

# 化学中的统计力学

## 《中国学科发展战略——理论与计算化学》摘录

Icey

TCCAUPKU

2019 年 5 月 11 日

# 前言

化学中的统计  
力学

Icey

本pdf面向对理论化学有兴趣的读者，摘录了《中国学科发展战略：理论与计算化学》的简略部分，作为本科生自发组织的学习研讨会上的介绍用展示幻灯片使用。如果对这部分详细的内容感兴趣，可以购买原书。由于幻灯片篇幅有限，笔者时间有限，介绍时间也有限，因而有很多内容并没有涉及到，另外第二部分第六章之后的内容尚未整理。在之后的版本中，如果情况允许，笔者将会将这份幻灯片完成，供TCCA使用。最后，笔者购买了原书，也希望各位读者能够购买或者借阅原书。本资料仅供学习交流用。

# Reference

化学中的统计  
力学

Icey

中国学科发展战略：理论与计算化学/国家自然科学基金委员会，中国科学院编，北京，科学出版社，2016.7

# 目录

化学中的统计  
力学

Icey

# 化学中的统计力学概述

化学中的统计  
力学

Icey

## 统计力学

统计力学旨在以个体的微观运动为基础，预测和解释整体的宏观可测性质。

## 统计力学的应用

- 化学、物理过程的速率理论
- 各种状态和响应的计算
- ...

# 化学中的统计力学概述

化学中的统计  
力学

Icey

## 本节要做什么？

- 回顾统计力学的历史
- 介绍近年来和化学有关的统计力学发展方向

# 统计力学的历史

化学中的统计  
力学

Icey

## 统计力学的萌芽：

- 将气体看作小球导出Boyle定律(Bernoulli, 1738)
- 气体性质研究和热力学研究(18世纪中叶)
- 能量概念的提出，热传导、气体和固体热学性质研究(19世纪初)
- Carnot定理(Carnot, 1824)
- 以两大定律为标志的热力学建立(19世纪中叶)

# 统计力学的历史

## 统计力学的建立:

- H定理, 分子混沌假设(Boltzmann, 1872)
- 输运方程(Boltzmann, 1876)
- $S = k_B \ln \Omega$  (Boltzmann, 1877)
- 统计力学的命名(Gibbs, 1884)
- *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, 统计力学的基本理论和方法的提出(Gibbs, 1902)
- 遍历性定理(Birkhoff & von Neumann, 1931)
- BBGKY方程(Bogoliubov, 1946)

## 量子统计的提出:

- Boson-Einstein统计, Bose-Einstein凝聚(Bose & Einstein, 1924)
- Fermi-Dirac统计(Fermi & Dirac, 1926)



# 统计力学的历史

化学中的统计  
力学

Icey

## 非平衡统计力学的发展:

- 近平衡不可逆热力学: 扩散系数和迁移率的关系(Einstein, 1905)
- 热噪声均方电压的研究(Johnson & Nyquist, 1928)
- Onsager倒易关系(Onsager, 1931)
- 涨落-耗散定理(Callen & Welton, 1951)
- Kubo-Green方程(Green, 1954, 久保亮五, 1957)

## 相变的研究:

- 铁磁性二维Ising模型配分函数的严格解(Onsager, 1944)
- 格子模型的单位圆定理(李政道 & 杨振宁, 1952)
- 杨-Baxter方程(杨振宁 & Baxter, 1972)
- 重整化群方法(Wilson, 1971)

# 统计力学的历史

化学中的统计  
力学

Icey

## 应用统计力学:

- 高分子溶液热力学(Flory & Huggins, 1941)
- 软凝聚态物理(de Gennes, 1970s)
- Markov链Monte Carlo方法(Metropolis et al., 1953)
- MD方法(Alder et al., 1959)
- MD-DFT方法(Car & Parrinello, 1985)
- Farkas流量方法刻画过渡态(Farkas, 1927)
- 过渡态模型(Eyring, 1935)及其严格化(Wigner, 1937)
- 凝聚相反应的Brown运动扩散模型(Kramers, 1940)
- RRKM理论(Marcus, 1952)
- 电子转移反应理论(Marcus, 1956)

# 进展简介

## 问题

- 统计力学为什么可以描述宏观体系的热力学性质？
- 统计力学可以从微观动力学推导么？
- 非平衡量子体系如何演化到平衡态？
- 如何处理远离平衡的非平衡态？
- 对于复杂体系，如何得到某一子体系的约化动力学？
- 如何取舍计算效率和精度？
- 粗粒化方法的理论基础是什么？
- 如何描述超越局域作用假设的体系？
- 如何改进抽样方法？
- ...

