

# 半经典磨雅动力学的方法拓展研究

开题答辩

---

李睿

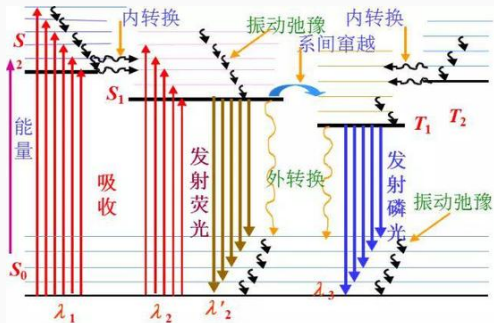
王林军 研究员

December 26, 2019

## 研究背景

---

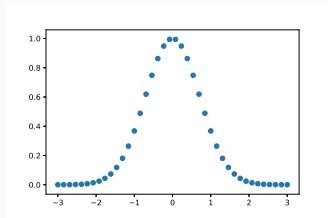
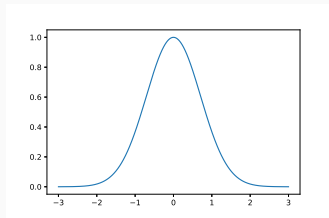
- 解决电子态问题，不考虑原子核的运动
- 可用经典力学处理原子核
  - 无法描述零点振动能与隧穿效应
  - 无法解释荧光中的无辐射跃迁现象



## 含时演化精确解：离散变量表象（DVR）

- 解决含时薛定谔方程： $\hat{H}\psi(x; t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x; t)$
- 将波函数离散化——表现为每一个格点上的数值
- 将哈密顿量转化为一个矩阵，波函数转化为列向量
- 缺点：格点数庞大，计算量随维度呈指数上升

$$\hat{H} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0.5 \\ 0.5 & 1 \end{pmatrix}, \quad \psi(x) \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$



# 半经典量子动力学：保留一部分量子修正

级数展开：

$$\frac{\pi^2}{6} = \underbrace{\overbrace{\frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2}}^{\text{经典力学 (1.25)}} + \overbrace{\frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2}}^{\text{一阶修正 (0.1736)}} + \overbrace{\frac{1}{5^2} + \frac{1}{6^2} + \frac{1}{7^2} + \frac{1}{8^2}}^{\text{二阶修正 (0.1038)}} + \dots}_{\text{量子精确解 } (\sim 1.6449)}$$

动力学演化（磨雅括号）：

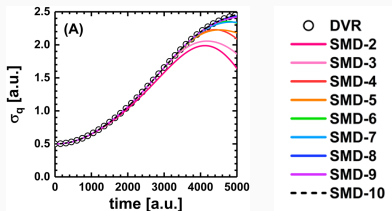
$$\begin{aligned} \{\{A, H\}\} &= \frac{2}{\hbar} A \sin \left[ \frac{\hbar}{2} \left( \sum_i \overleftarrow{\partial}_{q_i} \overrightarrow{\partial}_{p_i} - \overleftarrow{\partial}_{p_i} \overrightarrow{\partial}_{q_i} \right) \right] H \rightarrow \text{量子精确解} \\ &= \underbrace{\underbrace{\{A, H\}}_{\text{经典力学}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{(2j+1)!} \left( \frac{\hbar}{2} \right)^{2j} A \left[ \sum_i \left( \overleftarrow{\partial}_{q_i} \overrightarrow{\partial}_{p_i} - \overleftarrow{\partial}_{p_i} \overrightarrow{\partial}_{q_i} \right)^{2j+1} \right] H}_{\text{各阶修正}} \end{aligned}$$

