



路径积分刘维尔动力学方法的进一步探讨

刘剑^{①②*}, 李德彰^{①†}, 刘歆子建^{①†}

① 北京分子科学国家实验室; 理论和计算化学研究所, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

② 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室; 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: jianliupku@pku.edu.cn

†共同第二作者

收稿日期: 2015-07-24; 接受日期: 2015-09-06; 网络版发表日期: 2016-01-04

doi: 10.1360/N032015-00143

摘要 计算分子体系的量子时间关联函数为人们理解预测其动力学过程提供了有力的理论工具. 本文立足于魏格纳相空间, 回顾了平衡刘维尔动力学、平衡连续性动力学和平衡哈密顿动力学这3种相空间量子动力学方法. 它们可以保证平衡系统热力学物理量不随时间变化并给出任意算符的时间关联函数的经典、高温或谐振子极限. 在速度分布满足全局高斯分布的条件下, 3种相空间量子动力学方法可以推导出相同的运动方程. 利用虚时间路径积分来表示该运动方程的有效力, 并对路径积分珠子做 Staging 变换, 利用分子动力学来对路径积分珠子位置空间进行取样, 我们可以推导出路径积分刘维尔动力学. 本文分析指出, 当路径积分刘维尔动力学和应用白噪声的朗之万动力学控温方法结合, 如果朗之万摩擦系数和路径积分刘维尔动力学中的绝热频率相等, 在自由粒子极限下对路径积分珠子位置空间进行取样的效率最高, 可以作为最优朗之万摩擦系数的建议值. 本文还建议了一种更高效的算法来演化路径积分刘维尔动力学的轨线.

关键词

时间关联函数
量子动力学效应
路径积分
朗之万动力学

1 引言

理解复杂分子体系的化学动力学过程在化学、生命科学、材料科学等领域有着极其重要的意义. 随着一系列对于化学动力学性质的实验观测手段(光谱、反应速率、弛豫速率、输运系数、激发态寿命、同位素动力学效应等)的发展和应用, 人们对理论计算的需求也越来越迫切. 这是因为: (1) 对于同一复杂分子体系的动力学过程, 不同实验观测有可能给出表面上不同的行为和变化, 只有深入了解其微观机制, 人们才可能理解宏观实验现象, 而理论计算可以为此提供重要证据; (2) 对一些难以进行实验测量的复杂分子体系, 精确的理论计算对其性质和变化可

以做出可靠的预测; (3) 很多低温和常温凝聚态大分子、生物复合体系以及化学材料体系的化学动力学过程和机理中的量子效应(quantum effects)是不可忽略的. 尽管目前已有成熟的理论和计算方法可以定量描述简单分子体系的性质, 然而将这些方法用于复杂分子系统必然遇到计算量随体系尺度增大而指数增长的瓶颈, 即使计算机技术发展再快也难以克服这一困难.

大部分与化学动力学相关的实验测量物理量都可以用时间关联函数(time correlation function)来表达^[1-3]:

$$C_{AB}(t) \equiv \langle A(0)B(t) \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left(\hat{A}^\beta e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{B} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right) \quad (1)$$

式中 $\hat{A}_{\text{std}}^\beta = e^{-\beta\hat{H}}\hat{A}$ 对应时间关联函数的标准形式, 或 $\hat{A}_{\text{sym}}^\beta = e^{-\beta\hat{H}/2}\hat{A}e^{-\beta\hat{H}/2}$ 对应其对称形式^[4], 或 $\hat{A}_{\text{Kubo}}^\beta = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda e^{-(\beta-\lambda)\hat{H}}\hat{A}e^{-\lambda\hat{H}}$ 对应其久保转化形式 (Kubo-transformed version)^[3]. 时间关联函数的这 3 种形式的傅里叶变换之间有着如下的关系:

$$\frac{\beta\hbar\omega}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} I_{AB}^{\text{Kubo}}(\omega) = I_{AB}^{\text{std}}(\omega) = e^{\beta\hbar\omega/2} I_{AB}^{\text{sym}}(\omega) \quad (2)$$

式中傅里叶变换定义为 $I_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} C_{AB}(t)$.

式(1)中, $Z = \text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}]$ ($\beta = 1/k_B T$) 是配分函数,

\hat{H} 是含 N 个自由度的体系不随时间变化的哈密顿量, 在笛卡尔坐标中通常记为:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^T \mathbf{M}^{-1} \hat{\mathbf{p}} + V(\hat{\mathbf{x}}) \quad (3)$$

式中 \mathbf{M} 是质量矩阵(对角阵, 其元素为 $\{m_j\}$), $\hat{\mathbf{p}}$ 和 $\hat{\mathbf{x}}$ 分别是动量和位置算符. 式(1)中, \hat{A} 和 \hat{B} 是与实验测量物理量相对应的量子算符. 对于大部分物理量, 算符 \hat{A} 和 \hat{B} 往往是动量或位置的非线性函数(即非线性算符). 时间关联函数将宏观层面中的物理测量量(physical observables)和分子原子层面中的微观图像(microscopic picture)直接联系起来, 因此计算复杂分子体系的量子时间关联函数就为人们理解预测其动力学过程提供了有力的理论工具.

既然时间关联函数是内禀量子力学的, 采用完全量子动力学的理论描述当然是最直接的选择. 实际上, 量子动力学的波函数表象——含时 Schrödinger 方程也非常简洁. 然而, 该表象应用到复杂分子系统会存在 3 个严重缺陷: (1) 计算量随体系尺度增大而指数增长, 很难将其应用到大分子体系; (2) 对于高温甚至室温分子体系, 采用量子动力学波函数表象往往导致基组数目和计算量巨大; (3) 不方便构建高效的计算方法得出量子动力学在 \hbar ($\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数) 趋于 0 的极限(所谓“经典极限”(classical limit), 即经典动力学). 量子动力学的费曼(Feynman)路径积分表象(path integral representation)^[5]采用路径或轨迹可以自然地量子动力学过渡到经典动力学. 尽管路径积分表象具有符号问题(sign problem)的缺点, 基于这种表象容易通过多种途径构建适用于描

述复杂分子体系化学动力学过程的近似理论或模型, 能够给出量子动力学的高温极限和经典极限. 这些理论或模型包括 Voth 课题组于 1992 年提出的质心分子动力学(centroid molecular dynamics)^[6-8]、Miller 课题组于 1998 年提出的线性化半经典初始值表示理论(linearized semiclassical initial value representation, LSC-IVR)^[9-16]、Manolopoulos 课题组于 2005 年提出的环形聚合物分子动力学(ring polymer molecular dynamics)^[17-19]. 然而, 这些近似理论或模型无法同时满足对描述复杂分子体系化学动力学过程极为重要的两个要求: (1) 对于任何与实验测量物理量相对应的量子算符, 无论是线性还是非线性算符, 都能给出量子时间关联函数的谐振子极限(harmonic limit). 化学分子中的大部分振动都可以用量子谐振子近似较好地描述, 因此给出谐振子极限是理论或模型能较好地描述真实分子体系的一个重要基础. (2) 对于任何满足波尔兹曼平衡的体系, 系统的热力学物理量(量子算符 $\hat{A} = 1$ 时的 $C_{AB}(t)$)不随时间变化. 这个要求源于波尔兹曼算符和时间演化算符的对易关系.

我们在量子动力学另外一套等价表象——相空间表象(phase space representations)下以新的角度构建化学动力学理论^[20-23]. 在新的理论框架下不仅很自然地统一了近 20 年来用于描述真实复杂分子体系化学动力学过程的多种近似理论或模型, 指出和理解了它们各自的缺点和不足, 而且提出了一系列更为自洽的理论方案, 即平衡刘维尔动力学(equilibrium Liouville dynamics, ELD)、平衡连续性动力学(equilibrium continuity dynamics, ECD)和平衡哈密顿动力学(equilibrium Hamiltonian dynamics, EHD), 能同时给出谐振子极限并保证平衡系统热力学物理量不随时间变化, 从而在理论上彻底解决了这一难题.

