\rho_b \tilde{H}_{eb}(s)\bar{H}_{eb}(\tau)\right\}\ . \tag{84}$$

初始条件为 $\tilde{g}_1^{(4)}(0) = |D_4\rangle\langle D_1|$，且 $\tilde{g}_3^{(4)}(0, T_p, \tau') = g_1^{(4)}(\tau')|D_2\rangle\langle D_3|$。至此，推导出计算响应函数所需的所有多步量子主方程。

V. 结论

本研究为 MCMM 系统的四波混频光谱提供了通用形式体系，并开发了一种用于计算三阶响应函数的新型多步量子主方程方法。本文仅考虑了单激子态，但这并非形式体系本身的根本限制，而是为了以最简单的形式阐述主要思想。因此，未来可以将本研究扩展至包含双激子态的情形。此外，本文推导了谐振子浴与激子态对角耦合时响应函数的显式表达式。尽管这一结果并非全新，但基于极化子位移算符的推导方法是新的。该推导的价值更多在于启发性而非实用性，不过它为针对具有非对角激子-浴耦合的、更具挑战性的情形发展近似方法提供了重要见解。

正如引言中所述，本研究旨在开发高效且可靠的计算方法，以实现对现代二维电子光谱的定量建模。对于激子态因对角激子-浴耦合而产生的退相干是谱线展宽主导机制的 MCMM 系统，第三节B中给出的结果已可发挥这一作用。响应函数的表达式适用于任何类型的谱密度，无论不同位点激发态或离域激子态之间是否存在关联。此外，至少在数值上，可以对这些表达式进行无序系综平均，从而更定量地评估详细二维电子光谱信号中的均匀或非均匀展宽机制。

第四节构成了本研究的主要成果。多步量子主方程能够以一致的方式描述由浴介导耦合引起的激子间跃迁，以及由辐射诱导的跃迁，同时纳入退相干和弛豫机制的所有效应。量子主方程形式复杂，反映了问题的物理本质。多次物质-辐射相互作用会改变系统在其间时间区间内所遵循的哈密顿量，这些变化由不同的量子主方程表示。然而，浴的记忆效应会持续贯穿物质-辐射相互作用，并由非齐次项加以处理。

尽管多步量子主方程的完整推导是向前迈出的重要一步，但要将其确立为一种通用方法，仍有大量工作要做。正如本节开头所指出的，有必要将这一方法推广到包含双激子态的情况。对简单模型系统进行数值测试，对于理解多步量子主方程能够解释哪些独特特征同样十分重要。在实现这些目标之后，本文的形式体系可作为一种颇具吸引力的理论工具，用于定量分析MCMM系统的各种二维电子光谱结果。

致谢

SJ感谢Kook Joe Shin教授将他引入理论化学领域，并一直给予鼓励和指导。本研究得到美国国家科学基金会CAREER奖（资助编号：CHE-0846899）、能源部基础能源科学办公室（资助编号：DE-SC0001393）以及卡米尔·德雷福斯教师学者奖的支持。

附录A：对角激子-浴耦合下响应函数的推导

考虑式（32）给出的第一个响应函数 $\chi^{(1)}(\tau, T_p, \tau')$。对于如式（36）所示激子-浴耦合在激子基中为对角形式的情况，$e^{-ih_{ex}\tau'/\hbar}$ 和 $e^{ih_{ex}\tau/\hbar}$ 可在 $|\varphi_j\rangle$的基底上展开。由此得到的表达式为

$$\chi^{(1)}(\tau, T_p, \tau') = \sum_j\sum_{j'} Tr_b\left\{e^{-iH_b(\tau+T_p)/\hbar}\langle D_2|\varphi_j\rangle \times e^{-i(\mathcal{E}_j+\delta H_{bj}+H_b)\tau'/\hbar}\langle\varphi_j|D_1\rangle\rho_b e^{iH_b(T_p+\tau')/\hbar} \langle D_3|\varphi_{j'}\rangle e^{i(\mathcal{E}_{j'}+\delta H_{bj'}+H_b)\tau/\hbar}\langle\varphi_{j'}|D_4\rangle\right\}\ , \tag{A1}$$

下面引入激子态 j 的极化子变换生成元：

$$S_j = -\sum_n g_{j,n}(b_n - b_n^\dagger) \tag{A2}$$

接着，可以证明

$$e^{S_j}(H_b + \delta H_{bj})e^{-S_j} = H_b - \sum_n g_{j,n}^2\hbar\omega_n \tag{A3}$$

在式（A1）中，在 $1 = e^{-S_j}e^{S_j}$ 前后插入 $e^{-i(\mathcal{E}_j+\delta H_{bj}+H_b)\tau'/\hbar}$，并在 $1 = e^{-S_{j'}}e^{S_{j'}}$ 前后插入 $e^{i(\mathcal{E}_{j'}+\delta H_{bj'}+H_b)\tau/\hbar}$，可得以下表达式:

$$\begin{aligned}\chi^{(1)}(\tau,T_p,\tau') = &\sum_j\sum_{j'} D^*_{2,j}D_{1,j}D^*_{3,j'}D_{4,j'}\\ &\times e^{-i\tilde{\mathcal{E}}_j\tau'/\hbar+i\tilde{\mathcal{E}}_{j'}\tau/\hbar}Tr_b\left\{e^{-S_{j'}(T_p+\tau')}\right.\\ &\left.\times e^{S_{j'}(\tau+T_p+\tau')}e^{-S_j(\tau')}e^{S_j}\rho_b\right\}\ ,\end{aligned} \tag{A4}$$

