

算符 让我们力争把 A 的期望值直接用原始波函数 $f(x)$ 表示. 首先注意 $F_{a,b,c,\dots}$ 的模方可写为

$$|F_{a,b,c,\dots}|^2 = F_{a,b,c,\dots}^* F_{a,b,c,\dots} \quad (5-41)$$

再使用式 (5-36), 我们可写

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_a \sum_b \sum_c \cdots a \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{a,b,c,\dots}(x) f^*(x) dx \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{a,b,c,\dots}^*(x') f(x') dx' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) R(x) dx. \end{aligned} \quad (5-42)$$

这个式子的第二步我们已经用了代换

$$R(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G_A(x, x') f(x') dx', \quad (5-43)$$

其中我们用了记号

$$G_A(x, x') = \sum_a \sum_b \sum_c \cdots a \chi_{a,b,c,\dots}(x) \chi_{a,b,c,\dots}^*(x'). \quad (5-44)$$

[114] 式 (5-43) 表明, 函数 $R(x)$ 作为一个积分的结果来自函数 $f(x)$, 此积分是借助于与量 A 相联系的线性积分算符 $G_A(x, x')$ 完成的. 通常, 把像式 (5-43) 那样的式子用符号记为

$$R = \mathcal{A}f, \quad (5-45)$$

其中 \mathcal{A} 是一个作用于函数 f 的线性算符. 在目前情况下, \mathcal{A} 代表式 (5-43) 右边的算符, 即表示用函数 G_A 相乘以后再积分. 算符 \mathcal{A} 与物理量 A 有关. 使用这个记号, 可以写

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \mathcal{A}f(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) G_A(x, x') f(x') dx' dx. \quad (5-46)$$

问题 5-8 注意, 式 (5-44) 意味着 $G_A^*(x, x') = G_A(x', x)$. 记住这点, 证明对于任何两个当 $x \rightarrow \infty$ 时趋近于零的波函数 $g(x)$ 和 $f(x)$, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} g^*(x) \mathcal{A}f(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [\mathcal{A}g(x)]^* f(x) dx. \quad (5-47)$$

任何一个使式 (5-47) 成立的算符, 如 \mathcal{A} , 称为厄米算符 [参看式 (4-30)].

问题 5-9 空间表象与动量表象之间的变换函数是

$$\chi_{a,b,c}(\mathbf{x}) = e^{(i/\hbar)\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} \quad (5-48)$$

(参看问题 5-6). 把物理量 A 选为动量的 x 分量 p_x . 证明, 函数 G_A 是

$$G_{p_x}(x, x') = \frac{\hbar}{i} \delta'(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z'), \quad (5-49)$$

其中 $\delta'(x) = d\delta(x)/dx$. 用这个结果决定相应于动量 x 分量的算符, 并证明, 这个算符的期望值可以写为

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial x} dx. \quad (5-50)$$

问题 5-10 设量 A 相应于位置的 x 坐标. 证明, 当函数 $G_A(x, x')$ 取为

$$G_x(x, x') = x \delta(x - x') \delta'(y - y') \delta'(z - z') \quad (5-51)$$

时, 才能得到 x 平均值的正确公式. 而相应 x 的算符就是直接乘 x , 即

$$\mathcal{X}f(x) = xf(x). \quad (5-52)$$

本征函数与本征值 节 5-2 讨论过的波函数 $\chi_{a,b,c,\dots}$ 被算符 \mathcal{A} 作用时呈现极简单的性质, 即

$$\mathcal{A}\chi_{a,b,c,\dots}(x) = a\chi_{a,b,c,\dots}(x). \quad (5-53)$$

问题 5-11 证明上式成立.

当函数 χ 满足恰如式 (5-53) 那样的方程时, 我们说 χ 是算符 \mathcal{A} 的与本征值 a 有关的本征函数.