如果体系的势能可以用多项式函数、指数函数或高斯函数来表示, 那么 Feynman-Kleinert 近似^[24-27]和位置空间或相干态空间的热高斯近似(thermal Gaussian approximation)^[28-31]等方法可以高效地用来计算波尔兹曼算符 $e^{-\beta\hat{H}}$ 的元素. 仅存在两体相互作用的体系便是一个例子^[32]. ELD 等方法可以很方便地在这些体系得以实现^[21-23]. 然而, 大部分真实分子体系中, 分子内相互作用与键角和二面角有关, 分子间存在诱导偶极矩相互作用, 所以用多项式函数、指

数函数或高斯函数来拟合这些体系的势能是极其困难的. 对于普遍的分子体系都得以适用的量子动力学方法无疑不能依赖于势能的具体形式. 为实现这个目标, 本课题组^[33]于2014年在ELD方法(或EHD方法)的基础上进一步发展了路径积分刘维尔动力学(path integral Liouville dynamics, PILD).

2 满足两个重要要求的3种相空间量子动力学方法

ELD、ECD或EHD能同时保证平衡系统热力学物理量不随时间变化并给出任意时间关联函数的经典极限($\hbar \rightarrow 0$)、高温极限($\beta \rightarrow 0$)和谐振子极限^[21-23]. 为方便起见, 本文全篇选取魏格纳(Wigner)相空间^[34,35]来进行讨论.

2.1 时间关联函数的计算形式

时间关联函数(式(1))的另一种等价形式^[20]是:

$$C_{AB}(t) = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left(e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{A}^\beta e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{B} \right) = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left(\hat{A}^\beta(t) \hat{B} \right) \quad (4)$$

在魏格纳相空间中可以表达为:

$$C_{AB}(t) = \frac{1}{Z} \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int dx dp A_W^\beta(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) B_W(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (5)$$

式中 $A_W^\beta(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ 和 $B_W(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ 分别是算符 $\hat{A}^\beta(t)$ 和 \hat{B} 的魏格纳函数. 对于任意算符 \hat{O} , 其魏格纳函数 $O_W(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ 的定义为:

$$O_W(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \int d\mathbf{y} \left\langle \mathbf{x} - \frac{\mathbf{y}}{2} \left| \hat{O} \left| \mathbf{x} + \frac{\mathbf{y}}{2} \right. \right. \right\rangle e^{i\mathbf{y}^T \mathbf{p}/\hbar} \quad (6)$$

LSC-IVR、ELD、ECD或EHD从式(5)计算时间关联函数的形式^[11,15,22,23]为:

$$C_{AB}(t) = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0 P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0) f_{\hat{A}^\beta}^{\text{eq}}(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0) B_W(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t) \quad (7)$$

式中 $P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ 是波尔兹曼算符 $e^{-\beta\hat{H}}$ 的魏格纳函数(即在魏格纳相空间表象中的密度分布函数), 函数 $f_{\hat{A}^\beta}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ 定义为:

$$f_{\hat{A}^\beta}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{\int d\mathbf{y} \left\langle \mathbf{x} - \frac{\mathbf{y}}{2} \left| \hat{A}^\beta \left| \mathbf{x} + \frac{\mathbf{y}}{2} \right. \right. \right\rangle e^{i\mathbf{y}^T \mathbf{p}/\hbar}}{\int d\mathbf{y} \left\langle \mathbf{x} - \frac{\mathbf{y}}{2} \left| e^{-\beta\hat{H}} \left| \mathbf{x} + \frac{\mathbf{y}}{2} \right. \right. \right\rangle e^{i\mathbf{y}^T \mathbf{p}/\hbar}} \quad (8)$$

式中 $(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t)$ 是起始点为 $(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)$ 的轨线在时刻 t 所到

达的相空间坐标. 轨线由下列运动方程所刻画:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}}_t &= \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p}_t \\ \dot{\mathbf{p}}_t &= -\frac{\partial V_{\text{eff}}(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t)}{\partial \mathbf{x}_t} \end{aligned} \quad (9)$$

式中有效力 $-\partial V_{\text{eff}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})/\partial \mathbf{x}$ 的定义与具体理论方法有关. LSC-IVR中该有效力和经典力相同, 而ELD、ECD或EHD方法中的有效力与波尔兹曼算符 $e^{-\beta\hat{H}}$ 所对应的量子密度分布函数 $P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ 有关^[22,23].

经典力学极限下, 处于热平衡的体系的密度分布函数 $P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ 退化为:

$$P_{\text{cl}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\mathbf{M}|^{-1/2} e^{-\beta H(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \quad (10)$$

经典力学的时间关联函数则由下式给出:

$$\begin{aligned} C_{AB}(t) &= \frac{1}{Z_{\text{cl}}} \int d\mathbf{x} d\mathbf{p} A_{\text{cl}}^\beta(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) B_{\text{cl}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \\ &= \frac{1}{Z_{\text{cl}}} \int d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0 A_{\text{cl}}^\beta(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0) B_{\text{cl}}(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t) \\ &= \frac{1}{Z_{\text{cl}}} \int d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0 P_{\text{cl}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0) A_{\text{cl}}(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0) B_{\text{cl}}(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t) \end{aligned} \quad (11)$$

式中 $(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t)$ 是起始点为 $(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0)$ 的经典轨线在时刻 t 所到达的相空间坐标. 式(11)是式(7)的经典极限.

2.2 有效力的计算

量子力学中的刘维尔定理为:

$$\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}(t), \hat{H}] \quad (12)$$

在魏格纳相空间表象中可以被表达成:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_W(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t) &= -\left(\frac{\partial P_W}{\partial \mathbf{x}} \right)^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} + \left(\frac{\partial P_W}{\partial \mathbf{p}} \right)^T V'(\mathbf{x}) \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{24} \frac{\partial^3 P_W}{\partial \mathbf{p}^3} V^{(3)}(\mathbf{x}) + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

式(13)即为Wigner-Moyal方程^[34,36]. 其中 $P_W(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t)$ 是密度算符 $\hat{\rho}(t)$ 的魏格纳函数.

与经典力学的刘维尔方程相对应, 式(13)可以写为以下形式^[20,37]:

$$\frac{\partial P(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t)}{\partial t} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}} \right)^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} + \left(\frac{\partial P}{\partial \mathbf{p}} \right)^T \frac{\partial V_{\text{eff}}^{\text{ELD}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{x}} \quad (14)$$

其中ELD有效力 $-\partial V_{\text{eff}}^{\text{ELD}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})/\partial \mathbf{x}$ 的定义为:

$$\left(\frac{\partial P_W}{\partial \mathbf{p}}\right)^T \frac{\partial V_{\text{eff}}^{\text{ELD}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{x}} = \left(\frac{\partial P_W}{\partial \mathbf{p}}\right)^T V'(\mathbf{x}) - \frac{\hbar^2}{24} \frac{\partial^3 P_W}{\partial \mathbf{p}^3} V^{(3)}(\mathbf{x}) + \dots \quad (15)$$

因为处于热平衡的体系的含时密度算符为:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}t/\hbar} = e^{-i\hat{H}t/\hbar} e^{-\beta\hat{H}} e^{i\hat{H}t/\hbar} \quad (16)$$

其与体系哈密顿算符对易, 所以式(12)的右边是零, 即含时密度算符不随时间变化. 因此密度分布函数 $P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t)$ 也不随时间变化, 即

$$\frac{\partial}{\partial t} P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t) = 0 \quad (17)$$