其中

$$D_{\alpha,j} = \langle\varphi_j|D_\alpha\rangle\ , \tag{A5}$$

$$\tilde{\mathcal{E}}_j = \mathcal{E}_j - \sum_n g^2_{j,n}\hbar\omega_n\ , \tag{A6}$$

$$S_j(\tau) = -\sum_n g_{j,n}(b_n e^{-i\omega_n\tau} - b^\dagger_n e^{i\omega_n\tau})\ . \tag{A7}$$

在推导式（A4）时，使用了以下恒等式:

$$e^{iH_b\tau/\hbar}e^{\pm S_j}e^{-iH_b\tau/\hbar} = e^{\pm S_j(\tau)}\ . \tag{A8}$$

式（A4）中具有不同时间参数的四个位移算符的乘积，可利用以下事实计算: $e^Ae^B = e^{A+B}e^{[A,B]/2}$；这是任意两个算符 A 和 B 之间成立的恒等式，前提是 $[A,B]$ 与 A和 B对易。事实上，可以建立以下一般恒等式:

$$\begin{aligned}&Tr_b\left\{e^{-S_{j'}(x)}e^{S_{j'}(x')}e^{-S_j(y)}e^{S_j(y)}\rho_b\right\}\\ &= e^{-\sum_n g^2_{j'n}\left\{\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})(1-\cos(\omega_n(x-x')))+i\sin(\omega_n(x-x'))\right\}}\\ &\times e^{-\sum_n g^2_{jn}\left\{\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})(1-\cos(\omega_n(y-y')))+i\sin(\omega_n(y-y'))\right\}}\\ &\times e^{-\sum_n g_{j'n}g_{jn}\coth(\frac{\beta\hbar\omega_n}{2})\{\cos(\omega_n(x-y))-\cos(\omega_n(x'-y))-\cos(\omega_n(x-y'))+\cos(\omega_n(x'-y'))\}}\\ &\times e^{i\sum_n g_{j'n}g_{jn}\{\sin(\omega_n(x-y))-\sin(\omega_n(x'-y))-\sin(\omega_n(x-y'))+\sin(\omega_n(x'-y'))\}}\end{aligned} \tag{A9}$$

将上述恒等式应用于式（A4），即可得到式（37）。

对于其他响应函数，经过类似的推导可得以下表达式:

$$\begin{aligned}\chi^{(2)}(\tau,T_p,\tau') = &\sum_j\sum_{j'} D^*_{3,j}D_{1,j}D^*_{2,j'}D_{4,j'}\\ &\times e^{-i\tilde{\mathcal{E}}_j(T_p+\tau')/\hbar+i\tilde{\mathcal{E}}_{j'}(\tau+T_p)/\hbar}Tr_b\left\{e^{-S_{j'}(\tau')}\right.\\ &\left.\times\ e^{S_{j'}(\tau+T_p+\tau')}e^{-S_j(T_p+\tau')}e^{S_j}\rho_b\right\}\quad ,\end{aligned} \tag{A10}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(3)}(\tau,T_p,\tau') = &\sum_j\sum_{j'} D^*_{3,j}D_{2,j}D^*_{1,j'}D_{4,j'}\\ &\times e^{-i\tilde{\mathcal{E}}_j\tau'/\hbar+i\tilde{\mathcal{E}}_{j'}(\tau+T_p+\tau')/\hbar}Tr_b\left\{e^{-S_{j'}}\right.\\ &\left.\times e^{S_{j'}(\tau+T_p+\tau')}e^{-S_j(T_p+\tau')}e^{S_j(\tau')}\rho_b\right\}\end{aligned} \tag{A11}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(4)}(\tau,T_p,\tau') = &\sum_j\sum_{j'} D^*_{1,j}D_{2,j}D^*_{3,j'}D_{4,j'}\\ &\times e^{i\tilde{\mathcal{E}}_j\tau'/\hbar+i\tilde{\mathcal{E}}_{j'}\tau/\hbar}Tr_b\left\{e^{-S_j}e^{S_j(\tau')}\right.\\ &\left.\times e^{-S_{j'}(T_p+\tau')}e^{S_{j'}(\tau+T_p+\tau')}\rho_b\right\}\quad ,\end{aligned} \tag{A12}$$

