

专题: 超快原子分子光物理

## 分子动力学中的几何相位\*

杨欢 郑雨军†

(山东大学物理学院, 济南 250100)

(2025年3月25日收到; 2025年5月4日收到修改稿)

分子的几何相位效应, 也称为分子 Aharonov-Bohm 效应, 源于对势能面锥形交叉结构的研究. 在核构型空间环绕锥形交叉点时, 绝热的电子波函数会获得  $\pi$  的相位, 导致其符号反转; 而核的波函数也需相应地改变符号, 保持总波函数的单值性. 该相位与锥形交叉结构拓扑相关, 只有适当地引入分子几何相位才能在绝热表象下准确地描述量子体系的动力学行为. 在透热表象下, 可以隐式地处理几何相位效应以及核-电子的非绝热耦合问题. 本文基于几何相位的量子动力学方法, 设计了一种可以直接提取分子动力学中几何相位的方法. 该相位不同于由锥形交叉拓扑结构导致的量子化的  $\pi$  相位, 它是连续变化的, 是量子体系在投影希尔伯特空间演化时, 几何相位的一种规范不变的表示. 本文的研究为探索分子几何相位及其效应开辟了一个新视角, 并有望为实验研究分子动力学中的几何相位提供一个可能的观测量.

**关键词:** 几何相位, 分子动力学, 锥形交叉, Aharonov-Bohm 效应

**PACS:** 02.70.Ns, 31.50.Gh, 34.10.+x, 03.65.Vf

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250388

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250388

## 1 引言

几何相位概念的起源可追溯至 1956 年 Pancharatnam<sup>[1]</sup> 对偏振光干涉的研究. 他发现, 不同偏振状态的两束相干光在庞加莱球上形成闭合路径时, 会产生仅由路径几何形状决定的相位差, 即 Pancharatnam 相位. 尽管 Pancharatnam 率先提出了几何相位的概念, 但并未获得广泛关注. 直到 1984 年, Berry<sup>[2]</sup> 重新发现并将其推广至量子系统, 才使得几何相位真正进入科学界的视野并得到深入研究. Berry 给出了绝热循环演化过程中量子系统所获得的几何相位 (Berry 相位), 其数学形式为参数空间闭合路径的环路积分:

$$\gamma_n(C) = i \oint_C \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} n(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}, \quad (1)$$

其中  $i \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} n(\mathbf{R}) \rangle$  也称为 Berry 联络,  $|n(\mathbf{R})\rangle$

为第  $n$  个本征态. 这个相位与系统的动力学演化无关, 仅取决于系统在参数  $\mathbf{R}$  空间的路径. 它与路径所围成的面积或立体角有关, 而与路径的具体形状无关. 在 Simon<sup>[3]</sup> 利用微分几何中的纤维丛理论为几何相位进行阐释之后, 几何相位的研究得以进一步的拓展和推广. 例如, Aharonov 和 Anandan<sup>[4]</sup> 对非绝热几何相位的研究, Samuel 和 Bhandari<sup>[5]</sup> 对非循环几何相位的探讨, 以及 Garrison 和 Wright<sup>[6]</sup> 对非厄米几何相位的扩展等. 而本课题组在非厄米几何相位领域亦有相关研究<sup>[7-9]</sup>. 这些研究不仅丰富了几何相位的理论框架, 还将其应用范围扩展到了更广泛的量子系统和物理情境中<sup>[10-15]</sup>.

分子体系中几何相位的发现源于对势能面锥形交叉 (conical intersection, CI) 的研究. Herzberg 与 Longuet-Higgins<sup>[16]</sup> 发现, 在核构型空间绕 CI 移动一周时, 绝热电子波函数会累积  $\pi$  相位, 导致其符号反转. 为了保持总波函数的单值性, 核的波

\* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 12234013) 和国家自然科学基金 (批准号: 12374268) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yzheng@sdu.edu.cn

函数也需相应地改变符号. 这里由 CI 拓扑结构产生的量子化的  $\pi$  相位, 也被称为 Longuet-Higgins (LH) 相位; 它是 Berry 相位的一种特例, 其值仅能取 0 或  $\pi$ <sup>[17]</sup>. 只有适当地引入分子几何相位才能在绝热近似下准确描述量子体系的动力学行为, 而分子几何相位的引入必然会对体系的动力学行为产生影响, 即几何相位效应 (geometric phase effect). Mead<sup>[18]</sup> 率先把这种效应称为分子 AB(Aharonov-Bohm) 效应, 它具体表现为反应速率的改变<sup>[19-21]</sup>、产物角分布的振荡<sup>[22]</sup>、非绝热隧穿过程的影响<sup>[23]</sup>以及分子光谱的修正<sup>[24,25]</sup>等.

