

前沿领域综述

量子相空间纠缠轨线力学*

徐峰 郑雨军†

(山东大学物理学院, 济南 250100)

(2013年6月18日收到; 2013年7月27日收到修改稿)

量子相空间理论已用来研究物理学、化学等有关问题, 并为人们研究经典物理和量子物理的对应关系提供了一种有力工具. 在量子相空间中, 基于 Wigner 表象下的量子刘维尔方程, 建立分子纠缠轨线力学. 与经典分子力学方法不同, 分子纠缠轨线力学中的轨线不再是独立的, 而是“纠缠”在一起的, 这正是体系量子效应的体现. 这种半经典的理论方法能给出体系的量子效应及具有启示意义的物理图像. 分子纠缠轨线力学被用来研究量子隧穿效应、分子光解反应动力学、自关联函数等. 本文综述了分子纠缠轨线力学最近的发展.

关键词: 纠缠轨线, 量子相空间, 半经典理论

PACS: 34.10.+x, 03.65.Xp

DOI: 10.7498/aps.62.213401

1 引言

Wigner 为修正热力学系统的量子效应提出量子相空间理论^[1], 其核心是引入了量子相空间分布函数(此后, 人们称之为 Wigner 函数). 量子相空间理论发展至今在许多领域都有广泛的应用, 如在量子光学^[2,3]、统计物理^[4]、碰撞理论^[5,6]以及非线性物理^[7,8]等. 在量子光学中, 基于 Wigner 函数引入密度算符定义高次关联函数, 讨论量子光学中的相干现象; 在统计物理中用 Wigner 函数研究了玻色爱因斯坦凝聚^[9]; 在碰撞理论中, Wigner 函数被用来研究粒子在无限深势阱和阶梯势能中的运动情况, 并且计算了氢原子与氢分子及氢原子和氢分子的反应概率等; 在非线性物理中, 量子相空间理论用来研究体系的量子混沌效应. 几乎从量子力学诞生起, 量子力学和经典力学的对应关系一直是人们关注但又晦涩的物理内容, 并引起玻尔、爱因斯坦等著名物理学家的关注. 经典物理和量子物理对应性关系的基本表述是: 在大量子数极限下, 量子物理学将回到经典物理学. 它还可表述为: 当普朗克常量趋于零时, 量子物理学将回到经典物理学. 对应性原理是量子物理和经典物理的桥梁, 它可以

用来联系量子物理和经典物理, 为人们用半经典物理探索量子体系提供理论基础. 量子相空间理论为应用经典物理的理论框架研究量子物理提供了可能性; 同时, 量子相空间有利于处理复杂的量子多体问题^[10].

人们尝试用经典轨线分子力学研究一些物理问题^[11]: 如用经典轨线系综描述量子相空间分布函数(Wigner 函数), 这些轨线的演化遵循相空间中的哈密顿方程, 其轨线的演化相互独立. 用这种方法描述量子动力学过程, 在一定程度上得到了可以和实验比较的结果^[12-22]. 经典轨线分子力学被用来研究多种物理体系: Heller 用经典轨线分子力学研究了 ICN 分子的光解过程^[21]、He-H₂ 碰撞动力学^[5]; Sheppard 利用经典分子力学研究了臭氧的解离过程^[16], CH₃I 分子的光解过程也得到了很好的解释^[17]. 随后经典轨线分子力学被用来考虑复杂体系, 比如电子碰撞离子化过程^[15], 在 Ar 环境下的碘分子光解^[13]以及细胞分子动力学过程^[12]. 但是这种纯经典的演化在处理量子效应比较明显的体系时是不适用的, 所以人们也发展了量子轨线方法, 如量子水动力学^[23,24]、半经典初始值表象^[25,26]、纠缠轨线力学^[27]等. 半经典的轨线方法在用于复杂环境下的多维量子体系计算量要远小于精确的

* 国家自然科学基金(批准号: 21073110)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yzheng@sdu.edu.cn

量子计算,但体系的量子效应不能很好的体现.

此外,也发展了纠缠轨线力学方法^[27].在该理论方法中,轨线的演化不在遵循经典哈密顿方程,体系的量子效应包含在纠缠轨线方程中所含有的 Wigner 函数中.纠缠轨线力学可把有关的量子过程用经典轨线的形式表达出来,并给出其物理图像,使人们可以“直观”的认识量子现象.

本文综述了纠缠轨线力学最近的发展,并讨论轨线的纠缠特性.简要介绍了量子相空间理论和几种常用的分布函数;简述了三种常见的量子轨线方法和它们的一些运用;给出了纠缠轨线动力学的基础理论和简要的公式推导;给出了用纠缠轨线方法所研究的一些典型体系;对纠缠轨线方法进行了简要讨论;最后对纠缠轨线方法做了简要总结.

2 量子相空间

量子相空间理论是量子力学的等价理论,它用量子相空间分布函数代替波函数,对于体系的描述是准确和完备的.量子相空间的应用主要有两个方面的优点^[28]:一是相空间分布函数避免了量子力学中复杂的算符运算,可以作为一种有效的数学工具;二是可以根据准概率分布函数理论建立量子轨线方程,研究量子过程及其“直观”的半经典物理图像.

量子相空间分布函数是量子相空间的理论基础,它提供了一个理解和研究经典力学和量子力学的对应性关系的理想桥梁.量子相空间分布函数不是唯一的^[29-35],几种常用的量子相空间分布函数如下:

1) Wigner 分布函数:它是形式上最简单运用最广泛的量子相空间分布函数,它满足除了非负性以外所有经典概率分布函数所满足的条件.实际上在量子力学中由于不确定关系,不存在真正的坐标和动量的联合概率分布函数,所以有负值的 Wigner 函数是准概率分布函数.由于在 Wigner 表象中体系的动力学方程相对简单且易于进行合理的数学近似,所以它被广泛用来研究有关动力学问题.

2) Husimi 分布函数: Husimi 在 1940 年提出了用带任意参数的高斯函数对 Wigner 函数进行平滑处理的相干态表示(后来被称为 Husimi 分布函数).虽然 Husimi 分布函数在相空间中处处为正,但是却不满足边界条件.随后, Wigner 从数学上严格证明了满足边界条件的任何量子相空间分布函数都

不能处处为正.但是由于 Husimi 分布函数的正定性,使它的相空间结构比较简单,所以适合用来研究相空间的非线性行为,比如混沌.

3) 标准序和反标准序分布函数:它们的定义是根据坐标算符和动量算符的乘积顺序的不同来划分.

4) 正则序和反正则序分布函数:它们最初起源于量子光学,所以其定义和性质总是和谐振子联系在一起.它们在量子光学领域有广泛的运用.

有些量子相空间分布函数处处为正(如 Husimi 分布函数),有些分布函数有负值(如 Wigner 函数).已经证明:不存在同时满足正定性和量子力学边缘条件的分布函数.这不是数学原因导致的,而是由于量子力学测不准关系的制约所致.但是用准概率分布函数和量子力学密度算符所表示的平均值公式是等价的,所以非正定性并不影响对物理问题的讨论,具体的问题可以选择合适的相空间分布函数可以使问题简化.例如, Heller 利用 Wigner 相空间中的经典轨线方法计算了 ICN 分子体系的光解反应的部分横截面^[36].另外,他们在量子相空间中建立了一种新的研究含时量子力学的方法^[21],该方法直接从实轨线系综出发构建任意初始波函数的完整半经典格林函数演化,并用此方法计算了高斯波包在 Morse 势能中的关联函数.

