



# 课题报告

## 发展相空间映射模型的下 非绝热动力学轨迹近似方法

北京大学化学与分子工程学院  
物理化学专业

报告人：贺 鑫

2021-11-27

# 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：量子力学复杂性，从单体问题到多体问题

我们的目标是物理观测值  $\langle \psi | A | \psi \rangle$ ，对此量子力学有不同的形式

- ✓ 波函数形式 (Schrödinger).
- ✓ 矩阵形式 (Heisenberg).
- ✓ 密度矩阵形式 (Landau; von Neumann).
- ✓ 相空间形式 (Wigner).
- ✓ 路径积分形式 (Feynman).
- ✓ 二次量子化 (Fock).
- ✓ 变分形式.
- ✓ 引导波形式 (de Broglie-Bohm).
- ✓ Hamilton-Jacobi形式.

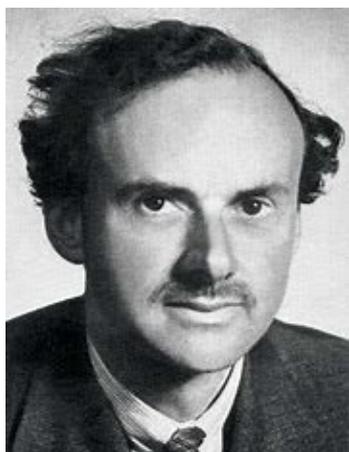
$$i\hbar\partial_t\psi = H\psi$$

$$\partial_t A = [A, H] / i\hbar$$

$$\partial_t \rho = -[\rho, H] / i\hbar$$

$$\partial_t \rho_W = -\{\{\rho_W, H_W\}\}$$

一维单体问题：一维偏微分方程  
↓  
高维多体问题：维度灾难 / NP难题



The mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.

— Dirac

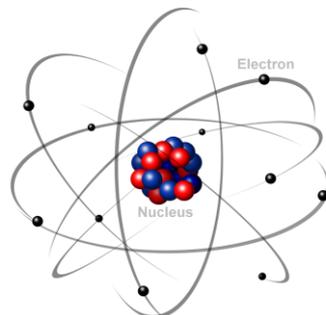
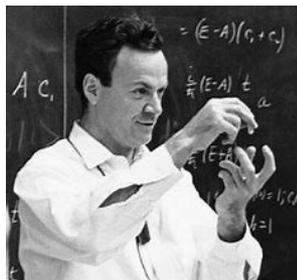
$$\Psi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}, t)$$

我是谁？我在哪？我应该到哪去？

如何表示、如何求解、如何演化

# 1.1 背景：量子力学复杂性，电子与原子核两种对象

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



Quantum  
Nature  
两级结构

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_I \frac{(-1)}{2M_I} \nabla_I^2}_{\text{nuclear kinetic energy}} + \underbrace{\left( \sum_i \frac{(-1)}{2} \nabla_i^2 + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \right)}_{\text{BO Hamiltonian}}$$

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

$$\Psi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}, t) \approx \chi(\mathbf{R}, t) \psi_g(\mathbf{r})$$

## 电子的量子效应

- 能级离散；全同性
- 易于基组展开处理

## 核的量子效应

- 能级紧密（接近连续）
- 有较好的经典图像

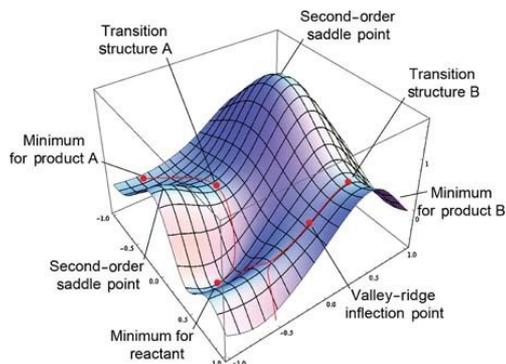
- 基态计算：KSDFT, Hartree-Fock/post-HF 等
- 激发态计算：CASPT2, MRCI, TDDFT 等

- 非局域性：单势能面上的量子效应（零点能、隧穿等）
- 非绝热性：在多态势能面的量子效应（分支与相干）

# 1.1 背景：电子与核运动耦合——非绝热动力学

成立

- 势能面差很大
- 弱的态-态耦合

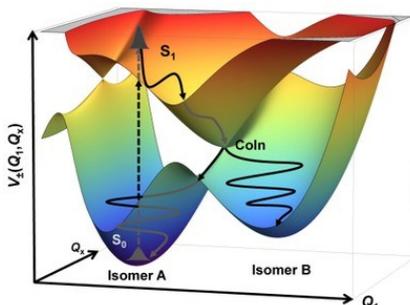


基态化学过程 (热化学)

## Born-Oppenheimer 近似

失效

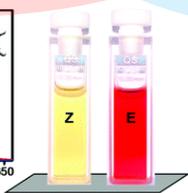
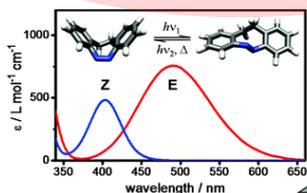
- 势能面差较小
- 强的态-态耦合



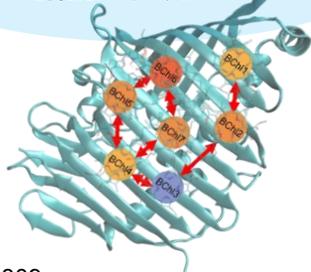
激发态化学过程 (光化学)

非绝热动力学

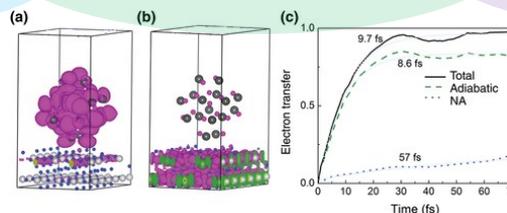
化学体系  
光化学反应



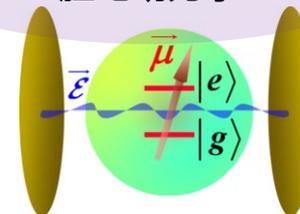
生物体系  
光捕获系统FMO



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：非绝热动力学中核的描述图像

## 波函数图像

基于DFVP的波函数方法

- MCDTH
- 随自由度指数发散
- 势能面可分解降维



利用TBF向轨迹过渡

- AIMS / MCE



## 轨迹图像

经典力学：密度演化用轨迹系综表达

$$\rho_{classical}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) = \frac{1}{N} \sum_k^N \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}^{(k)}(t)) \delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}^{(k)}(t))$$

然而，量子力学中没有“真正轨迹”

**纠缠**

如Bohm动力学

**相干**

如路径积分, SCIVR

**量子相空间**

(Wigner)  $\rho_w(x, p) = \int dy \langle x - y/2 | \hat{\rho} | x + y/2 \rangle e^{ipy/\hbar}$

$$\star = \exp \left[ \frac{i\hbar}{2} (\vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_P - \vec{\nabla}_P \cdot \vec{\nabla}_R) \right]$$

$$\{\{A, B\}\} = \frac{1}{i\hbar} (A \star B - B \star A)$$

$$\partial_t \rho_w(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) = -\{\{\rho_w(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t), H_w(\mathbf{R}, \mathbf{P})\}\}$$

## 解析的泛函

基于（解析的）影响泛函

- QuaPI (注：PI针对电子态)
- HEOM
- SLNE
- 针对模型体系（简谐近似)



也向轨迹过渡

- QCPI(=MQCL)