在绝热表象下, 针对几何相位效应存在多种处理手段. 例如, 通过对实电子波函数施加一个相位因子, 这一操作等同于在核的哈密顿量中引入矢量势<sup>[26,27]</sup>, 这与处理磁 AB 效应时引入磁矢势的做法有异曲同工之妙<sup>[28]</sup>. 在对几何相位效应进行验证时, 可以通过在核的哈密顿量中明确地加入或去除分子几何相位相关项 (例如矢量势方法), 进而对比反应概率、反应截面或是产物态分布等物理量, 以此来判定几何相位效应是否产生影响<sup>[29-31]</sup>. 然而, 在 CI 点附近, 绝热势能面并不光滑, 且非绝热耦合以及其导数都存在奇点, 这增加了数值计算的难度.

此外, 部分研究者亦采用其他策略, 例如波函数精确因子化 (exact factorization, EF), 以探究分子几何相位及其效应<sup>[17,32-35]</sup>. 如 Min 等<sup>[32]</sup> 提出分子的 Berry 相位 (即 LH 相位) 是 Born-Oppenheimer (BO) 近似下的产物. 对于任何有限的核质量, 不存在不连续的相位变化. EF 的 Berry 联络等于零, 因此几何相位也为零. Ibele 等<sup>[33]</sup> 讨论了与分子 CI 结构相关的几何相与拓扑相的区别, 他们认为完全产生于绝热表象下的拓扑相 (即 LH 相位), 并不对应物理可观测量; 而产生于 EF 方法中的几何相位可以和可观测量相联系. 分子动力学中的几何相位应该对应真实的物理效应, 这已被大量的干涉相关实验证实或使用<sup>[36-39]</sup>, 类似磁 AB 效应. 而 Matinazzo 和 Burghardt<sup>[35]</sup> 则引入一个瞬时且规范不变的相位, 并指出当系统处于绝热状态且路径闭合时, 该相位可简化为绝热的几何相位 (即 LH 相位).

由此可见, 对于分子几何相位以及几何相位效应, 研究者还存在着不同的理解和处理方式. 本文基于几何相位的量子动力学方法<sup>[40]</sup>, 设计了一种能够直接提取分子动力学过程中几何相位信息的

方法, 为研究分子几何相位及其效应开辟了另外一个视角. 与传统研究路径不同, 该方法不再局限于聚焦绝热核波函数, 它提供了一种更为直接的途径, 在透热表象下隐式地处理几何相位效应以及非绝热问题. 这个几何相位与源于势能面 CI 结构的量子化的  $\pi$  相位不同, 它是连续变化的. 本研究有望为实验检测提供潜在的可观测量, 从而推动分子动力学及相关领域的进一步发展.

## 2 几何相位的量子动力学方法

几何相位的量子动力学方法最早由 Mukunda 和 Simon<sup>[40]</sup> 提议, 我们将其应用于提取分子动力学过程中的几何相位<sup>[41]</sup>. 该方法采用了单位射线的投影空间  $\mathcal{R}_0$ , 由希尔伯特空间的归一化波函数  $|\psi(s)\rangle$  组成一条光滑的曲线  $\mathcal{L}_0$ , 当把  $|\psi(s)\rangle$  投影到纯态密度算符  $\rho(s) = |\psi(s)\rangle\langle\psi(s)| \in \mathcal{R}_0$ , 相应的曲线  $\mathcal{L}_0$  也被投影到  $\mathcal{C}_0 \subset \mathcal{R}_0$ . 对于一个厄米系统, 沿着  $\mathcal{L}_0$  的几何相位 (投影到  $\mathcal{C}_0$ ) 的表达式仅由密度矩阵  $\rho(s)$  决定, 具体写为

$$\phi_g[\mathcal{C}_0] = \arg \left\{ \text{Tr} \left[ \rho(s_1) \mathcal{D} \left( \exp \left( \int_{s_1}^{s_2} ds \frac{d\rho(s)}{ds} \right) \right) \right] \right\}, \quad (2)$$

其中, 参量  $s$  可取为时间;  $\mathcal{D}$  表示戴森时间序列, 它将后面参数值的因子移到左边; 符号  $\arg$  表示计算幅角;  $\text{Tr}$  表示复矩阵的迹. 这个几何相位的表达式是量子系统在投影希尔伯特空间沿着某条路径 ( $\mathcal{C}_0$ ) 演化时, 几何相位的一种规范不变的表示形式, 它是对应用于某个初态  $\rho(s_1)$  平行传输映射 (戴森时间序列) 的一个优雅且简洁的表达式. 附录 A 中给出该公式的主要推导过程, 关于其详细推导, 可参考 Mukunda 和 Simon 的原始文献<sup>[40]</sup>.