# 半经典磨雅动力学

---

## 半经典磨雅动力学 (Semiclassical Moyal Dynamics, SMD)

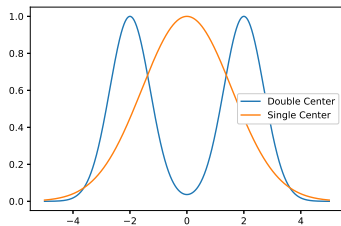
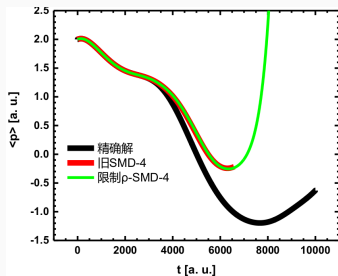
- 任意调整量子修正的阶数
- 推导高阶动力学方程方法简洁，易操作



不同阶数的 SMD 演化

# 存在问题

- 稳定性差，容易发生数值崩溃
- 使用单中心高斯分布描述相空间分布——无法处理多中心相空间分布



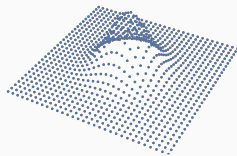
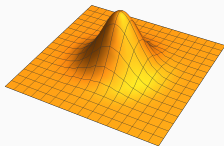
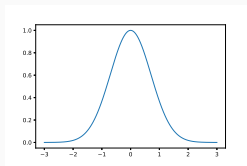
	初始量子化	精准度	数值稳定性	多中心问题
SMD	✓	✓	✗	✗



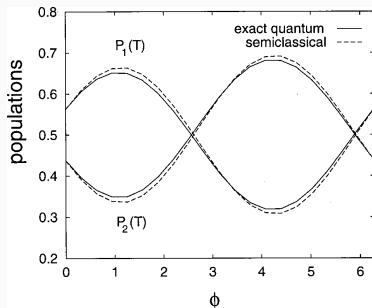
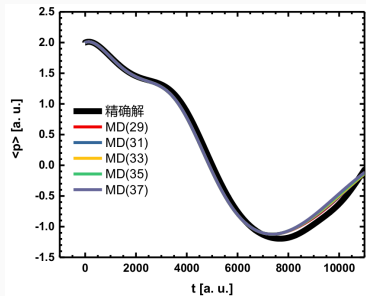
## 主要内容

---

- Classical-Wigner (CW) 分布：对实空间下的波函数使用 Wigner 变换得到的相空间分布
- 将相空间分布格点化作为无相互作用的粒子
- 计算每个粒子下一个时刻的演化



# CW 分布下的分子动力学模拟



	初始量子化	精准度	数值稳定性	多中心问题
CW-MD	✓	✗	✓	✓

顾锴. 相空间哈密顿动力学的稳定性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019.

DONOSO A, KOHEN D, MARTENS C C. Simulation of nonadiabatic wavepacket interferometry using classical trajectories[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 112(17):73457354.

## 引入 SMD 修正

- 每个粒子由狄拉克函数表达:  $\delta(x - x_0)\delta(p - p_0)$
- $dt$  时间演化后与实际期望值演化的差别:

$$\begin{cases} D(x^2) = p_0^2 dt \\ D(xp) = -x_0 p_0 dt \\ D(p^2) = x_0^2 dt \end{cases}$$

- 使用 SMD 框架修正误差:

$$\delta(x - x_0)\delta(p - p_0) \rightarrow ?$$

- 研究出基于粒子化相空间分布的 SMD 方法的一般方法;
  - 提高 SMD 方法的稳定性;
  - 相较经典分子动力学模拟有更高的精度;
  - 解决多中心问题。

	初始量子化	精准度	数值稳定性	多中心问题
SMD	✓	✓	✗	✗
CW-MD	✓	✗	✓	✓
CW-SMD	✓	✓	✓	✓

- 2020 年 2 月：完成基于粒子化 Wigner 变换的半经典磨雅动力学的关键公式的推导;
- 2020 年 3 月：基于粒子化 Wigner 变换的半经典磨雅动力学的主要框架;
- 2020 年 4 月：完成程序，对标准一维模型进行测试，分析程序运行情况及修正方法;
- 2020 年 5 月：优化修正方法; 若能够保证数值稳定性与结果的可靠性，对多维模型进行测试。