# 进展简介

化学中的统计  
力学

Icey

## 非平衡统计力学

开放体系的统计力学；化学反应的非统计效应；涨落定理的进一步发展；平衡态的建立；有普适意义的非平衡过程

## 有限和受限体系统计力学研究

纳米体系、单分子探测细胞界面结构和反应；流体力学性质的引入；长时间记忆效应；长程相互作用

## 多组分体系的结构和动力学研究

溶液结构、动力学光谱、性质；化学反应；生命分子作用

## 理论和计算方法

场论；力场；分子模拟取样；大数据分析；实验和计算数据整合；重整化群、模耦合等理论方法

# 统计力学基础与涨落定理

化学中的统计  
力学

Icey

自然界多粒子体系服从热力学规律却多处于非平衡状态。那么，孤立的多粒子系是否会达到平衡？如果是，如何达到平衡？如果不是，如何演化？

Boltzmann的分子混沌假设受到质疑，而Gibbs的系综假设虽然有遍历性原理，但并不能回答上述问题。

基于纠缠的观点可以理解量子统计力学。

非平衡体系涨落定理解释了微观可逆性导致宏观不可逆性的原因。

## 本节要做什么？

- 量子统计力学的介绍
- 涨落定理的相关进展的介绍
- 展望

# 本征态热化假设

化学中的统计  
力学

Icey

## 量子遍历定理(von Neumann, 1929)

对于任意一组对易宏观可观测量，微正则能量壳的每一个初始波矢的演化使得长时间后从波矢得到的观测量的联合概率分布大部分时间接近于微正则分布。

不符合遍历定理的封闭多自由度量子体系，加入微扰后符合定理；微扰的来源：能量本征态满足Berry猜测（混沌），则可以演化为热平衡（经典、量子）

计算机模拟实验和真实实验，相反实验结果

本征态热化假设的验证

本征态热化假设是von Neumann定理的前提条件

# 量子纠缠和典型性

化学中的统计  
力学

Icey

## 量子纠缠

量子纠缠是指无法从整体态中直接划分出体系和环境/

先验概率假设应该被抛弃，代之以显然等先验概率原理(Popescu et al., 2006)

## 显然等先验概率原理

对于“宇宙”(Universe)的几乎每一个纯态，若体系足够小，其状态可以近似看作由宇宙等概率态或最大混合态导致。

体系的热化来自于与环境的量子纠缠。

理解：典型性(Goldstein)：如果环境足够大，则体系几乎都处于正则态。

并不是最终的解答，典型性是否合适？非典型性体系大量存在，难以描述。

# Bochkov-Kuzovlev涨落耗散关系

化学中的统计力学

Icey

1977年, Bochkov和Kuzovlev考虑初始处于平衡态的体系在受到外力 $x(t)$ 的扰动后偏离平衡态的涨落性质。 $Q(t)$ 为系统和外力共轭的宏观变量, 依赖于系统初始状态和外力, 为随机变量。定义 $E = \int_0^t x(\tau) \dot{Q}(\tau) d\tau$ , 有涨落-耗散关系:

$$P[Q; x]e^{-E/T} = P[\epsilon\tilde{Q}; \epsilon\tilde{x}]$$

$T$ 为初始温度,  $P[Q; x]$ 为给定加载方案 $x = x(t)$ 下轨迹 $Q(t)$ 概率密度,  $P[\epsilon\tilde{Q}; \epsilon\tilde{x}]$ 为时间反演轨迹的概率密度。接着可以导出:  $\langle e^{-E/T} \rangle = 1$ 。

