



开题报告答辩

发展相空间映射模型的下 非绝热动力学轨迹方法

北京大学化学与分子工程学院

物理化学专业

答辩人：贺 鑫

导 师：刘 剑

目录

CONTENTS

01 研究背景

Research Background

02 研究进展

Research Progress

03 研究展望

Research Prospective



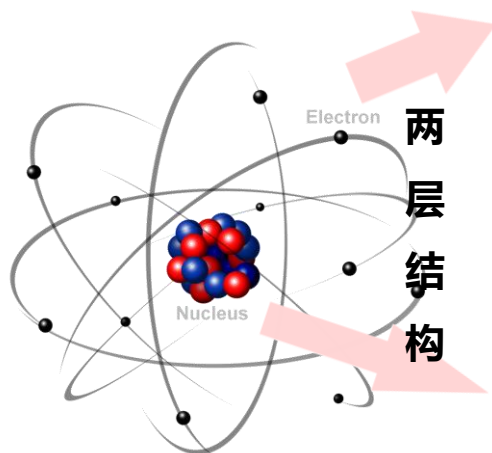
PART 01 ▶

研究背景

Research Background

1.1 背景：量子效应与非绝热动力学

All things are made of atoms – R. P. Feynman



Quantum
Nature

电子的量子效应

- 基态计算：KSDFT, Hartree-Fock/post-HF 等
- 激发态计算：CASSCF/CASPT2, MRCI, TDDFT 等

电子结构计算在固定的原子核构型下进行
(Born-Oppenheimer 近似)

核的量子效应

- 非局域性 (Nonlocality) : 单势能面上的量子效应
 - 波函数方式：MCTDH etc.
 - 轨迹方式： 基于纠缠的：玻姆力学/量子相空间
基于相干的：路径积分
- 非绝热性 (Nonadiabaticity) :
运动在多势能面的量子效应，依赖多路径的轨迹分支与电子态相干

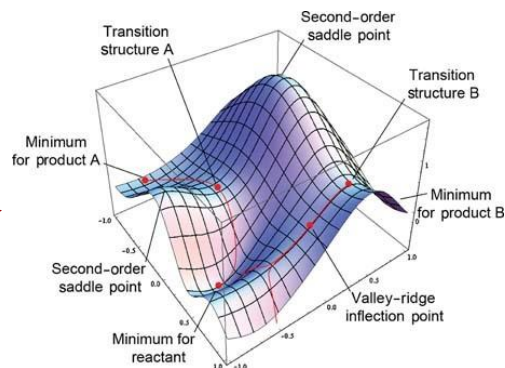
非绝热动力学

Born-Oppenheimer 近似失效!

1.1 背景：量子效应与非绝热动力学

成立

- 势能面差很大
- 弱的态-态耦合

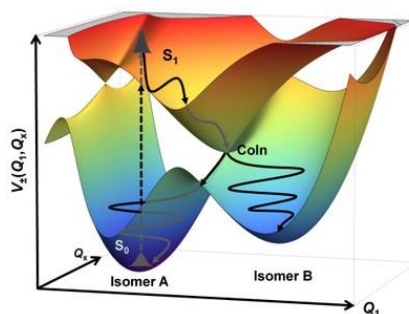


基态化学过程（热化学）

Born-Oppenheimer 近似

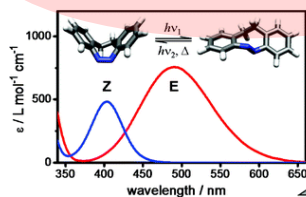
失效

- 势能面差较小
- 强的态-态耦合

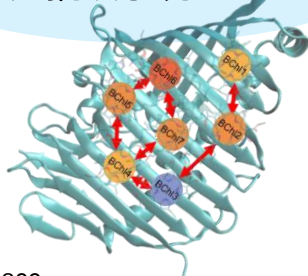


激发态化学过程（光化学）

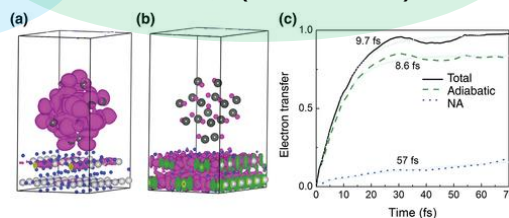
化学体系
光化学反应



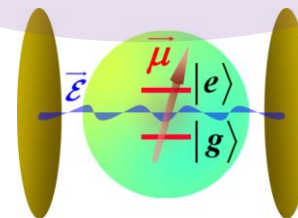
生物体系
光捕获系统FMO



材料体系
光电转换(TiO2/PbSe)



光与物质作用
腔电动力学



1.2 背景：非绝热动力学的图像

波函数图像

基于DFVP的波函数方法

- (ML)-MCDTH
- 随自由度指数发散
- 势能面有形式要求

基于DFVP的半经典波包

- AIMS/MCE

相空间图像

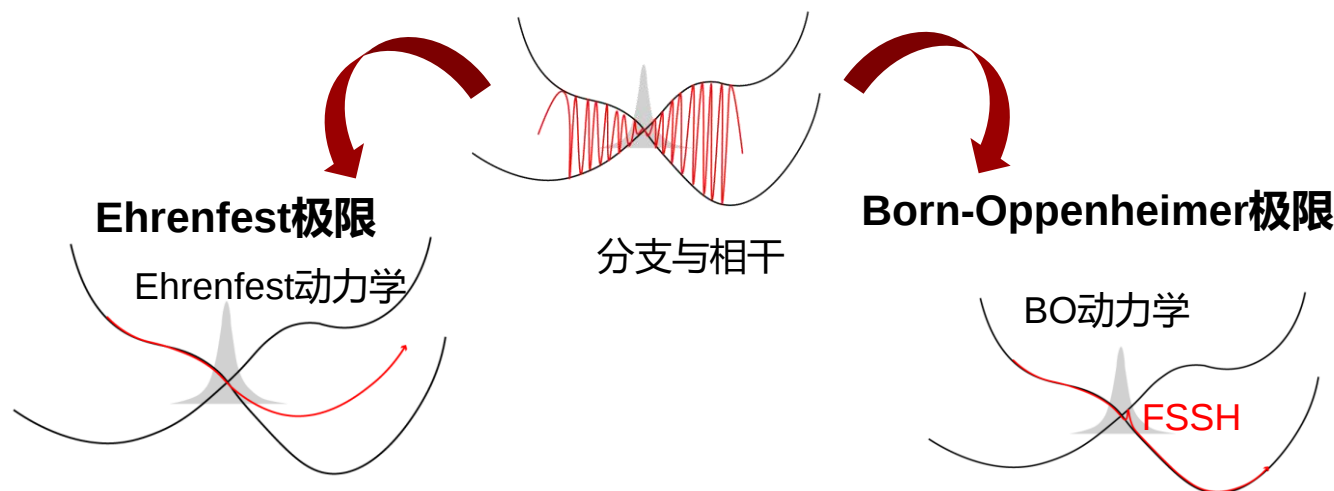
$\hbar_N$ 的一阶近似

混合量子经典刘维尔方程

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{ij}(P, Q, t) = & -\frac{i}{\hbar} \sum_k [H_{ik} \rho_{kj} - \rho_{ik} H_{kj}] - \frac{P}{M} \cdot \nabla_Q \rho_{ij} \\ & - \frac{1}{2} \sum_k [F_{ik} \cdot \nabla_P \rho_{kj} + \nabla_P \rho_{ik} \cdot F_{kj}] \end{aligned} \right.$$

路径积分图像

QuaPI等
所有的可能路径求和
并且相干



轨迹近似明显更经济，但是如何发展更准确有效的轨迹方法

1.3 背景：映射模型研究非绝热动力学

将（透热）电子态映射到一族谐振子体系，然后对应到量子动力学：

$$|m\rangle\langle n| \mapsto a_m^\dagger a_n = \frac{1}{2}(\hat{x}_m - i\hat{p}_m)(\hat{x}_n + i\hat{p}_n) \mapsto \frac{1}{2}(\hat{x}_m\hat{x}_n + \hat{p}_m\hat{p}_n) - \frac{1}{2}\delta_{nm} \quad \text{来自于} \quad [\hat{x}, \hat{p}] = i$$



$$\sum_{m,n=1}^F H_{mn}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) |m\rangle\langle n|$$

Meyer-Miller-Stock-Thoss哈密顿量

$$\mapsto H_{map}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{m,n=1}^F H_{mn}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) \left[\frac{1}{2}(\hat{x}_m\hat{x}_n + \hat{p}_m\hat{p}_n) - \gamma\delta_{nm} \right]$$

$$\gamma = \begin{cases} 1/2 & \text{量子} \\ 1/3, (\sqrt{F+1}-1)/F & \text{准经典} \\ 0 & \text{经典} \end{cases}$$

$$|n\rangle \mapsto |n\rangle_{SEO} : \quad \text{Diagram showing three harmonic potential wells labeled 1, n, and F. Each well has a red horizontal line representing a vibrational energy level. The wells are connected by tensor products (\otimes) and ellipses (\dots).$$



路径积分的方式

半经典水平近似 (HKIVR)

线性化半经典近似：map-LSCIVR, PLDM



相空间的方式

经典Wigner近似（对应线性化半经典）：

map-LSCIVR, PBME

准经典哈密顿动力学近似：SQC

经典哈密顿动力学近似等

1.4 背景：映射模型研究非绝热动力学

第 k 个势能面上的作用量（或占据数）表达为：

$$\hat{n}_k = \frac{1}{2}(\hat{x}^{(k)}\hat{x}^{(k)} + \hat{p}^{(k)}\hat{p}^{(k)}) - \gamma_k$$

优点：传统的“零点能因子”将多态体系的多路径求和与映射体系零点能涨落对应。谐振子（玻色子）体系的零点能效应将与多态的体系的非绝热效应等价联系。

即使在准经典近似中，零点能因子会带来多路径选择，由初始的相位引入：

$$x^{(k)} = \sqrt{2(n_k + \gamma_k)} \cos \theta_k$$
$$p^{(k)} = \sqrt{2(n_k + \gamma_k)} \sin \theta_k$$

缺点：因为从单激发谐振子基组的采样，谐振子不受约束，无法保证体系整体的电子态作用量为1

- 总作用量非1，映射变量的轨迹演化会超出体系真实的物理自由度。轨迹近似下非物理自由度的残余贡献会导致多种数值问题。
- γ 取正值，或者过大，都有可能导致某时刻下某一势能面上的作用量为负值，即势能面翻转，轨迹会数值不稳定。

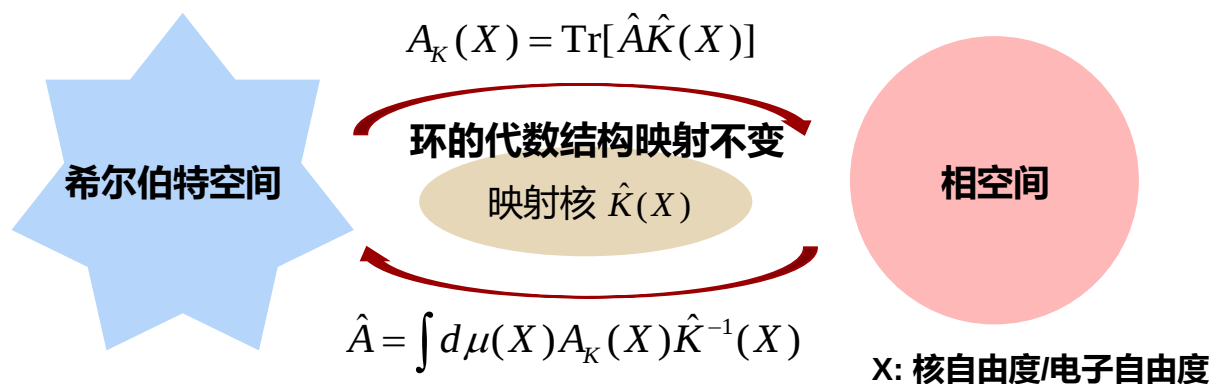
PART 02 ▶

研 究 进 展

Research Progress

2.1 离散相空间映射的理论框架

- 体系映射的方式：非绝热体系 $\leftrightarrow$ 映射体系 $\leftrightarrow$ 映射体系做路径积分处理或相空间处理
- 相空间映射方式：非绝热体系 $\leftrightarrow$ 映射相空间



1) 线性全射 (Linearity)

2) 归一性 (Normalization)

$$\text{Tr}[\hat{K}(X)] = 1, \quad \int d\mu(X) \hat{K}(X) = \hat{I}$$

3) 求迹对应 (Traciality)

$$\text{Tr}[\hat{A}\hat{B}] = \int d\mu(X) A_K(X) \tilde{B}_K(X)$$

4) 乘法对应 (Multiplication)

$$\hat{A}\hat{B} \leftrightarrow A_K(X) \star B_K(X)$$

5) 李乘法对应 (Lie multiplication)

$$[\hat{A}, \hat{B}] \leftrightarrow \{ \{ A_K(X), B_K(X) \} \}$$

6) 实定性, 协变性等...