对于单态  $\rho_w$  是一个实标量函数  
对于多态  $\rho_w$  是一个厄米的函数矩阵

### 1.3 背景：混合量子经典图像

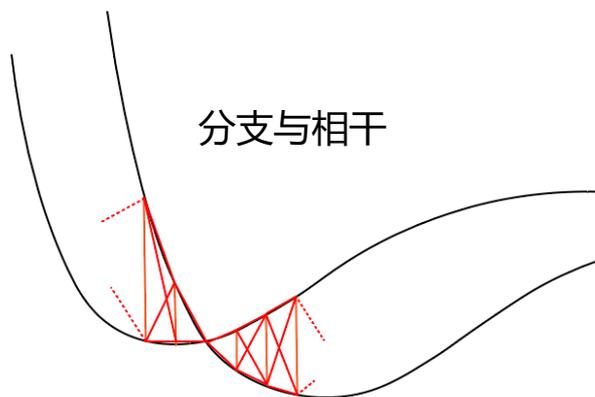
多态体系  $\hbar_N$  的一阶近似

混合量子经典刘维尔方程 (MQCL)

$$\partial_t \rho_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) = -\frac{1}{i\hbar} \sum_k [\rho_{ik} H_{kj} - H_{ik} \rho_{kj}] - \mathbf{M}^{-1} \mathbf{P} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \rho_{ij} - \frac{1}{2} \sum_k [\mathbf{F}_{ik} \cdot \nabla_{\mathbf{P}} \rho_{kj} + \nabla_{\mathbf{P}} \rho_{ik} \cdot \mathbf{F}_{kj}]$$

Force Matrix:  $\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{R}} V_{ij} - \sum_k (\mathbf{d}_{ik} V_{kj} - V_{ik} \mathbf{d}_{kj})$

Nonadiabatic coupling tensor:  $\mathbf{d}_{ij} = \langle \phi_i | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_j \rangle$



优点

- 静核极限：von Neumann方程
- 单态极限：经典Wigner轨迹

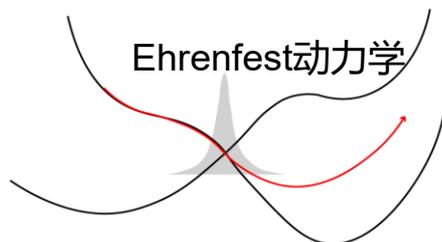
困难

- $\rho_{ij}$  非实，存在  $\rho_{ij}$  向  $\rho_{i'j'}$  的转移
- 因此跳跃会累积权因子和相位
- 随时间呈指数发散，收敛困难

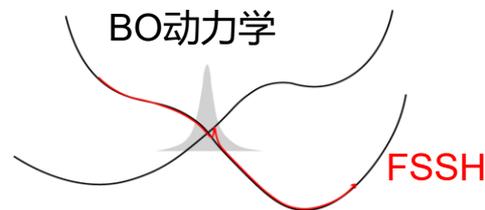
MQCL在模型体系/一维体系，可以利用一些数值技术得到（如QCPI/multi-thread）。但在高维非谐体系中MQCL是很难直接使用的，即对于真实的化学反应体系几乎没用。

# 1.3 背景：混合量子经典图像

实用的混合量子经典方式：基于MQCL的混合量子经典是难以实用的，下面是两种更实用近似



**Ehrenfest极限**  
平均势能面上运动



**Born-Oppenheimer极限**  
在绝热势能面上演化，并适时跳跃

$$\rho_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) \approx \rho_{ij}(t) \rho_{nuc}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_t \rho_{ij}(t) = -\frac{1}{i\hbar} \sum_k [\rho_{ik} H_{kj} - H_{ik} \rho_{kj}] \\ \partial_t \rho_{nuc}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) = -\mathbf{M}^{-1} \mathbf{P} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \rho_{nuc} - Tr[\mathbf{F} \rho] \cdot \nabla_{\mathbf{P}} \rho_{nuc} \end{array} \right.$$

$$\omega_{j \rightarrow n} = \max \left[ -\frac{2dt}{\rho_{jj}} \left( \text{Im}[\rho_{nj} H_{jn}] - \text{Re}[\rho_{nj} \mathbf{d}_{jn} \cdot \mathbf{M}^{-1} \mathbf{P}] \right), 0 \right]$$

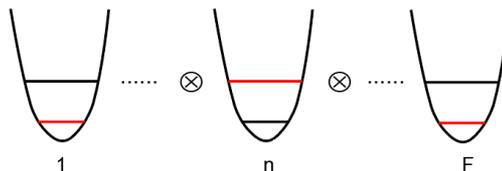
$$\mathbf{F}_{ij} = \underbrace{-\nabla_{\mathbf{R}} E_i \delta_{ij}}_{\text{BO force}} - \underbrace{\sum_k (\mathbf{d}_{ij} E_j - E_i \mathbf{d}_{ij})}_{\text{correction direction after hopping}}$$

然而上述近似 (Ehrenfest / FSSH) 有时被认为是Ad hoc的，在一些问题上的数值效果也时常不理想。

发展**更准确有效**的 (混合量子经典) 轨迹近似方法，是本课题工作的主要目标。

# 1.4 背景：非绝热动力学—电子态描述图像，映射模型

将 (透热) 电子态映射到一族谐振子体系  $|n\rangle \mapsto |n\rangle_{SEO} : \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---}$



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



Meyer-Miller-Stock-Thoss哈密顿量

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

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

轨迹近似

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)

准经典哈密顿动力学近似等: PBME, SQC

## 优点:

- 零点能因子将多态体系的**非绝热效应**与映射体系**零点能效应**对应。
- 核与电子的演化可以被统一处理。

## 缺点:

- 从映射的谐振子波函数采样无法保证多态体系映射的总作用量为1。
- 映射体系的轨迹近似无法避免这些不物理的自由度——轨迹也会数值不稳定。
- 对bias的多能级耗散体系的长时计算不正确

H.-D. Meyer and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3214-3223.  
 G. Stock and M. Thoss, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78 (4), 578-581.  
 X. Sun, H. B. Wang, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 7064-7074.  
 P. Huo and D. F. Coker, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 184108.  
 S. J. Cotton, K. Igumenshchev, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 084104.

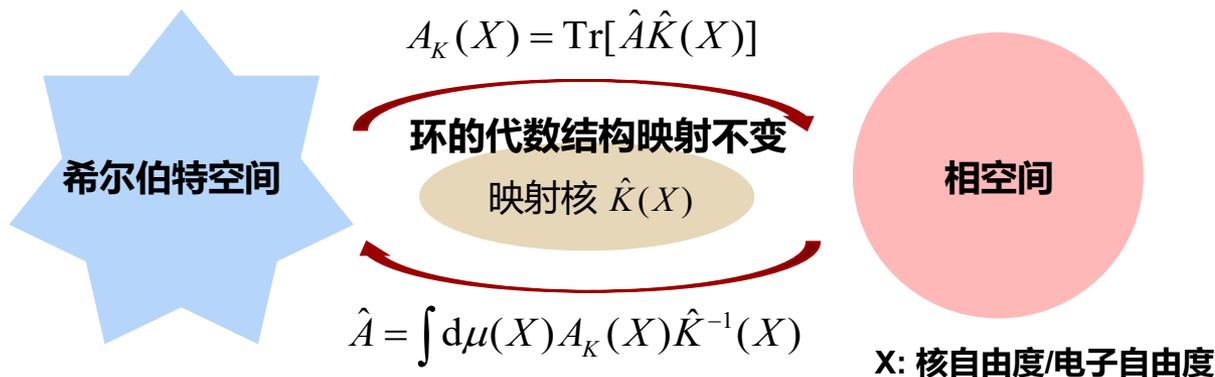
PART 02 ▶

# 研究进展

Research Progress

## 2.1 离散相空间映射的理论框架：确立一一映射的关系

- 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)

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

相空间与对偶相空间

4) 乘法对应 (Multiplication)

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

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

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

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...

Example

$$\hat{K}_{Wigner}(R, P) = \frac{\hbar}{2\pi} \int d\zeta \int d\eta e^{i\zeta(\hat{R}-R) + i\eta(\hat{P}-P)}$$

## 2.1 离散相空间映射的理论框架：约束下所定义的电子态相空间

- **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  $\mu(dx dp) = F dx dp$

特别地我们发展的eCMM选取

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

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

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

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

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

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

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

$$-\gamma f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \tilde{\Xi} \tilde{\Xi}^* g(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad \tilde{\Xi} = \frac{1}{2} \sum_n (\tilde{\partial}_{x_n} - i\tilde{\partial}_{p_n}) (\tilde{\partial}_{x_n} + i\tilde{\partial}_{p_n})$$

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

Classical !