3 量子轨线方法

在量子力学中,由于测不准关系的限制,微观粒子不允许同时具有确定的位置和动量,因而轨线的概念是不存在的.轨线,作为经典物理的基本概念之一,能够给出物理过程清晰的图像.另外,对于包含大量粒子的体系,精确的量子计算变得非常复杂,所以人们提出了很多近似方法,比如经典轨线分子力学^[11],量子水动力学^[23,24,37-52],纠缠轨线理论^[53-61]等.

经典轨线分子力学是以量子相空间理论为基础的—种动力学方法,它运用 Wigner 函数,通过大量的经典轨线演化(即满足哈密顿方程)得到系统最终的状态.这种理论成功的用来研究分子系统的量子动力学过程^[27].但是由于在演化中,轨线是按哈密顿正则方程演化,忽略了体系的量子效应,所以该理论方法对于具有“深度”量子效应的体系是不适用的.其实,按哈密顿正则方程演化的轨线是不满足刘维尔定理的^[62],所以这种经典的演化近似是明显忽略了量子效应.

为了在经典分子力学方法中“找回”系统的量子效应,人们发展了其他一些半经典理论方法.如半经典初始值表象方法,它基于量子力学的半经典理论,通过对经典轨线初始条件加和平均解决半经典理论中非线性的边界值,得到体系的量子效应^[25,26,63].量子水动力学方法,首先由 Broglie 和 Madelung 提出^[37-39],Bohm 在 1952 年发展成一门系统的物理理论^[23,24].Bohmian 轨线可以给出量子效应的经典物理图像.在其轨线方程中,除经典的作用势能外,还含有描述量子效应的势能,即量子作用力.最近,这种方法也被推广到复数域^[50].量子水动力学方法已用来研究了在量子物质波单缝衍射和双缝干涉的经典物理图像;以及粒子在晶体表面的衍射效应^[40-45].量子水动力学也用来研究含时薛定谔方程的求解等^[46].复数域的轨线方法给出了新颖奇特的量子纠缠经典物理图像,对于量子漩涡现象给出了细致的解释和说明^[47-51].基于量子相空间刘维尔方程和概率密度函数的连续性方程,发展了一种新的半经典理论方法,即纠缠轨线分子力学.这一理论方法,由于考虑了量子刘维尔方程,与经典哈密顿轨线独立演化不同,该演化方程的轨线间具有相互作用而“纠缠”在一起.纠缠轨线力学已被用来研究量子隧穿现象、分子光解动力学以及自关联函数等^[53-55,57-60],给出了具有一定启示意义的物理图像.

4 纠缠轨线动力学

量子力学中,用波函数 $\psi(q;t)$ 描述体系的性质.在相空间理论中,用 Wigner 函数 $\rho^w(q,p;t)$ 等价描述体系的性质.Wigner 函数可由波函数的傅里叶变换得到,即

$$\rho^w(q,p,t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*\left(q + \frac{y}{2}; t\right) \psi\left(q - \frac{y}{2}; t\right) \times e^{ipy/\hbar} dy, \quad (1)$$

其运动方程是^[1]

$$\frac{\partial \rho^w(q,p;t)}{\partial t} = -\frac{p}{m} \frac{\partial \rho^w(q,p;t)}{\partial q} + \int d\xi J(q,\xi-p) \rho^w(q,\xi;t), \quad (2)$$

其中

$$J(q,\xi) = \frac{i}{2\pi\hbar^2} \int dz \left[V\left(q + \frac{z}{2}\right) - V\left(q - \frac{z}{2}\right) \right] e^{-\frac{i}{\hbar}z \cdot \xi}. \quad (3)$$

相空间密度函数满足连续性方程

$$\frac{\partial \rho^w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (4)$$

其中 $\mathbf{j} = (j_q, j_p)$ 和 $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial q}, \frac{\partial}{\partial p}\right)$ 分别表示概率流矢量和相空间梯度算符.对照(2)式和(4)式得到

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{p}{m} \rho^w \right) - \int d\xi J(q,\xi-p) \rho^w(q,\xi;t). \quad (5)$$

定义量子相空间中的密度流

$$\mathbf{j} = \rho^w \cdot \mathbf{v} = \rho^w \cdot \begin{pmatrix} v_q \\ v_p \end{pmatrix}, \quad (6)$$

这样可以得到纠缠轨线力学方程^[53,54,57-60]

$$\frac{dq}{dt} = v_q = \frac{p}{m}, \quad (7)$$

$$\frac{dp}{dt} = v_p = -\frac{1}{\rho^w(q,p)} \int \Theta(q,\xi-p) \rho^w(q,\xi) d\xi,$$

其中

$$\Theta(q,\eta) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left[V\left(q + \frac{y}{2}\right) - V\left(q - \frac{y}{2}\right) \right] \times \frac{e^{-i\eta y/\hbar}}{y} dy. \quad (8)$$

为更好的理解方程(7)的物理意义,对势能进行泰勒展开

$$V\left(q + \frac{y}{2}\right) - V\left(q - \frac{y}{2}\right) = 2 \sum_n \frac{y^n}{2^n n!} \frac{\partial^n V(q)}{\partial q^n}, \quad (9)$$

其中 $n = 1, 3, 5, 7, \dots$.

这样方程(7)可写为

$$\frac{dq}{dt} = \frac{p}{m},$$

$$\frac{dp}{dt} = -V'(q) + \frac{\hbar^2}{24} V'''(q) \frac{1}{\rho^w} \frac{\partial^2 \rho^w}{\partial p^2} + \dots \quad (10)$$

从(10)式可以看出纠缠轨线方程与经典哈密顿轨线方程不同:纠缠轨线的运动方程多了附加的量子项 $\frac{\hbar^2}{24} V'''(q) \frac{1}{\rho^w} \frac{\partial^2 \rho^w}{\partial p^2} + \dots$,这个量子项和系统整体的状态有关.因而其中任何一条轨线的演化都不再是独立的,是和其他轨线的演化相关联(在单条轨线的演化中有总体的概率分布函数),这种不独立性使我们可以得到系统演化中的量子效应.图1直观地给出经典轨线和纠缠轨线的差别:经典轨线(图1(a))在相空间的演化是相互独立的,其单条轨线遵循能量守恒定律;纠缠轨线(图1(b))之间存在着相互纠缠,轨线之间可以交换能量,但是总能量守恒并遵循量子菲斯特定律.

在应用纠缠轨线方程式 (7) 研究问题时, 首先要对初始的 Wigner 函数取样. 在我们已研究的体系中, 作为一种对 Wigner 函数的近似处理, 把 Wigner 函数看成一个正定的经典概率分布函数, 在演化中利用有限的轨线系综, 运用密度核估计理论 [64,65] 拟合 Wigner 函数, 即

$$\rho^w(q, p, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \phi(q - q_j(t), p - p_j(t)). \quad (11)$$

可以看出所有轨线都是平权的, 这表明可以用等概率取点方法对 Wigner 函数取样. 但具体计算表明, 把等概率取样用谐振子势的热环境演化以后得到的热平衡下的取样能够更好地模拟初始分布函数.