式(14)和(17)导出:

$$\left(\frac{\partial P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}\right)^T \frac{\partial V_{\text{eff}}^{\text{ELD}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{x}} = \left(\frac{\partial P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{x}}\right)^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} \quad (18)$$

式(18)给出了 ELD 方法中有效力 $-\partial V_{\text{eff}}^{\text{ELD}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})/\partial \mathbf{x}$ 的计算公式^[21]. ELD 轨线满足^[21]:

$$P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t; t) = P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0; 0) \quad (19)$$

同时, 与经典力学的连续性方程相对应, 式(13)还可以写为以下的形式^[20,38,39]:

$$\frac{\partial}{\partial t} P_W(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t) = -\left(\frac{\partial P_W}{\partial \mathbf{x}}\right)^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} + \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right)^T \left[P_W \frac{\partial V_{\text{eff}}^{\text{ECD}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{x}} \right] \quad (20)$$

由式(17)可得热平衡体系中

$$\left(\frac{\partial P_W}{\partial \mathbf{x}}\right)^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right)^T \left[P_W \frac{\partial V_{\text{eff}}^{\text{ECD}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{x}} \right] \quad (21)$$

式(21)即可用于计算 ECD 方法^[23]中的有效力 $-\partial V_{\text{eff}}^{\text{ECD}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})/\partial \mathbf{x}$. ECD 轨线满足^[23]:

$$P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t; t) d\mathbf{x}_t d\mathbf{p}_t = P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0; 0) d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0 \quad (22)$$

除了从魏格纳相空间中的量子刘维尔方程(式(13))出发来定义轨线的运动方程(式(9))外, 还可以从定义有效哈密顿量^[8,23,40-43](effective Hamiltonian)来刻画动力学方程. 在局域高斯近似(local Gaussian approximation)下^[11,23,44], 魏格纳相空间的密度分布函数可以写成:

$$P_W^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{N/2} \left| \mathbf{M}_{\text{therm}}(\mathbf{x}) \right|^{-1/2} \times \exp\left(-\frac{\beta}{2} \mathbf{p}^T \mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1}(\mathbf{x}) \mathbf{p}\right) \langle \mathbf{x} | e^{-\beta\hat{H}} | \mathbf{x} \rangle \quad (23)$$

式中 $\mathbf{M}_{\text{therm}}(\mathbf{x})$ 是热力学质量矩阵(thermal mass matrix), 是一个实数对称矩阵. 进行如下变量变换:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^{\text{eff}} &= \mathbf{x} \\ \mathbf{p}^{\text{eff}} &= \mathbf{M}_{\text{eff}} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} \end{aligned} \quad (24)$$

其中有效质量 \mathbf{M}_{eff} 须始终满足:

$$\frac{\beta}{2} (\mathbf{p}^{\text{eff}})^T \mathbf{M}_{\text{eff}}^{-1} \mathbf{p}^{\text{eff}} = \frac{\beta}{2} \mathbf{p}^T \mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1} \mathbf{p} \quad (25)$$

即

$$\mathbf{M}_{\text{eff}} = \mathbf{M} \mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1} \mathbf{M} \quad (26)$$

变换后的密度分布函数满足:

$$\begin{aligned} P_{\text{eff}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}^{\text{eff}}, \mathbf{p}^{\text{eff}}) &= \left| \frac{\partial(\mathbf{x}^{\text{eff}}, \mathbf{p}^{\text{eff}})}{\partial(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \right|^{-1} P^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \\ &= \left| \mathbf{M}_{\text{eff}} \mathbf{M}^{-1} \right|^{-1} P^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (27)$$

类比经典密度分布函数(式(10)), 如果定义有效哈密顿量 $H_{\text{eff}}(\mathbf{x}^{\text{eff}}, \mathbf{p}^{\text{eff}})$ 满足:

$$P_{\text{eff}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}^{\text{eff}}, \mathbf{p}^{\text{eff}}) = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{N/2} |\mathbf{M}|^{-1/2} e^{-\beta H_{\text{eff}}(\mathbf{x}^{\text{eff}}, \mathbf{p}^{\text{eff}})} \quad (28)$$

由式(23)~(28)可得有效哈密顿量为:

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}(\mathbf{x}^{\text{eff}}, \mathbf{p}^{\text{eff}}) &= \frac{1}{2} (\mathbf{p}^{\text{eff}})^T \mathbf{M}_{\text{eff}}^{-1} \mathbf{p}^{\text{eff}} \\ &\quad - \frac{1}{\beta} \ln \left[\langle \mathbf{x} | e^{-\beta\hat{H}} | \mathbf{x} \rangle \right] - \frac{1}{2\beta} \ln \left| \mathbf{M} \mathbf{M}_{\text{eff}}^{-1} \right| \end{aligned} \quad (29)$$

按照此有效哈密顿量演化轨线, 可得 EHD 运动方程^[23]:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}}_t^{\text{eff}} &= \frac{\partial H_{\text{eff}}(\mathbf{x}_t^{\text{eff}}, \mathbf{p}_t^{\text{eff}})}{\partial \mathbf{p}_t^{\text{eff}}} = \mathbf{M}_{\text{eff}}^{-1} \mathbf{p}_t^{\text{eff}} \\ \dot{\mathbf{p}}_t^{\text{eff}} &= -\frac{\partial H_{\text{eff}}(\mathbf{x}_t^{\text{eff}}, \mathbf{p}_t^{\text{eff}})}{\partial \mathbf{x}_t^{\text{eff}}} \end{aligned} \quad (30)$$

从式(24)与(30)可以导出原有魏格纳相空间变量 $(\mathbf{x}_t, \mathbf{p}_t)$ 的运动方程为:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}}_t &\equiv \dot{\mathbf{x}}_t^{\text{eff}} = \mathbf{M}_{\text{eff}}^{-1} \mathbf{p}_t^{\text{eff}} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p}_t \\ \dot{\mathbf{p}}_t &= \mathbf{M} \mathbf{M}_{\text{eff}}^{-1} \dot{\mathbf{p}}_t^{\text{eff}} = -\mathbf{M}_{\text{therm}}(\mathbf{x}_t) \mathbf{M}^{-1} \frac{\partial H_{\text{eff}}(\mathbf{x}_t^{\text{eff}}, \mathbf{p}_t^{\text{eff}})}{\partial \mathbf{x}_t} \end{aligned} \quad (31)$$

因此 $\dot{\mathbf{x}}_t = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p}_t$ 仍然是 EHD 中位置和动量在魏格纳相空间中的关系^[23].

如文献[21~23]分析, ELD、ECD 和 EHD 3 种相空间动力学方法中的轨线运动方程一般都不相同.

如果魏格纳相空间的密度分布函数(式(23))中热力学质量矩阵(thermal mass matrix)不随位置 x 变化, 即

$$\mathbf{M}_{\text{therm}}(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{M}_{\text{therm}} \quad (32)$$

即速度分布函数是全局高斯分布, 或者式(23)成为:

$$P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{N/2} |\mathbf{M}_{\text{therm}}|^{-1/2} \times \exp\left(-\frac{\beta}{2} \mathbf{p}^T \mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1} \mathbf{p}\right) \langle \mathbf{x} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{x} \rangle \quad (33)$$

那么容易证明 ELD 中的有效力为:

$$-\frac{\partial V_{\text{eff}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{x}} = \frac{1}{\beta} \mathbf{M}_{\text{therm}} \mathbf{M}^{-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \ln \left[\langle \mathbf{x} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{x} \rangle \right] \quad (34)$$

ELD 运动方程(式(9)和(15))满足:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}}_i &= \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{\partial V_{\text{eff}}(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i)}{\partial \mathbf{x}_i} \\ &= \frac{1}{\beta} \mathbf{M}_{\text{therm}} \mathbf{M}^{-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \ln \left[\langle \mathbf{x}_i | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{x}_i \rangle \right] \end{aligned} \quad (35)$$

同样, 该条件下容易证明 EHD 的运动方程(式(31))直接推导出式(35), 即 ELD 和 EHD 两者等价.