## 2.1 离散相空间映射的理论框架：统一相空间下的混合量子经典

将MQCL在电子的eCMM映射相空间中表达：

微分积分方程：

$$\partial_t \rho_{map}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = -\mathbf{M}^{-1} \mathbf{P} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \rho_{map} - \rho_{map} (\vec{\nabla}_{\mathbf{x}} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{p}} - \vec{\nabla}_{\mathbf{p}} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{x}}) V_{map} \\ + \int_S \mu(dx'dp') \nabla_{\mathbf{p}} \rho_{map}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{x}', \mathbf{p}', t) \cdot \text{Re Tr} \left[ \hat{\mathbf{F}} \hat{K}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \hat{K}^{-1}(\mathbf{x}', \mathbf{p}') \right]$$

其中红色部分来源于对相空间的高阶导数，没有办法理解成独立的轨迹近似（即微分连续性方程的形式），这里使用其积分形式表达。

如果假设  $\nabla_{\mathbf{p}} \rho_{map}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{x}', \mathbf{p}')$  不依赖于  $\mathbf{x}', \mathbf{p}'$ ，或者等价地来说对于Moyal乘积作近似：

$$\frac{1}{2} \left( \mathbf{F}_{map} \star \nabla_{\mathbf{p}} \rho_{map} + \nabla_{\mathbf{p}} \rho_{map} \star \mathbf{F}_{map} \right) \approx \mathbf{F}_{map} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \rho_{map}$$

那么该密度分布的演化符合一个连续性方程的形式，其等价使用经典哈密顿动力学轨迹的演化来代替密度分布的演化——即经典映射模型（classical mapping model）。

注：  $\partial_t \rho(\mathbf{X}) = -f(\mathbf{X}) \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \rho(\mathbf{X}) \leftrightarrow d_t \mathbf{X}_t = f(\mathbf{X}_t)$  唯连续性方程对应独立轨迹的图像

## 2.1 离散相空间映射的理论框架：非唯一性 & 其他变种形式

引入对易子变量，并使用一组辅助映射变量表达

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

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

积分约束因为辅助变量的引入而扩展为，

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

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

新的哈密顿动力学修正为

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

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

给定对易子变量分布的形式，对  $(\mathbf{x}, \mathbf{p})$  变量进行轮换占据约束

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

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

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



$$\int d\gamma \rho(\gamma) (F\gamma^2 + 2\gamma) = 1 \quad \text{不唯一}$$

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

使零点能因子尽量小，我们称之为修正的 Ehrenfest (MMF)

## 2.1 离散相空间映射的理论框架：整体计算流程

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

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

$\Gamma$

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

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

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

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

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

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

eCMM

eCMMcv

轮换占据

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 (即动力学上作经典轨迹近似)

关联函数(表示)

新的关联表示

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

$$\times A_W(\mathbf{R}(0), \mathbf{P}(0), \mathbf{x}(0), \mathbf{p}(0)) B_W(\mathbf{R}(t), \mathbf{P}(t), \mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t))$$

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”

$$\hat{H} = \varepsilon \hat{\sigma}_z + \Delta \hat{\sigma}_x + \sum_j \frac{1}{2} (\hat{P}_j^2 + \omega_j^2 \hat{R}_j^2) - \sum_j c_j \hat{R}_j \hat{\sigma}_z$$