还可以进一步概括为:

$$P(\Pi_+)e^{-\Delta S(\Pi_+)} = P(\Pi_-)$$

$P(\Pi_+)$ 为系统经历涨落过程 $\Pi_+$ 的概率,  $\Pi_-$ 为其时间反演,  $\Delta S$ 为过程的熵产生。上式描述了依赖于过程的耗散量涨落分布满足的性质。



# Evans-Searles涨落定理（涨落定理现代表述）

化学中的统计  
力学

Icey

微观多粒子系统遵循确定性哈密顿力学，则相空间分布函数满足Liouville方程。体系和热库相连并存在耗散的情形下，相空间体积沿着运动轨线的压缩因子对应轨线的耗散泛函。微观运动的可逆性使得逆轨线的耗散泛函相反。方程确定，则从特定初始点出发的轨线唯一。轨线时间为 $t$ ，耗散泛函 $\Omega_t$ 确定。轨线初始值满足一定分布， $\Omega_t$ 有一定分布。Evans等人研究稳态剪切流熵产生时，发现熵产生分布满足：

$$\frac{p(\Omega_t = A)}{p(\Omega_t = -A)} = e^A$$

$\Omega_t$ 为观测时间 $t$ 内的熵产生泛函， $p(\Omega_t = A)$ 为特定取值的耗散泛函的轨迹概率。在相空间满足刘维尔连续性方程，任意相点时间反演相点存在，微观运动时间反演不变的情况下，涨落定理是数学恒等式。——不可逆性的产生

# Jarzynski等式

化学中的统计  
力学

Icey

## 定理

体系在两个平衡态之间转变，外界对体系做功 $W$ 不小于体系自由能 $F$ 增加： $W_{dis} = W - \Delta F \geq 0$ ，可逆过程等号成立。

小体系功依赖于演化轨迹，因此若热力学第二定律在统计意义上成立只需对轨迹求平均。是否可以对功求某种平均值来计算自由能变？

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$$

对于初始平衡的封闭系统和开放系统的任意做功方案成立。

进一步导出以下结论： $\langle W \rangle \geq \Delta F$ ，与热二定律相容。

意义：非平衡过程蕴含了平衡态信息，并提供了计算自由能的理论方法。

# Crooks功涨落定理(连接两个平衡态的涨落定理)

涨落定理和Jarzynski等式之间存在密切联系。如下的涨落定理对随机的微观可逆的动力学成立：

$$\frac{P_F(+\omega)}{P_U(-\omega)} = e^{+\omega}$$

$\omega$ 为某一非平衡过程的熵产生，两个概率相应于对应的过程和时间反演过程。当两个平衡态之间温度相同时，熵产生函数可以表达为 $\omega = \beta(W - \Delta F)$ 。代入得Crooks功涨落定理：

$$\frac{P_F(+\beta W)}{P_U(-\beta W)} = e^{\beta(W - \Delta F)}$$

由于自由能变化无关于过程，可以导出Jarzynski等式。功的概率分布曲线交点在 $W^* = \Delta F$ 处。

# 涨落定理的实验验证

化学中的统计  
力学

Icey

- 利用光阱捕获胶体粒子，观察时间很短的情况下观察到了负熵产生，但是概率分布与Evans-Searles定理符合得极好。(Wang et al., 2002)
- 利用光镊有限速度拉伸RNA发夹结构验证了Jarzynski等式。(Liphardt et al., 2002)
- 上述实验的功分布情况与外力加载速率无关，间接验证了Crooks功涨落定理。(Collins et al., 2005)

# 随机热力学

化学中的统计  
力学

Icey

涨落定理适用于随机动力学描述的小体系，随机热力学(Udo Seifert, 2005)，单轨线层次上得到了一系列涨落关系。外场的过阻尼Brown粒子运动 $x(t)$ 遵循Langevin方程，分布函数 $p(x, t)$ 满足Fokker-Planck方程，特定轨线的权重可以由路径积分得到。对给定的一条随机轨线 $x(\tau)$ ，可以定义热力学第一定律和轨线熵 $s(\tau) = -\ln p[x(\tau), \tau]$ ，根据分布函数沿轨线的取值得到。轨线从 $x_0 \rightarrow x_t$ ，体系对环境热耗散引起的环境熵变与时间不可逆性相关：

$$\Delta s^m = \frac{1}{T} \ln \frac{p[x(\tau)|x_0]}{p[\tilde{x}(\tau)|x_t]}$$

$p$ 代表正逆轨线的权重，总熵变满足积分涨落定理 $\langle e^{\Delta s^{tot}} \rangle = 1$ ，非平衡定态有细致涨落定理 $\frac{-1\Delta s_t}{\Delta s_t} = e^{-\Delta s_t}$ 。