相空间与对偶相空间

$$A_K(X) = \text{Tr}[\hat{A}\hat{K}(X)]$$

$$\tilde{B}_K(X) = \text{Tr}[\hat{B}\hat{K}^{-1}(X)]$$

2.1 离散相空间映射的理论框架

- 单位对应 $\hat{I} \leftrightarrow 1$: 要求了离散映射的相空间满足特定的约束 $\mathcal{S}$ 并且测度 $\mu(d\mathbf{x}d\mathbf{p}) = Fd\mathbf{x}d\mathbf{p}$

特别地我们发展的eCMM选取

$$S(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \delta \left(\sum_{n=1}^F \frac{x_n^2 + p_n^2}{2} - F\gamma - 1 \right) \quad \int_{\mathcal{S}(\mathbf{x}, \mathbf{p})} Fd\mathbf{x}d\mathbf{p} g(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{\int Fd\mathbf{x}d\mathbf{p} S(\mathbf{x}, \mathbf{p}) g(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\int d\mathbf{x}d\mathbf{p} S(\mathbf{x}, \mathbf{p})}$$

- 求迹对应 $Tr[\hat{A}\hat{B}] \leftrightarrow \int_{\mathcal{S}} d\mu(x, p) A(x, p) B(x, p)$ 给出映射核与逆映射核:

$$\hat{K}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{n,m=1}^F \left[\frac{1}{2} (x_n + ip_n)(x_m - ip_m) - \gamma \delta_{nm} \right] |n\rangle \langle m|$$

$$\hat{K}^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{n,m=1}^F \left[\frac{1+F}{2(1+F\gamma)^2} (x_n + ip_n)(x_m - ip_m) - \frac{1-\gamma}{1+F\gamma} \delta_{nm} \right] |n\rangle \langle m|$$

- 乘法对应: $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \star g(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \tilde{\Xi} g(\mathbf{x}, \mathbf{p})$
 $-\gamma f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \tilde{\Xi} g(\mathbf{x}, \mathbf{p}) - \gamma f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \tilde{\Xi} g(\mathbf{x}, \mathbf{p})$
 $+\gamma^2 f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \tilde{\Xi} \tilde{\Xi} g(\mathbf{x}, \mathbf{p})$

$$\tilde{\Xi} = \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\tilde{\partial}_{x_n} + i\tilde{\partial}_{p_n}) (\tilde{\partial}_{x_m} - i\tilde{\partial}_{p_m})$$

$$\tilde{\Xi} = \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\tilde{\partial}_{x_n} + i\tilde{\partial}_{p_n}) (\tilde{\partial}_{x_m} - i\tilde{\partial}_{p_m})$$

$$\tilde{\Xi} = \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\tilde{\partial}_{x_n} + i\tilde{\partial}_{p_n}) (\tilde{\partial}_{x_m} - i\tilde{\partial}_{p_m})$$

即 $\{\{f(\mathbf{x}, \mathbf{p}), g(\mathbf{x}, \mathbf{p})\}\} = \{f(\mathbf{x}, \mathbf{p}), g(\mathbf{x}, \mathbf{p})\}_{\text{Poisson}}$

2.1 离散相空间映射的理论框架：其他选择

在eCMM的基础之上，引入对易子变量

$$[x^{(n)}, p^{(m)}] = 2i\Gamma_{nm}$$

即映射哈密顿量引入对易子变量来进行修正，
这里对易子变量使用一组辅助映射变量表达

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \Gamma) = \sum_{n,m=1}^F \left[\frac{1}{2} (x^{(n)} + ip^{(n)}) (x^{(m)} - ip^{(m)}) - \Gamma_{nm} \right] H_{mn}$$

$$\Gamma_{nm} = \sum_{k=1}^F \frac{S_k}{2} (\tilde{x}_k^{(n)} + i\tilde{p}_k^{(n)}) (\tilde{x}_k^{(m)} - i\tilde{p}_k^{(m)})$$

积分约束因为辅助变量的引入而扩展为，

$$S(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \Gamma) = S_\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{p}) S_f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \Gamma)$$

$$S_\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \delta \left(\sum_{k=1}^F \left[\frac{1}{2} \left((x^{(k)})^2 + (p^{(k)})^2 \right) - \gamma \right] - 1 \right)$$

$$S_f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \Gamma) = \prod_{k=1}^F \delta \left(\frac{1}{2} \left((x^{(k)})^2 + (p^{(k)})^2 \right) - \Gamma_{kk} - \delta_{kj_{\text{occ}}} \right) \prod_{k \neq l} \delta(\Gamma_{kl})$$

动力学轨迹引入对易子变量，而关联函数形式与
eCMM一致，我们称之为eCMMcv

给定对易子变量基础上，进行轮换占据约束

$$\mathcal{S}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \Gamma) = \mathcal{S}(\Gamma) \mathcal{S}_f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \Gamma)$$

$$\mathcal{S}(\Gamma) = \int d\gamma \rho(\gamma) \delta(\Gamma - \gamma \mathbf{I}) \quad \rho(\gamma) \text{ 待定}$$

$$\mathcal{S}_f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \Gamma) = \frac{1}{F} \sum_{j=1}^F \prod_{k=1}^F \delta \left(\frac{1}{2} \left((x^{(k)})^2 + (p^{(k)})^2 \right) - \Gamma_{kk} - \delta_{jk} \right) \prod_{k \neq l} \delta(\Gamma_{kl})$$

$$\int d\gamma \rho(\gamma) (F\gamma^2 + 2\gamma) = 1$$

可以有不唯一的选择

$$\rho_\xi(\gamma) = \left(1 - \frac{1}{F\xi^2 + 2\xi} \right) \delta(\gamma) + \frac{1}{F\xi^2 + 2\xi} \delta(\gamma - \xi)$$

动力学轨迹中使用的“零点能因子”可以最小，
我们称之为修正的Ehrenfest (MMF)

2.1 离散相空间映射的理论框架

动力学性质的研究常常可以基于时间关联函数，求迹-积分对应允许我们在相空间中表达

动力学方法三要素

初始条件

新的初始条件

$(\mathbf{x}, \mathbf{p})$

Γ

$$\mathcal{S}_\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{p})$$

$$\mathcal{S}_\gamma(\Gamma)$$

$$\mathcal{S}_\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{p})$$

$$\mathcal{S}_f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \Gamma)$$

$$\mathcal{S}_{fs}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \Gamma)$$

$$\int d\gamma \rho(\gamma) \delta(\Gamma - \gamma \mathbf{I})$$

eCMM

eCMMcv

轮换占据 (MMF)

这些构造都满足映射性质

运动方程

辅助映射变量

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{R}} = \partial_{\mathbf{P}} H_{map} \\ \dot{\mathbf{P}} = -\partial_{\mathbf{R}} H_{map} \\ \dot{\mathbf{x}} = \partial_{\mathbf{p}} H_{map} \\ \dot{\mathbf{p}} = -\partial_{\mathbf{x}} H_{map} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{\tilde{\mathbf{x}}}_k = \partial_{\tilde{\mathbf{p}}_k} H_{map}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \{\tilde{\mathbf{x}}_k, \tilde{\mathbf{p}}_k\}) \\ \dot{\tilde{\mathbf{p}}}_k = -\partial_{\tilde{\mathbf{x}}_k} H_{map}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \{\tilde{\mathbf{x}}_k, \tilde{\mathbf{p}}_k\}) \end{cases}$$

映射哈密顿量给出哈密顿正则运动方程

关联函数(表示)

新的关联表示

$$Tr[\hat{A}(0)\hat{B}(t)] = \int \frac{d\mathbf{R}d\mathbf{P}}{(2\pi\hbar)^N} \int_S d\mu(\mathbf{x}(0), \mathbf{p}(0))$$

$$\times A_w(\mathbf{R}(0), \mathbf{P}(0), \mathbf{x}(0), \mathbf{p}(0)) B_w(\mathbf{R}(t), \mathbf{P}(t), \mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t))$$

这里A 是电子态的映射相空间，而 $\tilde{B}$ 是其对偶的空间

2.2 自旋玻色模型：负的“零点能因子”