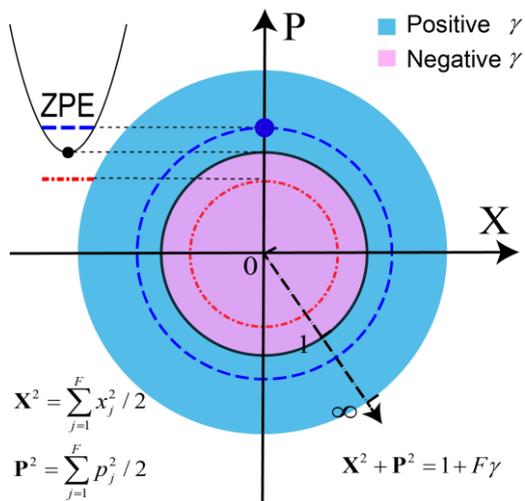
系统

环境

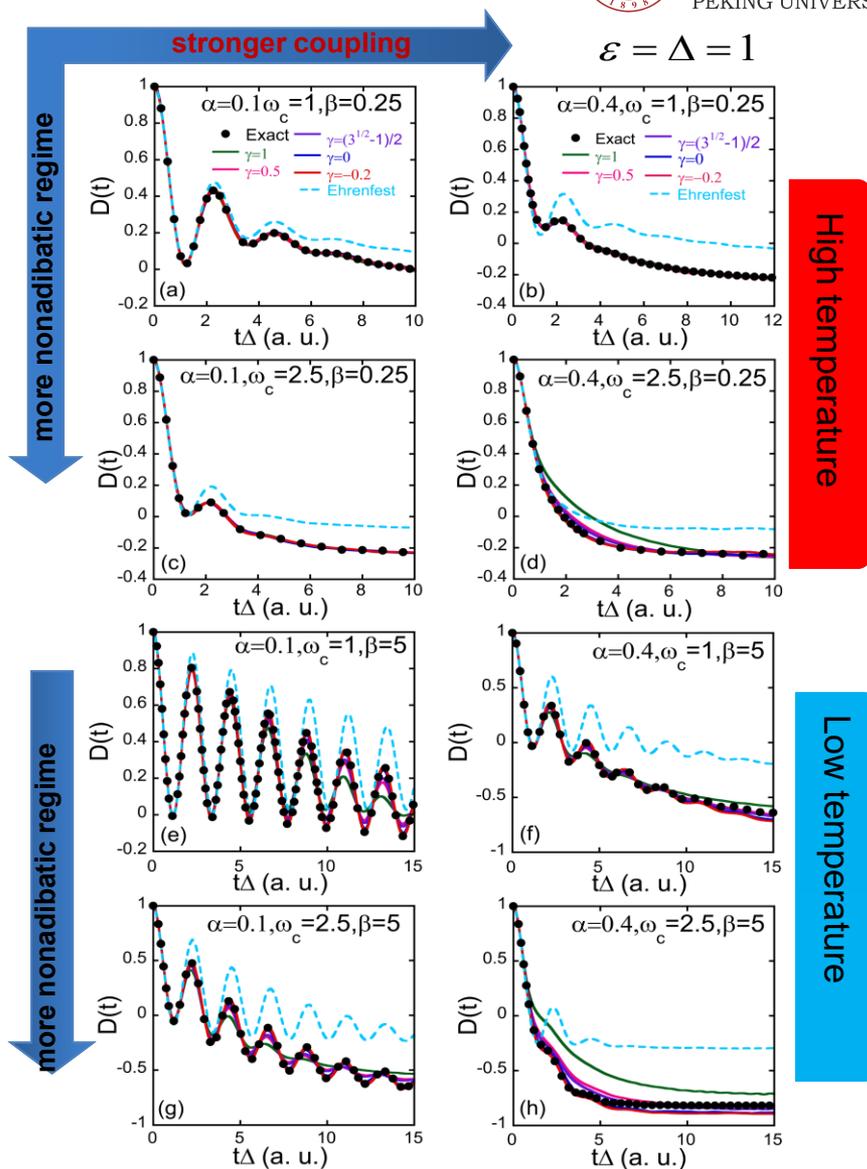
相互作用

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

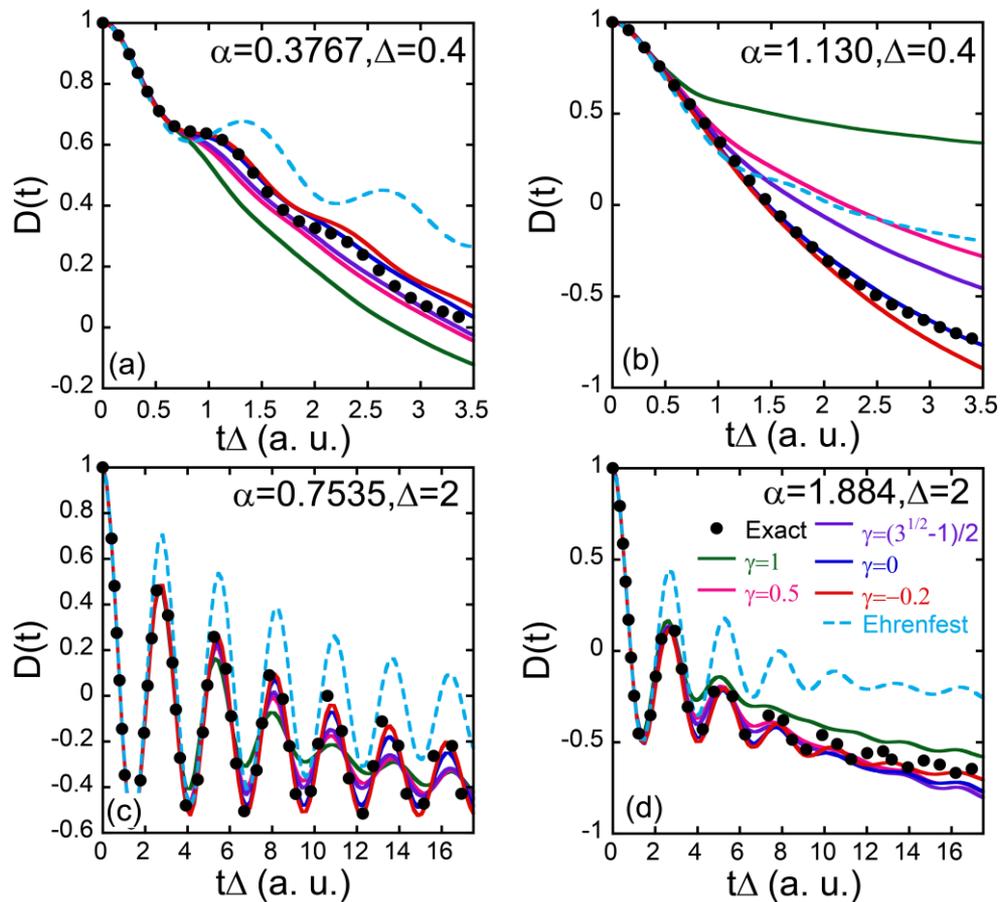
中  $\gamma$  可正可负,  $\gamma \in (-1/F, \infty)$



在自旋玻色模型中，更小（负）的  $\gamma$  给出更好的相干性描述



## 2.2 自旋玻色模型：零温&更强的记忆效应



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：绝热表象的计算对比

### 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  $\mathbf{P}_{kin}$

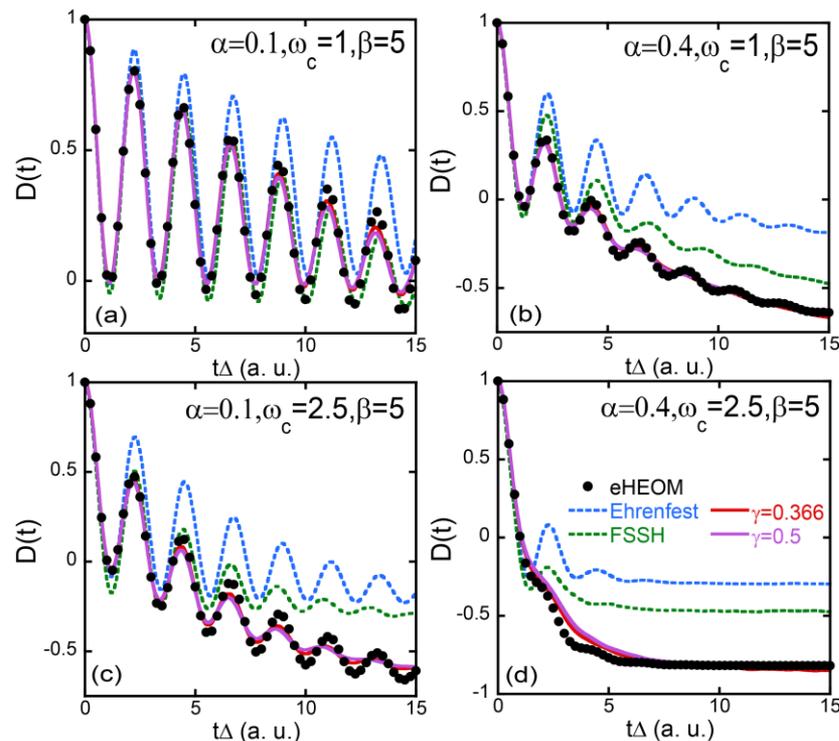
$$H_{map}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{\mu} \frac{\mathbf{P}_{kin,\mu}^2}{2M_{\mu}} + \sum_{n,m=1}^F V_{mn}(\mathbf{R}) \left( \frac{1}{2} (x^{(n)} x^{(m)} + p^{(n)} p^{(m)}) - \Gamma_{nm} \right)$$

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

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

$$\dot{\mathbf{P}}_{kin,\mu} = - \sum_{n,m=1}^F \left[ \frac{1}{2} (x^{(n)} x^{(m)} + p^{(n)} p^{(m)}) - \sum_{k=1}^F \frac{S_k}{2} (\tilde{x}_k^{(n)} \tilde{x}_k^{(m)} + \tilde{p}_k^{(n)} \tilde{p}_k^{(m)}) \right] \\ \times \left[ \nabla_{\mathbf{R}_{\mu}} V_{mn}(\mathbf{R}) - \sum_k V_{mk}(\mathbf{R}) \mathbf{d}_{kn,\mu} + \sum_k \mathbf{d}_{mk,\mu} V_{kn}(\mathbf{R}) \right]$$