# 展望

如何从多体动力学推出热力学性质和系综统计至今还是统计力学的基本问题。目前对统计力学的基础局限于平衡态存在的合理性，并没有涉及到平衡态的计算、如何演化至平衡等。量子统计力学有着维度恩惠和维度灾难的矛盾。近年来非平衡统计的最重要进展之一：涨落定理。

## 发展方向

- 利用涨落定理建立非平衡态普适统计原理
- 与涨落定理相关的从采样方法发展
- 与热机相关的涨落定理研究

# 凝聚相量子动力学

化学中的统计  
力学

Icey

## 应用

电子和质子转移、分子间能量转移、光过程

## 难点

含时量子动力学的计算，维度灾难

## 方法

- 实时路径积分方法
- 级联方程方法
- 随机方程方法
- 半经典方法
- 混合经典-量子动力学方法
- ...

# 理论方法的来源

化学中的统计  
力学

Icey

- 气相动力学——波函数方法和半经典方法
- 非平衡量子统计——广义量子主方程
- 实验和理论的连接——线性响应理论，关联函数
- 例子：Kubo、Miller量子反应速率，Kubo-Anderson光谱线型理论



# MCTDH

## MultiConfiguration Time-Dependent Hartree

化学中的统计  
力学

Icey

MCTDH是基组方法，受到研究体系尺寸很大的限制。  
可以采取数值技巧减少计算量和基组的数目。  
可以在数值意义上掩个求解低自由度多维量子动力学，可以作为基准。

# 其他凝聚相量子动力学方法的发展思路

核心问题：计算量随体系复杂程度增加太快 解决方法：

- 系统-环境方法：对环境部分求统计平均得到约化动力学方程
- 有效近似方法：半经典、准经典、混合量子-经典方法
- 从不含时量子统计进行解析延拓

# 系统-环境方法（约化动力学方法）

化学中的统计力学

Icey

核心思想：保留对系统的准确量子描述而对环境部分采取统计描述（谐振子热库等）。

## 实时路径积分方法

实时路径积分的问题在于长时间模拟会出现符号问题。谐振子热库模型下，积分环境部分的影响，以影响泛函描述环境部分的影响可以只留下系统的自由度。

## 密度矩阵运动方程方法

密度矩阵可以描述系统-环境模型。严格形式方程不便于计算。基于微扰的量子主方程、Redfield方程等有广泛应用，非微扰HEOM方法实现了非微扰和非Markov计算。

## 随机方法

引入H-S变换以随机过程模拟环境，求解演化方程并求轨迹平均。存在系统-环境强耦合等困难。

# 有效近似方法

化学中的统计  
力学

Icey

## 半经典方法

半经典方法历史悠久，如WKB近似。Miller半经典散射和瞬子概念，半经典传播子，初始值表象方法(IVR)在相空间计算传播子。当前应用为相干态/高斯基组演化的Herman-Kluk方法。非绝热动力学方面的Mapping方法。

## 混合量子-经典方法

混合量子-经典方法一部分自由度被量子化，而不是所有自由度全部半经典。应用在电子激发态过程的研究。平均场方法(Ehrenfest)简单易用但是存在问题，当前处理非绝热动力学使用面跳跃方法(surface hopping)较多(Tully FSSH)。另外，混合量子-经典刘维尔方程(MQCL)法采用Wigner变换实现混合模拟，有着启发作用。

# 有效近似方法

化学中的统计  
力学

Icey

## CMD和RPMD

虚时路径积分方法应用于计算量子系统平衡态性质。费曼引入centroid概念，而centroid" PES" 上的量子关联函数可以联系到Kubo形式的关联函数上。RPMD与CMD相似。