将式（A9）应用于上述表达式，可得式（38）—（40）。

附录B: 一般系统-浴耦合下量子主方程的推导

1. Equations for $\chi^{(1)}(\tau,T_p,\tau')$

首先，定义

$$\begin{aligned}\tilde{G}^{(1)}_3(\tau,T_p,\tau') &\equiv e^{iH_b\tau/\hbar}G^{(1)}_3(\tau,T_p,\tau')e^{-iH_b\tau/\hbar}e^{-ih_e\tau/\hbar}\\ &= e^{i\mathcal{L}_b\tau}G^{(1)}_3(\tau,T_p,\tau')e^{-ih_e\tau/\hbar}\ ,\end{aligned} \tag{B1}$$

其中 $\mathcal{L}(\cdot) = [H_b,(\cdot)]/\hbar$。于是,

$$\frac{d}{d\tau}\tilde{G}^{(1)}_3(\tau,T_p,\tau') = \frac{i}{\hbar}\tilde{G}^{(1)}_3(\tau,T_p,\tau')\tilde{H}_{eb}(\tau)\quad , \tag{B2}$$

其中

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{eb}(\tau) &\equiv e^{ih_e\tau/\hbar}e^{iH_b\tau/\hbar}H_{eb}e^{-iH_b\tau/\hbar}e^{-ih_e\tau/\hbar}\\ &= e^{i\mathcal{L}_b\tau}e^{i\mathcal{L}_e\tau}H_{eb}\ .\end{aligned} \tag{B3}$$

我们引入一个右侧投影算符，使得 $(\cdot)\mathcal{P}_R = \rho_b Tr_b\{\cdot\}$ and $\mathcal{Q}_R = 1-\mathcal{P}_R$。然后，求解 $\tilde{G}^{(1)}_3(\tau,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R$，并将其代入时间

演化方程 $\tilde{G}_3^{(1)}(\tau,T_p,\tau')\mathcal{P}_R$，我们发现

$$\begin{aligned}&\frac{d}{d\tau}\tilde{g}_3^{(1)}(\tau,T_p,\tau')=\\&\frac{i}{\hbar}Tr_b\left\{\tilde{G}_3^{(1)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^\tau ds\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\}\\&-\int_0^\tau ds\ \tilde{g}_3^{(1)}(s,T_p,\tau')\\&\times Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^\tau ds'\tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\bar{H}_{eb}(\tau)\right\}\end{aligned}\quad\text{(B4)}$$

其中

$$\begin{aligned}\tilde{g}_3^{(1)}(0,T_p,\tau')&=|D_4\rangle\langle D_3|Tr_b\{G_1^{(1)}(\tau')\}\\&\equiv|D_4\rangle\langle D_3|g_1^{(1)}(\tau')\ ,\end{aligned}\quad\text{(B5)}$$

$$\begin{aligned}\tilde{G}_3^{(1)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R&=|D_4\rangle\langle D_3|\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}G_1^{(1)}(\tau')\right)\mathcal{Q}_R\\&=|D_4\rangle\langle D_3|e^{-i\mathcal{L}_bT_p}(G_1^{(1)}(\tau')\mathcal{Q}_R)\ .\end{aligned}\quad\text{(B6)}$$

因此，求解公式（B4）需要了解$g_1^{(1)}(\tau')$，这可由 $G_1^{(1)}(\tau')\mathcal{P}_R$获得；此外，还需要了解 $G_1^{(1)}(\tau')\mathcal{Q}_R$。这些量的时间演化可通过类似的步骤求得。为 $\tilde{G}_1^{(1)}(\tau')$定义一个类似的相互作用绘景，使得

$$\tilde{G}_1^{(1)}(\tau')=e^{ih_e\tau'/\hbar}e^{i\mathcal{L}_b\tau'}G_1(\tau')\ .\quad\text{(B7)}$$

然后，使用由 $\mathcal{P}_L(\cdot)\equiv\rho_bTr_b\{(\cdot)\}$和 $\mathcal{Q}_L=1-\mathcal{P}_L$定义的左投影算符 $\mathcal{P}_L$，并利用˜这一事实：$\mathcal{Q}_LG_1(0)=0$，我们得到以下方程:

$$\begin{aligned}\mathcal{Q}_L\tilde{G}_1^{(1)}(\tau')=-\frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau'}ds\ e_{(+)}^{-\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'}ds'\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s')}\\\times\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_1^{(1)}(s)\end{aligned}\quad\text{(B8)}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\tau'}\tilde{g}_1^{(1)}(\tau')=-\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'}ds\ Tr_b\Big\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(\tau')\\\times e_{(+)}^{-\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'}ds'\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s')}\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s)\Big\}\tilde{g}_1^{(1)}(s)\ .\end{aligned}\quad\text{(B9)}$$

结合公式（B6）、（B7）和（B8），可得

$$\begin{aligned}\tilde{G}_3^{(1)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R=-\frac{i}{\hbar}|D_4\rangle\langle D_3|e^{-i\mathcal{L}_b(T_p+\tau')}e^{-ih_e\tau'/\hbar}\\\times\int_0^{\tau'}ds\ e_{(+)}^{-\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'}ds'\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s')}\tilde{H}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_1^{(1)}(s)\ ,\end{aligned}\quad\text{(B10)}$$