## 3 计算细节

### 3.1 $E \otimes e$ Jahn-Teller 模型

$E \otimes e$  Jahn-Teller (JT) 模型<sup>[42]</sup> 是研究分子几何相位及其效应的标准模型之一<sup>[33,43-47]</sup>, 它由耦合两个振动模式的两个电子态构成. 其透热表象下的势能可以表示为

$$V^{\text{JT}} = \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_2 \end{pmatrix} = \frac{\omega}{2} (x^2 + y^2) + \kappa \begin{pmatrix} x & y \\ y & -x \end{pmatrix}, \quad (3)$$

而哈密顿量则表示为

$$H^{\text{JT}} = \omega (p_x^2 + p_y^2) / 2 + V^{\text{JT}} = T + V^{\text{JT}}, \quad (4)$$

其中  $x, y$  表示两个振动模式的坐标;  $p_j$  是其共轭动量; 耦合项  $V_{12} = V_{21} = \kappa y$ ,  $\kappa$  表示振动耦合强度;  $\omega$  是两个振动模式的频率. 势能面的 CI 位于最高对称点  $x = y = 0$  处. 这里取  $\kappa/\omega = 1.5$ , 以及  $\kappa = 2\pi$  kHz.

### 3.2 数值模拟方法

在两态的透热表象下, 体系的波函数可以表示为

$$|\psi\rangle = \phi_1^{\text{d}}|1\rangle + \phi_2^{\text{d}}|2\rangle, \quad (5)$$

其中,  $|1\rangle, |2\rangle$  表示透热电子基矢; 系数  $\phi_1^{\text{d}}, \phi_2^{\text{d}}$  可以被看作是核的波函数, 由此构造二维列向量  $\Phi = (\phi_1^{\text{d}}, \phi_2^{\text{d}})^{\text{T}}$ , 其满足核的薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi = H^{\text{JT}} \Phi. \quad (6)$$

此时, 系统的密度矩阵则表示为

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (7)$$

可以采用二阶差分的方法在二维网格上数值求解方程 (6),

$$\begin{aligned} & \Phi(x, y, t + \Delta t) \\ & \approx \Phi(x, y, t - \Delta t) - 2\frac{i}{\hbar} H^{\text{JT}} \Phi(x, y, t) \Delta t. \end{aligned} \quad (8)$$

哈密顿量对核波函数的作用, 可以分别在坐标空间和动量空间进行,

$$H^{\text{JT}} \Phi = V^{\text{JT}} \Phi + \mathcal{F}^{-1}\{\mathcal{TF}\{\Phi\}\}, \quad (9)$$

这里采用了快速傅里叶变换 ( $\mathcal{F}$ ) 技术. 数值计算中采用均匀的格点分布, 每个方向 512 个格点, 覆盖范围为  $(-8, 8)$  原子单位, 积分步长为 10 ns.

在研究几何相位效应时, 通常将初始波函数中心置于  $x$  轴上的某一点, 即设定  $x_0 < 0, y_0 = 0$ . 此时, 初始波函数或被施加沿  $x$  方向的动能, 或受势能的驱动, 进而朝向 CI 区域运动. 当波函数绕过 CI 后, 即可在另一侧 ( $x > 0$ ) 观察节点线和干涉条纹的结构, 通过这些现象来验证几何相位效应的存在. 然而, 在先前的研究中, 我们发现由于势能面以及波函数初始分布的对称性, 导致在上述的动力学过程中, 由量子动力学方法提取的几何相位始终为零<sup>[41]</sup>. 因此, 本文构建了特定的初始条件, 使波函数能够环绕 CI, 以便对提取的几何相位有更

清晰的认识.

具体参数设定如下: 初始波函数是位于第一个透热电子态 ( $V_1$ ) 的高斯波包, 其中心位置为 ( $x_0 = -2.5, y_0 = 0$ ), 初始动量为 ( $p_x = 0, p_y = 1.4142$ ), 均使用原子单位. 该初始波函数可表示为

$$\begin{aligned} & \phi_1^{\text{d}}(x, y, t = 0) \\ & = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_x\sigma_y}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right], \end{aligned} \quad (10)$$

$$\phi_2^{\text{d}}(x, y, t = 0) = 0, \quad (11)$$

其中,  $\sigma_x = \sigma_y = 1$ . 相应的计算是在透热表象下进行的, 而绝热波函数的布居可以利用旋转角进行如下的么正变换:

$$\begin{pmatrix} \phi_1^{\text{a}} \\ \phi_2^{\text{a}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1^{\text{d}} \\ \phi_2^{\text{d}} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

并取模方得到. 其中, 旋转角满足

$$\tan(2\theta) = \frac{2V_{12}}{V_1 - V_2}. \quad (13)$$

当前的初始条件下, 绝热基态上核波函数的初始布居占到 98%. 两个透热电子态上势能差的平均值可以表示如下:

$$\Omega = \langle\psi| \frac{V_1 - V_2}{\hbar} |\psi\rangle. \quad (14)$$

## 4 计算结果及讨论

图 1 用组图的形式展示了核波函数总的概率密度在 0—2.4 ms 环绕 CI 的演化过程, 其中图片中心的符号标明 CI 的位置. 图像按时间顺序排列, 相邻图像之间用箭头连接, 用于指示时间的流逝方向和波函数的动态变化. 从图 1 可以观察到, 核与电子的耦合动力学导致核波函数的分布形态发生了显著的变化. 从初始的集中分布逐渐扩展、变形, 并在后期呈现出双峰结构.