## Gaussian波包方法

Herman-Kluk方法建立了高斯波包和传统半经典方法的莲子，对每条轨迹引入修正银子。计算半经典传播子常用方法，但是对于高维体系计算量大。非绝热耦合下需要增加高斯基组和结合量子化学计算。较MCTDH简便，但是比面跳跃复杂。

# 从不含时方法得到动力学信息

化学中的统计  
力学

Icey

虚时路径积分容易计算，且虚时量子关联函数为实时关联函数Laplace变换，因而可以从虚时路径积分方法采取各种技巧：最大熵(MEM)，贝叶斯估计等方法得到实时关联函数。如果知道能谱特性，那么可以取得比较好的结果。还有一些特定问题下不需要含时计算得到动力学信息的方法，如瞬子方法，以及量子过渡态理论。

# 凝聚相光谱理论与计算

化学中的统计  
力学

Icey

超快时间分辨光谱使得光谱学成为研究凝聚相结构的重要手段。

Mukamel采用光学响应函数描述非线性光谱和动力学过程，提供了近似计算光谱信号的方法。

Kubo等利用非平衡统计关联函数的研究奠定了该领域的基础。

Tanimura-Mukamel振动二维光谱(1993)在实验中实现，取得了重要影响。

相互耦合多发色团体系，有Redfield方法研究聚集体光谱，但是中等强度耦合的问题还是没有解决。

如何应用光学响应函数于不同体系揭示结构和动力学过程，是近年来创新的所在。

# 总结和展望

- 已经有很多理论方法，但是相对于实验研究，处理复杂体系量子动力学手段还很有限。
- 理论模型的建立，对于较小的模型可以使用精确PES，但是实际体系如何建模和近似？
- 系统-环境方法，环境响应非高斯型如何处理？
- 半经典、准经典方法如何处理多个势能面耦合的非绝热动力学？
- 很难找到通用方法——方法的选择、认识现象、总结规律并做出合理预测。



# 非绝热动力学

Born-Oppenheimer近似假设电子运动能够绝热地适应原子核的位置改变，将原子核与电子运动自由度分离，只需要考虑原子核在单个势能面的运动。忽略原子核运动的量子效应，则完全可以以牛顿力学描述分子运动。

涉及到电子态跃迁的非绝热动力学过程不能在BO近似下研究而需要直接处理多个电子态上电子和原子核的耦合运动。

原则上来说可以写出精确的方程，然而由于维度灾难，精确求解不可行。因此，这里遇到的问题和凝聚相量子动力学是一致的。

已知势能面和耦合，研究电子和原子核的耦合为本部分的主要目的。已有Landau-Zener公式、Fermi黄金规则、Marcus电子转移理论等方法，然而涉及到复杂的势能面交叉结构和凝聚相，因而还需要采取进一步的理论方法。

# MCTDH

MCTDH通过单粒子函数的乘积（Hartree形式）构造多粒子波函数，总波函数表达为多个Hartree函数线性组合，通过含时变分原理得到单粒子函数和Hartree展开系数的运动方程，需要事先构造哈密顿量。MCTDH是基组方法，受到体系尺寸的限制。实际中可以利用数值方法和数值及其奥减少基组数目和计算量。数值计算意义上可以严格求解一定自由度量量子动力学，也可以作为基准使用，另一个重要进展是多层MCTDH(ML-MCTDH)，进一步扩大了MCTDH的适用范围。

MCTDH的一些缺点在于对于哈密顿量的要求：动能的处理和势能项的特殊拟合形式，计算复杂。

# 混合量子-经典方法

混合量子-经典动力学中，电子自由度以量子力学描述，原子核运动自由度可以采用经典力学描述。电子激发态能量、梯度和非绝热耦合可以在模拟过程中实时计算。

最简单的方法是平均场动力学方法（Erhenfest方法），将原子核受力看作不同电子态上的受力平均。对于势能面差异比较大的体系，平均场方法的结果不符合物理直观。且长时动力学行为不满足细致平衡原理。