其中，$G_1^{(1)}(\tau')\mathcal{Q}_R=\mathcal{Q}_LG_1^{(1)}(\tau')$ 已经得到应用。将其代入公式（B4），我们发现

$$\begin{aligned}&\frac{d}{d\tau}\tilde{g}_3^{(1)}(\tau,T_p,\tau')=-\frac{1}{\hbar^2}|D_4\rangle\langle D_3|e^{-ih_e\tau'/\hbar}\\&\times\int_0^{\tau'}dsTr_b\left\{\left(e_{(+)}^{-\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'}ds'\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s')}\tilde{H}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_1^{(1)}(s)\right)\right.\\&\qquad\left.\times\ e^{i\mathcal{L}_b(T_p+\tau')}e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^\tau ds\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\}\\&-\int_0^\tau ds\ \tilde{g}_3^{(1)}(s,T_p,\tau')\\&\times Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^\tau ds'\tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\bar{H}_{eb}(\tau)\right\}\end{aligned}\quad\text{(B11)}$$

公式（B8）、（B9）和（B11）构成一个闭合方程组，可从初始条件 $g_1^{(1)}(0)=|D_2\rangle\langle D_1|$出发，用于确定 $\tilde{g}_3^{(1)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$。这些方程是精确的，但不切实际，因为难以计算未投影部分。正文中给出了这些方程关于 H_{eb} 的二阶或更高阶近似。

2. $\chi^{(2)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$ 的方程

定义

$$\tilde{G}_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau')=e^{i\mathcal{L}_b\tau}G_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau')e^{-ih_e\tau/\hbar}\ .\quad\text{(B12)}$$

那么，$\tilde{g}_3(\tau,\ T_p,\ \tau')=Tr_b\{\tilde{G}_3^{(2)}(\tau,\ T_p,\ \tau')\}$。控制 $\tilde{g}_3^{(2)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$时间演化的方程与 $\tilde{g}_3^{(1)}(\tau,\ T_p,\ \tau')$相同，区别仅在于初始条件。因此，

$$\begin{aligned}&\frac{d}{d\tau}\tilde{g}_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau')=\\&\frac{i}{\hbar}Tr_b\left\{\tilde{G}_3^{(2)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^\tau ds\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\}\\&-\int_0^\tau ds\ \tilde{g}_3^{(2)}(s,T_p,\tau')\\&\times Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^\tau ds'\tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\bar{H}_{eb}(\tau)\right\}\end{aligned}\quad\text{(B13)}$$

其中

$$\begin{aligned}\tilde{g}_3^{(2)}(0,T_p,\tau')&=|D_4\rangle\langle D_3|Tr_b\left\{G_2^{(2)}(T_p,\tau')\right\}\\&=|D_4\rangle\langle D_3|g_2^{(2)}(T_p,\tau')\end{aligned}\quad\text{(B14)}$$

$$\tilde{G}_3^{(2)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R=|D_4\rangle\langle D_3|G_2^{(2)}(T_p,\tau')\mathcal{Q}_R\quad\text{(B15)}$$

与前一种情况不同，必须显式求解 $G_2^{(2)}(T_p,\ \tau')$ 的时间演化方程。采用左投影算符 $\mathcal{P}_L(\cdot)=\rho_bTr_b\{\cdot\}$ 和 $\mathcal{Q}_L=1-P_L$，即可显式求解。因此，可以证明

$$\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2^{(2)}(T_p,\tau') = e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p} ds\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2^{(2)}(0,\tau')$$
$$-i\int_0^{T_p} ds\ e_{(+)}^{-i\int_s^{T_p} ds'\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s')}\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_2(s,\tau') \quad \text{(B16)}$$
$$\frac{d}{dT_p}\tilde{g}_2^{(2)}(T_p,\tau') =$$
$$-iTr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p} ds\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2(0,\tau')\right\}$$
$$-\int_0^{T_p} ds\ Tr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)e_{(+)}^{-i\int_s^{T_p} ds'\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s')}\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\rho_b\right\}$$
$$\times\tilde{g}_2^{(2)}(s,\tau') \quad , \quad \text{(B17)}$$

其中 $\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2^{(2)}(0,\ \tau') = G_1(\tau')\mathcal{Q}_R$和 $\tilde{g}_2^{(2)}(0,\ \tau') = g_1^{(1)}(\tau')$。支配$G_1(\tau')\mathcal{Q}_R$和 $g_1(\tau')$ 时间演化的方程与方程 (B8) 和 (B9) 相同，但初始条件 $G_1(0) =\rho_b|D_1\rangle\langle D_2|$ 不同。所得方程如下:

$$\mathcal{Q}_L\tilde{G}_1(\tau') = -\frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau'} ds\ e_{(+)}^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau'} ds'\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s')}$$
$$\times\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_1^{(2)}(s) \quad \text{(B18)}$$
$$\frac{d}{d\tau'}\tilde{g}_1^{(2)}(\tau') = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} dsTr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(\tau')\right.$$
$$\left.\times e_{(+)}^{-\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'} ds'\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s')}\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s)\right\}\tilde{g}_1^{(2)}(s) \quad \text{(B19)}$$