$$\hat{H} = \varepsilon \hat{\sigma}_z + \Delta \hat{\sigma}_x$$

系统

$$+ \sum_j \frac{1}{2} (\hat{P}_j^2 + \omega_j^2 \hat{R}_j^2)$$

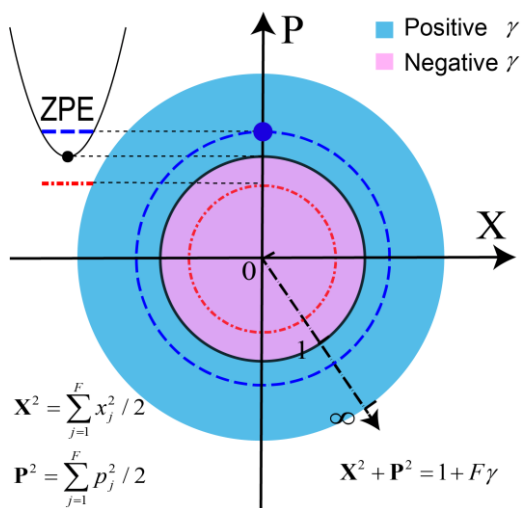
环境

$$- \sum_j c_j \hat{R}_j \hat{\sigma}_z$$

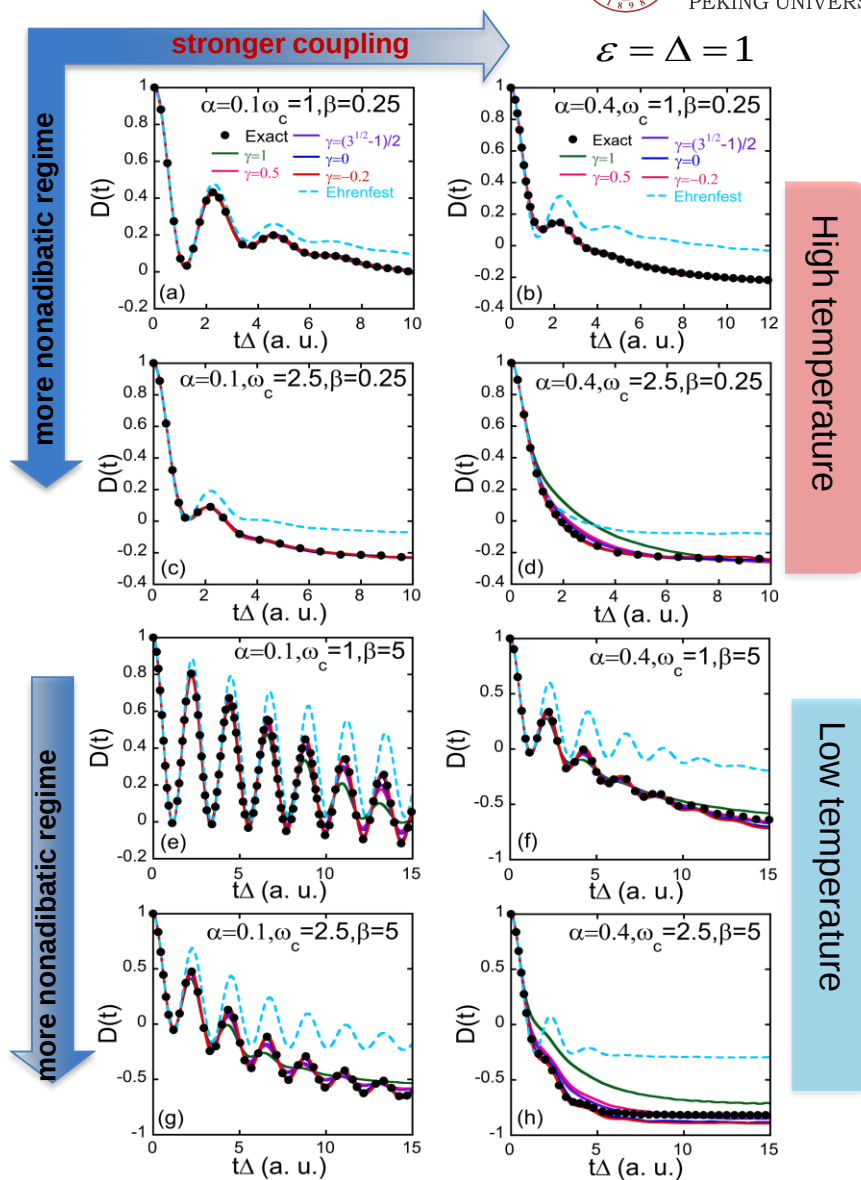
相互作用

$$\text{映射核 } \hat{K}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{n,m=1}^F \left[\frac{1}{2} (x_n + ip_n)(x_m - ip_m) - \gamma \delta_{nm} \right] |n\rangle \langle m|$$

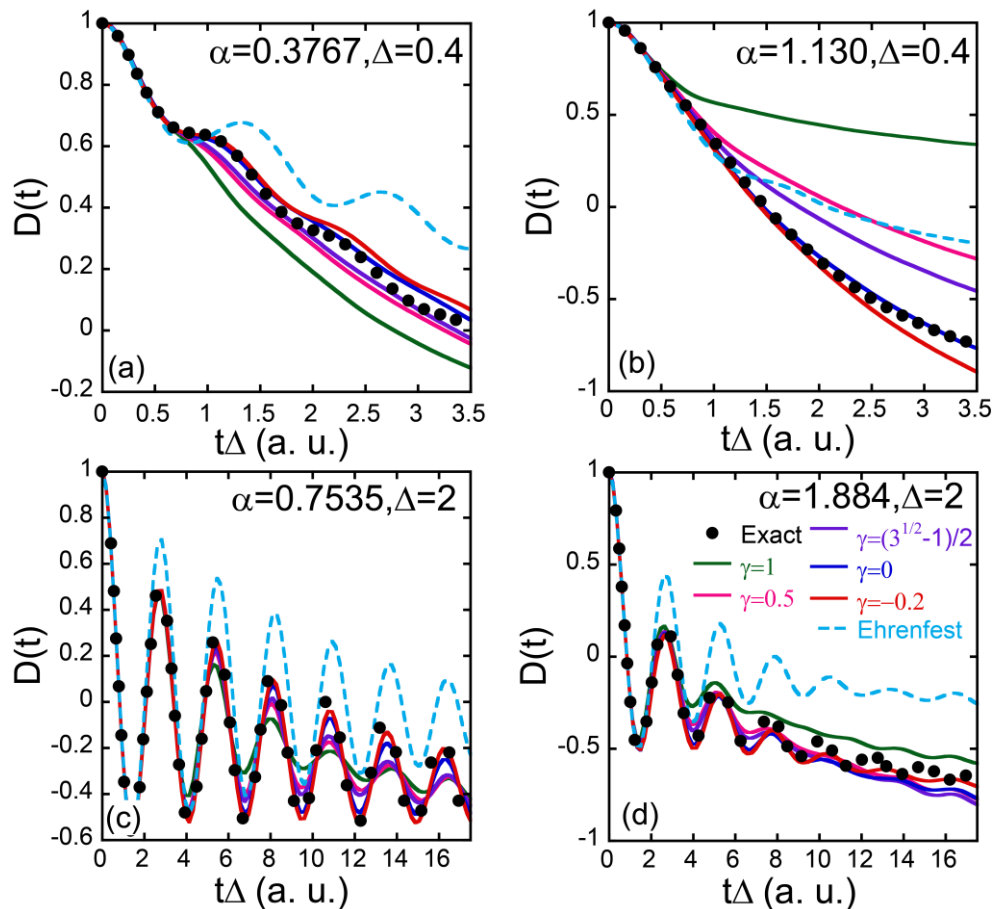
中 γ 可正可负, $\gamma \in (-1/F, \infty)$



在自旋玻色模型中，更小（负）的 γ 给出更好的相干性描述



2.2 自旋玻色模型：零温情况



即使在零温环境记忆效应更强的情况下，eCMM的轨迹近似也是有效的。

2.2 自旋玻色模型：adiabatic表象的计算

Adiabatic 表象的计算

$$H_{map}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{\mu} \frac{\mathbf{P}_{\mu}^2}{2M_{\mu}} + \sum_{n,m=1}^F V_{mn}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) \left(\frac{1}{2} (x^{(n)} x^{(m)} + p^{(n)} p^{(m)}) - \Gamma_{nm} \right)$$

$$V_{mn}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = V_{mn}(\mathbf{R}) - \sum_{\mu} \left[i\hbar \frac{\mathbf{d}_{mn,\mu}(\mathbf{R}) \mathbf{P}_{\mu}}{M_{\mu}} + \frac{\hbar^2 \sum_k \mathbf{d}_{mk,\mu}(\mathbf{R}) \mathbf{d}_{kn,\mu}(\mathbf{R})}{2M_{\mu}} \right]$$



转换使用 $\mathbf{P}_{kin}$

$$H_{map}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{\mu} \frac{\mathbf{P}_{kin,\mu}^2}{2M_{\mu}} + \sum_{n,m=1}^F V_{mn}(\mathbf{R}) \left(\frac{1}{2} (x^{(n)} x^{(m)} + p^{(n)} p^{(m)}) - \Gamma_{nm} \right)$$

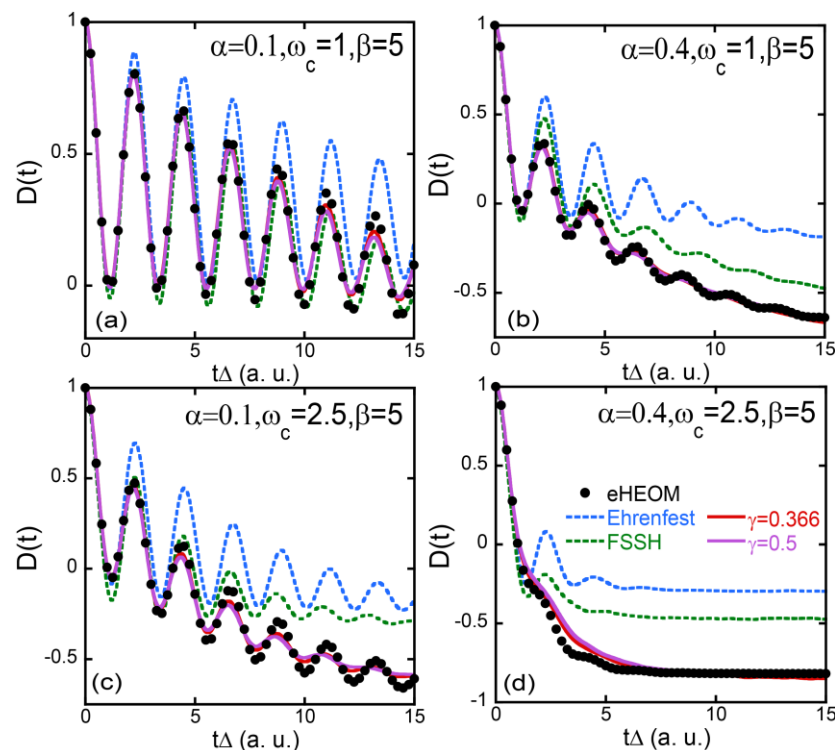
$$\mathbf{P}_{kin}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = \mathbf{P} - iTr_{\epsilon}[\mathbf{d}(\mathbf{R}) \hat{K}(\mathbf{x}, \mathbf{p})]$$

$$\dot{\mathbf{R}}_{\mu} = M_{\mu}^{-1} \mathbf{P}_{kin,\mu}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{kin,\mu} = - \sum_{n,m=1}^F \left[\frac{1}{2} (x^{(n)} x^{(m)} + p^{(n)} p^{(m)}) - \sum_{k=1}^F \frac{S_k}{2} (\tilde{x}_k^{(n)} \tilde{x}_k^{(m)} + \tilde{p}_k^{(n)} \tilde{p}_k^{(m)}) \right]$$

$$\times \left[\nabla_{\mathbf{R}_{\mu}} V_{mn}(\mathbf{R}) - \sum_k V_{mk}(\mathbf{R}) \mathbf{d}_{kn,\mu} + \sum_k \mathbf{d}_{mk,\mu} V_{kn}(\mathbf{R}) \right]$$