可以看出, 用时 2.4 ms 左右, 波函数可以环绕 CI 一周. 该时间尺度取决于波包的初始位置、初始动量以及势能的形状, 可以用圆周运动模型近似估算. 我们知道, 在绝热表象的核构型空间环绕 CI 一周时, 会产生量子化的  $\pi$  相位, 该相位与 CI 的拓扑结构相关. 因此, 只有适当地处理几何相位效应才能在绝热表象下准确地描述体系的动力学行为. 但若采用透热表象, 则不必刻意去处理几何

相位效应. 此时, 这个量子化的 LH 相位是否还会出现, 可进一步参考图 2.

图 2 展示了布居、相干 (图 2(a)) 以及几何相位 (图 2(b)) 随时间的演化, 其中  $\alpha, \beta$  分别表示密度矩阵元非对角项, 即相干的实部和虚部. 可以看出两个透热态 ( $\rho_1^d, \rho_2^d$ ) 近似以反相简谐振动的形式交换布居, 振动的周期与环绕 CI 的时间相当; 而相干的实部也近似做简谐振动, 只是与透热态布

居振动的相位相差  $\pi/2$ . 相比于相干的实部, 相干的虚部只在初始阶段有个很小的抬升, 然后基本保持不变. 而通过绝热基态上的布居 ( $\rho_2^d$ ) 可以看出, 在整个演化过程中其布居 (98% 左右) 基本保持不变. 即分子动力学几乎是绝热的, 系统保持在绝热基态上环绕 CI. 然而, 在透热表象下, 与 CI 拓扑相关的量子化的 LH 相位  $\pi$  或 0 并未出现, 即隐式地处理了几何相位效应.

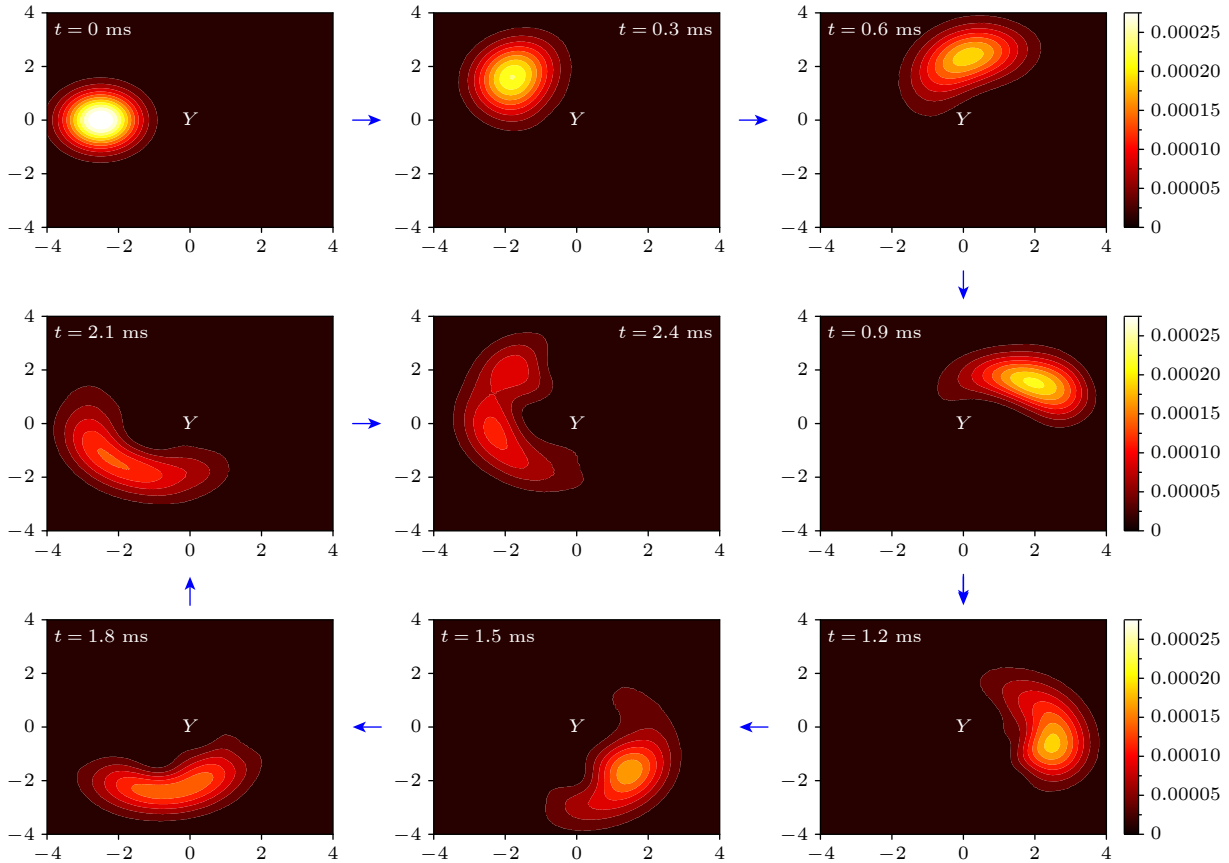


图 1 核波函数总的概率密度随时间的演化

Fig. 1. Evolution of total nuclear density versus time.