近年来最流行的该方法为面跳跃（surface hopping）动力学，主要为了克服平均场方法在平均PES上描述原子核运动的确现，假设原子核以一定的概率在不同PES间“跳跃”。该方法的重点在于跳跃的模拟，Tully等采取L-Z公式计算越前概率，而常用的方法为最少交换方法（FSSH）。面跳跃方法的问题在于轨迹中包含了过多的量子相干。

# 混合量子-经典方法

化学中的统计  
力学

Icey

混合量子-经典刘维尔方程方法（MQCL）采用部分Wigner变换事先量子-经典模拟：

从量子Liouville方程出发得到关于密度矩阵部分Wigner变换的严格运动方程，展开至 $\hbar$ 一阶项得到近似的MQCL方程——相空间中高维PDE。

MQCL方程的求解采用类似面跳跃的方法，但是密度矩阵的对角元也有自己的PES，每次跳跃产生的新轨迹权重越来越小，因而MQCL不适用于长时间计算。

MQCL为混合量子-经典方法引入了新概念，并经常被用于推导进一步近似方法。

# 基于Meyer-Miller-Stock-Thoss mapping模型的半经典方法

化学中的统计力学

Icey

半经典方法也可以用来处理非绝热动力学问题。不同势能面上运动的半经典传播子方程是一组耦合的运动方程，且需要迭代求解，应用有限，基于映射可以将已经量子化的电子自由度一定规则上重新映射回连续的自由度。借助Schwinger处理角动量问题中阶梯算符的方法可以得到严格mapping哈密顿量模型（MMST模型），涉及到电子自由度的各个算符都有着响应的对应，分立PES上的非绝热动力学计算可以化为MMST模型单个PES上的九三。问题在于，完全的半经典计算在某些体系中计算量仍然很大，非谐振子PES下MMST模型轨迹可能不稳定。

# 高斯波包方法

化学中的统计  
力学

Icey

基于Herman-Kluk半经典传播子的方法在非绝热动力学的研究中取得了广泛的应用。Martinez等发展

了multiple-spawning方法，利用高维高斯波包作为基组描述原子核自由度，总量子力学波函数写为各个PES上含时高斯波包的线性组合。由于高斯波包组够成超完备参考基组，可以写出核自由度方程，利用含时变分原理得到各个高斯波包组态系数的运动方程，Multiple-Spawning方法中，波函数描述比MCTDH渐变，并可以避免许多混合量子-经典方法缺点（如退相干问题难以描述）。主要的问题在于高斯基组的完备性，以及计算效率问题。近年来，与量子化学ab initio计算结合的AIMS方法也得到了很重要的应用。

# 展望

- 一些现有的理论方法需要进一步完善：MCTDH的构建等问题
- 半经典、混合量子经典：H-K半经典传播子收敛慢，Mapping轨迹不稳定，一些不能实现细致平衡或者不能处理退相干的问题，MQCL数值收敛性...
- Subotnic MQCL面跳跃退相干
- Shalashilin 基于平均场轨迹的耦合高斯波包
- Worth-Burghardt Gaussian波包-MCTDH
- Takatsuka 相空间多重路径分支混合量子-经典方法
- Gross等时间依赖核运动势能函数，实现高精度Ehrenfest模拟
- ...

# 数值路径积分方法

化学中的统计  
力学

Icey

对于统计性质而言，要求对电子、原子核等粒子在有限温度下的量子统计行为同时给予准确描述。实际可以使用B-O近似核Hellmann-Feynman原理给出原子核感受到的PES——Bohn-Oppenheimer势能面。其上电子的行为是量子的，而原子核本身行为是经典的。描述系统的统计属性时需要描述原子核在一系列B-O PES上的量子统计行为。

波函数表象方法计算量巨大，路径积分数值方法核分子动力学/MC方法的结合使得其可以描述原子核量子性质等现象，基于虚时路径积分的处理方式也可以描述真实系统在B-O PES的量子统计行为。



# 虚时间路径积分方法

化学中的统计  
力学

Icey

Feynmann首先与1953年给出虚时间路径积分应用于统计力学的理论框架，可以和分子动力学方法以及Monte Carlo方法有效结合，将原子核的量子效应与热效应一并处理。不考虑路径积分时，经典方法与路径积分方法给出的差值代表核量子效应的统计影响。