下面具体讨论对初始函数进行取样. 取初始态为最小不确定高斯波包

$$\Psi_0(q, 0) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{ip_0q} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(q-q_0)^2}, \quad (12)$$

相当于质量为 m 频率为 ω 的谐振子的基态. 式中 q_0 和 p_0 分别表示波函数的初始位置和初始动量. 其相应的 Wigner 函数

$$\rho^w(q, p; 0) = \frac{1}{\pi\hbar} e^{-\frac{(q-q_0)^2}{2\sigma_q^2} - \frac{(p-p_0)^2}{2\sigma_p^2}}, \quad (13)$$

其中 $\sigma_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$, $\sigma_p = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}$. 取样时, 首先根据 (13) 式, 分别在 q 和 p 方向上等概率的选择 N 个格

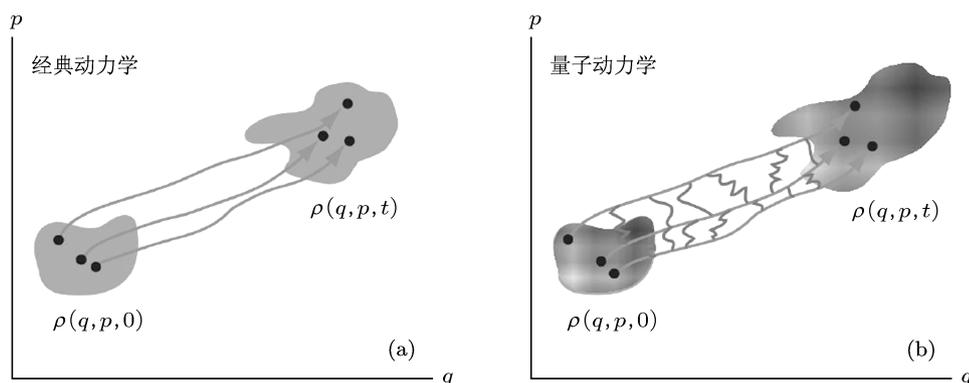


图 1 经典轨线和量子纠缠轨线的对比示意图 [53]

5 几个应用

纠缠轨线力学可以很好的反应出体系的量子效应, 给出它们直观的物理图像. 并且, 该理论方法提供了一个新的视角去研究量子物理过程, 下面给出几个应用例子.

点, 这样就可以得到 $N \times N$ 个的初始轨线位置. 根据 Fokker-Planck 方程将其演化到稳定的热平衡态

$$\begin{aligned} \dot{q}_j &= \frac{p_j}{m}, \\ \dot{p}_j &= -U'(q_j) - \gamma_0 p_j - m\gamma_0 k_B T \frac{1}{\rho^w} \frac{\partial \rho^w}{\partial p}, \end{aligned} \quad (14)$$

式中 γ_0 是系统的摩擦系数, 它控制系统达到平衡态的快慢, 不会影响最终的分布, 热平衡态的表达式为

$$\begin{aligned} \rho_{eq}^w(q, p) &= Z^{-1} e^{-H(q, p)/k_B T} \\ &= Z^{-1} e^{-(p^2/2m + kq^2/2)/k_B T} \\ &= Z^{-1} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{kq^2}{2k_B T}}, \end{aligned} \quad (15)$$

其中 Z 为归一化系数. 对比 (13) 和 (15) 式得到 (14) 式中的参数 $k = m^{-1}(\sigma_p/\sigma_q)^2$ 和 $mk_B T = \sigma_p^2$. 对比热平衡演化前后系综拟合的初始分布 (如图 2) 可以明显的看出稳定的热平衡态轨线系综拟合函数与解析表达式的差值的绝对值总和小于矩形轨线系综拟合函数与解析表达式的差值的绝对值总和.

另外, 也可以用正则取样方法. 正则取样方法的结果在图 3 中给出: 发现正则取样方法得到的初始分布函数也不如热平衡态轨线系综更能合理地表示初始分布函数. 另外, 也可以考虑其他的取样方法, 如伪随机系综取样 [66]. 把这些初始点代入方程 (7) 演化就可以得到体系的动力学性质.

5.1 三阶势

我们首先考虑一个粒子在三阶势阱中的情况. 势能取为

$$V(q) = \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 - \frac{1}{3}bq^3, \quad (16)$$

其中 $m = 2000$, $\omega = 0.01$, $b = 0.2981$. 该势能在 $q^\dagger = 0.6709$ 处有一个势垒. 该势能可很好的模拟质子在其二个亚稳态之间的跃迁过程, 这是一个量子

效应明显的动力学过程 [27]. 应用纠缠轨线力学研究在该势垒的不同初态下反应概率, 得到和精确量子力学符合很好的结果 [57], 如图 4 所示.

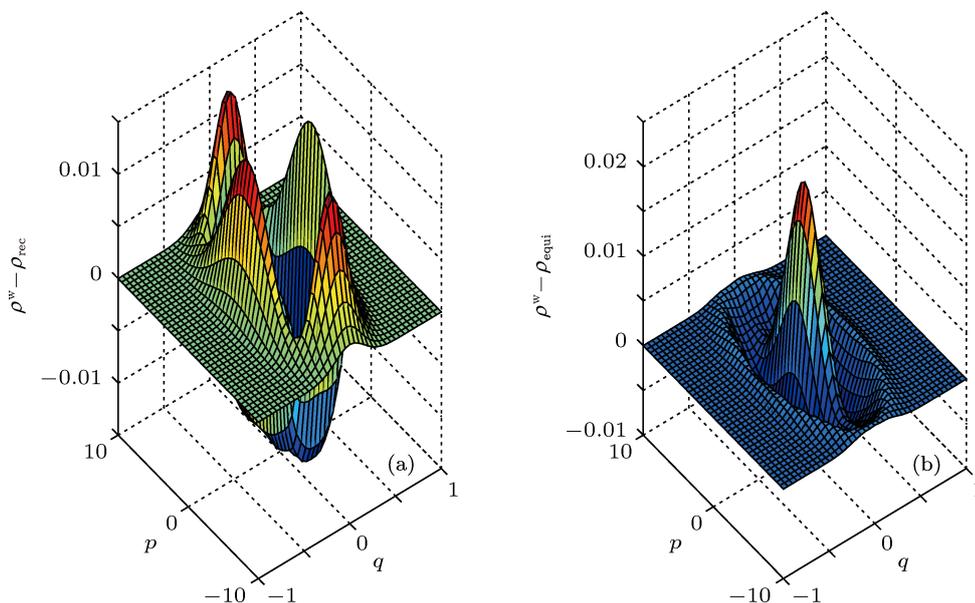


图 2 (a) 表示精确 Wigner 函数与矩形轨线系拟合的初始 Wigner 函数的差值; (b) 表示精确 Wigner 函数与热平衡态轨线系拟合的初始 Wigner 函数的差值