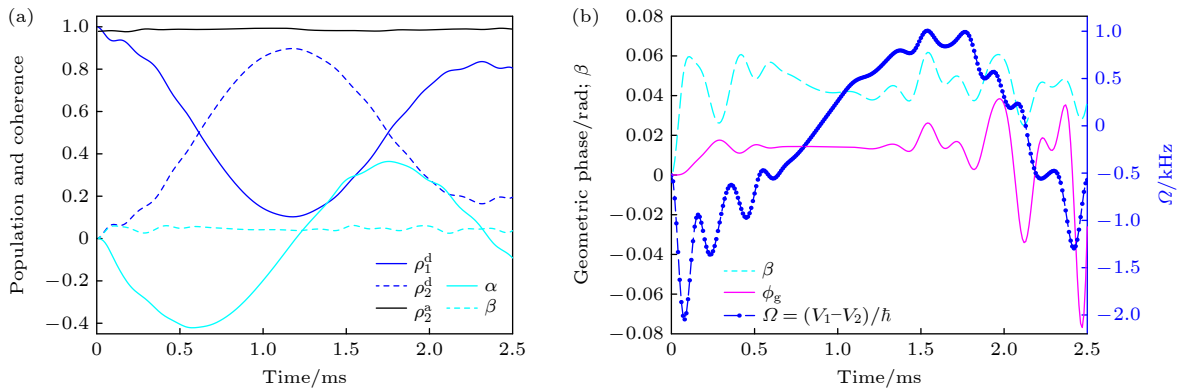


图 2 布居、相干 (a) 以及几何相位 (b) 随时间的演化

Fig. 2. Evolution of population, coherence (a) and geometric phase (b) versus time.

但我们确实提取到了几何相位 ( $\phi_g$ ), 当前的动力学过程中, 它的波动范围在 0.1 rad 左右, 主要由多个振荡 (周期近似 0.25 ms) 结构以及位于中间的一个平台区组成, 如图 2(b) 所示. 为了更好地对比, 图 2(b) 中再次给出相干项的虚部 ( $\beta$ ). 可以看出, 除了开始阶段外二者的振动结构非常类似. 对于透热的二态模型, 相干项的虚部遵循如下的演化方程<sup>[41,48]</sup>:

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = \left\{ \frac{H_1 + H_2}{2}, \beta \right\} - \frac{V_1 - V_2}{\hbar} \alpha + \frac{V_{12}}{\hbar} (\rho_1^d - \rho_2^d), \quad (15)$$

其中  $H_{1,2}$  表示哈密顿量的对角元,  $\{, \}$  表示泊松括号.  $(V_1 - V_2)/\hbar$  的平均值 ((14) 式) 同样也在图 2(b) 中用第二坐标轴展示. 至此, 已经可以很明显地观察到几何相位与  $\Omega$  存在一定的关联. 总的来说, 几何相位这些结构的形成源于系统的动力学演化; 然而, 系统动力学如何具体影响几何相位, 以及是否可以通过调控系统动力学来实现对几何相位的控制, 仍是需要深入研究的问题.

Ibele 等<sup>[33]</sup> 采用相同的  $E \otimes e$  JT 模型, 分别使用绝热表示和 EF 方法研究了分子中与 CI 结构相关的拓扑相的可观测性质, 他们在几个分立的时间点 (0.24, 0.69 以及 1.35 ms) 分别计算了核构型空间不同闭合环路的几何相位. 他们发现, 在绝热表示中产生的拓扑相与 EF 中的几何相存在根本的差异, 并指出前者不涉及任何物理可观测量, 而后者取决于系统所经历的动力学过程, 记为动力学诱导的几何相位 (dynamics-induced geometric phase), 可与可观测量相关联.

本文提取到的几何相位, 也可称之为动力学诱导的几何相位. 因为它也取决于系统演化的核-电子耦合动力学, 由系统的哈密顿量驱动. 然而, 本文所研究的几何相位又与 Ibele 等所得到的 EF 几何相位存在显著差异. 具体而言, 本文中的几何相位累积源于系统的动力学演化过程, 而 Ibele 等所得到的 EF 几何相位则是在某一特定时刻, 对核构型空间上的闭合环路进行累积的结果. 两者之间是否存在内在的联系, 是需要后续进一步考虑的问题. 需要注意的是, 虽然当前的几何相位是在透热表象下提取的, 但是基于几何相位的量子动力学方法, 它是表象无关的<sup>[40]</sup>, 且与系统的 CI 结构无关, 因此有望为实验测量提供一个可观测量.