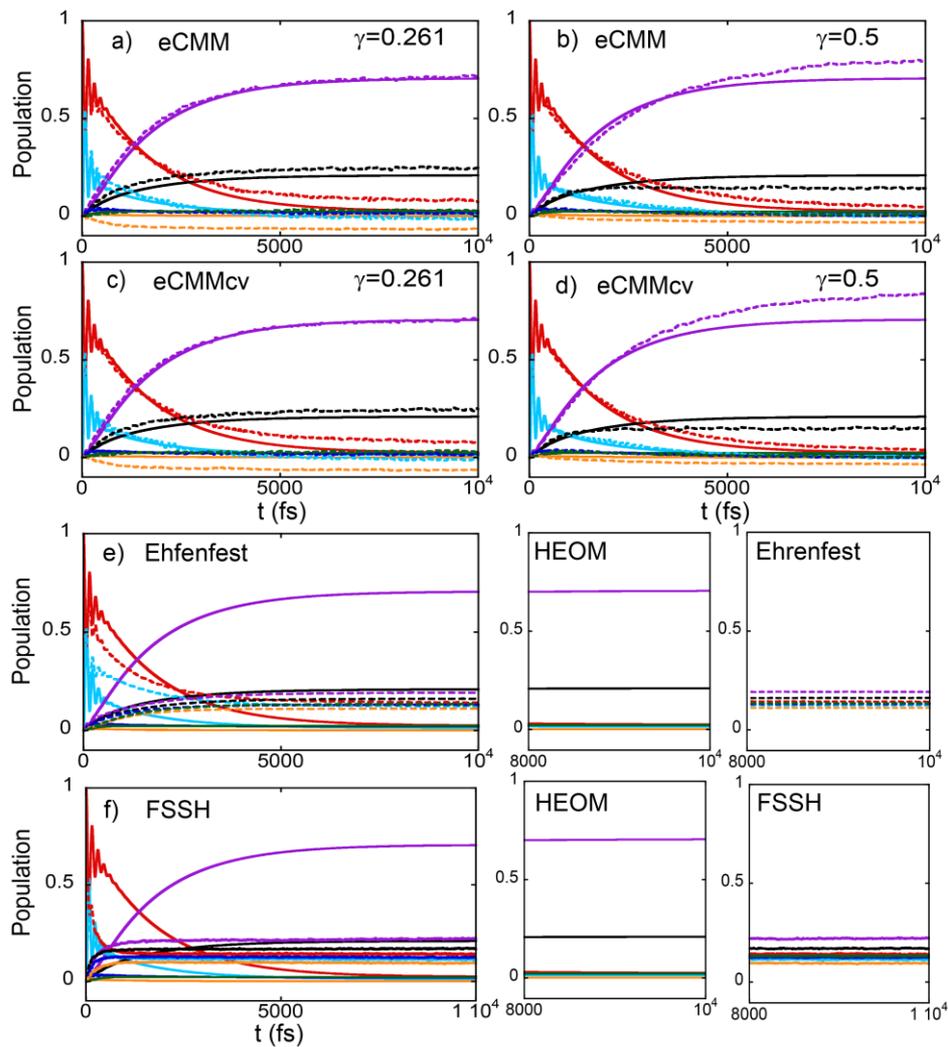
受力矩阵随表象协变



- 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



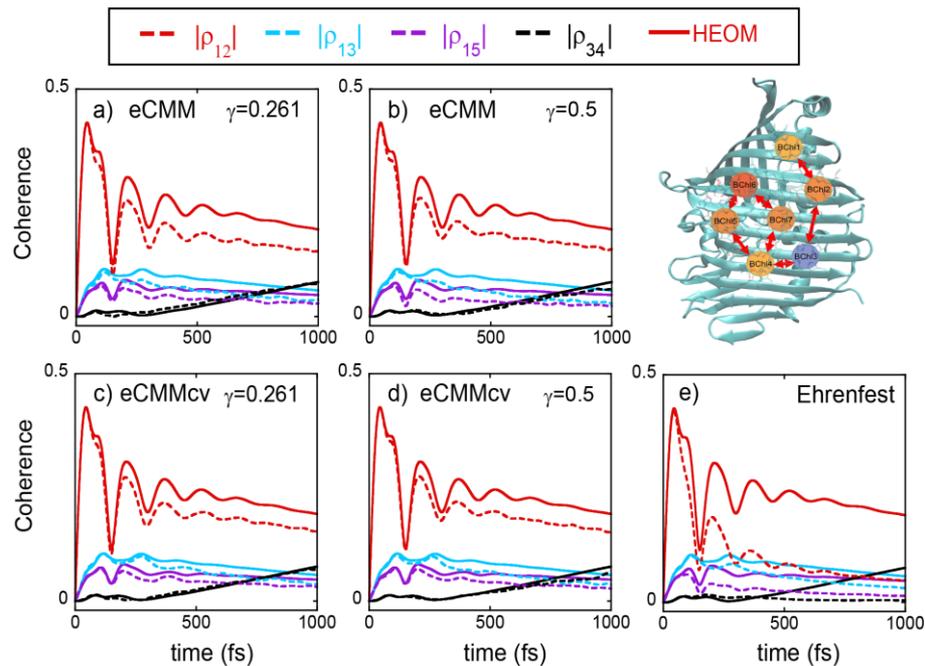
$$\hat{H} = \sum_{n,m=1}^F |\phi_m\rangle V_{mn} \langle \phi_n| + \sum_k \sum_j \frac{1}{2} (\hat{P}_{kj}^2 + \omega_{kj}^2 \hat{R}_{kj}^2) - \sum_k \sum_j c_{kj} \hat{R}_{kj} \hat{Q}_k$$

系统

环境

相互作用

### FMO密度矩阵相干项的动力学



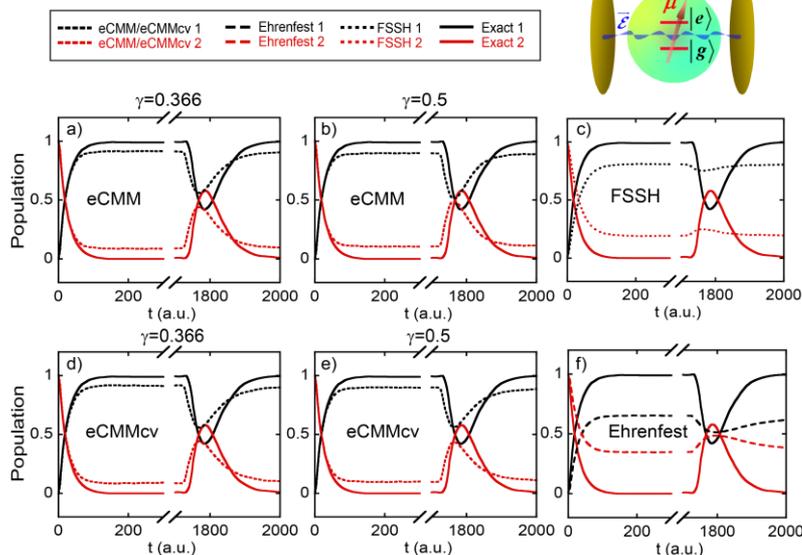
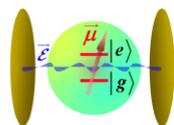
## 2.2 光腔原子模型：光子作为环境

光与物质相互作用：

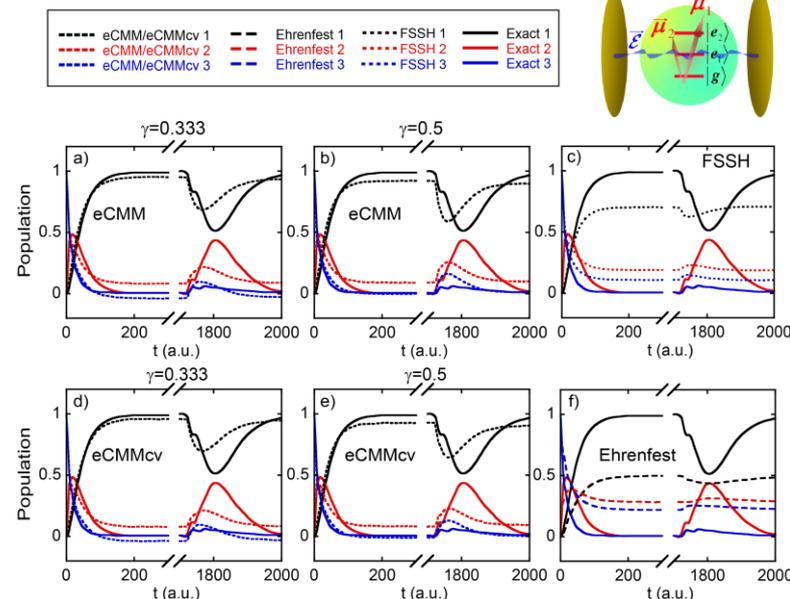
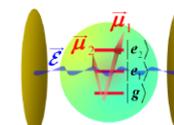
$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N_e} \varepsilon_k |k\rangle\langle k| + \sum_{k,k'}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_p} \omega_\alpha \hat{R}_\alpha \lambda_\alpha \mu_{kk'} |k\rangle\langle k'| + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_p} (\hat{P}_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 \hat{R}_\alpha^2)$$