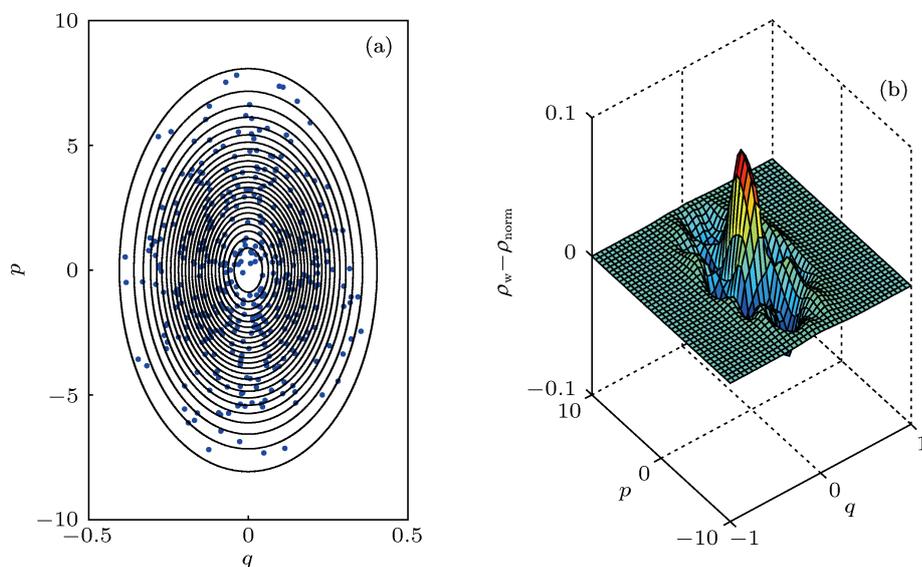


图 3 (a) 表示 Wigner 函数进行正则取样得到的轨线系综的初始分布; (b) 表示 Wigner 函数的解析表达式与正则取样轨线系拟合的初始 Wigner 函数的差值

图 4 给出了不同初始能量下三次项体系反应概率随时间的变化. 实线是精确量子力学的结果, 红色的点化虚线是用微分方法的纠缠轨线, 蓝色的虚线是微分积分方程的结果, 可以看出微分积分的方法使结果更加精确, 纠缠轨线的微分积分方程对于普遍势能的运用是很成功的.

图 5 给出了在三次项势能的体系下的三种不

同初始能量的轨线, 给出了纠缠轨线在相空间的轨迹, 从上到下分别是能够穿越势垒的轨线, 通过长时间演化得到能量穿越势垒的轨线, 一直囚禁在势垒中的轨线, 图 5(b), (d), (e) 是其对应的能量变化情况. 由图可以看出中间图就是量子隧穿效应的体现, 能量低于势垒的轨线通过和其他轨线相互作用, 得到能量穿越势垒. 这给出了系统中量子隧穿效应

的经典解释, 即纠缠轨线纠缠在一起能量可以相互交换, 能量低于势垒的轨线可以通过借取其他轨线的能量来穿越势垒. 纠缠轨线相对于经典轨线结果更加精确, 并能抓住重要的量子效应——量子隧穿. 经典轨线能量低于势垒的轨线将永久的被困禁于势垒之中, 但是对于纠缠轨线, 那些能量低于势垒的轨线可以从其他的轨线中借取能量穿越势垒, 即量子隧穿效应.

虽然纠缠轨线方程的微分形式 ((10) 式) 可以对简单的势能可得到较好的结果, 但是对于泰勒展开有无限项的势能体系, 其展开形式有足多限制, 如计算量、收敛性等. 所以适用于普遍势能的微分积分方程 ((7) 式) 是必要的, 这使纠缠轨线更具有实用性. 对一维情况下的量子隧穿现象, 应用 (7) 式

研究了对称势和非对称势 Eckart 势的情况, 得到了很好的结果, 并详细讨论了不同轨线的演化, 量子隧穿的物理图像 [57].

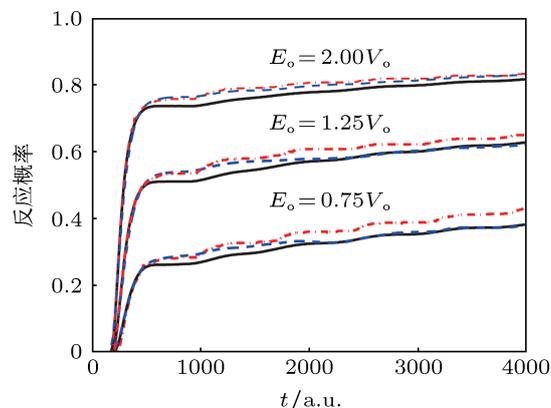


图4 精确量子方法, 纠缠轨线积分方法和微分方法计算三次项势的反应概率 [57]