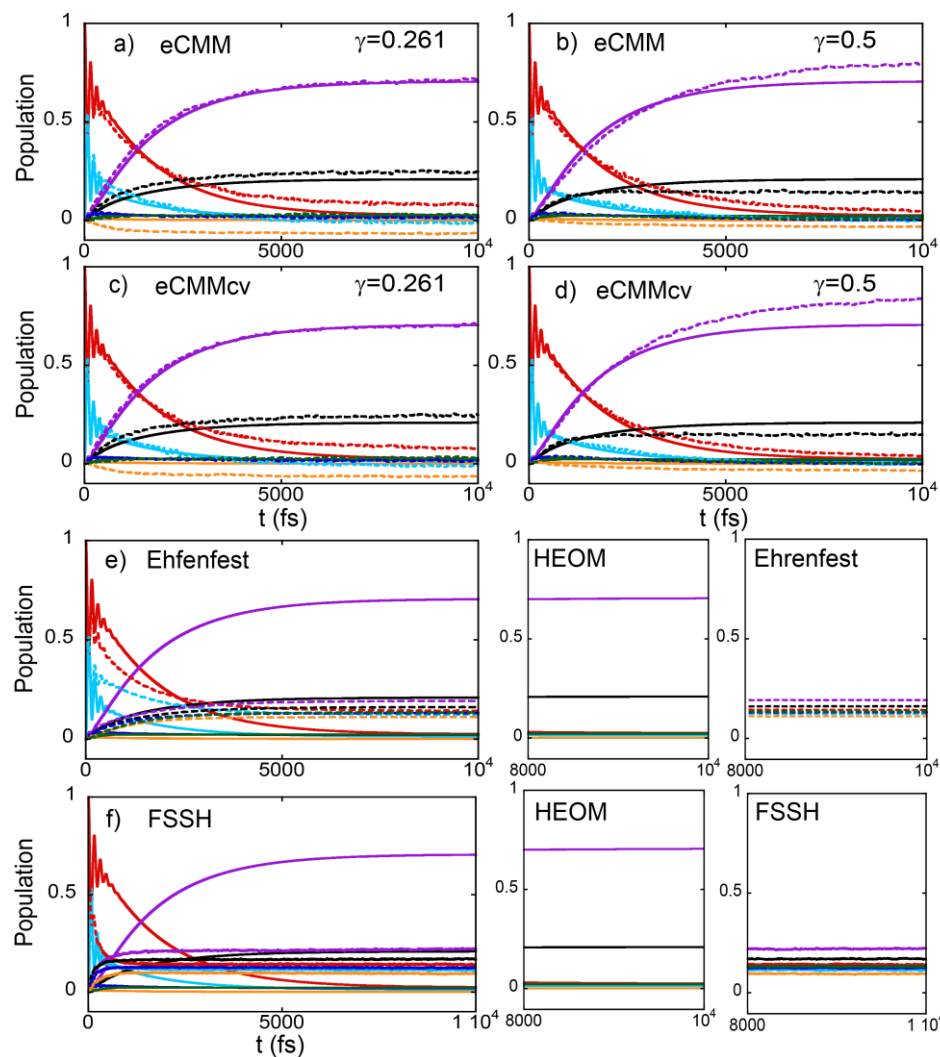
受力矩阵随表象协变



- 平均场类的方法具有表象不变性
- FSSH随着hopping事件的增多累计误差
(每条轨迹平均hopping尝试分别为1.0, 2.3, 6.3, 10)

2.2 FMO光捕获蛋白复合物：eCMM和eCMMcv

FMO的布局数动力学



$$\hat{H} = \sum_{n,m=1}^F |\phi_m\rangle V_{mn} \langle \phi_n|$$

系统

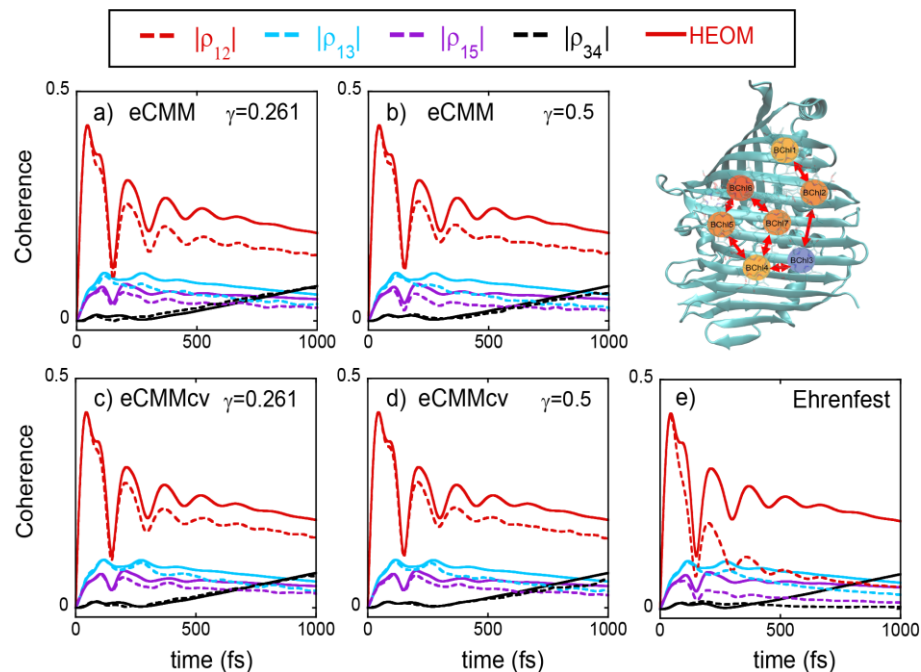
$$+ \sum_k \sum_j \frac{1}{2} (\hat{P}_{kj}^2 + \omega_{kj}^2 \hat{R}_{kj}^2)$$

环境

$$- \sum_k \sum_j c_{kj} \hat{R}_{kj} \hat{Q}_k$$

相互作用

FMO密度矩阵相干项的动力学



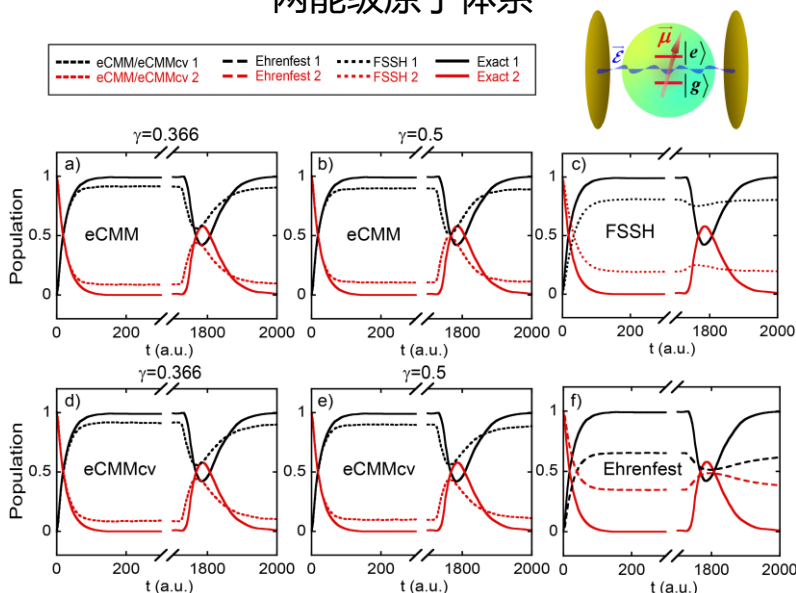
2.2 光腔原子模型：光子作为环境

光与物质相互作用：

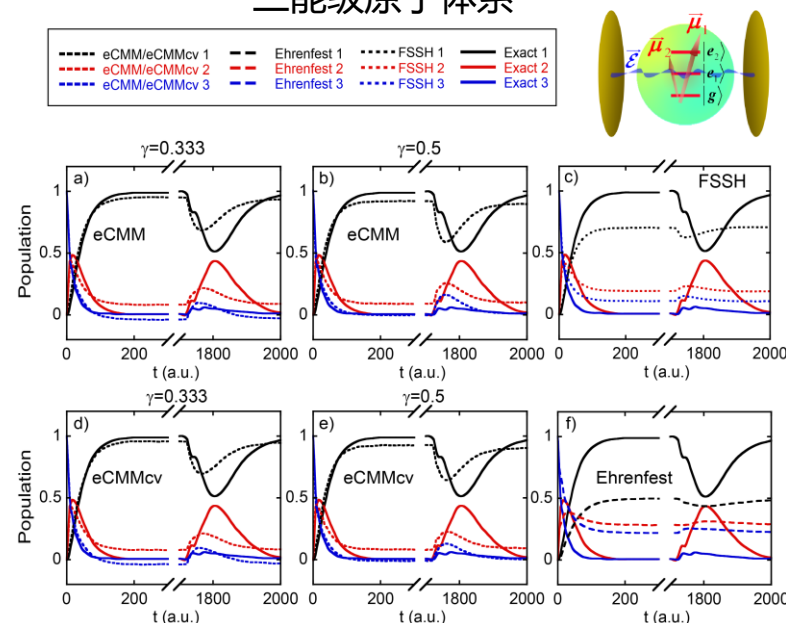
$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N_e} \varepsilon_k |k\rangle\langle k| + \sum_{k,k'}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_p} \omega_{\alpha} \hat{R}_{\alpha} \lambda_{\alpha} \mu_{kk'} |k\rangle\langle k'| + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_p} \left(\hat{P}_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 \hat{R}_{\alpha}^2 \right)$$

模型描述原子激发态在无辐损光腔中的自发辐射，这里原子与腔内驻波模式的耦合为 $\lambda_{\alpha}(r_A) = \sqrt{\frac{2}{\varepsilon_0 L}} \sin\left(\frac{\alpha \pi r_A}{L}\right)$

两能级原子体系

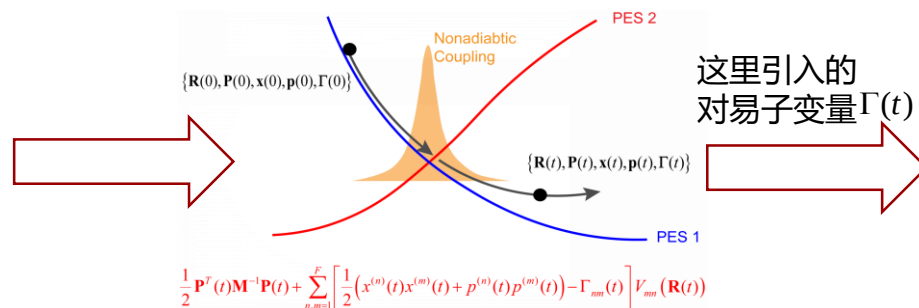
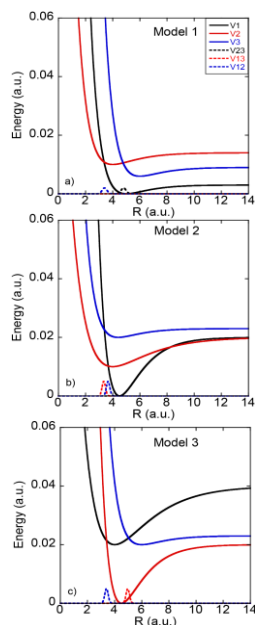