最近, Martinazzo 和 Burghardt<sup>[35]</sup> 基于 EF 方

法, 将其文中瞬时规范不变的相位, 分为电子的相位和核的相位. 对于任意路径, 两者相位差构成了总波函数在路径起点和终点的相位差. 而量子动力学方法获得的几何相位, 能否进一步拆解为电子与核的相位, 同样是值得深入探讨的问题.

## 5 结论

基于几何相位的量子动力学方法, 使用密度矩阵表示, 可以提取分子动力学过程中的几何相位. 借助  $E \otimes e$  JT 模型, 我们提取了系统环绕 CI 过程中的几何相位. 该相位区别于绝热表象下与 CI 拓扑结构相关的量子化的 LH 相位, 是连续变化的; 它由系统的哈密顿量驱动, 取决于系统的演化动力学; 它对应了一种非绝热、非循环的几何相位, 是表象无关的, 是量子系统在投影希尔伯特空间沿着某条路径演化时, 几何相位的一种规范不变的表示. 当前的研究不仅为研究分子动力学过程中的几何相位提供了新的理论方法, 也提供了一种实验上可能的可观测量, 从而可以更深入地探索几何相位对分子动力学的影响.

## 附录 A 几何相位的量子动力学方法的主要推导过程

利用希尔伯特空间的单位矢量  $|\psi(s)\rangle$ , 可以构造如下的厄米算符  $K(s)$ :

$$K(s) = K^\dagger(s) = |\dot{\psi}(s)\rangle\langle\psi(s)| + |\psi(s)\rangle\langle\dot{\psi}(s)| = \dot{\rho}(s), \quad (A1)$$

其中字母上点表示对参量  $s$  的微分. 将  $K(s)$  作用到  $|\psi(s)\rangle$  上, 可得到

$$\frac{d}{ds} |\psi(s)\rangle = [K(s) + \langle\psi(s)|\dot{\psi}(s)\rangle] |\psi(s)\rangle. \quad (A2)$$

由于  $K(s)$  是厄米的, 自然可以得到

$$\frac{d}{ds} (|\psi(s)\rangle\langle\psi(s)|) = \{|\psi(s)\rangle\langle\psi(s)|, K(s)\}, \quad (A3)$$

这里的符号  $\{, \}$  表示反对易算符. 此外, 对于纯态的密度矩阵  $\rho$  满足

$$\frac{d}{ds} \rho(s) = \{\rho(s), \dot{\rho}(s)\} = \{\rho(s), K(s)\}. \quad (A4)$$

从等式 (A4) 中减去等式 (A3), 并结合边界条件  $\rho(s_1) = |\psi(s_1)\rangle\langle\psi(s_1)|$ , 可以得到

$$\frac{d}{ds} (\rho(s) - |\psi(s)\rangle\langle\psi(s)|) = \{\rho(s) - |\psi(s)\rangle\langle\psi(s)|, K(s)\}. \quad (A5)$$

因此, 对于  $\mathcal{R}_0$  空间的曲线  $C_0 = \{\rho(s)\}$ , 可以唯一地构造

满足水平提升条件 ( $\langle \psi(s) | \dot{\psi}(s) \rangle = 0$ ) 的曲线  $\mathcal{L}_0 = \{|\psi(s)\rangle\}$ , 允许在  $|\psi(s_1)\rangle$  中有一个任意的初始相位, 使其满足  $\rho(s) = |\psi(s)\rangle\langle\psi(s)|$ .

对于区间  $[s_1, s_2]$  内的每一个  $s$ , 可以通过求解如下的微分方程来确定  $|\psi(s)\rangle$ ,

$$\frac{d}{ds}|\psi(s)\rangle = K(s)|\psi(s)\rangle. \quad (\text{A6})$$

该方程可以通过戴森时间序列的方式形式上求解,

$$|\psi(s)\rangle = \mathcal{D} \left[ \exp \left( \int_{s_1}^s ds' K(s') \right) \right] |\psi(s_1)\rangle. \quad (\text{A7})$$

最终, 可以得到这个关于几何相位的优雅且简洁的表达式:

$$\begin{aligned} \phi_g[\mathcal{C}_0] &= \arg\langle\psi(s_1)|\psi(s_2)\rangle \\ &= \arg \left\{ \text{Tr} \left[ \rho(s_1) \mathcal{D} \left( \exp \left( \int_{s_1}^{s_2} ds \frac{d\rho(s)}{ds} \right) \right) \right] \right\}. \quad (\text{A8}) \end{aligned}$$