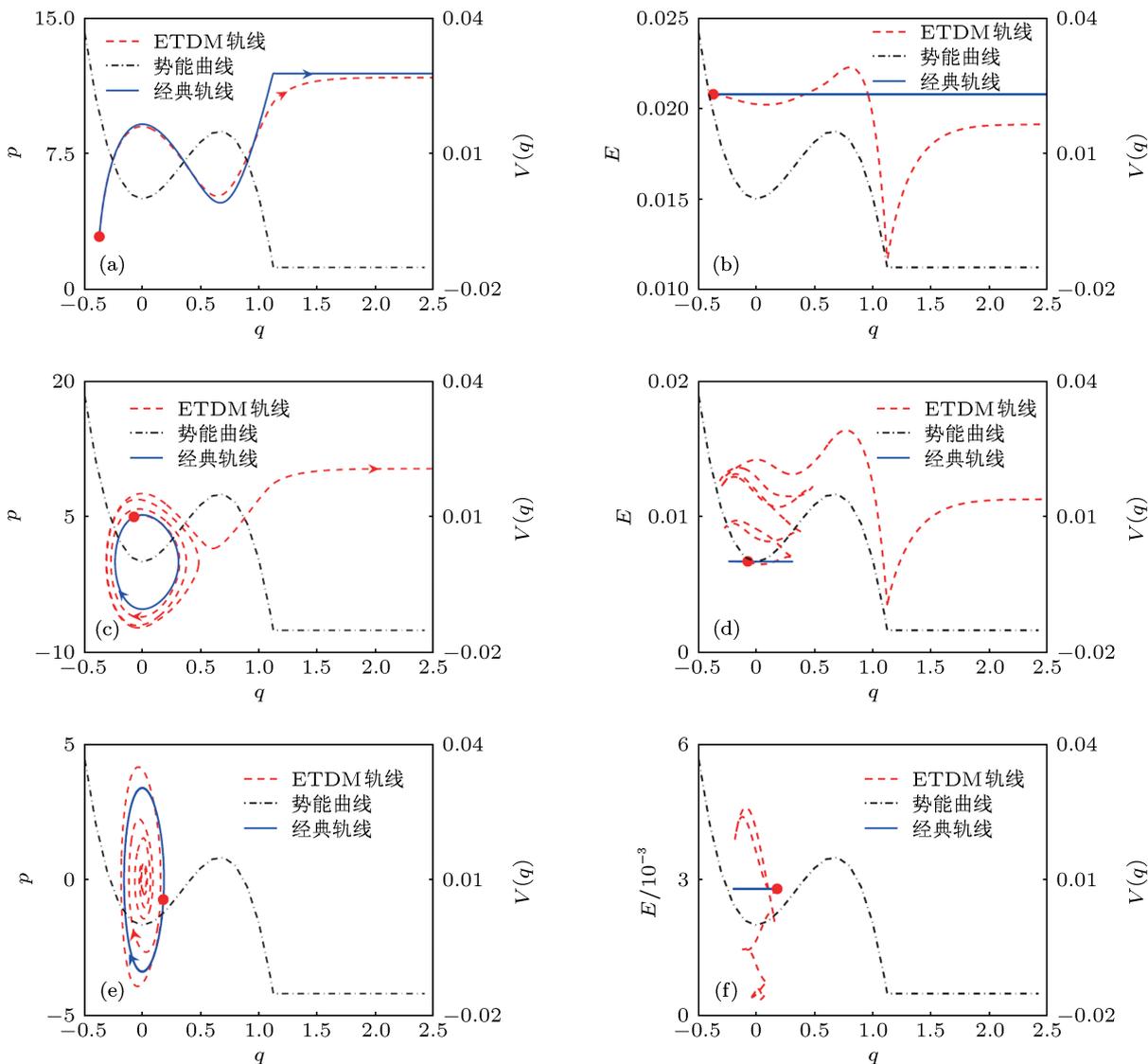


图5 在三次项势能下三种不同能量轨线的相空间轨线和能量对应图 [57]

5.2 自关联函数

量子力学中,体系的波函数会随着时间的演化逐渐扩散和坍塌,这使得真实体系的波包动力学复杂化.量子体系有类似于经典周期形式的运动,也就是说该体系的波函数短时间内就会全部或者部分回到初始态,称为量子回归现象^[67-69].人们分别从理论^[67]和实验上^[70,71]研究了里德伯电子波包的动力学性质,发现量子回归现象.体系的自关联函数能很好的反映出波包动力学的性质,并且是实验上可以测量的参数.通过研究体系长时间的自关联函数,可讨论量子回归现象^[72,73].在量子力学中,自关联函数定义为^[74]

$$C(t) = |\langle \psi(t) | \psi(0) \rangle|. \quad (17)$$

在相空间中运用 Wigner 函数,自关联函数可写成^[75]

$$C(t) = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi \rho^w(q, p; 0) \rho^w(q, p; t)}. \quad (18)$$

考虑到 Wigner 函数的拟合公式(11)其中

$$\phi(q, p) = \frac{1}{2\pi h_q h_p} e^{-\frac{q^2}{2h_q^2} - \frac{p^2}{2h_p^2}}. \quad (19)$$

自关联函数可以写成^[76]

$$\begin{aligned} C(t)^2 &= \frac{1}{N^2 h_q h_p} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N e^{-\frac{(q_j(t)-q_i(0))^2}{2h_q^2} - \frac{(p_j(t)-p_i(0))^2}{2h_p^2}} \\ &\equiv \sum_{j=1}^N c_j(t)^2, \end{aligned} \quad (20)$$

其中

$$c_j^2(t) = \frac{1}{N^2 h_q h_p} \sum_{i=1}^N e^{-\frac{(q_j(t)-q_i(0))^2}{2h_q^2} - \frac{(p_j(t)-p_i(0))^2}{2h_p^2}}. \quad (21)$$

从中我们可以看出它是由单条轨线的贡献相加得到的,这就能区别单条轨线的贡献大小.

以三次方势能作为例子,计算了体系的自关联函数,如图6所示.图中分别分别基于精确量子力学(蓝色实线),纠缠轨线分子动力学(红色虚线)和经典轨线(黑色虚线)三种方法,计算了这个体系的自关联函数.可以看出基于纠缠轨线动力学与精确量子力学计算结果符合的非常好.初始时刻自关联函数最大值为1.0,也就是波包位于初始位置,随时间演化自关联函数幅值迅速下降到达最小值,然后又上升到最大值接着又开始下降,类似于准周期运动,这期间展现出量子部分回归现象.从图中还可以看出纠缠轨线分子动力学方法模拟的自关联函数峰的位置

与量子力学结果符合的比较好,而基于经典轨线方法的自关联函数峰的出现时间明显比另外两种方法要早.这是因为,在演化过程中经典轨线是相互独立的,初始能量大的轨线演化要快,这些轨线较早的到达势垒然后“反弹”回来,所以反映在自关联函数上就是峰出现的时间要早一些.对于纠缠轨线而言,轨线系综作为一个整体向前演化,所以初始能量大的轨线由于受能量小轨线的牵扯作用,而传播的没这么快,那么反映在自关联函数峰的时间就稍微慢一些.另外一点就是,基于经典轨线方法的自关联函数幅值比另外两种方法明显偏大.从反应概率图形中就明显看出来,当时间 $t > 500$ 时,经典轨线就不再穿越势垒,也就是有更多条轨线被囚禁在势垒左侧,就相当于波包有更大部分在初始位置附近运动,那么反映在自关联函数上就是其幅值要更大一些.而对于纠缠轨线分子动力学来说,随着时间的演化,有许多轨线还会由于量子隧穿效应而越过势垒,也就是存在于初始位置附近的轨线数量就减少了,那么反映在自关联函数上就是其幅值相对于经典轨线方法要小些.需要特别说明的是,目前基于轨线系综模拟方法计算出来的自关联函数的最小值要比量子力学结果稍微大一些,其原因是在具体的数值计算时,我们对 Wigner 函数作了的正定假设,并不能完全表示出体系的量子效应.

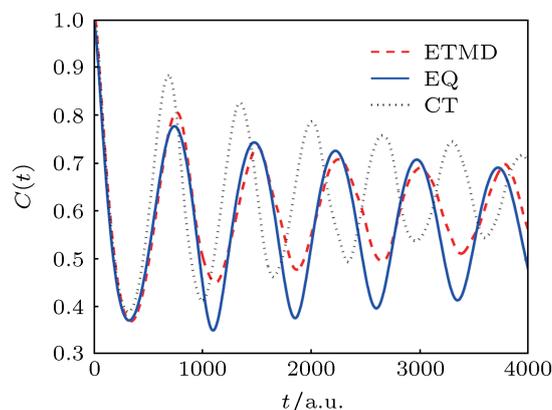


图6 自关联函数随时间的变化^[76]

图7给出了相空间中两种不同的轨线及其对应的自关联函数.图7(a)表示囚禁轨线随着时间的演化,当其到达距离 Wigner 函数最近的位置 A_1 , 那么相应地在自关联函数上出现第一个峰.同样地随着时间的演化,轨线依次经过 A_2, A_3, A_4 , 那么在自关联函数中出现相应的峰标,记为 A_2, A_3, A_4 .值得注意的是因为 A_1, A_2, A_3, A_4 离 Wigner 函数中心位置的距离逐渐变大,所以相应自关联函数峰的高度逐步递减.这表明轨线离初始波包中心位置越远,与初始

波包的叠加部分越小, 关联函数就变小. 同样在图 7(b) 表示反应轨线随时间演化, 3 次经过距离初始 Wigner 函数中心最近的位置标记为 B_1, B_2, B_3 , 相应地, 在关联函数中会产生 3 个峰. 因为 B_1, B_2, B_3 的位置距离很近, 所以它们相应关联函数的幅值大小基本一样, A_1, A_2, A_3, A_4 相互距离较远, 关联函数峰值大小有明显变化. 显然反应轨线随时间演化会越过势垒, 然后跑到很远的地方, 此时该条轨线相应的关联函数幅值降为零.

