

半经典磨雅动力学的方法拓展研究：开题答辩

李睿

December 25, 2019

目录

为什么要做半经典量子动力学

半经典磨雅动力学的优劣

主要改进方法

计划、预期目标

电子结构

- ▶ 解决基态问题: $\hat{H}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$
- ▶ 基于玻恩-奥本海默近似: 原子核固定不动
- ▶ 无法解决电子态跃迁、化学反应机理等问题

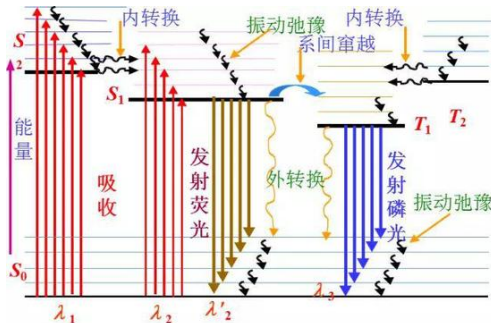
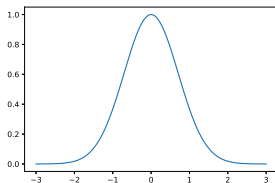


Figure: 荧光、磷光能级跃迁示意图

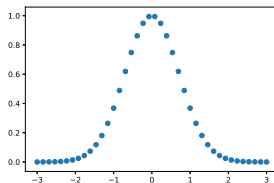
含时演化精确解：离散变量表象（DVR）

- ▶ 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

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



(a) 连续



(b) 离散

半经典量子动力学：保留一部分量子修正

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

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

(1)

优点

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

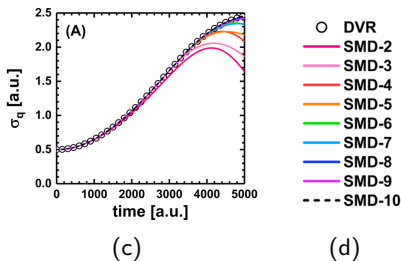
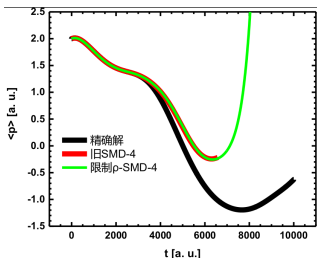


Figure: 不同阶数的 SMD 演化¹

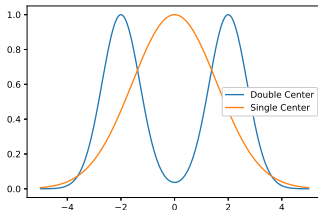
¹ SHEN Y, WANG L. Semiclassical Moyal dynamics[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2018, 149(24): 244101.

缺点

- ▶ 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——无法处理多分支系统（多中心相空间分布）



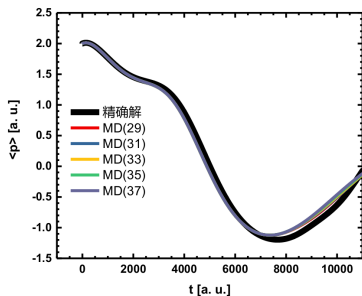
(a) SMD 的数值稳定性问题²



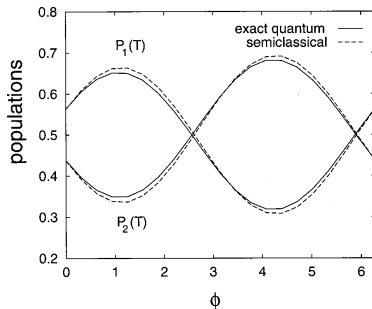
(b) 单中心与双中心高斯函数图

² 顾赓. 相空间哈密顿动力学的稳定性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019.

相空间下的分子动力学模拟



(c) 顾锴的研究工作³



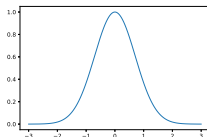
(d) Martens 的研究工作⁴

³ 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.

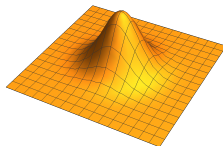
⁴ DONOSO A, KOHEN D, MARTENS C C. Simulation of nonadiabatic wave packet interferometry using classical trajectories[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 112(17): 73457354.

具体方法

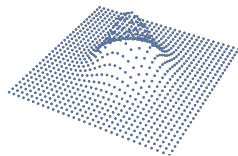
- ▶ 使用 Wigner 变换将波函数转换为相空间分布
- ▶ 将相空间分布格点化作为无相互作用的粒子
- ▶ 计算每个粒子受到的力，进行演化



(e) 实空间波函数



(f) 相空间分布



(g) 离散化相空间分布

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:

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

- ▶ 使用 SMD 框架修正误差:

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

计划：

- ▶ 2020 年 2 月：同时完成多维度的基于粒子化 Wigner 变换的半经典磨雅动力学的关键公式的推导；
- ▶ 2020 年 3 月：嵌入多维度离散变量方法与基于粒子化 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，对热门的一维模型进行测试，同时反向评估程序运行情况，对可能的流程优化进行探讨；
- ▶ 2020 年 5 月：对各种可能的优化方法进行测试；若能够保证数值稳定性与结果的可靠性，将对多维模型进行测试。

预期目标：

- ▶ 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；
 - ▶ 计算成本增加量不大。