三能级原子体系

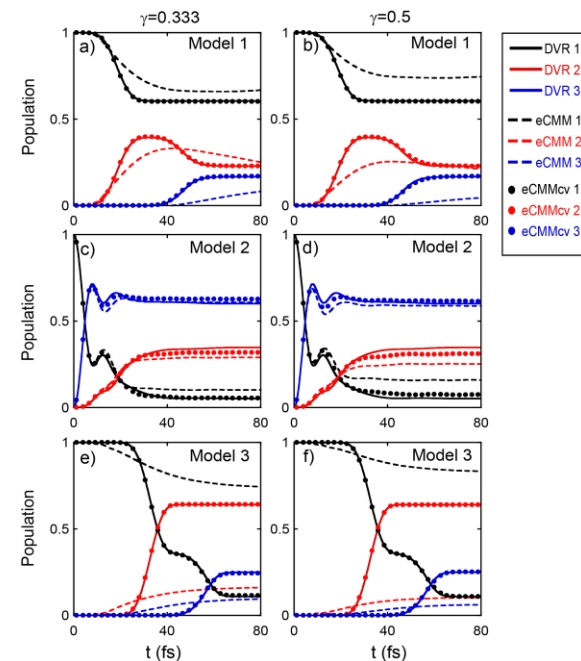


相比而言Ehrenfest/FSSH动力学甚至没有好的短时近似，相空间动力学方法更好地刻画了长时平衡极限以及1800au时的重吸收-再发射的相干峰。

2.3 非谐性体系：引入的对易子变量满足入耦BO极限

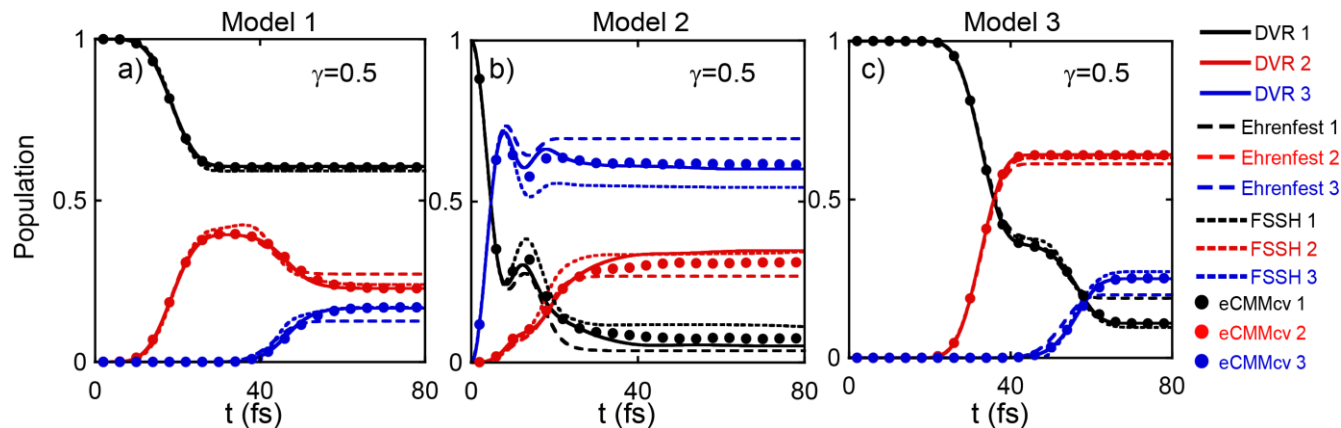


满足入耦BO极限，使映射模型适用到非谐体系。



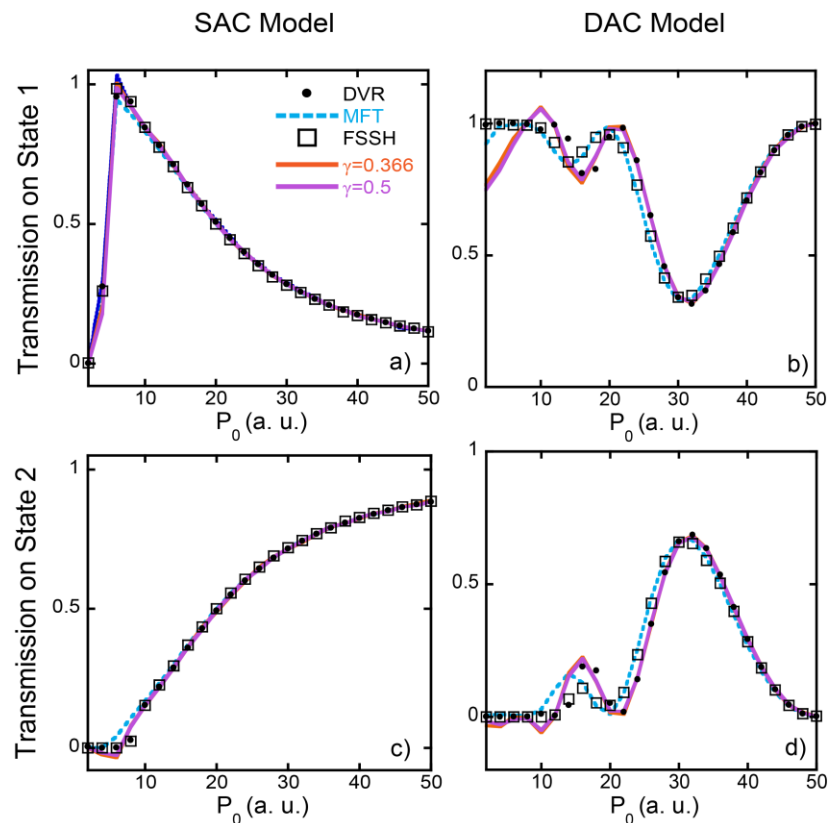
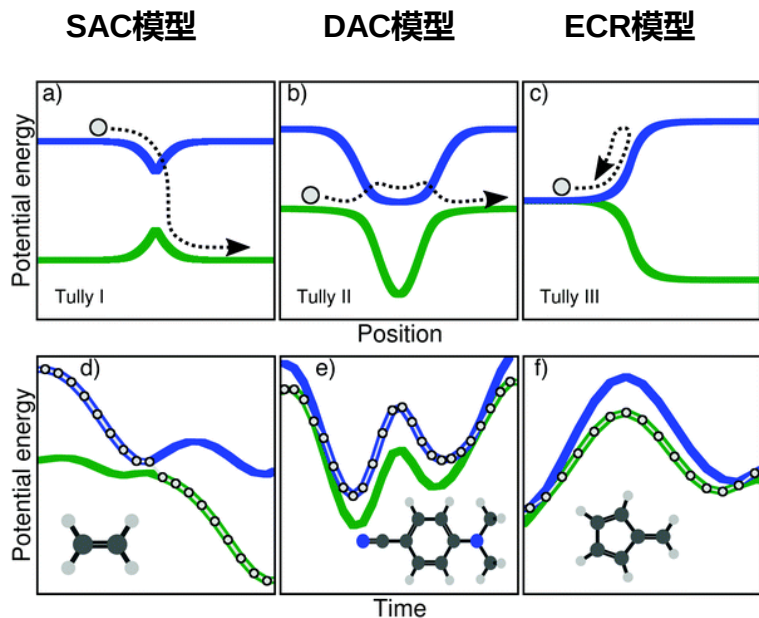
对比：

Ehrenfest/FSSH都存在误差，相空间映射模型则更符合严格结果



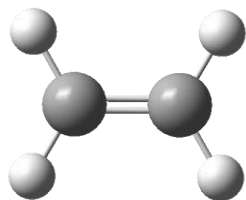
2.3 结果: Tully散射模型

Tully散射模型是包含了势能面交叉的各种情况, 是测试非绝热动力学方法的常用模型。

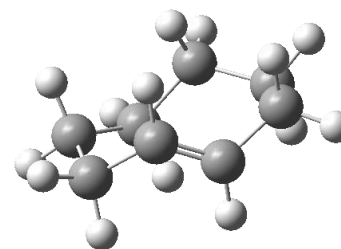
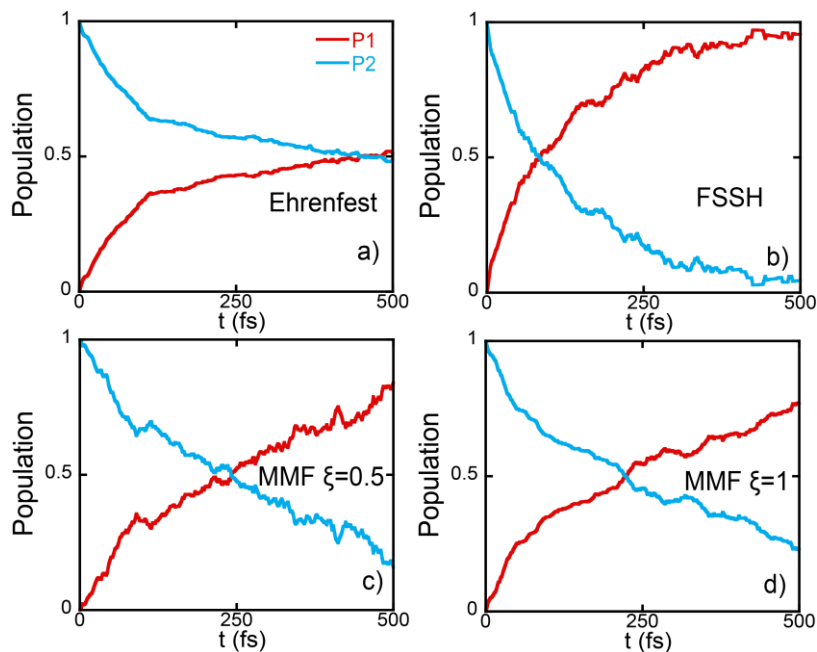