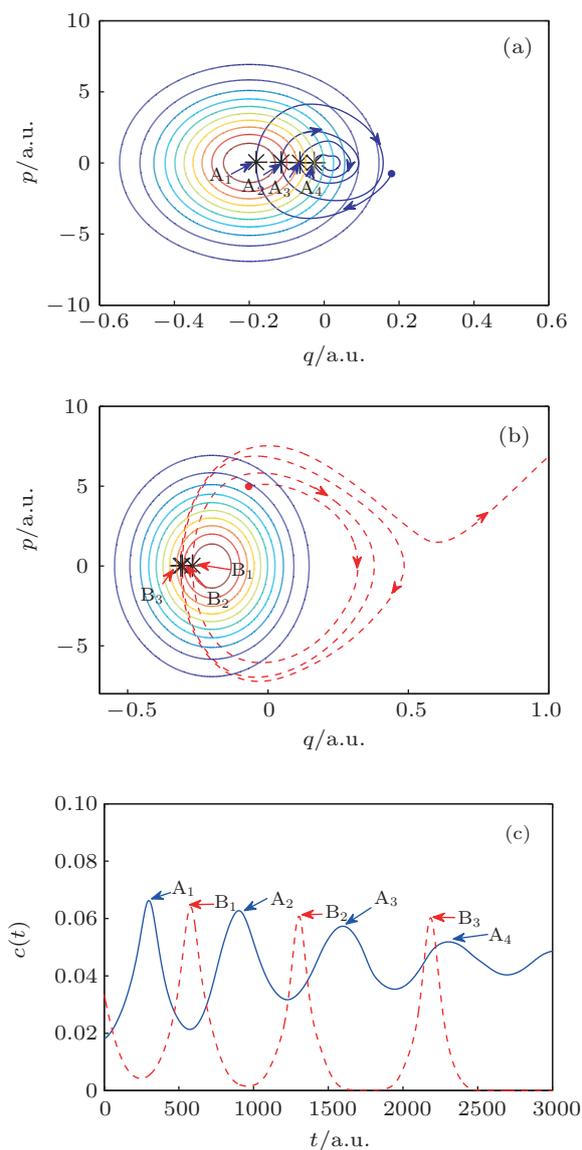


图 7 (a), (b) 不同初始态的相空间轨线演化, 初始 Wigner 函数的等高线放在图中供参考; (c) 两条轨线相对应的关联函数及其峰所在位置^[76]

5.3 高维情况

随着计算机的快速发展, 对于较简单体系进行精确量子力学变得越来越容易, 但是对于复杂的量

子多体体系还是很困难. 发展不同的半经典方法目的之一就是对于复杂体系可以简化数值计算, 并得到具有量子效应的结果. 在本小节, 讨论纠缠轨线方法对于高维势能体系的适用性.

高维情况下

$$\sum_{n=1}^N \frac{\partial j_{p_n}}{\partial p_n} = - \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \cdots d\xi_N J(\mathbf{q}, \mathbf{p} - \boldsymbol{\xi}) \times \rho^w(\mathbf{q}, \boldsymbol{\xi}). \quad (22)$$

由于相空间中的刘维尔方程规范不变性原理, 动量部分存在无数种不同的分法, 由此定义的纠缠轨线方程也不是唯一的. 但是由于这些不同的分法都是对应于同一个量子刘维尔方程, 在物理上, 不同的分法并不影响计算结果. 所以, 从数值计算的角度, 可以选择一种便于数值计算的分配方案, 这同时也反映了纠缠轨线力学的稳定性. 一般说来, 为了简化, 纠缠轨线方法可设定先选的几维动量微分积分方程的积分变量中只含有其相对于的坐标变量, 然后把剩余的部分, 放在最后一维中.

基于这种分配方案, 研究了二维情况下 Eckart 势的量子隧穿现象. 选取 Eckart 势能

$$V(q_1, q_2) = V_a \operatorname{sech}^2(aq_1) + \frac{1}{2} V_b [q_2 + V_c(q_1^2 - 1.0)]^2, \quad (23)$$

其中 $V_a = 0.00625$, $V_b = 0.0106$, $V_c = 0.4$, $a = 0.5$. 图 8 是二维体系随时间演化的反应概率, 取了二个不同能量的初始态, 实线是纠缠轨线的结果, 黑色虚线是精确量子力学的结果, 红色的是量子水动力学的结果, 绿色的是经典轨线分子力学的结果.

应当指出的是也可以把全部方程选为对称的形式.

作为高维情况的第二个例子, 我们选择在实验和理论上已经被各种方法广泛研究的水分子的第一激发态的光解动力学^[77-84], 计算了真实水分子的光解反应截面. 图 9 是水分子第一激发态的反应截面, 可以看出相对于经典轨线分子力学, 纠缠轨线力学更加符合精确量子计算的结果, 反映了系统的量子特性.

6 简要讨论

经典轨线分子力学方法之所以能够受到重视很大一部分原因是对于高维体系在计算时其耗时是线性增加的, 而精确量子力学成指数增加. 那

么对于纠缠轨线力学其耗时又是怎样的呢? 我们研究了二维体系和一维体系的耗时关系. 图 10 给出了基于纠缠轨线力学计算四个模型所需要的计算时间, 其中二个一维模型是对称 Eckart 势 (点画线) 和反对称 Eckart 势 (实线), 二维体系用的是模型 I(虚线) 可分离的势能和模型 II(点虚线) 二维 Eckart 势, 演化 2000 原子单位时间, 相应计算机耗时分别为 13325, 14970, 25767 和 24740 s, 可以看出二维模型的耗时大约为一维模型的 1.7 倍 (本次工作所用计算型号为 Inter(R)Core(TM)2 Quad cpu Q84002.66 GHz). 纠缠轨线力学对于高维体系计算耗时是线性增长的, 这使它在处理高维复杂问题时有优势.