## 参考文献

- [1] Pancharatnam S 1956 *Proc. Indian Acad. Sci. A* **44** 247
- [2] Berry M V 1984 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **392** 45
- [3] Simon B 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 2167
- [4] Aharonov Y, Anandan J 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1593
- [5] Samuel J, Bhandari R 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2339
- [6] Garrison J C, Wright E M 1988 *Phys. Lett. A* **128** 177
- [7] Cui X D, Zheng Y 2012 *Phys. Rev. A* **86** 247
- [8] Cui X D, Zheng Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 5813
- [9] Cui X D, Zheng Y 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 214311
- [10] Zhou Y, Wu Z H, Ge M L 1999 *Chin. Phys. Lett.* **16** 316
- [11] Wang L C, Yan J Y, Yi X X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 040512
- [12] Rao H Y, Liu Y B, Jiang Y Y, Guo L P, Wang Z S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 020302 (in Chinese) [饶黄云, 刘义保, 江燕燕, 郭立平, 王资生 2012 物理学报 **61** 020302]
- [13] Wang Z, Ren J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 230503 (in Chinese) [王子, 任捷 2021 物理学报 **70** 230503]
- [14] Sun S N, Zheng Y J 2021 *Chin. Sci. Bull.* **66** 1946 (in Chinese) [孙舒宁, 郑雨军 2021 科学通报 **66** 1946]
- [15] Liu W, Wang T, Li W 2023 *Chin. Phys. B* **32** 050311
- [16] Herzberg G, Longuet-Higgins H C 1963 *Discuss. Faraday Soc.* **35** 77
- [17] Requist R, Tandetzky F, Gross E K U 2016 *Phys. Rev. A* **93** 042108
- [18] Mead C A 1980 *Chem. Phys.* **49** 23
- [19] Juanes-Marcos J C, Althorpe S C, Wrede E 2005 *Science* **309** 1227
- [20] Kendrick B K, Hazra J, Balakrishnan N 2015 *Nat. Commun.* **6** 7918
- [21] Wang J, Xie C, Hu X, Guo H, Xie D 2024 *J. Phys. Chem. Lett.* **4237**
- [22] Li S, Huang J, Lu Z, Shu Y, Chen W, Yuan D, Wang T, Fu B, Zhang Z, Wang X, Zhang D H, Yang X 2024 *Nat. Commun.* **15** 1698
- [23] Xie C, Ma J, Zhu X, Yarkony D R, Xie D, Guo H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7828
- [24] Kendrick B 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2431
- [25] Babikov D, Kendrick B K, Zhang P, Morokuma K 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 044315
- [26] Mead C A, Truhlar D G 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 2284
- [27] Kendrick B, Mead C A 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 4160
- [28] Aharonov Y, Bohm D 1959 *Phys. Rev.* **115** 485
- [29] Xie C, Malbon C L, Yarkony D R, Guo H 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 044109
- [30] Yuan D, Guan Y, Chen W, Zhao H, Yu S, Luo C, Tan Y, Xie T, Wang X, Sun Z, Zhang D H, Yang X 2018 *Science* **362** 1289
- [31] He H, Xu H, Chen L, Xie P, Yin S 2023 *J. Phys. Chem. A* **127** 9966
- [32] Min S K, Abedi A, Kim K S, Gross E K U 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 263004
- [33] Ibele L M, Sangiogo Gil E, Curchod B F E, Agostini F 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 11625
- [34] Li Y, Wang Z, Li C 2024 *J. Phys. Condens. Matter* **36** 465201
- [35] Martinazzo R, Burghardt I 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 243002
- [36] Leek P J, Fink J M, Blais A, Bianchetti R, Göppl M, Gambetta J M, Schuster D I, Frunzio L, Schoelkopf R J, Wallraff A 2007 *Science* **318** 1889
- [37] Zhou H, Li Z K, Wang H Y, Chen H W, Peng X H, Du J F 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 060301
- [38] Arai K, Lee J, Belthangady C, Glenn D R, Zhang H, Walsworth R L 2018 *Nat. Commun.* **9** 4996
- [39] Song R R, Deng Q L, Zhou S L 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 029101 (in Chinese) [宋睿睿, 邓钦玲, 周绍林 2022 物理学报 **71** 029101]
- [40] Mukunda N, Simon R 1993 *Ann. Phys.* **228** 205
- [41] Yang H, Zheng Y 2024 *J. Phys. Chem. A* **128** 9519
- [42] Longuet-Higgins H C, Öpik U, Pryce M H L, Sack R A 1958 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **244** 1
- [43] Schön J, Köppel H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 9292
- [44] Requist R, Proetto C R, Gross E K U 2017 *Phys. Rev. A* **96** 062503
- [45] Ribeiro R F, Joel Y Z 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 242
- [46] Valahu C H, Olaya-Agudelo V C, MacDonell R J, Navickas T, Rao A D, Millican M J, Pérez-Sánchez J B, Yuen-Zhou J, Biercuk M J, Hempel C, Tan T R, Kassal I 2023 *Nat. Chem.* **15** 1503
- [47] Martinazzo R, Burghardt I 2024 *J. Phys. Chem. Lett.* **15** 10416
- [48] Martens C C 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2610