利用公式 (B28) 和 (B16)，以及以下恒等式:

$$G_2^{(2)}(T_p,\tau')\mathcal{Q}_R = \mathcal{Q}_L G_2^{(2)}(T_p,\tau')$$
$$= \mathcal{Q}_L e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}\tilde{G}_2^{(2)}(T_p,\tau')$$
$$= e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2^{(2)}(T_p,\tau') \quad \text{(B20)}$$
$$\mathcal{Q}_L\tilde{G}^{(2)}(0,\tau') = \mathcal{Q}_L\tilde{G}_1^{(2)}(\tau')$$
$$= \mathcal{Q}_L e^{-i\mathcal{L}_b\tau'}e^{-ih_e\tau'/\hbar}\tilde{G}_1^{(2)}(\tau')$$
$$= e^{-i\mathcal{L}_b\tau'}e^{-ih_e\tau'/\hbar}\mathcal{Q}_L\tilde{G}_1^{(2)}(\tau') \ , \quad \text{(B21)}$$

式 (B13) 中的非齐次项可表示为

as

$$\tilde{I}_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau')$$
$$\equiv \frac{i}{\hbar}Tr_b\left\{\tilde{G}_3^{(2)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau} ds\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\}$$
$$= \frac{i}{\hbar}Tr_b\left\{\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p} ds\ \mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}e^{-i\mathcal{L}_b\tau'}\right.\right.$$
$$\left.\left.\times e^{-ih_e\tau'/\hbar}\mathcal{Q}_L\tilde{G}_1^{(2)}(\tau')\right)e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau} ds\ \tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\}$$
$$+\frac{1}{\hbar}\int_0^{T_p} Tr_b ds\left\{\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}e_{(+)}^{-i\int_s^{T_p} ds'\ \mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s')}\right.\right.$$
$$\left.\left.\times\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\tilde{g}_2^{(2)}(s,\tau')\rho_b\right)e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau} ds\ \tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\} \quad \text{(B22)}$$

将式 (B18) 代入上述第一个方程，得到以下最终表达式:

$$\tilde{I}_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau')$$
$$= \frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} ds\ Tr_b\left\{\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p} ds\ \mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}\right.\right.$$
$$\times e^{-i\mathcal{L}_b\tau'}e^{-ih_e\tau'/\hbar}e_{(+)}^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau'} ds'\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s')}$$
$$\left.\left.\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_1^{(2)}(s)\right)\times e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau} ds\ \tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\}$$
$$+\frac{1}{\hbar}\int_0^{T_p} dsTr_b\left\{\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}e_{(+)}^{-i\int_s^{T_p} ds'\ \mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s')}\right.\right.$$
$$\left.\left.\times\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\tilde{g}_2^{(2)}(s,\tau')\rho_b\right)e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau} ds\ \tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\} \quad \text{(B23)}$$

类似地，可以证明公式 (B17) 的非齐次项为

$$\tilde{I}_2^{(2)}(T_p,\tau')$$
$$\equiv -iTr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p} ds\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2(0,\tau')\right\}$$
$$= -\frac{1}{\hbar}\int_0^{\tau'} dsTr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p} ds\ \mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}e^{-i\mathcal{L}_{eb}\tau'}\right.$$
$$\left.\times e^{-ih_e\tau'/\hbar}e_{(+)}^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau'} ds'\ \mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s')}\mathcal{Q}_L\tilde{H}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_1^{(2)}(s)\right\} \quad \text{(B24)}$$

3. $\chi^{(3)}(\tau、\ T_p、\ \tau')$ 的方程

定义

$$\tilde{G}_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau') = e^{i\mathcal{L}_b\tau}G_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau')e^{-ih_e\tau/\hbar} \ . \quad \text{(B25)}$$

然后，$\tilde{g}_3(\tau,T_p,\tau') = Tr_b\{\tilde{G}_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau')\}$。支配 $\tilde{g}_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau')$ 时间演化的方程与

$\tilde{g}_3^{(2)}(\tau,T_p,\tau')$ 相同，只有初始条件不同。因此，

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{d\tau}\tilde{g}_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau') = \\
&\frac{i}{\hbar}Tr_b\left\{\tilde{G}_3^{(3)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^\tau ds\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\} \\
&-\int_0^\tau ds\ \tilde{g}_3^{(3)}(s,T_p,\tau') \\
&\times Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^\tau ds'\tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\bar{H}_{eb}(\tau)\right\} \quad \text{(B26)}
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
\tilde{g}_3^{(3)}(0,T_p,\tau') &= |D_4\rangle\langle D_3|Tr_b\left\{G_2^{(3)}(T_p,\tau')\right\} \\
&= |D_4\rangle\langle D_3|g_2^{(3)}(T_p,\tau') \quad \text{(B27)} \\
\tilde{G}_3^{(3)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R &= |D_4\rangle\langle D_3|G_2^{(3)}(T_p,\tau')\mathcal{Q}_R \quad \text{(B28)}
\end{aligned}$$