由于式(21), ECD 中的有效力的定义并不唯一. 我们可以选择 ECD 中的有效力为式(34). 将式(23)、(32)和(34)代入式(21)左右两边, 可以证明式(21)成立, 即式(35)满足 ECD 的运动方程. 换言之, 在由式(33)给定密度分布函数的条件下, ELD、ECD 和 EHD 可以分别得到完全一致的运动方程(式(35)). 这无疑是一个显著的结论. 所以运动方程(式(35))所得到的轨线可以同时满足式(19)和(22)两个性质. 这导出另外一个重要性质:

$$d\mathbf{x}_i d\mathbf{p}_i = d\mathbf{x}_0 d\mathbf{p}_0 \quad (36)$$

即满足运动方程(式(35))的相空间体积不随时间变化.

容易验证在经典极限、高温极限或谐振子极限下, 有效力退化到经典力, 即运动方程(式(35))回到经典运动方程. 因此, 由式(7)和(35)计算的量子时间关联函数能得到正确的经典极限、高温极限或谐振子极限.

2.3 路径积分刘维尔动力学

计算有效力的式(34)可以写为:

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} V_{\text{eff}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\beta} \mathbf{M}_{\text{therm}} \mathbf{M}^{-1} \frac{1}{\rho(\mathbf{x})} \frac{\partial \rho(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \quad (37)$$

其中

$$\rho(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{x} \rangle \quad (38)$$

在 $\rho(\mathbf{x})$ 中引入路径积分^[5], 式(38)中插入 $P-1$ 组位置空间的完备基 $\left\{1 \equiv \int |\mathbf{x}_i\rangle \langle \mathbf{x}_i| d\mathbf{x}_i, i = 2, \dots, P\right\}$ 可得:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^N |\mathbf{M}| \right]^{P/2} \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_P \\ &\exp \left\{ -\frac{P}{2\beta\hbar^2} [(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)^T \mathbf{M} (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) + \cdots \right. \\ &\left. + (\mathbf{x}_P - \mathbf{x}_1)^T \mathbf{M} (\mathbf{x}_P - \mathbf{x}_1)] - \frac{\beta}{P} [V(\mathbf{x}_1) + \cdots + V(\mathbf{x}_P)] \right\} \end{aligned} \quad (39)$$

这里路径积分珠子(path integral beads)的个数为 P .

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}) &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^N |\mathbf{M}| \right]^{P/2} \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_P \\ &\exp \left\{ -\frac{P}{2\beta\hbar^2} [(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)^T \mathbf{M} (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) + \cdots \right. \\ &\left. + (\mathbf{x}_P - \mathbf{x}_1)^T \mathbf{M} (\mathbf{x}_P - \mathbf{x}_1)] - \frac{\beta}{P} [V(\mathbf{x}_1) + \cdots \right. \\ &\left. + V(\mathbf{x}_P)] \right\} \times \left[\frac{P}{\beta\hbar^2} \mathbf{M} (\mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_P - 2\mathbf{x}_1) \right] \end{aligned} \quad (40)$$

采用式(39)和(40)来计算有效力(式(37))并不是一种好的方法. 例如, 自由粒子体系的有效力是零, 而通过式(40)来得到正确的有效力是极其低效的.

考虑 Staging 转换^[45]:

$$\begin{cases} \mathbf{x}_1 = \boldsymbol{\xi}_1 \\ \mathbf{x}_i = \boldsymbol{\xi}_i + \frac{i-1}{i} \mathbf{x}_{i+1} + \frac{1}{i} \boldsymbol{\xi}_1 \quad (i = 2, \dots, P) \end{cases} \quad (41)$$

其中 $\mathbf{x}_{P+1} = \mathbf{x}_1$. 定义:

$$\omega_p = \frac{\sqrt{P}}{\beta\hbar} \quad (42)$$

式(39)变成:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^N |\mathbf{M}| \right]^{P/2} \int d\boldsymbol{\xi}_2 \cdots \int d\boldsymbol{\xi}_P \\ &\exp \left\{ -\beta \sum_{j=1}^P \left[\frac{1}{2} \omega_p^2 \boldsymbol{\xi}_j^T \bar{\mathbf{M}}_j \boldsymbol{\xi}_j \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{1}{P} V(\mathbf{x}_j(\boldsymbol{\xi}_1, \dots, \boldsymbol{\xi}_P)) \right] \right\} \end{aligned} \quad (43)$$

其中质量为:

$$\begin{cases} \bar{\mathbf{M}}_1 = \mathbf{0} \\ \bar{\mathbf{M}}_i = \frac{i}{i-1} \mathbf{M} \quad (i=2, \dots, P) \end{cases} \quad (44)$$

可以看出, 所有 Staging 变量 (ξ_2, \dots, ξ_P) 拥有相同的频率, 所有虚拟质量 $(\bar{\mathbf{M}}_2, \dots, \bar{\mathbf{M}}_P)$ 处于相同的尺度. 定义:

$$\phi(\xi_1, \dots, \xi_P) = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P V(\mathbf{x}_j(\xi_1, \dots, \xi_P)) \quad (45)$$

则有:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi_1} \phi(\xi_1, \dots, \xi_P) &= \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \frac{\partial \mathbf{x}_j}{\partial \xi_1} \frac{\partial V(\mathbf{x}_j)}{\partial \mathbf{x}_j} = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \frac{\partial V(\mathbf{x}_j)}{\partial \mathbf{x}_j} \\ \frac{\partial}{\partial \xi_j} \phi(\xi_1, \dots, \xi_P) &= \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}_j} + \frac{j-2}{j-1} \frac{\partial \phi}{\partial \xi_{j-1}} \quad (j=2, \dots, P) \end{aligned} \quad (46)$$

进而可以得出:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}) \Big|_{\xi_1=\mathbf{x}_1=\mathbf{x}} &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^N |\mathbf{M}| \right]^{P/2} \int d\xi_2 \dots \int d\xi_P \\ &\exp \left\{ -\beta \sum_{j=1}^P \left[\frac{1}{2} \omega_p^2 \xi_j^T \bar{\mathbf{M}}_j \xi_j \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{1}{P} V(\mathbf{x}_j(\xi_1, \dots, \xi_P)) \right] \right\} \left[\frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \frac{\partial V(\mathbf{x}_j)}{\partial \mathbf{x}_j} \right] \end{aligned} \quad (47)$$

将式(43)和(47)代入式(37)计算得到有效力, 即得到由式(33)给定密度分布函数的条件下魏格纳相空间中的 ELD、ECD 或 EHD 的路径积分表示(path integral representation). 变量 $(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = (\xi_1, \mathbf{p}_1)$ 的实时间演化在每一个时间步长中包含对路径积分变量 (ξ_2, \dots, ξ_P) 的积分. 这可以用蒙特卡罗(Monte Carlo)方法计算 $\frac{1}{\rho(\mathbf{x})} \frac{\partial \rho(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}}$ 从而得到有效力. 式(47)对于自由粒子体系可以直接得到正确的有效力, 这比式(40)高效得多.