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

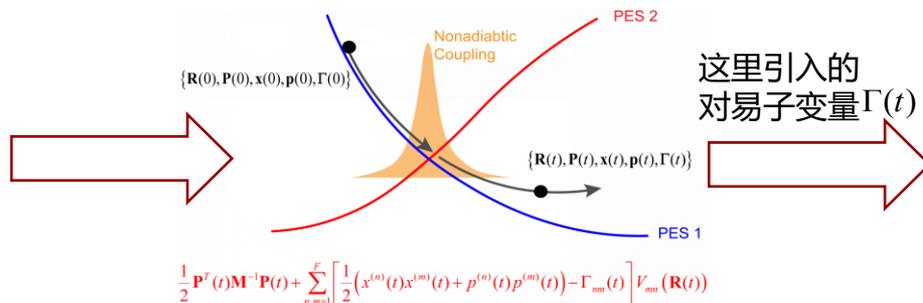
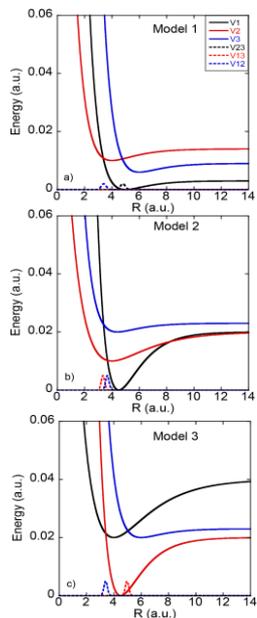


### 三能级原子体系



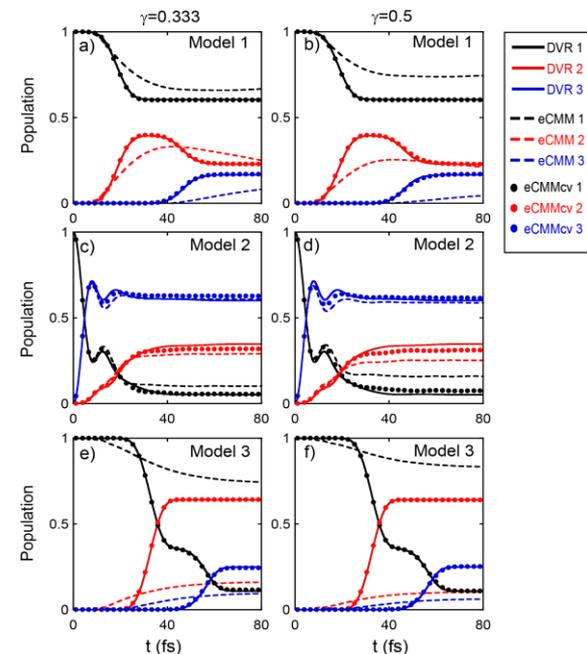
相比而言Ehrenfest/FSSH动力学甚至没有好的短时近似，相空间动力学方法更好地刻画了长时平衡极限以及1800au时的重吸收-再发射的相干峰。

## 2.3 非谐性体系：引入的对易子变量满足入耦BO极限



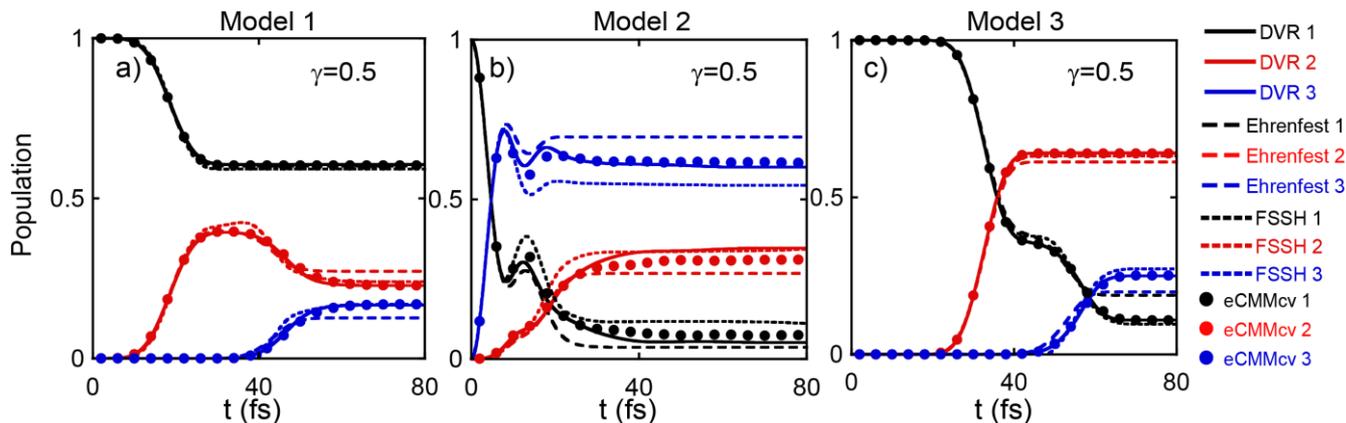
$$\frac{1}{2} \mathbf{P}^T(t) \mathbf{M}^{-1} \mathbf{P}(t) + \sum_{n,m=1}^F \left[ \frac{1}{2} (x^{(n)}(t)x^{(m)}(t) + p^{(n)}(t)p^{(m)}(t)) - \Gamma_{nm}(t) \right] V_{nm}(\mathbf{R}(t))$$

满足入耦BO极限，使映射模型适用到非谐体系。



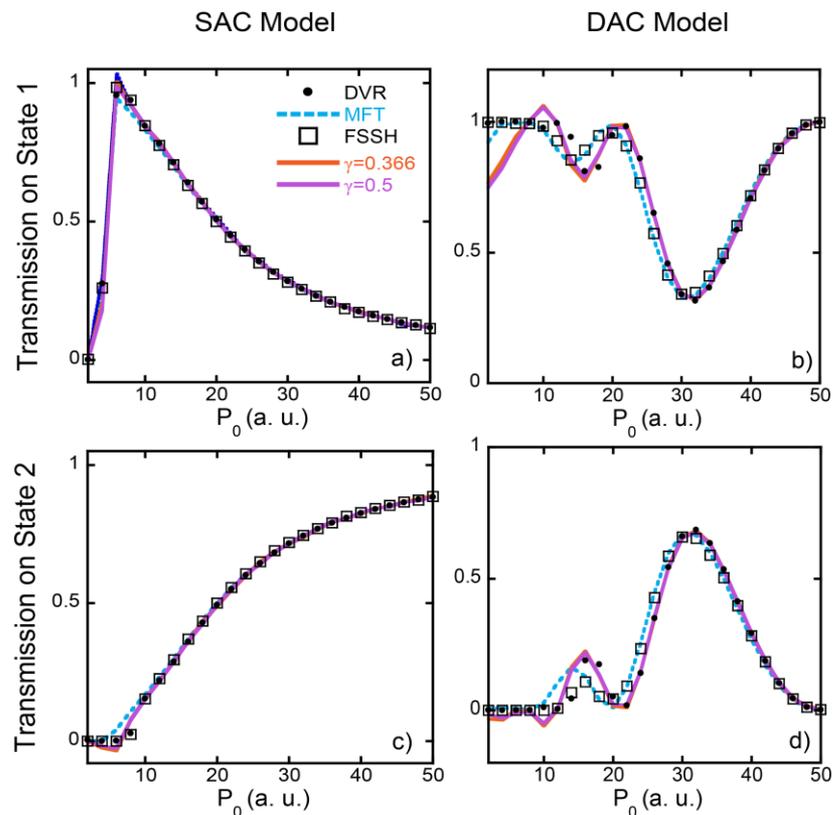
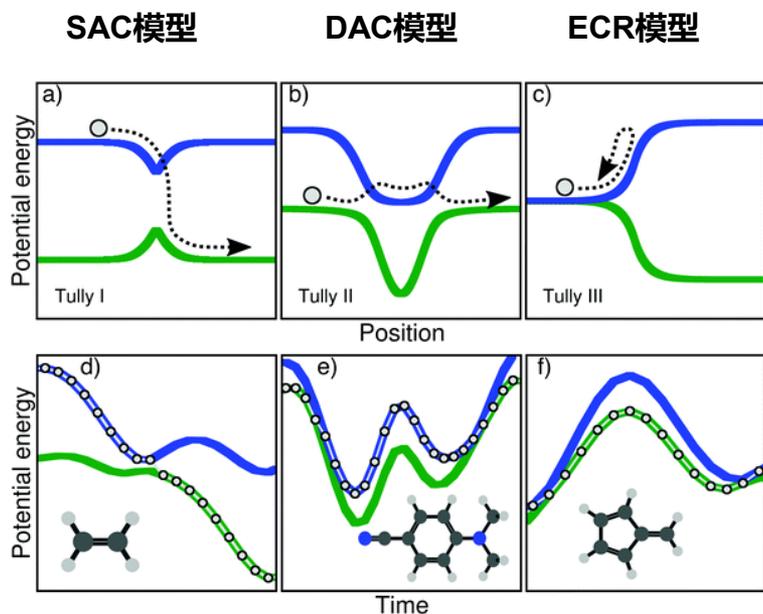
对比：

