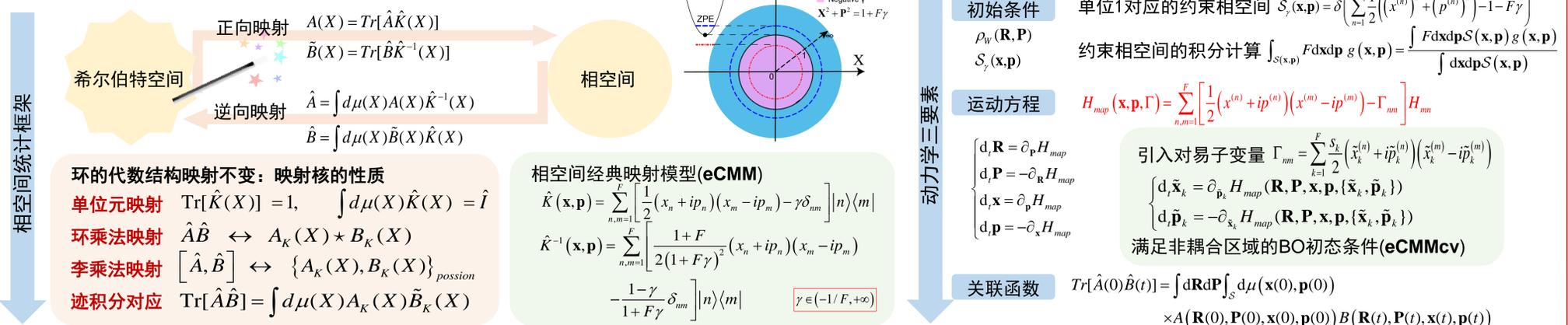


发展从多电子态表象到相空间表象下的统一映射框架

贺鑫 吴柏华 刘剑* 北京大学化学与分子工程学院

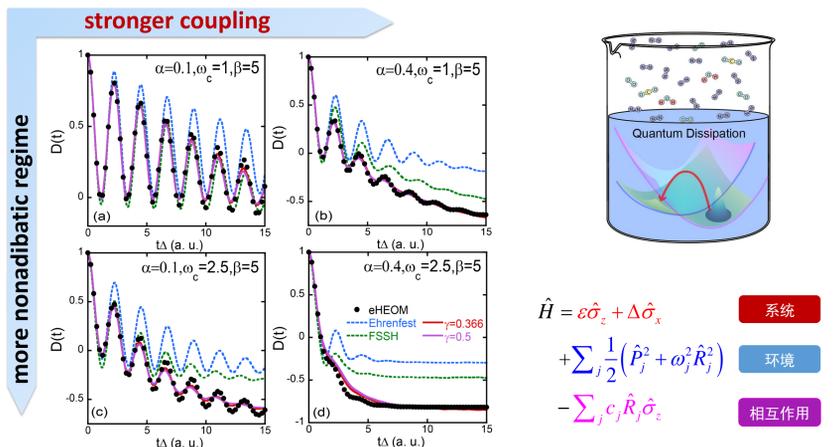
摘要: 映射哈密顿量模型[1-2], 我们推广出一套从多电子态空间到相空间统一映射框架, 使得原子核的Wigner映射与电子态的离散映射可以统一的语言描述[4]。该框架通过构造映射核与逆映射核的变换关系, 自然满足从单位算符到1的对应(约束对应)[3], 同时基于求迹-积分对应关系, 能够把感兴趣的多电子态表象下的物理性质转换到相空间表象下利用哈密顿运动方程进行研究, 这为处理多电子态与原子核的间非绝热动力学提供实用可靠的理论计算方法。映射框架通过将多电子态系统映射到(非真实的)谐振子的相空间系统, 将真实的量子多路径效应与(非真实)谐振子相空间的量子零点能效应相互联系, 因此有效超越了传统的Ehrenfest方法。我们通过调节映射核中的零点能因子取值, 我们指出映射体系的“零点能”可以为负值, 并且负的零点能因子能够在低温/零温自旋玻色模型问题中针对相干性质给出了更好的描述[4]。我们后续的工作还进一步将零点能因子拓展为随时间演化的对易子变量, 对于谐性/非谐性的非绝热体系, 都给出鲁棒性更好的长时结果[5]。