有效力的式(34)或(37)还可以写为:

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} V_{\text{eff}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\beta} \mathbf{M}_{\text{therm}} \mathbf{M}^{-1} \frac{1}{P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \frac{\partial P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{x}} \quad (48)$$

其中 $P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ 由式(33)给出, 即

$$P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \rho(\mathbf{x}) \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\mathbf{M}_{\text{therm}}|^{-1/2} \exp \left(-\frac{\beta}{2} \mathbf{p}^T \mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1} \mathbf{p} \right) \quad (49)$$

和

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) &= \frac{\partial \rho(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\mathbf{M}_{\text{therm}}|^{-1/2} \\ &\exp \left(-\frac{\beta}{2} \mathbf{p}^T \mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1} \mathbf{p} \right) \end{aligned} \quad (50)$$

可以引入分子动力学(molecular dynamics)方案高效地对所有变量进行取样, 利用 Chandler 和 Wolynes^[46]提出的构建路径积分分子动力学(path integral molecular dynamics)的同构映射方案, 将虚拟动量 $(\mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_P)$ 的高斯积分插入式(43):

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{p}_2 \dots \int d\mathbf{p}_P \prod_{j=2}^P \left[\left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\tilde{\mathbf{M}}_j|^{-1/2} \right] \\ \times \exp \left\{ -\beta \sum_{j=2}^P \frac{1}{2} \mathbf{p}_j^T \tilde{\mathbf{M}}_j^{-1} \mathbf{p}_j \right\} = 1 \end{aligned} \quad (51)$$

再将其代入式(49)可得^[33]:

$$\begin{aligned} P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \Big|_{\xi_1=\mathbf{x}, \mathbf{p}_1=\mathbf{p}} &= \\ \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^N |\mathbf{M}| \right]^{P/2} &\int d\xi_2 \dots \int d\xi_P \int d\mathbf{p}_2 \dots \int d\mathbf{p}_P \\ \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=1}^P \frac{1}{2} \omega_p^2 \xi_j^T \bar{\mathbf{M}}_j \xi_j + \phi(\xi_1, \dots, \xi_P) \right] \right\} \\ \times \prod_{j=2}^P \left[\left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\tilde{\mathbf{M}}_j|^{-1/2} \right] \exp \left\{ -\beta \sum_{j=2}^P \frac{1}{2} \mathbf{p}_j^T \tilde{\mathbf{M}}_j^{-1} \mathbf{p}_j \right\} \\ \times \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\mathbf{M}_{\text{therm}}|^{-1/2} \exp \left(-\frac{\beta}{2} \mathbf{p}_1^T \mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1} \mathbf{p}_1 \right) \end{aligned} \quad (52)$$

选择其中的虚拟质量 $(\tilde{\mathbf{M}}_2, \dots, \tilde{\mathbf{M}}_P)$ 为:

$$\tilde{\mathbf{M}}_i = \gamma_{\text{ad}} \bar{\mathbf{M}}_i \quad (i=2, \dots, P) \quad (53)$$

式中 $\gamma_{\text{ad}} \in (0, 1]$ 是绝热参数, 同时定义绝热频率^[33]为:

$$\omega_{\text{ad}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\gamma_{\text{ad}}}} \quad (54)$$

于是式(52)变为:

$$\begin{aligned} P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \Big|_{\xi_1=\mathbf{x}, \mathbf{p}_1=\mathbf{p}} &= \\ \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^N |\mathbf{M}| \right]^{P/2} &\int d\xi_2 \dots \int d\xi_P \int d\mathbf{p}_2 \dots \int d\mathbf{p}_P \end{aligned}$$

$$\prod_{j=2}^P \left[\left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\tilde{\mathbf{M}}_j|^{-1/2} \right] \exp \left\{ -\beta \sum_{j=2}^P \frac{1}{2} \mathbf{p}_j^T \tilde{\mathbf{M}}_j^{-1} \mathbf{p}_j \right\} \\ \times \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=2}^P \frac{1}{2} \omega_{\text{ad}}^2 \xi_j^T \tilde{\mathbf{M}}_j \xi_j + \phi(\xi_1, \dots, \xi_P) \right] \right\} \\ \times \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\mathbf{M}_{\text{therm}}|^{-1/2} \exp \left(-\frac{\beta}{2} \mathbf{p}_1^T \mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1} \mathbf{p}_1 \right) \quad (55)$$

式(50)变为:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \Big|_{\xi_1=\mathbf{x}, \mathbf{p}_1=\mathbf{p}} = \\ \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^N |\mathbf{M}| \right]^{-P/2} \int d\xi_2 \cdots \int d\xi_P \int d\mathbf{p}_2 \cdots \int d\mathbf{p}_P \\ \prod_{j=2}^P \left[\left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\tilde{\mathbf{M}}_j|^{-1/2} \right] \exp \left\{ -\beta \sum_{j=2}^P \frac{1}{2} \mathbf{p}_j^T \tilde{\mathbf{M}}_j^{-1} \mathbf{p}_j \right\} \\ \times \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=2}^P \frac{1}{2} \omega_{\text{ad}}^2 \xi_j^T \tilde{\mathbf{M}}_j \xi_j + \phi(\xi_1, \dots, \xi_P) \right] \right\} \\ \times \left[\frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \frac{\partial V(\mathbf{x}_j)}{\partial \mathbf{x}_j} \right] \\ \times \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\mathbf{M}_{\text{therm}}|^{-1/2} \exp \left(-\frac{\beta}{2} \mathbf{p}_1^T \mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1} \mathbf{p}_1 \right) \quad (56)$$

将式(55)和(56)代入式(48)即可计算有效力^[33]. 式(55)中关于 $(\xi_2, \dots, \xi_P; \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_P)$ 的被积函数实际上是一个等效的经典力学波尔兹曼分布, 所以式(48)中的 $\frac{1}{P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \frac{\partial P_{\text{W}}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{x}}$ 对于 $(\xi_2, \dots, \xi_P; \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_P)$ 的蒙特卡罗取样可以通过控温的分子动力学取样来代替. 注意到式(55) (或式(56))中 (ξ_2, \dots, ξ_P) 拥有相同的时间尺度, 且通过选择适当的绝热参数 γ_{ad} 就可以使得 (ξ_2, \dots, ξ_P) 的时间尺度足够小, 从而与 $\xi_1 = \mathbf{x}$ 的时间尺度分离开来. 两者的时间尺度一旦可以显著分离开, 在 $(\xi_1 = \mathbf{x}, \mathbf{p}_1 = \mathbf{p})$ 的运动尺度内, 对 $(\xi_2, \dots, \xi_P; \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_P)$ 的控温分子动力学取样就可以认为是完全的, 即绝热近似成立. 因此 $(\xi_1 = \mathbf{x}, \mathbf{p}_1 = \mathbf{p})$ 和 $(\xi_2, \dots, \xi_P; \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_P)$ 可以同时演化. 在该条件下, 可以定义下面的密度分布函数:

$$\rho_{\text{W}}^{\text{eq}}(\xi_1, \dots, \xi_P, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_P) \Big|_{\xi_1=\mathbf{x}, \mathbf{p}_1=\mathbf{p}} = \\ \left[\left(\frac{P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^N |\mathbf{M}| \right]^{P/2} \\ \times \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=2}^P \frac{1}{2} \omega_{\text{ad}}^2 \xi_j^T \tilde{\mathbf{M}}_j \xi_j + \phi(\xi_1, \dots, \xi_P) \right] \right\} \\ \times \prod_{j=2}^P \left[\left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\tilde{\mathbf{M}}_j|^{-1/2} \right] \exp \left\{ -\beta \sum_{j=2}^P \frac{1}{2} \mathbf{p}_j^T \tilde{\mathbf{M}}_j^{-1} \mathbf{p}_j \right\} \\ \times \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{N/2} |\mathbf{M}_{\text{therm}}|^{-1/2} \exp \left(-\frac{\beta}{2} \mathbf{p}_1^T \mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1} \mathbf{p}_1 \right) \quad (57)$$