Ehrenfest/FSSH都存在误差，相空间映射模型则更符合严格结果



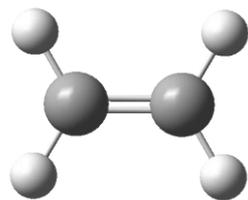
## 2.3 结果: Tully散射模型

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。

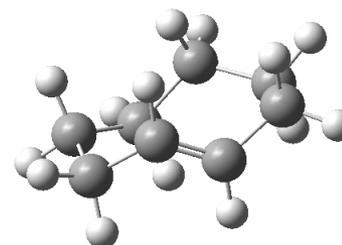
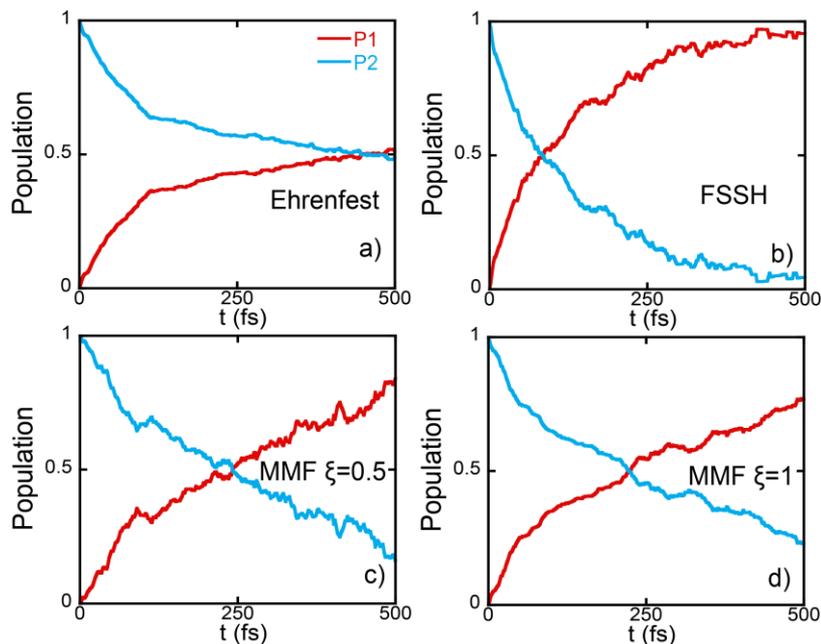


对于Tully的SAC模型以及DAC模型, 我们使用 eCMMcv的计算与Ehrenfest/FSSH进行了对比。

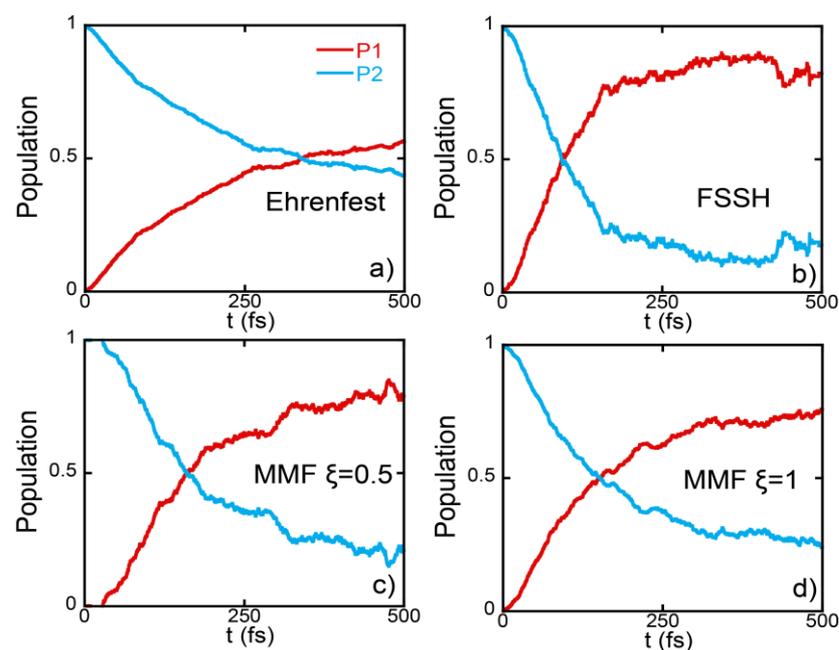
## 2.4 结果：实际体系的测试



乙烯 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 的光异构动力学



反式环辛烯 (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>) 的光异构动力学



基本符合我们对于Ehrenfest低估速率而FSSH高估速率的认知

PART 03 ▶

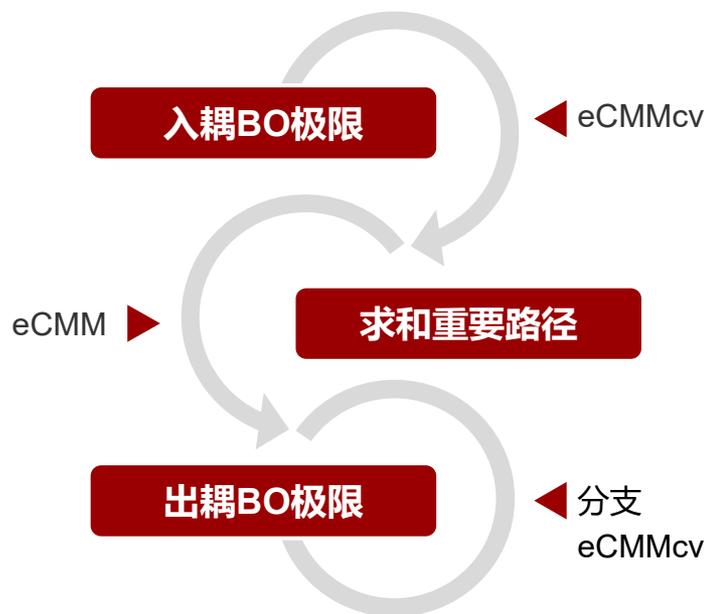
# 研究展望

Research Prospective

### 3.1 发展动态分支算法：出耦合的动力学极限

- 活性分支的思路

类比FSSH的思想，使对易子变量的引入起到选择“活性态”的作用。



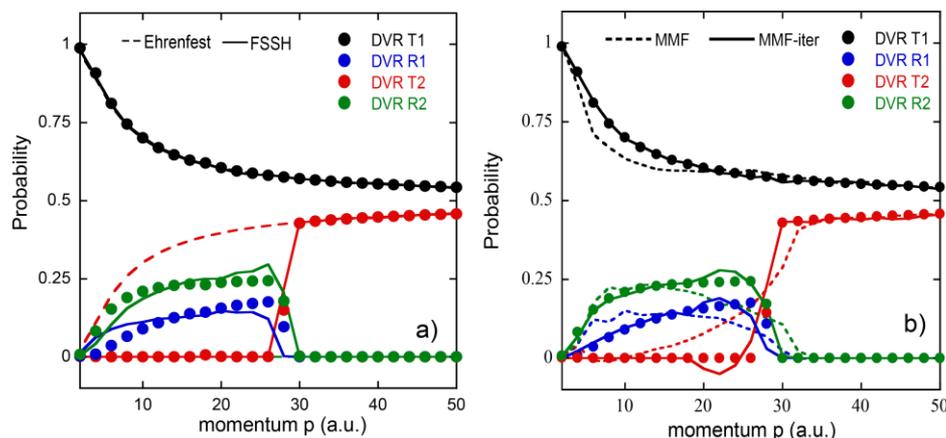
- 迭代分解的思路

在出耦合区域对密度矩阵作迭代分解  
比较适合于MMF相空间映射模型。

$$\begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{12}(t) \\ \rho_{21}(t) & \rho_{22}(t) \end{pmatrix} \begin{matrix} \xrightarrow{P_1} \rho^{(1)} \\ \xrightarrow{P_2} \rho^{(2)} \end{matrix}$$