多电子态表象到相空间表象的统一映射框架

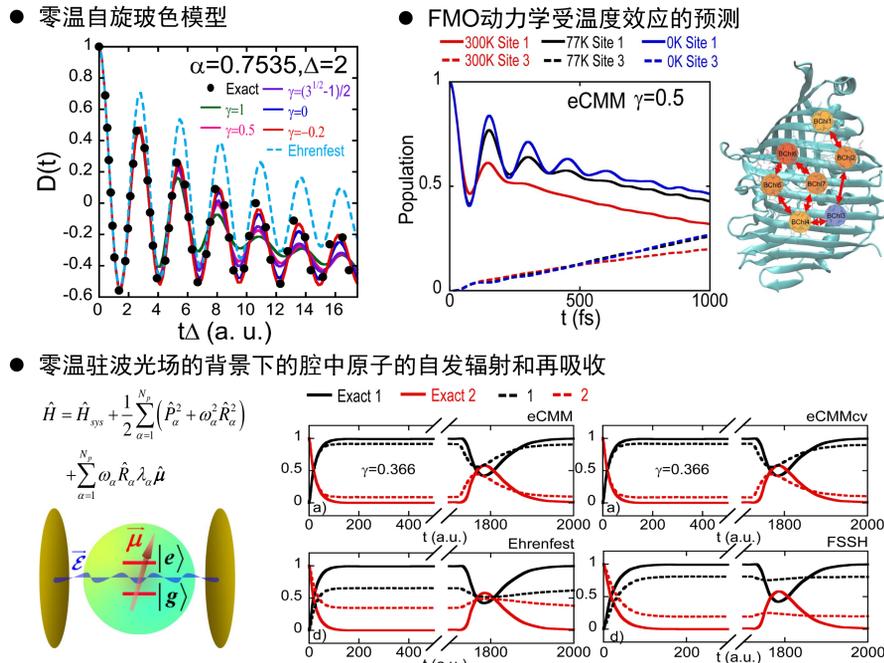


I. 谐振子环境下的应用

- 自旋玻色模型中的量子耗散动力学
- Ehrenfest/FSSH在较低温/较强耦合的情况下显示错误长时极限
- 经典(相空间)映射模型受到参数 γ 影响较小, 且长时极限正确

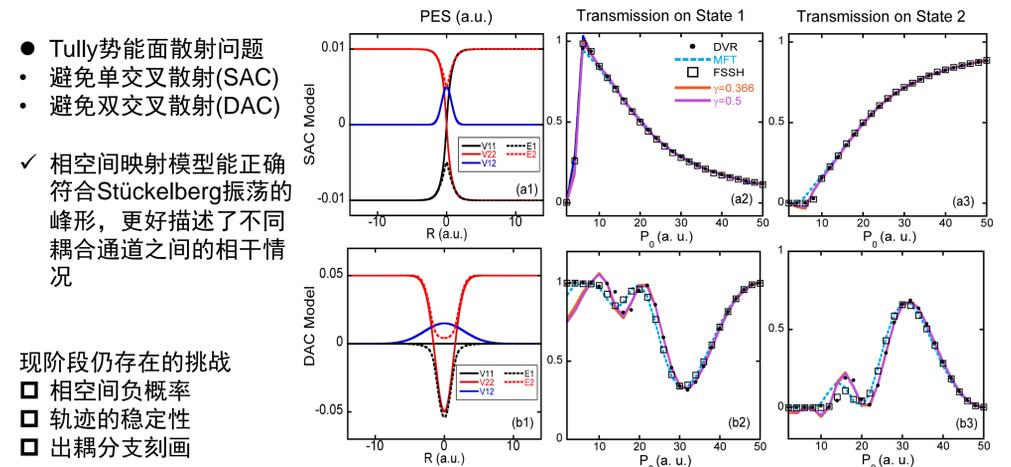
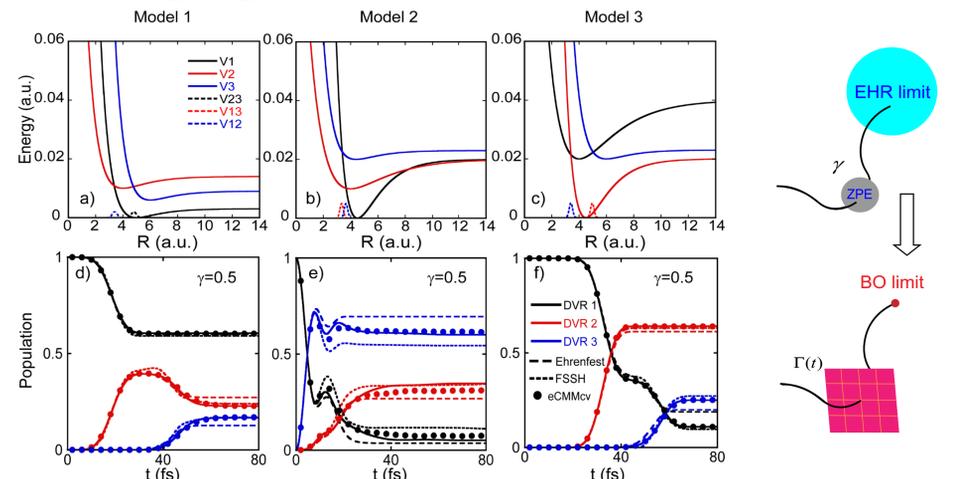


II. 零温极限下的谐振子模型



III. 相空间映射在非谐性问题的研究

- Morse势刻画分子三态势能面, 对应超快光解离动力学过程
- 引入随时间演化的对易子变量 $\Gamma_{nm} = [x^{(n)}, p^{(m)}]/2i$, 保证初态BO条件从而初值稳定
- eCMMcv在超快非绝热动力学中的分支相干刻画优于Ehrenfest/FSSH



参考文献:
 [1] H.-D. Meyer and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70:3214-3223
 [2] J. Liu, *J. Chem. Phys.* **2016**, 145:204105
 [3] X. He, J. Liu, *J. Chem. Phys.*, **2019**, 151:024105
 [4] X. He, Z. Gong, B. Wu, J. Liu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12:2496
 [5] X. He, B. Wu, Z. Gong, J. Liu, *J. Phys. Chem. A*, **2021**, 125, 31, 6845-6863