对于Tully的SAC模型以及DAC模型, 我们使用 eCMMcv的计算与Ehrenfest/FSSH进行了对比。

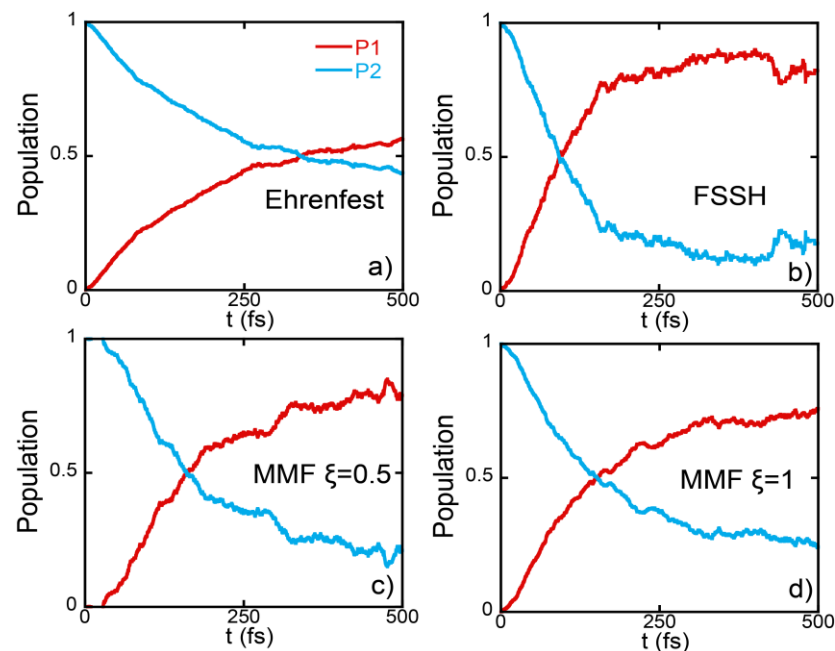
2.4 结果：实际体系的测试 —— 修正平均场



乙烯 (C₂H₄) 的光异构动力学



反式环辛烯 (C₈H₁₄) 的光异构动力学



PART 03 ▶

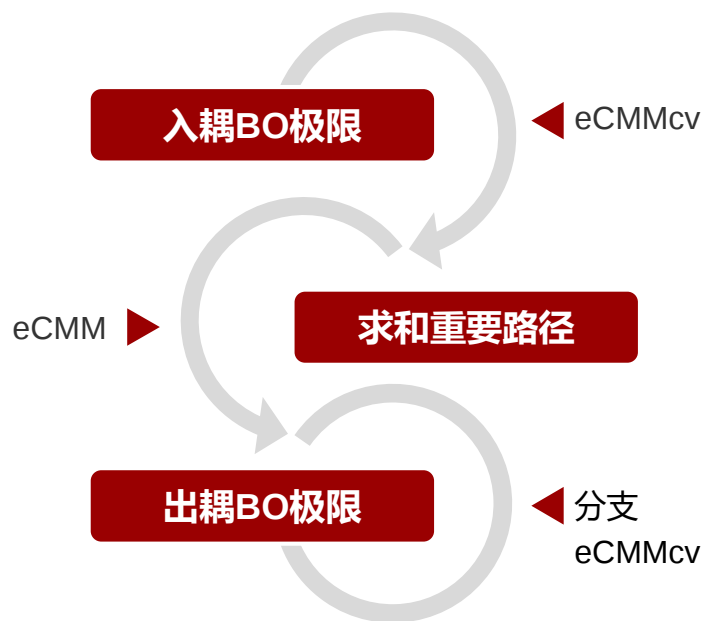
研究展望

Research Prospective

3.1 发展动态分支算法描述出耦合极限

• 活性分支的思路

学习FSSH的思想，使对易子变量的引入起到选择“活性态”的作用。

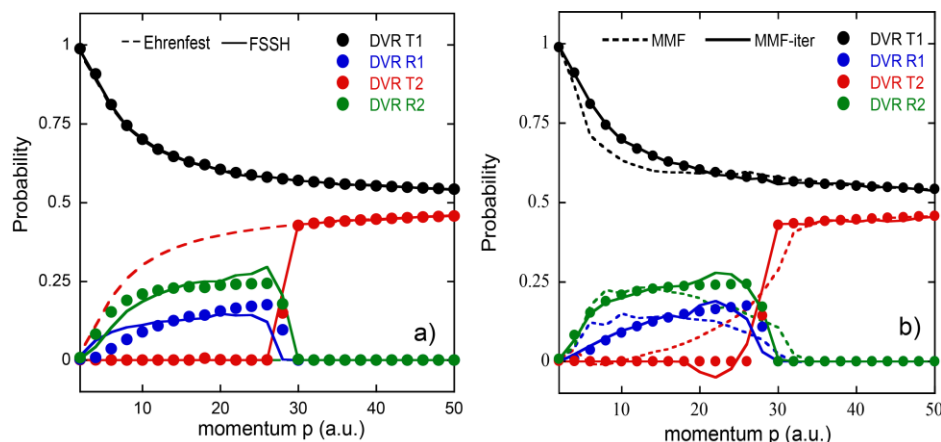


• 迭代分支的思路

借助MQCL的思想，使用密度矩阵做出耦合区域的迭代。比较适合于MMF相空间映射模型。

$$\begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{12}(t) \\ \rho_{21}(t) & \rho_{22}(t) \end{pmatrix} \xrightarrow{P_1} \begin{pmatrix} 1 & \eta \\ \eta^* & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{P_2} \begin{pmatrix} 0 & \eta \\ \eta^* & 1 \end{pmatrix}$$

以 $\left| \frac{\mathbf{d}_{12} \cdot \mathbf{M}^{-1} \mathbf{P}}{E_1 - E_2} \right| = 0.001$ 为阈值，在确定电子态上重新占据



3.2 输运性质的计算

时间关联函数与许多重要的动力学性质相联系，在相空间映射模型我们可以借助经典轨迹研究如下许多问题：

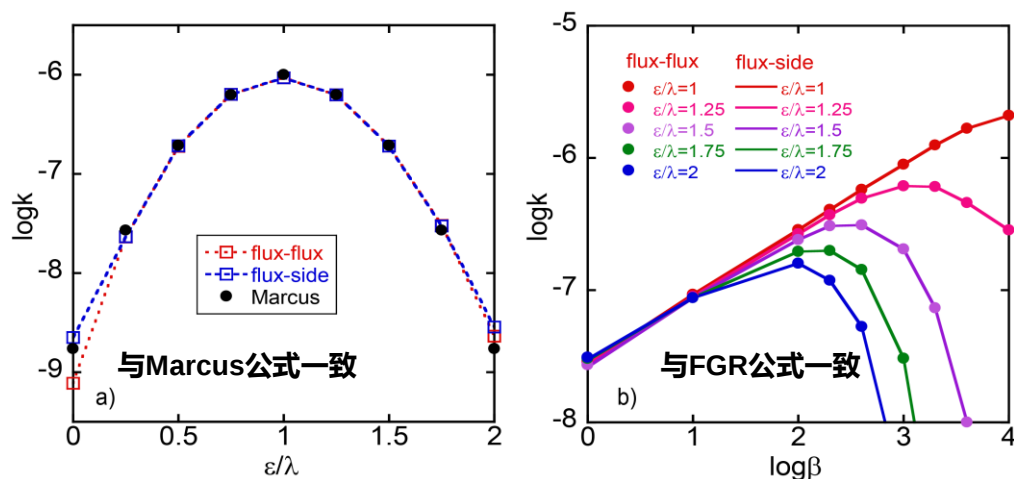
1) 反应速率模型的计算

$$k = Q_r^{-1} \int_0^{t_p} \text{Re}[C_{ff}(t)] dt = Q_r^{-1} \lim_{t \rightarrow \infty} \text{Re}[C_{fs}(t)]$$

$$C_{ff}(t) = \text{Tr} \left[\hat{F} e^{iH(t+i\beta/2)} \hat{F} e^{-iH(t-i\beta/2)} \right]$$

$$C_{fs}(t) = \text{Tr} \left[\hat{F} e^{iH(t+i\beta/2)} \hat{h} e^{-iH(t-i\beta/2)} \right]$$

$$\hat{F} = (i/\hbar) [\hat{H}, \hat{h}]$$



2) 非绝热体系光谱的计算 (See Appendix)

基于线性响应理论：

$$\kappa(\omega) = -\frac{2\pi}{n(\omega)} \text{Im} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \text{Im} \frac{2}{3\hbar} \sum_{a=x,y,z} \text{Tr}(\hat{\mu}_a(t) \hat{\mu}_a(0) \hat{\rho}_{eq})$$

$$\hat{\mu}_a(t) = \sum_{j=1}^F (\mu_{j0} |j\rangle \langle 0| + c.c.)$$

3) 载流子迁移率的计算

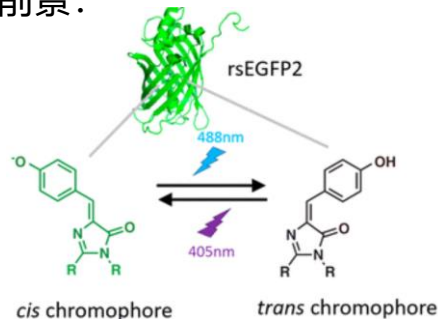
基于线性响应理论 (Kubo公式) :

$$\mu = \frac{\beta}{2e_0} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \hat{j}(t) \hat{j}(0) \rangle dt \quad \hat{j} = \frac{e_0 VR}{i} \sum_n (c_{n+1}^\dagger c_n - c_n^\dagger c_{n+1})$$

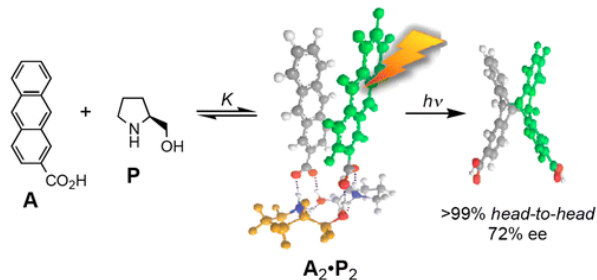
3.3 实际体系的模拟

我们还将关注实际（光）化学体系中的应用前景：

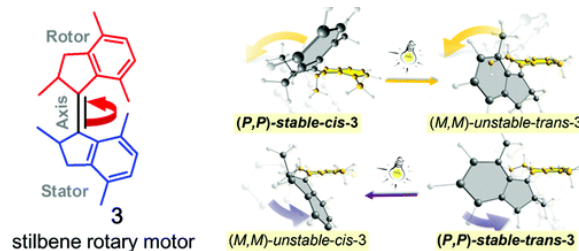
- 光化学中顺反选择性



- 不对称的光化学反应



- 光学分子马达的模拟



基于相空间的非绝热轨迹动力学的直接模拟有望应用于复杂分子体系，以揭示其动力学机制

方式：体系映射模型→映射相空间

- 单位对应 & 求迹对应 → 给出自旋玻色模型正确的长时极限
 - 发展了约束采样的经典映射模型CMM，我们建立了一套相空间映射的理论框架，对映射模型中的“零点能因子”有新认识。
 - 使用对易子变量代替零点能因子，保证了入耦BO极限，在非谐性模型上表现良好。
-
- ✓ 谐振模型：自旋玻色模型、位点激子模型、光腔原子模型
 - ✓ 非谐模型：多态Morse势、Tully散射问题等
 - ✓ 实际模型：乙烯等小分子

在常耦合或强耦合区域，相空间映射途径存在超越Ehrenfest/FSSH的优势。

现存的挑战:

- 相空间的正定性问题
- 零点能因子与轨迹稳定性问题
- 动态分支问题

后续展望

- ◆ 我们将继续改进基于相空间映射的分支描述（以及推广到混合态问题以及退相干描述）
- ◆ 探索映射相空间在输运问题中的应用
- ◆ 探索映射相空间在实际分子体系中的应用



感谢老师批评与指导

THANKS TO THE TEACHER'S CAREFUL GUIDANCE

以及感谢我的合作者吴柏华、龚志浩

答辩人：贺鑫 | 导师：刘剑

Q & A

感谢莅临：

邵嗣烘（北京大学）
周珍楠（北京大学）
李新征（北京大学）
邵久书（北京师范大学）

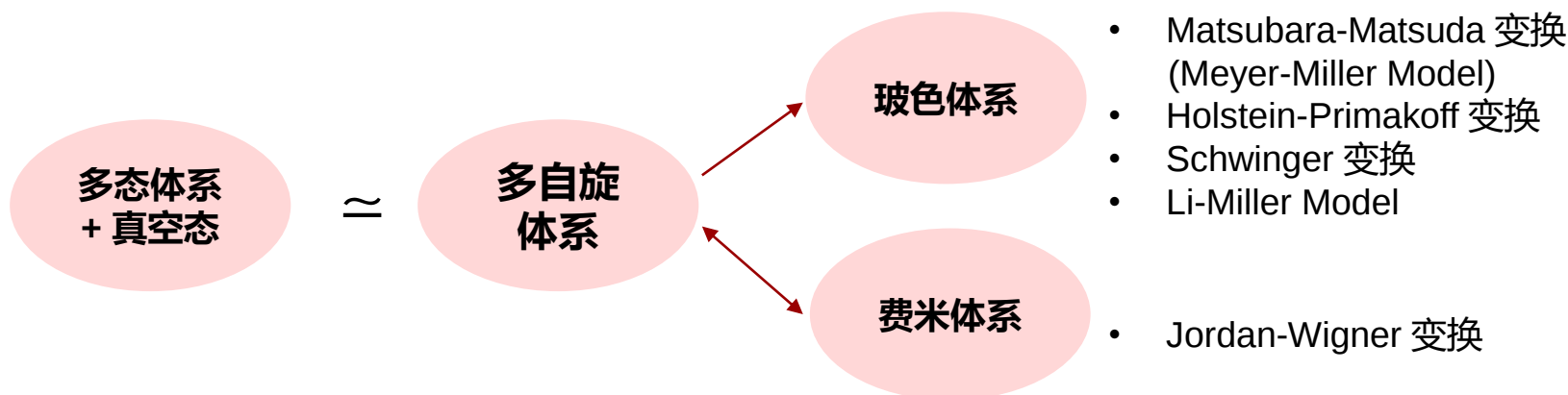
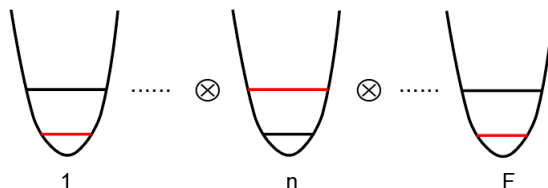
胡憾石（清华大学）
许雪飞（清华大学）
史 强（中科院化学所）
兰峥岗（华南师范大学）