由此 ELD 运动方程(式(35)和(48))变为:

$$\begin{cases} \dot{\xi}_1 = \dot{\mathbf{x}}_1 = \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} \\ \dot{\mathbf{p}}_1 = \dot{\mathbf{p}} = -\mathbf{M}_{\text{therm}}^{-1} \frac{\partial \phi}{\partial \xi_1} \\ \dot{\xi}_j = \tilde{\mathbf{M}}_j^{-1} \mathbf{p}_j \\ \dot{\mathbf{p}}_j = -\omega_{\text{ad}}^2 \tilde{\mathbf{M}}_j \xi_j - \frac{\partial \phi}{\partial \xi_j} \end{cases} \quad (j=2, \dots, P) \quad (58)$$

为了保证 $(\xi_2, \dots, \xi_P; \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_P)$ 满足式(55)中 $(\xi_2, \dots, \xi_P; \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_P)$ 被积函数所定义的经典力学波尔兹曼分布, 式(58)中 $(\xi_2, \dots, \xi_P; \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_P)$ 的运动方程必须结合适当的控温方法, 如朗之万动力学(Langevin dynamics)、Nosé-Hoover 链、Anderson 控温方法等. 必须注意, 式(58)中的量子相空间变量 $(\xi_1, \mathbf{p}_1) \equiv (\mathbf{x}, \mathbf{p})$ 不应该与控温方法结合. 当绝热系数 $\gamma_{\text{ad}} \rightarrow 0$, 式(58)趋于完全绝热条件下魏格纳相空间中的 ELD、ECD 或 EHD 的路径积分表示. 文献[33]首先采用 ELD 来推导出运动方程式(58), 并将其和式(7)的结合称为路径积分刘维尔动力学(PILD)^[33]. 由本部分第二节的讨论可知, PILD 还可以由 ECD 或 EHD 在式(33)给定密度分布函数的条件下推导出来. PILD 仍然保留了 ELD/ECD/EHD 的两条重要性质: 保持波尔兹曼平衡密度分布守恒; 能在 3 种重要极限(经典、高温、谐振子极限)下给出时间关联函数的真实结果^[33].

将式(58)与应用白噪声(white noise)的朗之万动力学控温方法结合, 则 PILD 的运动方程为^[33]:

$$\begin{cases} \dot{\xi}_1 = \dot{x}_1 = \dot{x} = M^{-1} p_1 \\ \dot{p}_1 = \dot{p} = -M_{\text{therm}} M^{-1} \frac{\partial \phi}{\partial \xi_1} \\ \dot{\xi}_j = \tilde{M}_j^{-1} p_j \\ \dot{p}_j = -\omega_{\text{ad}}^2 \tilde{M}_j \xi_j - \frac{\partial \phi}{\partial \xi_j} - \gamma_{\text{Lang}} p_j \\ \quad + \sqrt{2\gamma_{\text{Lang}}/\beta} \tilde{M}_j^{1/2} \eta_j(t) \end{cases} \quad (j=2, \dots, P) \quad (59)$$

式中对于任一物理自由度 i ($i=1, \dots, N$) 和任一 Staging 模式 j ($j=2, \dots, P$), $\eta_j^i(t)$ 是一个独立的满足高斯分布的随机数, 满足 $\langle \eta_j^i(t) \eta_j^i(t') \rangle = \delta(t-t')$ 和 $\langle \eta_j^i(t) \rangle = 0$. 在任一时刻 t , $\eta_j^i(t)$ 都是一个新产生的随机数. 这里 $\eta_j^i(t)$ 是 $\eta_j(t)$ 的第 i 个分量. 因为任一 Staging 模式 j ($j=2, \dots, P$) 的频率都是 ω_{ad} , 所以所有 Staging 模式的朗之万摩擦系数(friction coefficient, γ_{Lang})都相同.

考虑一维自由粒子体系, 式(59)中的每个 Staging 模式的运动方程都变为:

$$\begin{cases} \dot{\xi}_j = \tilde{M}_j^{-1} p_j \\ \dot{p}_j = -\omega_{\text{ad}}^2 \tilde{M}_j \xi_j - \gamma_{\text{Lang}} p_j \\ \quad + \sqrt{2\gamma_{\text{Lang}}/\beta} \tilde{M}_j^{1/2} \eta_j(t) \end{cases} \quad (j=2, \dots, P) \quad (60)$$

即为经典力学下一维谐振子 $V(\xi_j) = \frac{1}{2} \tilde{M}_j \omega_{\text{ad}}^2 \xi_j^2$ 的朗之万方程^[47]. 定义参数 $\lambda = \sqrt{\gamma_{\text{Lang}}^2/4 - \omega_{\text{ad}}^2}$, 容易证明势能自关联函数

$$C_{\text{pot}}(t) = \frac{\langle [V(\xi_j(t)) - \langle V(\xi_j) \rangle] [V(\xi_j(0)) - \langle V(\xi_j) \rangle] \rangle}{\langle [V(\xi_j) - \langle V(\xi_j) \rangle]^2 \rangle} \quad (61)$$

的解析解是:

$$\begin{aligned} C_{\text{pot}}(t) = & -\frac{\omega_{\text{ad}}^2}{2\lambda^2} e^{-\gamma_{\text{Lang}} t} + \left(\frac{\omega_{\text{ad}}^2 + 2\lambda^2 + \lambda \gamma_{\text{Lang}}}{4\lambda^2} \right) e^{-(\gamma_{\text{Lang}} - 2\lambda)t} \\ & + \left(\frac{\omega_{\text{ad}}^2 + 2\lambda^2 - \lambda \gamma_{\text{Lang}}}{4\lambda^2} \right) e^{-(\gamma_{\text{Lang}} + 2\lambda)t} \end{aligned} \quad (62)$$

其特征关联时间是:

$$\tau_{\text{pot}} = \int_0^\infty C_{\text{pot}}(t) dt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma_{\text{Lang}}} + \frac{\gamma_{\text{Lang}}}{\omega_{\text{ad}}^2} \right) \quad (63)$$

与最小关联时间相对应的最优朗之万摩擦系数是:

$$\gamma_{\text{Lang}}^{\text{opt}} = \omega_{\text{ad}} \quad (64)$$

因此, 式(64)定义的最优朗之万摩擦系数可以在自由粒子极限下对 Staging 路径积分变量 (ξ_2, \dots, ξ_P) 进行最有效的取样.

文献[33]最初建议采用可以得到一维谐振子哈密顿量 $\tilde{H}(\xi_j, p_j) = \frac{p_j^2}{2\tilde{M}_j} + \frac{1}{2} \tilde{M}_j \omega_{\text{ad}}^2 \xi_j^2$ 的自关联时间最小值所对应的摩擦系数 $2\omega_{\text{ad}}$ 作为 $\gamma_{\text{Lang}}^{\text{opt}}$ 的参考值, 这实际上是在自由粒子极限下对 $(\xi_2, \dots, \xi_P; p_2, \dots, p_P)$ 进行最有效取样. 文献[33]同时通过数值计算的几个实例建议 PILD 的最优朗之万摩擦系数应该比 $2\omega_{\text{ad}}$ 稍微小一点, 而且 γ_{Lang} 在很宽的参数范围 $[\omega_{\text{ad}}/50, 2\omega_{\text{ad}}]$ 内都不影响 PILD 的收敛结果. 注意到 PILD 中有效力(将式(55)和(56)代入式(48))只与 Staging 路径积分变量 (ξ_2, \dots, ξ_P) 有关而与其对应的虚拟动量 (p_2, \dots, p_P) 无关, PILD 运动方程的本质就是对 (ξ_2, \dots, ξ_P) 进行取样来计算有效力, 所以我们建议将式(64)作为 PILD 的最优朗之万摩擦系数.