Collapse

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：

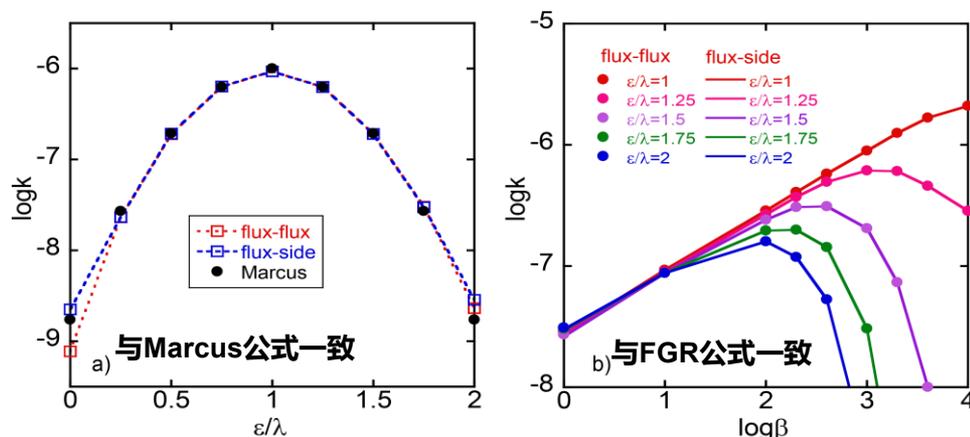
### 1) 反应速率模型的计算

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

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

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

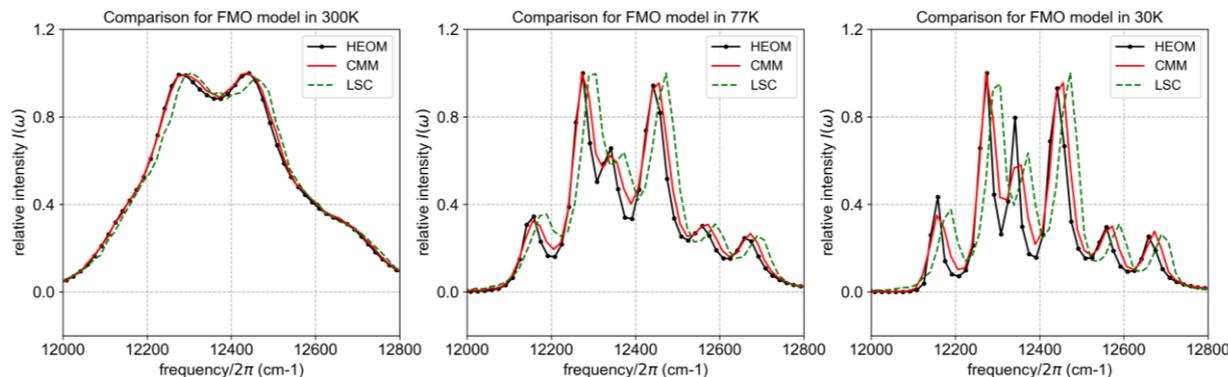
$$\hat{F} = (i/\hbar) [\hat{H}, \hat{h}]$$



### 2) 非绝热体系光谱的计算

基于线性响应理论：

$$\kappa(\omega) = -\frac{2\pi}{n(\omega)} \text{Im} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} S(t)$$



### 3) 载流子迁移率的计算

基于线性响应理论 (Kubo公式) :

$$\mu = \frac{\beta}{2e_0} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \hat{j}(t) \hat{j}(0) \rangle dt$$

$$\hat{j} = \frac{e_0 V R}{i} \sum_n (c_{n+1}^\dagger c_n - c_n^\dagger c_{n+1})$$

R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1957**, 12, 570-586.

M. Topaler, N. Makri, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 7500-7519.

P. Huo, T. F. Miller, and D. F. Coker, *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 151103.

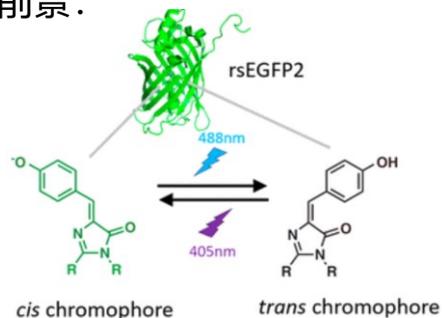
X. Gao, Y. Lai, and E. Geva, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, 16, 6465-6480.

W. Li, J. Ren, and Z. Shuai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 13, 4930-4936.

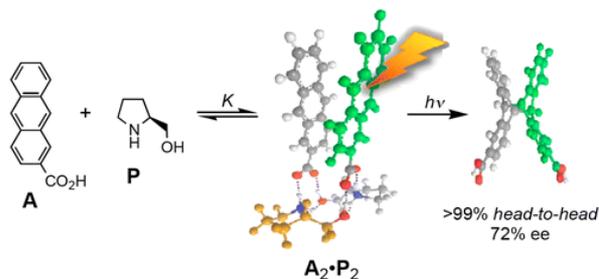
### 3.3 实际体系的模拟

我们还将关注实际（光）化学体系中的应用前景：

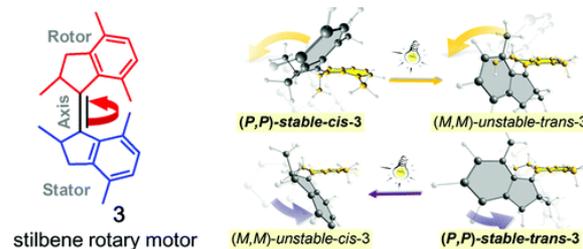
- 光化学中顺反选择性



- 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
- 负的“零点能因子”拓展了零点能的选择。
- 使用对易子变量代替零点能因子，保证了入耦BO极限。
- ✓ 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、反式环辛烯等小分子

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。

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

## □ 相空间的正定性问题

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\hat{\rho}_{ii}(0)\hat{\rho}_{jj}(t)] &= \int \frac{d\mathbf{R}d\mathbf{P}}{(2\pi\hbar)^N} \int_S d\mu(\mathbf{x}(0), \mathbf{p}(0)) \\ &\quad \times \rho_{nuc} K_{ii}(\mathbf{R}(0), \mathbf{P}(0), \mathbf{x}(0), \mathbf{p}(0)) \tilde{K}_{jj}(\mathbf{R}(t), \mathbf{P}(t), \mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t)) \end{aligned}$$

$\gamma$  因子的存在以及轨迹上作的近似，关联函数估计的转移概率不能保证正定性

## □ 轨迹稳定性问题

作用量  $\hat{n}_k = \frac{1}{2}(\hat{x}^{(k)}\hat{x}^{(k)} + \hat{p}^{(k)}\hat{p}^{(k)}) - \gamma_k$  反映了第k个势能面上的占据数。

$\gamma$  因子的存在导致占据数为负，势能面翻转——导致束缚系统会分解

## □ 动态分支问题

现阶段：独立无相干的平均场轨迹近似，不能描述动态分支

理论→实际：保持平均场轨迹的数学性质，在映射空间通过纠缠&相干间接把分支行为矫正

实际→理论：物理图像上分支是合理的，直接在态空间考虑分支，作为下一步发展



# 感谢老师同学们的批评与指导

THANKS TO YOUR REMARKS AND GUIDANCES

感谢我的导师刘剑  
感谢我的合作者吴柏华、龚志浩

Q & A