Appendix 1: 关于体系映射的研究框架

体系映射下利用（量子）动力学方法研究问题的实质：玻色子化（对应正则变量空间）

$$\sum_{m,n=1}^F H_{mn} |m\rangle\langle n| \mapsto H_{map}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{m,n=1}^F H_{mn} \left[\frac{1}{2} (\hat{x}_m \hat{x}_n + \hat{p}_m \hat{p}_n) - \frac{1}{2} \delta_{nm} \right]$$

$$|n\rangle \mapsto |n\rangle_{SEO} :$$



映射方式将**多态体系**、**玻色体系**、**费米体系**彼此联系，即可借助一者的性质等价研究其他体系的性质

Appendix 2: 相空间映射的不同构造条件测试

除了eCMM/eCMMcv外，相空间映射模型还可以基于轮换占据条件给出下述的各种构造：

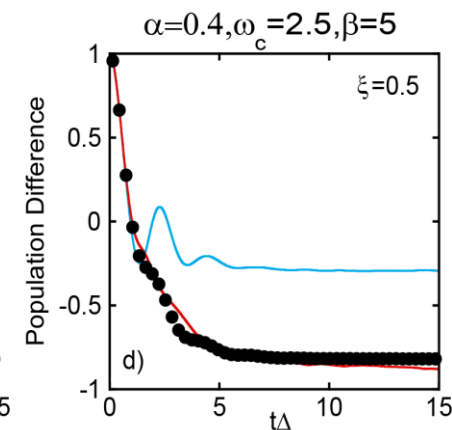
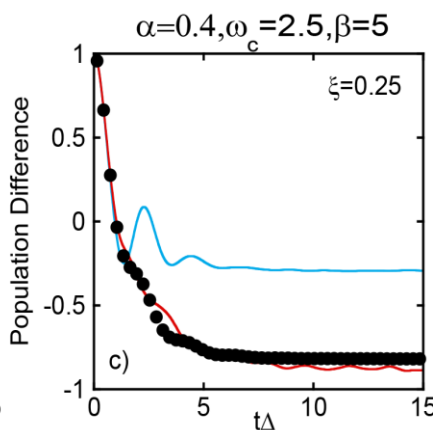
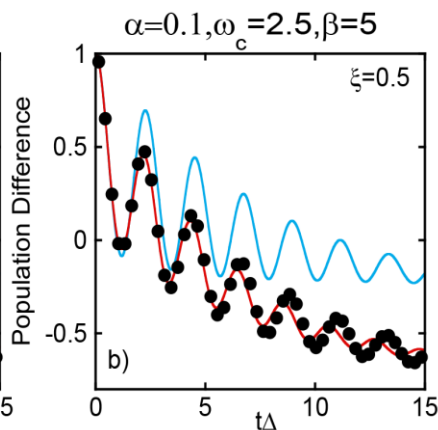
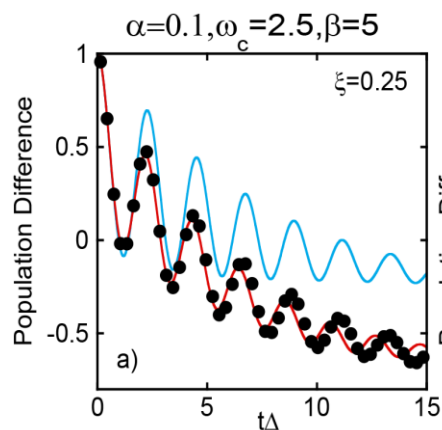
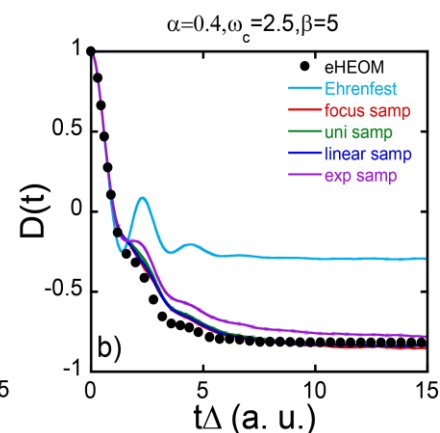
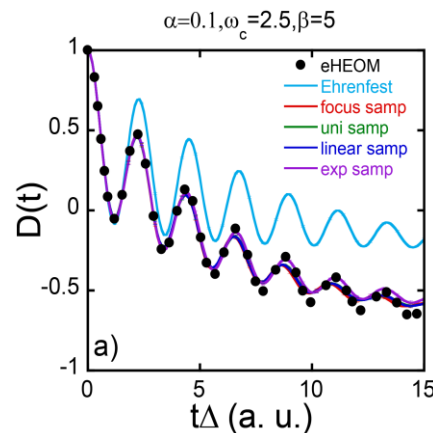
Focus方案 $\rho(\gamma) = \delta(\gamma - \gamma_w), \quad \gamma_w = (\sqrt{F+1}-1)/F$

Uni方案 $\rho(\gamma) = h(\gamma)h\left(\frac{\sqrt{3F+9/4}-3/2}{F} - \gamma\right)$

Linear方案 $\rho(\gamma) = \gamma h(\gamma)h\left(\frac{\sqrt{2F+16/9}-4/3}{F} - \gamma\right)$

Exp方案 $\rho(\gamma) = \exp\left[-\left(1+\sqrt{1+2F}\right)\gamma\right]$

MMF方案 $\rho_\xi(\gamma) = \left(1 - \frac{1}{F\xi^2 + 2\xi}\right)\delta(\gamma) + \frac{1}{F\xi^2 + 2\xi}\delta(\gamma - \xi)$



Appendix 3: MMF相空间映射的轨迹稳定性对比

$$V_{11} = \frac{1}{2} m \omega^2 R^2$$

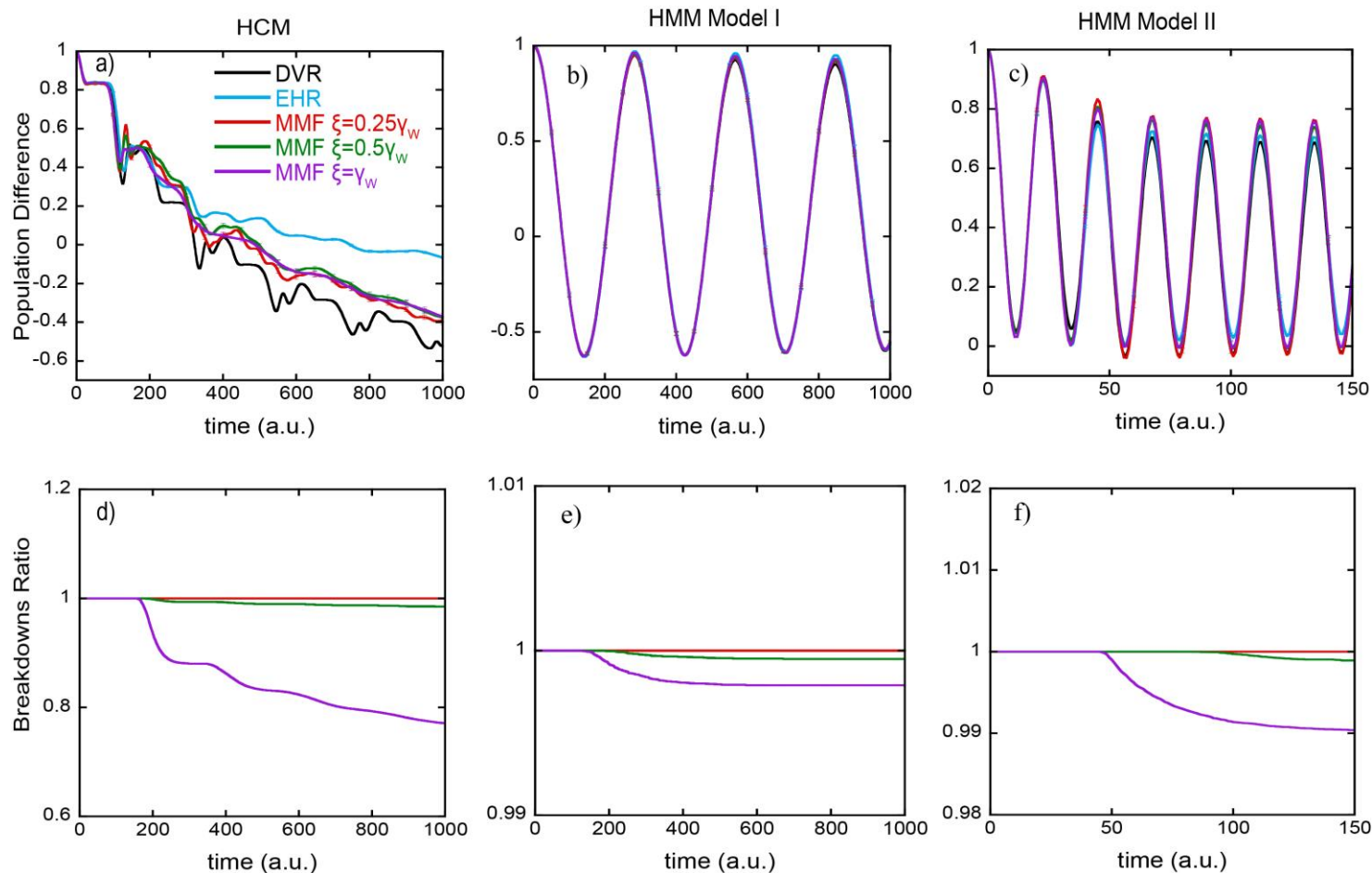
$$V_{22} = A(e^{-\alpha(R-R_e)} - 1)^2 + B$$

$$V_{12} = V_{21} = C[1 - \tanh \beta(R - R_c)]$$

$$V_{11}(R) = (1 - \alpha) \frac{1}{2} m \omega^2 (R + R_e)^2 + \alpha [D_e(1 - e^{-a(R+R_e)})^2] + \varepsilon$$

$$V_{22}(R) = (1 - \alpha) \frac{1}{2} m \omega^2 (R - R_e)^2 + \alpha [D_e(1 - e^{-a(R-R_e)})^2] - \varepsilon$$