局限性：原子核之间相互作用的描述依赖于力场模型，若分子模拟时间尺度内发生化学键断裂，力场方法失去必要准确度。采取第一性原理电子结构计算可以得到更精确的势能面，进而提升精度。

分子动力学模拟准确性还依赖于MD采样过程中各态遍历性的遵守程度。PIMD的问题在于各态遍历性在笛卡尔坐标系中被直接打破，使用Staging变换或Normal-Mode变换可以解决这个问题。

需要很多像数，Ceriotti量子热浴方法。

# 基于路径积分的实时间动力学方法

化学中的统计  
力学

Icey

## 定义

量子关联函数定义为:

$$C_{AB}(t) = \frac{1}{Z} \text{Tr}[\hat{A}^\beta \exp(i\hat{H}t/\hbar) \hat{B} \exp(-i\hat{H}t/\hbar)]$$

当 $\hat{A}^\beta = \exp(-\beta\hat{H})$ , 对应标准形式量子关联函数, 还有久保形式和对称形式。

量子效应来源于两方面: 玻尔兹曼算符包含量子统计力学效应, 而时间演化算符包含量子动力学效应。前者可以用虚时间路径积分得到, 后者具有挑战性, 存在符号问题, 计算困难。对于温度高于绝对零度的体系 (谐振子热浴模型), Makri等发展了张量算法, 对于非谐振问题, 数值路径积分在实时间动力学上难度依然很大, 因此需要近似。

# 基于路径积分的实时间动力学方法

化学中的统计  
力学

Icey

Miller等发展了半经典初始值方法(SC-IVR), 可以从实时间路径积分的稳相近似推导。传播子(时间演化算符)在SC-IVR中可以写为(Van-Vleck半经典传播子):

$$\exp(-iHt/\hbar) = (2i\pi\hbar)^{-N/2} \int dx_0 dp_0 |x_t\rangle \langle x_0| \exp(iS_t/\hbar) \left| \frac{\partial x_t}{\partial p_0} \right|^{1/2}$$

SC-IVR方法对于分子体系可以得到半定量量子相干效应和量子隧穿效应, 然而应用到大分子体系有困难: 稳定性矩阵元长时间数值行为不加, 半经典动力学存在符号问题。进一步做经典轨线差别的线性化近似得到线性化半经典初始值表示方法(LSC-IVR)下的关联函数:

$$C_{AB}(t) = z^{-1} (2\pi\hbar)^{-N} \int dx_0 dp_0 \hat{A}_W^\beta(x_0, p_0) B_W(x_t, p_t)$$

# 基于路径积分的实时间动力学方法

化学中的统计  
力学

Icey

$$\hat{A}_W^\beta(x_0, p_0) = \int d\Delta \langle x_0 - \Delta/2 | \hat{A}_W | x_0 + \Delta \rangle \exp(i\Delta p_0/\hbar)$$

Wigner函数涉及到傅里叶积分，对于大分子体系困难。史强和Geva于2003年提出定域谐振子近似处理虚频不重要的分子体系，而另一方面，虚频重要的分子体系由刘剑与Miller在2009年发展。由此，LSC-IVR方法适用于普遍分子体系。类似的方法还有向前-向后半经典动力学(FBSD, Makri & 邵久书), 质心分子动力学(CMD, 曹建树 & Voth), 环形高分子动力学(RPMD, Manolopoulos et al.)。CMD和RPMD不能对大部分关联函数给出正确的谐振子极限，而LSC-IVR和FBSD不能保证量子玻尔兹曼分布的时间不变性，难以保证准确性。刘剑发展的适合大分子体系的路径积分Liouville动力学方法(PIMD)给出了解决上述问题的方案。

# 总结与展望

化学中的统计  
力学

Icey

- 无论时虚时间路径积分还是路径积分实时间动力学，电子结构方面需要更准确的第一性原理计算方法。
- 对于各种路径积分方法发展更为有效的增强抽样方法。
- 同时借鉴波函数表象和路径积分表象各自的优点，发展适合描述量子相干效应的动力学方法。