$G_2^{(3)}(T_p,\tau')$ 的时间演化方程与 $G_2^{(3)}(T_p,\tau')$ 相同。因此，可以证明

$$\begin{aligned}
&\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2^{(3)}(T_p,\tau') = e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p}ds\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2^{(3)}(0,\tau') \\
&-i\int_0^{T_p}ds\ e_{(+)}^{-i\int_s^{T_p}ds'\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s')}\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\rho_b\tilde{g}_2^{(3)}(s,\tau') \quad \text{(B29)} \\
&\frac{d}{dT_p}\tilde{g}_2^{(3)}(T_p,\tau') = \\
&-iTr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p}ds\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2^{(3)}(0,\tau')\right\} \\
&-\int_0^{T_p}ds\ Tr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)e_{(+)}^{-i\int_s^{T_p}ds'\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s')}\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\rho_b\right\} \\
&\qquad\times\tilde{g}_2^{(3)}(s,\tau')\ , \quad \text{(B30)}
\end{aligned}$$

其中 $\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2^{(3)}(0,\tau') = G_1^{(3)}(\tau')\mathcal{Q}_R$ 且 $\tilde{g}_2^{(3)}(0,\tau') = g_1^{(3)}(\tau')$。下面推导支配 $G_1^{(3)}(\tau')\mathcal{Q}_R$ 和 $g_1^{(3)}(\tau')$ 时间演化的方程。

为 $\tilde{G}_1^{(3)}(\tau')$ 定义一个类似的相互作用绘景，使得

$$\tilde{G}_1^{(3)}(\tau') = e^{i\mathcal{L}_b\tau'}G_1^{(3)}(\tau')e^{-ih_e\tau'/\hbar}\ . \quad \text{(B31)}$$

然后，我们得到以下方程：

$$\begin{aligned}
&\tilde{G}_1^{(3)}(\tau')\mathcal{Q}_R = \frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau'}ds\ \tilde{g}_1^{(3)}(s)\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R \\
&\qquad\times e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'}ds'\ \tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\ , \quad \text{(B32)} \\
&\frac{d}{d\tau'}\tilde{g}_1^{(3)}(\tau') = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'}ds\ \tilde{g}_1^{(3)}(s)Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R\right. \\
&\qquad\left.\times e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'}ds'\tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau')\right\}\ . \quad \text{(B33)}
\end{aligned}$$

初始条件为 $G_1^{(3)}(0) = \rho_b|D_2\rangle\langle D_1|$。

利用方程 (B28) 和 (B16)，以及以下恒等式

$$\begin{aligned}
\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2^{(3)}(0,\tau') &= \mathcal{Q}_L\tilde{G}_1^{(3)}(\tau') = \tilde{G}_1^{(3)}(\tau')\mathcal{Q}_R \\
&= e^{-i\mathcal{L}_b\tau'}\tilde{G}_1^{(3)}(\tau')\mathcal{Q}_R e^{ih_e\tau'/\hbar}\ , \quad \text{(B34)}
\end{aligned}$$

方程 (B13) 中的非齐次项可表示为

$$\begin{aligned}
&\tilde{I}_3^{(3)}(\tau,T_p,\tau') \\
&\equiv\frac{i}{\hbar}Tr_b\left\{\tilde{G}_3^{(2)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^\tau ds\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\} \\
&=\frac{1}{\hbar}\int_0^{\tau'}ds\ Tr_b\left\{\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p}ds\ \mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}\right.\right. \\
&\quad\times e^{-i\mathcal{L}_b\tau'}e^{-ih_e\tau'/\hbar}\tilde{g}_1^{(3)}(s)\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R \\
&\quad\left.\times e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'}ds'\ \tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\right)e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^\tau ds\ \tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\Big\} \\
&+\frac{1}{\hbar}\int_0^{T_p}Tr_bds\left\{\left(e^{-i\mathcal{L}_bT_p}e^{-i\mathcal{L}_eT_p}e_{(+)}^{-i\int_s^{T_p}ds'\ \mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s')}\right.\right. \\
&\quad\left.\left.\times\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)\tilde{g}_2^{(2)}(s,\tau')\rho_b\right)e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^\tau ds\ \tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\}
\end{aligned} \quad \text{(B35)}$$

同样，可以证明方程（B17）的非齐次项为

$$\begin{aligned}
&\tilde{I}_2^{(3)}(T_p,\tau') \\
&\equiv -iTr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p}ds\mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}\mathcal{Q}_L\tilde{G}_2(0,\tau')\right\} \\
&=\frac{1}{\hbar}\int_0^{\tau'}dsTr_b\left\{\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(T_p)e_{(+)}^{-i\int_0^{T_p}ds\ \mathcal{Q}_L\tilde{\mathcal{L}}_{eb}(s)}e^{-i\mathcal{L}_{eb}\tau'}\right. \\
&\times e^{-ih_e\tau'/\hbar}\left(\tilde{g}_1^{(3)}(s)\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R\right. \\
&\left.\left.\times e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'}ds'\ \tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\right)\right\}
\end{aligned} \quad \text{(B36)}$$