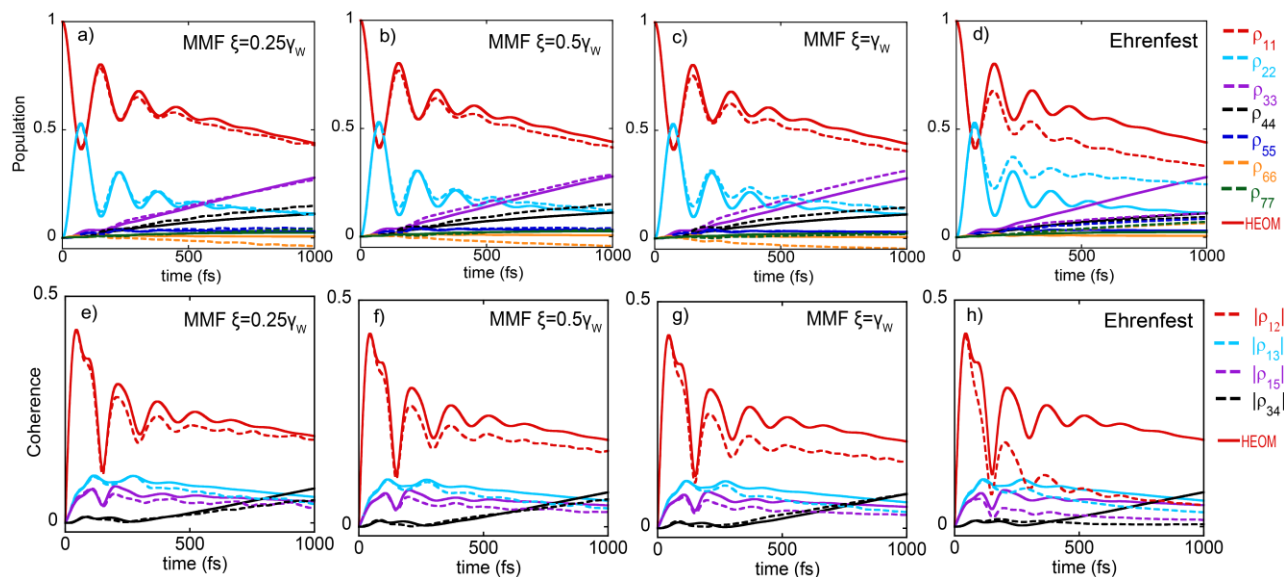
$$V_{12}(R) = V_{21}(R) = \Delta$$



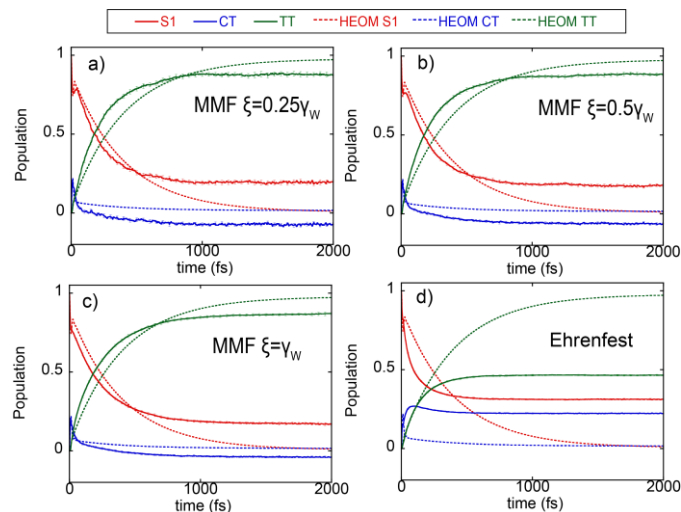
Appendix 4: MMF相空间映射计算2态以上的多电子态模型

MMF方案对于大于两个的多电子态系统同样表现良好

FMO的布局数转移动力学



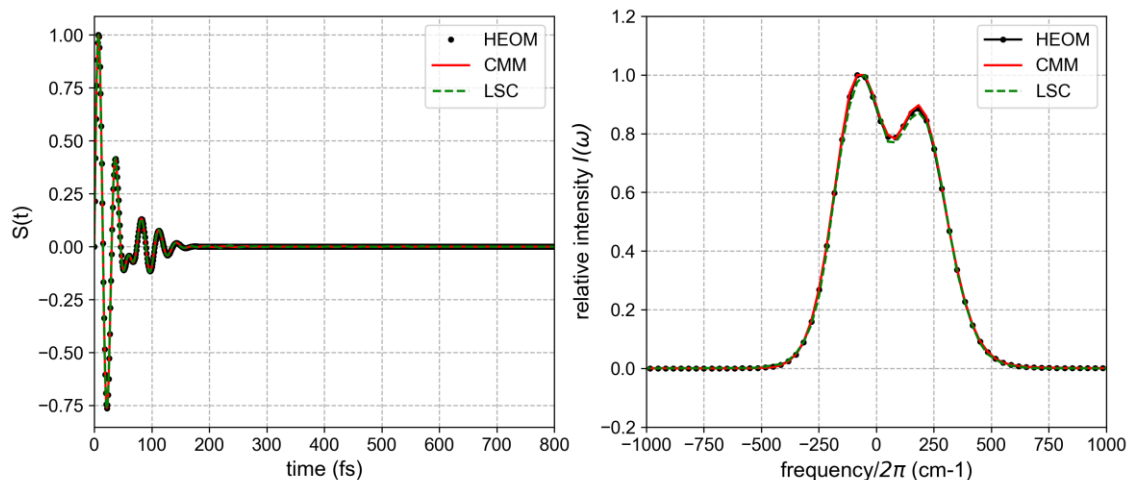
并五苯单重态裂分动力学



Appendix 5: 光谱性质的计算 (eCMM vs LSC)

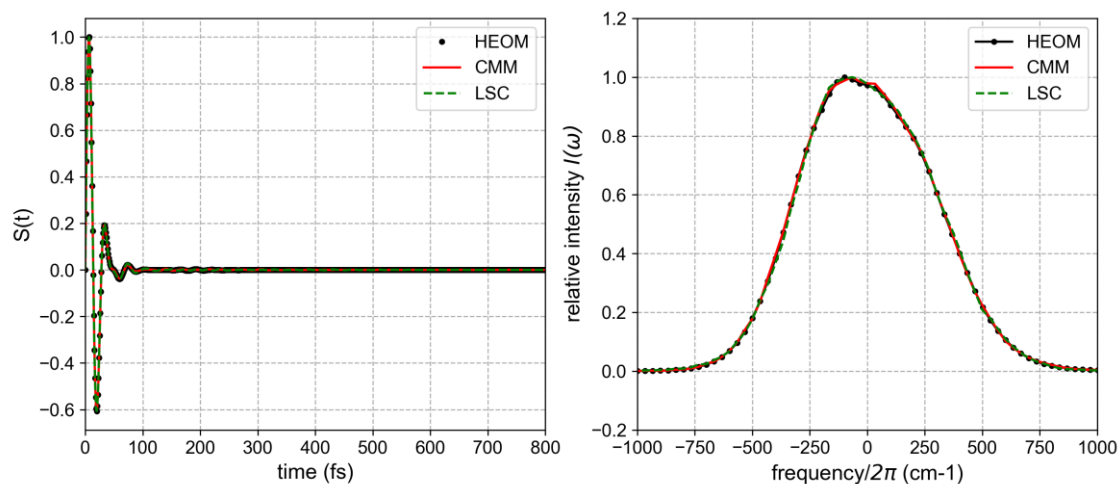
我们对标了eCMM和LSC对比在两态位点激子体系的非绝热光谱的计算表现。

Comparison for 2-state site-exciton model (a) with $T = 300\text{K}$, $\omega_c = 18\text{cm}^{-1}$, $\lambda = 50\text{cm}^{-1}$



高温、慢热库、弱耦合

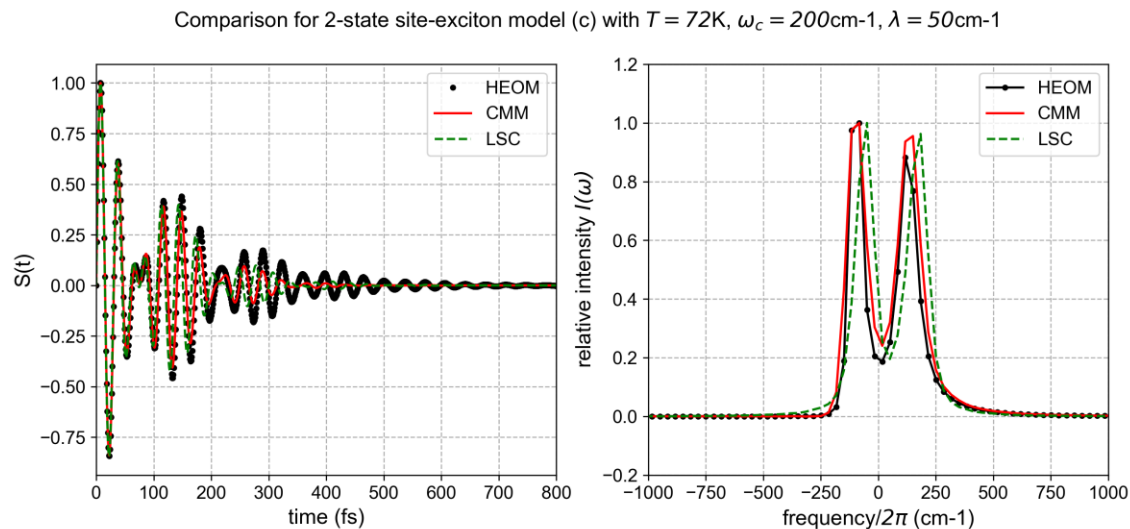
Comparison for 2-state site-exciton model (b) with $T = 300\text{K}$, $\omega_c = 18\text{cm}^{-1}$, $\lambda = 150\text{cm}^{-1}$



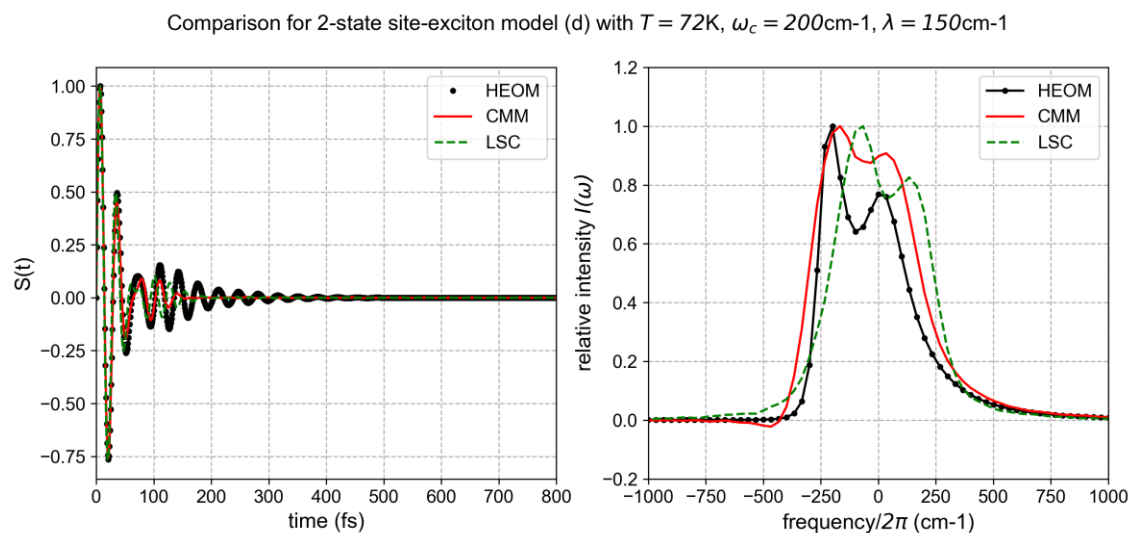
高温、慢热库、强耦合

Appendix 5: 光谱性质的计算 (eCMM vs LSC)

低温、快热库、弱耦合



低温、快热库、强耦合



Appendix 5: 光谱性质的计算 (eCMM vs LSC)

我们计算对比了FMO在300K, 77K以及30K下的光谱, 相空间映射方法相比于传统LSC映射方式更加准确