## SPECIAL TOPIC—Ultrafast physics in atomic, molecular and optical systems

**Geometric phase in molecular dynamics\***

 YANG Huan    ZHENG Yujun<sup>†</sup>

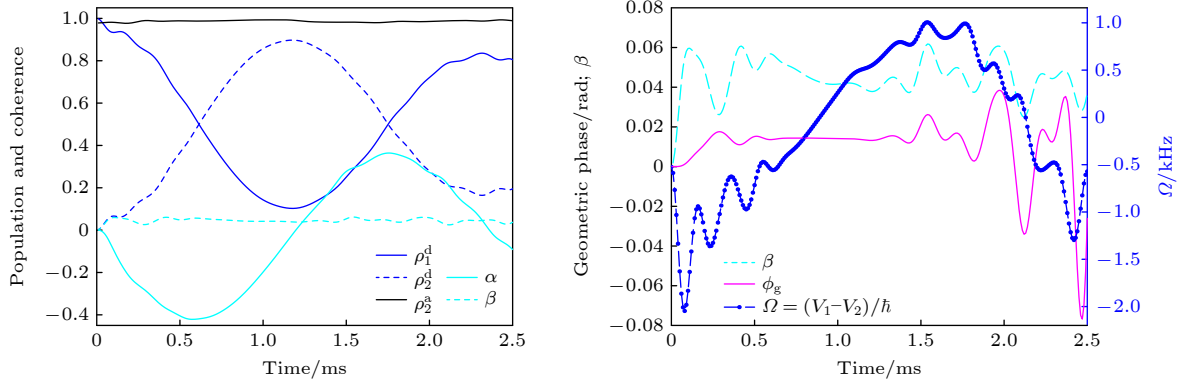
(School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 25 March 2025; revised manuscript received 4 May 2025)

**Abstract**

The geometric phase effect of molecules, also known as the molecular Aharonov-Bohm effect, arises from the study of the conical intersections of potential energy surfaces. When encircling a conical intersection in the nuclear configuration space, the adiabatic electronic wave function acquires a  $\pi$  phase, leading to a change in sign. Consequently, the nuclear wave function must also change its sign to maintain the single-valued nature of the total wave function. This phase is topologically related to the conical intersection structure. Only by appropriately introducing the molecular geometric phase can the quantum dynamical behavior in the adiabatic representation be accurately described. In the diabatic representation, both the geometric phase effects and the non-adiabatic couplings between nuclei and electrons can be implicitly handled.

In this paper, according to the quantum kinematic approach to the geometric phase, we propose a method for directly extracting the geometric phase in molecular dynamics. To demonstrate the unique features of this method, we adopt the  $E \otimes e$  Jahn-Teller model, which is a standard model that includes a cone intersection point. This model comprises two diabatic electronic states coupled with two vibrational modes. The initial wave function is designed in such a way that it can circumnavigate the conical intersection in an almost adiabatic manner within approximately 2.4 ms. Subsequently, the quantum kinematic approach is utilized to extract the geometric phase during the evolution. In contrast to the typical topological effect of a quantized geometric phase of  $\pi$ , this extracted geometric phase in this case varies in a continuous manner. When a quantum system performs a path in its projected Hilbert space, it is a representation-independent and gauge-invariant formula of the geometric phase. This research provides a new perspective for exploring molecular geometric phases and the geometric phase effects. It may also provide a possible observable for experimentally studying geometric phases in molecular dynamics.


**Keywords:** geometric phase, molecular dynamics, conical intersection, Aharonov-Bohm effect

**PACS:** 02.70.Ns, 31.50.Gh, 34.10.+x, 03.65.Vf

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250388

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250388

\* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12234013) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12374268).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [yzheng@sdu.edu.cn](mailto:yzheng@sdu.edu.cn)



## 分子动力学中的几何相位

杨欢 郑雨军

### Geometric phase in molecular dynamics

YANG Huan ZHENG Yujun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 150201 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250388

CSTR: 32037.14.aps.74.20250388

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250388>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

微结构表面几何特性对水蒸气凝结影响的分子动力学研究

Molecular dynamics study on influence of geometric characteristics of microstructure surface on steam condensation

物理学报. 2025, 74(14): 143101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250324>

五氟吡啶激发态非绝热弛豫过程中的分子结构

Molecular structures in the non-adiabatic relaxation processes of excited states of pentafluoropyridine

物理学报. 2024, 73(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231570>

热峰作用下单斜ZrO<sub>2</sub>相变过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of phase transition by thermal spikes in monoclinic ZrO<sub>2</sub>

物理学报. 2021, 70(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201861>

非牛顿流体剪切稀化特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on shear thinning characteristics of non-Newtonian fluids

物理学报. 2021, 70(12): 124701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202116>

锆铌合金的特殊准随机结构模型的分子动力学研究

Molecular dynamics study of special quasirandom structure of Zr-Nb alloys

物理学报. 2021, 70(3): 033103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201407>

不凝性气体对纳米通道内水分子流动传热影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of non-condensable gases on heat transfer of water molecule flow in nanochannels

物理学报. 2024, 73(9): 094701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240192>