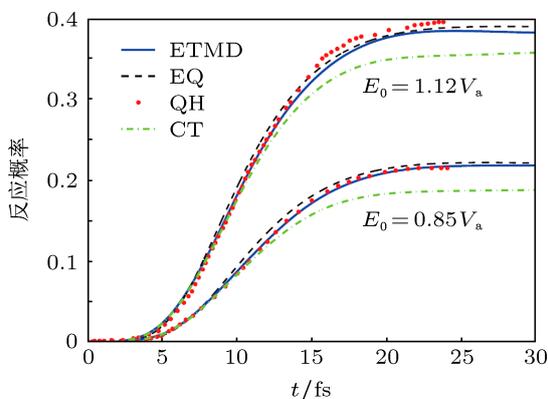


图 8 二维体系中不同方法模拟的反应概率^[59]

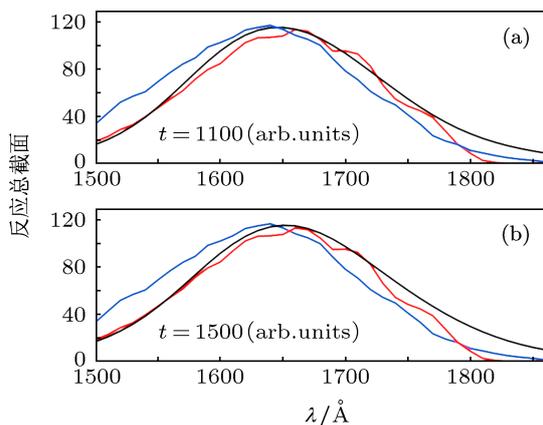


图 9 水分子第一激发态的总的光解反应截面 (a) $t = 1100$ (a.u.) 时间的结果; (b) $t = 1500$ (a.u.) 时间的结果^[60]

另外, 对于很多半经典的方法, 它的量子效应随着时间的演化而逐渐消失, 即时间演化足够长后, 粒子相隔足够远时, 量子效应随之消失. 对于纠缠轨线力学, 体系的量子效应并不随着粒子间的距离增大而消失, 这正是量子非局域性的体现.

为表现纠缠轨线的这一特性, 选取初始态时轨线很接近, 随着时间演化, 所有的轨线都彼此散开,

即所有的粒子都相互离散. 这里, 为了直观的反映轨线的量子特性, 用微分形式的纠缠轨线方程, 即

$$\frac{dp}{dt} = -V'(q) + \frac{\hbar^2}{24} V'''(q) \frac{1}{\rho^w} \frac{\partial^2 \rho^w}{\partial p^2} + \dots \quad (24)$$

在具体数值计算中, 用高斯函数代替 δ 函数. 为简洁, 只取量子效应一阶项的情况

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{\rho^w} \frac{\partial^2 \rho^w}{\partial p^2} \\ &= \frac{\sum_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{4\beta_k} [p_k(t) - p_{kj}(t)]^2 - \frac{1}{2\beta_k} \right\} Z_j}{\sum_{j=1}^N Z_j} \\ &= -\frac{1}{4\beta_k^2} \frac{\partial \ln \left(\sum_{j=1}^N Z_j \right)}{\partial \beta_k} - \frac{1}{2\beta_k} \\ &= \frac{1}{4\beta_k^2} \frac{\partial \ln \rho^w}{\partial \beta_k} - \frac{1}{2\beta_k}, \end{aligned} \quad (25)$$

其中

$$\begin{aligned} Z_j &= \prod_{k=1}^n e^{-\alpha_k (q_k(t) - q_{kj}(t))^2 - \beta_k (p_k(t) - p_{kj}(t))^2}, \\ \alpha_k &= \frac{1}{2\hbar_{qk}^2 \sigma_{qk}^2}, \\ \beta_k &= \frac{1}{2\hbar_{pk}^2 \sigma_{pk}^2}. \end{aligned} \quad (26)$$

(25) 式包含二项: 第一项是非定域项, 第二项是常数项. 由非定域项 $\frac{1}{4\beta_k^2} \frac{\partial \ln(\rho^w)}{\partial \beta_k}$ 可以看出, 与粒子间的距离无关 (非定域要求).

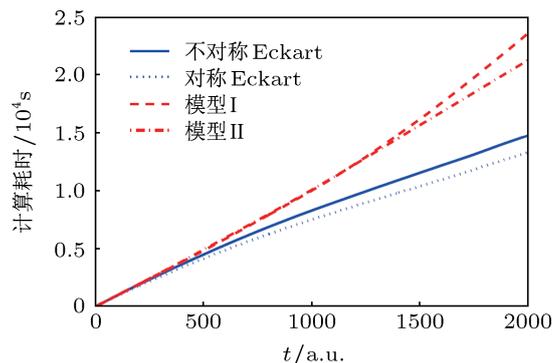


图 10 二维情况下和一维情况下计算机耗时的比较

选取三阶势能体系作为具体计算的例子, 体系中包含 10 条轨线, 随着时间的演化轨线彼此散开, 我们讨论该体系量子力随着时间的变化. 由图 11 可以看出这个量子力并没有随着时间的增大而消失, 而是一直存在于体系中, 这也表明纠缠轨线可表征量子效应的非定域性.

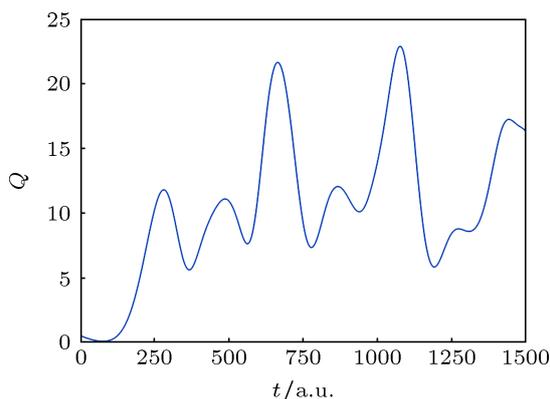


图 11 特殊体系的量子效应随时间的变化

更简单地, 对二条轨线的情况下, 量子力是

$$Q = \frac{1}{\beta_k^2 h_{qk}^4} [p_{k2}(t) - p_{k1}(t)]^2 - \frac{1}{\beta_k h_{pk}^2}. \quad (27)$$

可以看出它只取决于二个粒子之间的动量差, 而与其间的距离无关, 其相互作用一直存在. 即使它们运动相距无穷远而且相对静止, 其间的量子力 $Q = -\frac{1}{\beta_k h_{pk}^2}$ 也不为零, 这就是量子非局域性.

7 结论

量子纠缠轨线方法是一种新的可以描述体系量子效应的半经典方法, 已被用来研究量子隧穿、分子光解等量子动力学现象. 这种方法在运用于多体体系时, 计算所耗时间是近似线性增长而不是精确量子力学方法的指数形式增长, 这表明它对于复杂的量子体系有广阔的运用前景. 另外, 纠缠轨线力学研究量子系统动力学过程时可以给出其相应的直观的物理图像.