4. $\chi^{(4)}(\tau、T_p、\tau')$ 的方程

其方程可用与 $\chi^{(4)}(\tau,T_p,\tau')$ 类似的方法推导。首先，定义

$$\begin{aligned}
\tilde{G}_3^{(4)}(\tau,T_p,\tau') &\equiv e^{iH_b\tau/\hbar}G_3^{(4)}(\tau,T_p,\tau')e^{-iH_b\tau/\hbar}e^{-ih_e\tau/\hbar} \\
&= e^{i\mathcal{L}_b\tau}G_3^{(4)}(\tau,T_p,\tau')e^{-ih_e\tau/\hbar}\ , \quad \text{(B37)}
\end{aligned}$$

然后，

$$\frac{d}{d\tau}\tilde{g}_3^{(4)}(\tau,T_p,\tau') = \frac{i}{\hbar}Tr_b\left\{\tilde{G}_3^{(4)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^\tau ds\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\} - \int_0^\tau ds\ \tilde{g}_3^{(4)}(s,T_p,\tau') \times Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^\tau ds'\tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\bar{H}_{eb}(\tau)\right\} \quad \text{(B38)}$$

其中

$$\begin{aligned}\tilde{g}_3^{(4)}(0,T_p,\tau') &= Tr_b\{G_1^{(4)}(\tau')\}|D_2\rangle\langle D_3| \\ &\equiv g_1^{(4)}(\tau')|D_2\rangle\langle D_3| \ , \quad \text{(B39)}\\ \tilde{G}_3^{(4)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R &= \left(e^{-i\mathcal{L}_b T_p}G_1^{(4)}(\tau')\right)|D_2\rangle\langle D_3|\mathcal{Q}_R \\ &= e^{-i\mathcal{L}_b T_p}(G_1^{(4)}(\tau')\mathcal{Q}_R)|D_2\rangle\langle D_3| \ . \quad \text{(B40)}\end{aligned}$$

因此，求解公式（B4）需要$g_1^{(4)}(\tau')$的信息，该信息可由 $G_1^{(4)}(\tau')\mathcal{P}_R$获得，以及 $G_1^{(4)}(\tau')\mathcal{Q}_R$的信息。这些量的时间演化可以通过采用类似的步骤获得。为 $\tilde{G}_1^{(4)}(\tau')$定义类似的相互作用绘景，使得

$$\tilde{G}_1^{(4)}(\tau') = e^{i\mathcal{L}_b\tau'}G_1^{(4)}(\tau')e^{-ih_e\tau'/\hbar} \ . \quad \text{(B41)}$$

接着，采用由 $\mathcal{P}_L(\cdot) \equiv \rho_b Tr_b\{(\cdot)\}$和 $\mathcal{Q}_L = 1-\mathcal{P}_L$定义的左投影算符 $\mathcal{P}_L$，并利用$\mathcal{Q}_L G_1(0) = 0$这一事实，得到以下方程:

$$\tilde{G}_1^{(4)}(\tau')\mathcal{Q}_R = \frac{i}{\hbar}\int_0^{\tau'} ds\ \tilde{g}_1^{(4)}(s)\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R \times e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'} ds'\ \tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}$$

$$\frac{d}{d\tau'}\tilde{g}_1^{(4)}(\tau') = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} ds\ \tilde{g}_1^{(4)}(s)Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R \times e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'} ds'\tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau')\right\} \ . \quad \text{(B42)}$$

结合方程（B6）、（B7）和（B8），可得

$$\tilde{G}_3^{(4)}(0,T_p,\tau')\mathcal{Q}_R = \frac{i}{\hbar}e^{-i\mathcal{L}_b(T_p+\tau')}\int_0^{\tau'} ds\ \tilde{g}_1^{(4)}(s)\tilde{H}_{eb}(s) \times e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'} ds'\ \tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}e^{iH_e\tau'/\hbar}|D_2\rangle\langle D_3| \ . \quad \text{(B43)}$$

将其代入公式 B38 后，我们发现

$$\frac{d}{d\tau}\tilde{g}_3^{(4)}(\tau,T_p,\tau') = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\tau'} dsTr_b\left\{\left(\rho_b g_1^{(4)}(s)\tilde{H}_{eb}(s) \times e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^{\tau'} ds'\ \tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}e^{iH_e\tau'/\hbar}|D_2\rangle\langle D_3|\right) \times\ e^{i\mathcal{L}_b(T_p+\tau')}e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_0^\tau ds\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R}\tilde{H}_{eb}(\tau)\right\} - \int_0^\tau ds\ \tilde{g}_3^{(1)}(s,T_p,\tau') \times Tr_b\left\{\rho_b\tilde{H}_{eb}(s)\mathcal{Q}_R e_{(-)}^{\frac{i}{\hbar}\int_s^\tau ds'\tilde{H}_{eb}(s')\mathcal{Q}_R}\bar{H}_{eb}(\tau)\right\} \ . \quad \text{(B44)}$$