式(59)所对应的算法会影响到 PILD 中对 Staging 路径积分变量 (ξ_2, \dots, ξ_P) 进行取样的效率. 文献[33]最初建议一种速度 Verlet 算法(和文献[48,49]在分子动力学和路径积分分子动力学框架下所建议的速度 Verlet 算法类似)来对式(59)数值上求积分. 文献[33]同时提到 Leimkuhler 和 Matthews 最近测试的一系列朗之万动力学控温算法, 其中他们所发展的 BAOAB 方法在分子动力学框架下进行位置空间的取样最为高效^[50,51]. 该 BAOAB 算法可以被进一步推广到 PILD 方法中. 下面是在每一步时间步长为 Δt 中演化 PILD 轨线的算法:

$$\begin{aligned} p_1 & \leftarrow p_1 - M_{\text{therm}} M^{-1} \frac{\partial \phi}{\partial \xi_1} \frac{\Delta t}{2} \\ p_j & \leftarrow p_j - \frac{\partial \phi}{\partial \xi_j} \frac{\Delta t}{2} \quad (j=2, \dots, P) \end{aligned} \quad (65)$$

$$\xi_1 \leftarrow \xi_1 + M^{-1} p_1 \frac{\Delta t}{2}$$

$$\begin{pmatrix} \xi_j \\ p_j \end{pmatrix} \leftarrow \begin{pmatrix} \cos\left(\omega_{\text{ad}} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathbf{1} & \sin\left(\omega_{\text{ad}} \frac{\Delta t}{2}\right) / \omega_{\text{ad}} \tilde{M}_j^{-1} \\ -\omega_{\text{ad}} \sin\left(\omega_{\text{ad}} \frac{\Delta t}{2}\right) \tilde{M}_j & \cos\left(\omega_{\text{ad}} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathbf{1} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \xi_j \\ p_j \end{pmatrix} \quad (j=2, \dots, P)$$
(66)

$$p_j \leftarrow c_1 p_j + c_2 \sqrt{\frac{1}{\beta}} (\tilde{M}_j)^{1/2} \eta_j \quad (j=2, \dots, P)$$
(67)

$$\xi_1 \leftarrow \xi_1 + M^{-1} p_1 \frac{\Delta t}{2}$$

$$\begin{pmatrix} \xi_j \\ p_j \end{pmatrix} \leftarrow \begin{pmatrix} \cos\left(\omega_{\text{ad}} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathbf{1} & \sin\left(\omega_{\text{ad}} \frac{\Delta t}{2}\right) / \omega_{\text{ad}} \tilde{M}_j^{-1} \\ -\omega_{\text{ad}} \sin\left(\omega_{\text{ad}} \frac{\Delta t}{2}\right) \tilde{M}_j & \cos\left(\omega_{\text{ad}} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathbf{1} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \xi_j \\ p_j \end{pmatrix} \quad (j=2, \dots, P)$$
(68)

$$p_1 \leftarrow p_1 - M_{\text{therm}} M^{-1} \frac{\partial \phi}{\partial \xi_1} \frac{\Delta t}{2}$$

$$p_j \leftarrow p_j - \frac{\partial \phi}{\partial \xi_j} \frac{\Delta t}{2} \quad (j=2, \dots, P)$$
(69)

式中 η_j 就是式(59)中的随机数向量 $\eta_j(t)$, 每次调用式(67)时都需要新的随机数向量; 系数 c_1 和 c_2 是^[48,49]:

$$c_1 = \exp[-\gamma_{\text{Lang}} \Delta t]$$

$$c_2 = \sqrt{1 - (c_1)^2}$$
(70)

致谢 本工作得到中组部“青年千人计划”、国家自然科学基金(21373018)、高等学校博士学科点专项科研基金(20130001110009)、环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费(15K01ESPCP)资助, 特此一并致谢。

参考文献

- Berne BJ, Harp GD. On the calculation of time correlation functions. In: Prigogine I, Rice S, Eds. *Advances in Chemical Physics*. Vol. 18, 1970. 63–227
- Zwanzig R. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. New York: Oxford University Press, 2001
- Kubo R, Toda M, Hashitsume N. *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1991
- Miller WH, Schwartz SD, Tromp JW. Quantum mechanical rate constants for bimolecular reactions. *J Chem Phys*, 1983, 79: 4889–4898
- Feynman RP, Hibbs AR. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. New York: McGraw-Hill, 1965
- Cao J, Voth GA. The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. IV. Algorithms for

上述算法中, 式(65)中的力 $\frac{\partial \phi}{\partial \xi_j}$ ($j=1, \dots, P$) 由前一步骤计算得到, 而式(69)中的力在当前步骤可以用链式法则式(46)来方便地计算。

我们发现, 上述PILD的BAOAB算法要比我们原来提出的PILD的速度Verlet算法^[33]更高效, 前者的收敛结果所需时间步长 Δt 要比后者的大4倍多(未发表结果)。

3 总结

本文回顾了计算时间关联函数的3种相空间量子动力学方法(ELD/ECD/EHD)在魏格纳相空间的表示形式, 指出了在动量分布是全局高斯分布, 即由式(33)给定魏格纳相空间密度分布函数的条件下, ELD/ECD/EHD 3者可以推导出完全相同的动力学方程(式(35)). 该动力学方程能在经典极限、高温极限或谐振子极限下退化到经典动力学方程, 从而给出时间关联函数在这3种极限的真实结果. 在此基础上, 利用虚时间路径积分来计算有效力即可推导出PILD. 本文分析了采用路径积分的Staging模式变量相比于采用原始的路径积分珠子位置坐标变量来计算有效力的优越性. 当PILD和应用白噪声的朗之万动力学控温方法结合, 如果朗之万摩擦系数和绝热频率 ω_{ad} 相等, 在自由粒子极限下对Staging路径积分变量 (ξ_2, \dots, ξ_p) 进行取样的效率最高, 可以作为PILD最优朗之万摩擦系数的建议值. 我们将文献[50,51]的BAOAB算法推广到PILD轨线演化的数值计算, 比原来提出的速度Verlet算法更高效^[33].