- [1] Wigner E P 1932 *Phys. Rev.* **40** 749
- [2] Glauber R J 1963 *Phys. Rev.* **130** 2593
- [3] Glauber R J 1963 *Phys. Rev.* **131** 2766
- [4] Moyal J E 1949 *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **45** 99
- [5] Lee H W, Scully M O 1983 *Found. Phys.* **13** 61
- [6] Carruthers P, Zachariasen F 1983 *Rev. Mod. Phys.* **55** 245
- [7] Berry M V 1977 *Phil. Trans. R. Soc. A* **287** 237
- [8] Takahashi K 1989 *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **98** 109
- [9] Mahmud K W, Perry H, Reinhardt W P 2005 *Phys. Rev. A* **71** 023615
- [10] Shuai Z G, Shao J S 2008 *Theoretical chemistry and application* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [帅志刚, 邵久书 2008 理论化学原理和运用 (北京: 科学出版社)]
- [11] Allen M P 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press)
- [12] Heller E J 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2723
- [13] Li Z, Zadoyan R, Apkarian V A, Martens C C 1995 *J. Chem. Phys.* **99** 7453
- [14] Lee H W, Scully M O 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 2238
- [15] Geyer T, Rost J M 2002 *J. Phys.* **B 35** 1479
- [16] Sheppard M G, Walker R B 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 7191
- [17] Henriksen N E 1985 *Chem. Phys. Lett.* **121** 139
- [18] Li Q, Wei Q, Lu L 2004 *Phys. Rev. A* **70** 022105
- [19] Heller E J 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 1289
- [20] Heller E J 1981 *J. Chem. Phys.* **67** 3339
- [21] Brown R C, Heller E J 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 186
- [22] Zhang D, Chu T S, Hao C 2013 *Chin. Phys. B* **22** 063401
- [23] Bohm D 1952 *Phys. Rev.* **85** 166
- [24] Bohm D 1952 *Phys. Rev.* **85** 180
- [25] Müller W H 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 2942
- [26] Pollak E, Shao J 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 7112
- [27] Donoso A, Martens C C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 223202
- [28] Li Q S, Hu X G 2000 *Reaction scattering theory in quantum phase space* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [李前树, 胡旭光 2003 量子相空间中的反应散射理论 (北京: 科学出版社)]
- [29] Shewell J R 1959 *Amer. J. Phys.* **27** 17
- [30] Mehta C L 1964 *J. Math. Phys.* **5** 677
- [31] Mehta C L, Sudarshan E C G 1965 *Phys. Rev. B* **138** 274
- [32] Cohen L 1966 *J. Math. Phys.* **7** 781
- [33] Agarwal G S, Wolf E 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 180
- [34] Cahill K E, Glauber R J 1969 *Phys. Rev.* **177** 1857
- [35] Cahill K E, Glauber R J 1969 *Phys. Rev.* **177** 1882
- [36] Heller E J 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2723
- [37] Broglie L De 1926 *C. R. Acad. Sci. Pairs.* **183** 447
- [38] Broglie L De 1927 *C. R. Acad. Sci. Pairs.* **184** 273
- [39] Madelung E 1926 *Z. Phys.* **40** 332
- [40] Zurek W H, Wheeler J A 1983 *Quantum Theory and Measurement* (Princeton NJ: Princeton University Press)
- [41] Sanz A S, Borondo F, Miret-Artes S 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7743
- [42] Sanz A S, Borondo F, Miret-Artes S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115413
- [43] Guantes R, Sanz A S, Margalef J R, Miret-Artes S 2004 *Surf. Sci. Rep.* **53** 199
- [44] Sanz A S, Miret-Artes S 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 234106
- [45] Sanz A S, Miret-Artes S 2007 *Chem. Phys. Lett.* **445** 350
- [46] Wyatt R E 2005 *Quantum Dynamics with Trajectories: Introduction to Quantum Hydrodynamics* (New York: Springer Press)
- [47] Chou C C, Wyatt R E 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 174103
- [48] Chou C C, Wyatt R E 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 154106
- [49] Chou C C, Wyatt R E 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 124113
- [50] Chou C C, Sanz A S, Miret-Artes S, Wyatt R E 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 250401
- [51] Chou C C, Wyatt R E 2012 *Ann. Phys.* **327** 1355
- [52] Lai X Y, Cai Q Y, Zhan M S 2010 *Chin. Phys. B* **19** 020302
- [53] Donoso A, Zheng Y, Martens C C 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 5010
- [54] Donoso A, Martens C C 2010 *Chem. Phys.* **370** 20
- [55] Hogan P, Wart A A, Donoso A, Martens C C 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 10598
- [56] Lopez H, Martens C C, Donoso A 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 154111
- [57] Wang A S, Zheng Y, Martens C C, Ren W Y 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 1588
- [58] Zhang X F, Zheng Y 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 023404
- [59] Wang L, Marten C C, Zheng Y 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 034113
- [60] Xu F, Wang L, Marten C C, Zheng Y 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 024113

- [61] Wang L, Xu F, Zheng Y 2013 *J. At. & Mol. Sci.* (in press)
- [62] Sala R, Brouard S, Muga J G 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 2708
- [63] Zhang S, Pollak E 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 3384
- [64] Silverman B W 1986 *Density Estimation for Statistics and Data Analysis* (London: Chapman and Hall)
- [65] Fukunaga K 1986 *Introduction to Statistical Pattern Recognition* (San Diego: Academic, 2nd)
- [66] Martens C C, Zheng Y J 2013 *personal communication*
- [67] Nauenberg M 1989 *Phys. Rev. A* **40** 1133
- [68] Barnes I M, Nauenberg M, Nockleby M, Tomsovic S 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1961
- [69] Tomsovic S, Lefebvre J H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3629
- [70] Yeazell J A, Stroud C R 1991 *Phys. Rev. A* **43** 5153
- [71] Wals J, Fielding H H, Christian J F, Snoek L C, Zande W J, Linden H B 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 3783
- [72] Zdanska P, Moiseyev N 2001 *J. Phys. Chem.* **115** 10608
- [73] Wang L, Wang Y, Ran S, Yang G 2009 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **173** 40
- [74] Tannor D J 2006 *Introduction to Quantum Mechanics A Time-Dependent Perspective* (USA: University Science Books)
- [75] Goldfarb Y, Tannor D J 1996 *Chem. Phys. Lett.* **263** 324
- [76] Wang L F, Zheng Y J 2013 *Chem. Phys. Lett.* **563** 112
- [77] Engel V, Schinke R, Staemmler V 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 129
- [78] Kuhl K, Schinke R 1989 *Chem. Phys. Lett.* **158** 81
- [79] Zhang J Z, Imre D G 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1666
- [80] Brouard M, Langford S R 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 7458
- [81] Schinke R, Staemmler V, Wal R L V, Crion F F, Sension R J, Hudson B, Andere-sen P, Silverman R 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 3201
- [82] Henriken N E, Engel V, Schinke R 1986 *J. Phys. Chem.* **86** 6862
- [83] Hupper B E B, Engel V 1997 *J. Phys. B* **30** 3191
- [84] Schinke R 1993 *Photodissociation Dynamics* (England: Cambridge University Press)

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

Dynamics of entangled trajectories in quantum phase space*

Xu Feng Zheng Yu-Jun[†]

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

(Received 18 June 2013; revised manuscript received 27 July 2013)

Abstract

Quantum phase space theory is widely used to investigate physical, and chemical questions. It gives us a powerful tool to study the relations between the classical and quantum world. In quantum phase space theory, entangled molecular dynamics method is developed based on quantum Liouville equation. It is different from classical Hamilton dynamics, the trajectories are entangled i.e. not independent with each other. The quantum effect in the system can be described using the semiclassical theory, and give a vivid physical picture. The quantum tunneling, photodissociation, and self-correlation are investigated using the entangled trajectory. In this paper, we review the recent development in this field.

Keywords: entangled trajectories, quantum phase space, semiclassical theory

PACS: 34.10.+x, 03.65.Xp

DOI: 10.7498/aps.62.213401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos.21073110).

† Corresponding author. E-mail: yzheng@sdu.edu.cn