[1] V. Sundstrom、T. Pullerits 和 R. vanGrondelle，《物理化学杂志B辑》**103**，2327（1999）。[2] X. Hu、T. Ritz、A. Damjanovic、F. Autenrieth 和 K. Schulten，《生物物理学季评》**35**，1（2002）。[3] T. Renger、V. May 和 O. K¨uhn，《物理报告》**343**，137（2001）。[4] R. J. Cogdell、A. Gali 和 J. K¨ohler，《生物物理学季评》**39**，227（2006）。[5] A. J. Heeger，《现代物理评论》**73**，681（2000）。[6] D. Beljonne、E. Hennebicq、C. Daniel、L. M. Herz、C. Silva、G. D. Scholes、F. J. M. Hoeben、P. Jonkheijm、A. P. H. J. Schenning、S. C. J. Meskers、R. T. Phillips、R. H. Friend 和 E. W. Meijer，《物理化学杂志B辑》**109**，10594（2005）。[7] K. M. Gaab 和 C. J. Bardeen，《物理化学杂志B辑》**108**，4619 2004（）。[8] S.-H. Lim、T. G. Bjorklund、K. M. Gaab 和 C. J. Bardeen，《化学物理学杂志》**117**，454（2002）。[9] E. Collini 和 G. D. Scholes，《科学》**323**，369（2009）。[10] F. C. Spano，《物理化学年度评论》**57**，217（2006）。[11] R. Kopelman、M. Shortreed、Z.-Y. Shi、W. Tan、Z. Xu、J. S. Moore、A. Bar-Haim 和 J. Klafter，《物理评论快报》**78**，1239（1997）。[12] M. Ranasinghe、Y. Wang 和 T. Goodson，III，《美国化学学会杂志》。《化学学会》**83**, 4456 (1999). [13] J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. K¨ohn, A. Hermann, K. M¨ullen, F. C. De Schryver,《美国化学学会志》**122**, 9278 (2000). [14] T.-S. Ahn, A. Nantalaksakul, R. R. Dasari, R. O. Al-Kaysi, A. M. M¨uller, S. Thayumanavan, and C. J. Bardeen,《物理化学杂志B辑》**110**, 24331 (2006). [15] Z. Peng, J. Melinger, and V. Kleiman,《光合作用研究》**87**, 115 2006( ). [16] M. Yang, R. Agarwal, and G. R. Fleming,《光化学与光生物学A辑：化学》**142**, 107 (2001). [17] S. Jang, M. D. Newton, and R. J. Silbey,《物理评论快报》**92**, 218301 (2004). [18] S. Jang, M. D. Newton, and R. J. Silbey,《物理化学杂志B辑》**111**, 6807 (2007). [19] M. Ya ng, A. Damjanovi´c, H. M. Vaswani, and G. R. Flem- ing,《生物物理学杂志》**85**, 140 (2003). [20] J.-L. Br´edas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu,《化学研究评述》**42**, 1691 (2009). [21] S. V. Chasteen, V. Sholin, S. A. Carter, and G. Rumbles,《太阳能材料与太阳能电池》**92**, 651 (2008). [22] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Spectroscopy* (牛津大学出版社, 纽约, 1995).

[23] D. M. Jonas, 《物理化学年度评论》**54**, 425 (2003). [24] M. Cho, 《化学评论》**108**, 1331 (2008). [25] M. Cho, H. M. Vaswani, T. Brixner, J. Stenger, and G. R. Fleming, 《物理化学杂志B辑》**109**, 10542 (2005). [26] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mancal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship, and G. R. Flem- ing, 《自然》**446**, 782 (2007). [27] E. Collini, C. Y. Wong, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, P. Brumer, and G. D. Scholes, 《自然》**463**, 644 (2010). [28] G. S. Schlau-Cohen, A. Ishizaki, and G. R. Fleming, 《化学物理》**386**, 1 (2011). [29] G. Panitchayangkoon, D. Hayes, K. A. Fransted, J. R. Caram, E. Harel, J. Wen, R. E. Blankenship, and G. S. Engel, 《美国国家科学院院刊》**107**, 12766 (2010). [30] C. Olbrich, T. L. C. Jansen, J. Liebers, M. Aghtar, J. Str¨umpfer、K. Schulten、J. Knoester 和和 U. Kleinekath¨ofer, 《物理化学杂志B》**115**，8609（2011）。[31] D. Abramvicius 和 S. Mukamel, 《化学物理学杂志》**133**，064510（2010）。[32] L. Z. Sharp、D. Egorova 和 W. Domcke, 《化学物理学杂志》**132**，014501（2010）。[33] L. Chen、R. Zheng、Y. Jing 和 Q. Shi, 《化学物理学杂志》**134**，194508（2011）。[34] B. Palmieri、D. Abramvicius 和 S. Mukamel, 《物理化学与化学物理》**12**，108（2010）。[35] J. Sung 和 R. J. Silbey, 《化学物理学杂志》**115**，9266（2001）。[36] S. Jang、J. Cao 和 R. J. Silbey, 《化学物理学杂志》**116**，2705（2002）。[37] S. Jang 和 R. J. Silbey, 《化学物理学杂志》**118**，9312（2003）。