- centroid molecular dynamics. *J Chem Phys*, 1994, 101: 6168–6183
- 7 Cao J, Voth GA. The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. II. Dynamical properties. *J Chem Phys*, 1994, 100: 5106–5117
- 8 Jang S, Voth GA. A derivation of centroid molecular dynamics and other approximate time evolution methods for path integral centroid variables. *J Chem Phys*, 1999, 111: 2371–2384
- 9 Wang H, Sun X, Miller WH. Semiclassical approximations for the calculation of thermal rate constants for chemical reactions in complex molecular systems. *J Chem Phys*, 1998, 108: 9726–9736
- 10 Sun X, Wang H, Miller WH. Semiclassical theory of electronically nonadiabatic dynamics: results of a linearized approximation to the initial value representation. *J Chem Phys*, 1998, 109: 7064–7074
- 11 Liu J, Miller WH. A simple model for the treatment of imaginary frequencies in chemical reaction rates and molecular liquids. *J Chem Phys*, 2009, 131: 074113
- 12 Shi Q, Geva E. A relationship between semiclassical and centroid correlation functions. *J Chem Phys*, 2003, 118: 8173
- 13 Pollak E, Liao JL. A new quantum transition state theory. *J Chem Phys*, 1998, 108: 2733–2743
- 14 Hernandez R, Voth GA. Quantum time correlation functions and classical coherence. *Chem Phys*, 1998, 233: 243–255
- 15 Liu J. Recent advances in the linearized semiclassical initial value representation/classical Wigner model for the thermal correlation function. *Int J Quantum Chem*, 2015, 115: 657–670
- 16 Poulsen JA, Nyman G, Rossky PJ. Practical evaluation of condensed phase quantum correlation functions: a Feynman-Kleinert variational linearized path integral method. *J Chem Phys*, 2003, 119: 12179
- 17 Craig IR, Manolopoulos DE. Quantum statistics and classical mechanics: real time correlation functions from ring polymer molecular dynamics. *J Chem Phys*, 2004, 121: 3368–3373
- 18 Richardson JO, Althorpe SC. Ring-polymer molecular dynamics rate-theory in the deep-tunneling regime: connection with semiclassical instanton theory. *J Chem Phys*, 2009, 131: 214106
- 19 Rossi M, Ceriotti M, Manolopoulos DE. How to remove the spurious resonances from ring polymer molecular dynamics. *J Chem Phys*, 2014, 140: 234116
- 20 Liu J, Miller WH. Real time correlation function in a single phase space integral beyond the linearized semiclassical initial value representation. *J Chem Phys*, 2007, 126: 234110
- 21 Liu J, Miller WH. An approach for generating trajectory-based dynamics which conserves the canonical distribution in the phase space formulation of quantum mechanics. I. Theories. *J Chem Phys*, 2011, 134: 104101
- 22 Liu J, Miller WH. An approach for generating trajectory-based dynamics which conserves the canonical distribution in the phase space formulation of quantum mechanics. II. Thermal correlation functions. *J Chem Phys*, 2011, 134: 104102
- 23 Liu J. Two more approaches for generating trajectory-based dynamics which conserves the canonical distribution in the phase space formulation of quantum mechanics. *J Chem Phys*, 2011, 134: 194110
- 24 Giachetti R, Tognetti V. Variational approach to quantum statistical mechanics of nonlinear systems with application to Sine-Gordon chains. *Phys Rev Lett*, 1985, 55: 912
- 25 Feynman RP, Kleinert H. Effective classical partition-functions. *Phys Rev A*, 1986, 34: 5080–5084
- 26 Cuccoli A, Giachetti R, Tognetti V, Vaia R, Verrucchi P. The effective potential and effective Hamiltonian in quantum statistical mechanics. *J Phys-Condens Matt*, 1995, 7: 7891–7938
- 27 Poulsen JA, Nyman G, Rossky PJ. Feynman-Kleinert linearized path integral (FK-LPI) algorithms for quantum molecular dynamics, with application to water and He(4). *J Chem Theory Comput*, 2006, 2: 1482–1491
- 28 Hellsing B, Sawada SI, Metiu H. Two simple methods for the computation of the density matrix of “heavy” quantum particles. *Chem Phys Lett*, 1985, 122: 303–309
- 29 Frantsuzov P, Neumaier A, Mandelshtam VA. Gaussian resolutions for equilibrium density matrices. *Chem Phys Lett*, 2003, 381: 117–122
- 30 Shao J, Pollak E. A new time evolving Gaussian series representation of the imaginary time propagator. *J Chem Phys*, 2006, 125: 133502
- 31 Zhang DH, Shao J, Pollak E. Frozen Gaussian series representation of the imaginary time propagator theory and numerical tests. *J Chem Phys*, 2009, 131: 044116
- 32 Liu J, Miller WH. Linearized semiclassical initial value time correlation functions using the thermal Gaussian approximation: applications to condensed phase systems. *J Chem Phys*, 2007, 127: 114506
- 33 Liu J. Path integral Liouville dynamics for thermal equilibrium systems. *J Chem Phys*, 2014, 140: 224107
- 34 Wigner E. The quantum correction for thermodynamic equilibrium. *Phys Rev*, 1932, 40: 749

- 35 Lee HW. Theory and application of the quantum phase-space distribution functions. *Phys Rep*, 1995, 259: 147–211
- 36 Moyal JE. Quantum mechanics as a statistical theory. *Math Proc Cambridge*, 1949, 45: 99–124
- 37 Lee HW, Scully MO. Wigner phase-space description of a Morse oscillator. *J Chem Phys*, 1982, 77: 4604–4610
- 38 Donoso A, Martens C. Quantum tunneling using entangled classical trajectories. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 223202
- 39 Donoso A, Zheng Y, Martens CC. Simulation of quantum processes using entangled trajectory molecular dynamics. *J Chem Phys*, 2003, 119: 5010
- 40 Martyna GJ. Adiabatic path integral molecular dynamics methods. I. Theory. *J Chem Phys*, 1996, 104: 2018–2027
- 41 Cao J, Voth GA. A new perspective on quantum time correlation functions. *J Chem Phys*, 1993, 99: 10070–10073
- 42 Georgescu I, Mandelshtam VA. Molecular dynamics with quantum fluctuations. *Phys Rev B*, 2010, 82: 094305
- 43 Cao J, Martyna GJ. Adiabatic path integral molecular dynamics methods. II. Algorithms. *J Chem Phys*, 1996, 104: 2028–2035
- 44 Liu J, Miller WH, Fanourgakis GS, Xantheas SS, Imoto S, Saito S. Insights in quantum dynamical effects in the infrared spectroscopy of liquid water from a semiclassical study with an *ab initio*-based flexible and polarizable force field. *J Chem Phys*, 2011, 135: 244503
- 45 Tuckerman ME, Berne BJ, Martyna GJ, Klein ML. Efficient molecular dynamics and hybrid Monte Carlo algorithms for path integrals. *J Chem Phys*, 1993, 99: 2796–2808
- 46 Chandler D, Wolynes PG. Exploiting the isomorphism between quantum theory and classical statistical mechanics of polyatomic fluids. *J Chem Phys*, 1981, 74: 4078–4095
- 47 Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods: for Physics, Chemistry, and the Natural Sciences*. Berlin: Springer-Verlag, 1986
- 48 Bussi G, Parrinello M. Accurate sampling using Langevin dynamics. *Phys Rev E*, 2007, 75: 056707
- 49 Ceriotti M, Parrinello M, Markland TE, Manolopoulos DE. Accurate sampling using Langevin dynamics. *J Chem Phys*, 2010, 133: 124104
- 50 Leimkuhler B, Matthews C. Robust and efficient configurational molecular sampling via Langevin dynamics. *J Chem Phys*, 2013, 138: 174102
- 51 Leimkuhler B, Matthews C. Rational construction of stochastic numerical methods for molecular sampling. *Appl Math Res Express*, 2013, 1: 34–56

Further study of path integral Liouville dynamics

Jian Liu^{1,2*}, Dezhang Li^{1†}, Xinzijian Liu^{1†}

1 Beijing National Laboratory for Molecular Sciences; Institute of Theoretical and Computational Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

2 State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control (Peking University); College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding author (email: jianliupku@pku.edu.cn)

†Contributed equally to this work.

Abstract: Path integral Liouville dynamics (PILD) is a trajectory-based quantum dynamics approach that has the two important properties: conserves the quantum Boltzmann distribution and recovers exact thermal correlation functions (of even nonlinear operators) in the harmonic limit. In the article we show that PILD can be derived from equilibrium continuity dynamics, as well as originally from equilibrium Liouville dynamics or equilibrium Hamiltonian dynamics, when a global Gaussian momentum distribution is presented in the Wigner phase space density distribution function. It has been shown that the Staging transformation of the path integral beads offers a much more efficient sampling approach for evaluating the effective force in the free particle limit. When Langevin dynamics is employed as the thermostating method in PILD, the optimum Langevin friction coefficient is suggested to be the same as the adiabatic frequency ω_{ad} and a more efficient algorithm (than the velocity Verlet) for integrating the PILD equations of motion is also proposed.

Keywords: time correlation functions, quantum dynamical effects, path integral, Langevin dynamics