如果两个物理量可以同时测量, 那么与这些量相联系的算符 (比如说 \mathcal{A} 和 \mathcal{B}) 满足一个有趣的关系, 即 $\mathcal{A}(\mathcal{B}f) = \mathcal{B}(\mathcal{A}f)$. 这个关系表明, 算符一个接一个作用后, 结果仍相同, 而与算符作用的秩序无关. 在这种情况下说两个算符对易:

$$\mathcal{A} \cdot \mathcal{B} = \mathcal{B} \cdot \mathcal{A}$$

一般, 我们不能期望两个算符之间的对易关系成立, 但是在这个特殊情况下它成立. 因为若 A 和 B 是可以同时测量的物理量, 则它们可以形成一组同时测量量 A, B, C, \dots 的一部分, 这组量有同一个特征函数 $\chi_{a,b,c,\dots}$. 如果在式 (5-53) 中用算符 \mathcal{B} 代替 \mathcal{A} , 用数值 b 代替 a , 等式仍然成立, 于是

$$\mathcal{A}(\mathcal{B}\chi) = \mathcal{A}(b\chi) = b(\mathcal{A}\chi) = ba\chi = ab\chi \quad (5-54)$$

确实成立, 因为 a 和 b 只是数. 同时还有

$$\mathcal{B}(\mathcal{A}\chi) = \mathcal{B}(a\chi) = a(\mathcal{B}\chi) = ab\chi. \quad (5-55)$$

[116] 比较这两个等式就给出算符 \mathcal{A} 和 \mathcal{B} 作用于任意函数 $\chi_{a,b,c,\dots}$ 上的对易关系. 因为这两种运算都是线性的(即它们不包括 χ 函数的高阶项的计算), 所以对易关系可以用于 χ 函数的任意线性组合.

如果 χ 函数构成一个“完备集”(这种情况是典型的), 那么, 我们完全可以由这种线性组合来构造任何函数. 于是算符 \mathcal{AB} 和 \mathcal{BA} 作用于任何函数都给出同样结果; 即它们是对易的.

问题 5-12 证明位置的 x 坐标和动量的 x 分量不是同时可测量的物理量.

有些时候, 已知一组对易的数学算符 $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}, \dots$ 要求找到与它们相联系函数(本征函数). 这就是要求解一组方程, 如

$$\mathcal{A}\chi = a\chi \quad \mathcal{B}\chi = b\chi \quad \mathcal{C}\chi = c\chi \quad \dots. \quad (5-56)$$

例如, 已经给出动量在 x, y, z 方向上的分量 p_x, p_y, p_z 的算符为 $\frac{\hbar\partial}{i\partial x}, \frac{\hbar\partial}{i\partial y}, \frac{\hbar\partial}{i\partial z}$. 这组算符相当于下述状态的本征函数是什么? 在此状态中, p_x 的值为 a, p_y 的值为 b, p_z 的值为 c (当然这些是本征值). 我们必须解方程组

$$\frac{\hbar\partial\chi}{i\partial x} = a\chi, \quad \frac{\hbar\partial\chi}{i\partial y} = b\chi, \quad \frac{\hbar\partial\chi}{i\partial z} = c\chi, \quad (5-57)$$

其解是某任意常数乘以 $\exp[(i/\hbar)(ax + by + cz)]$. 这与我们以前的了解一致, 即具有已知动量 \mathbf{p} 的粒子的波函数为 $\exp[(i/\hbar)(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x})]$.

解释能量展开式 现在可以更全面地解释包含 $\phi_n(x)$ 的各种表达式. 例如, 考虑用与时间无关的哈密顿量的解 $\phi_n(x)$ 展开传播子的表达式(4-59):

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \sum_n \phi_n(x_b) \phi_n^*(x_a) e^{-(i/\hbar)E_n(t_b - t_a)}. \quad (5-58)$$

我们首先注意到, $\phi_n(x)$ 是只要系统在点 x , 它就处于状态 n 的概率幅. 因此, 根据前一节(参看节 5-2)的讨论, $\phi_n^*(x)$ 是只要系统在点 x , 它就处于状态 n 的概率幅. 现在, 我们用这种方式解释式(5-58). 在 t_a 时刻从位置 x_a 出发而在时刻 t_b 跑到位置 x_b 的概率幅是所有可能情况的和. 现在这些可能情况将分成各种跃迁可能发生的能量状态. 因此, 我们必须对各个状态 n 的下列几项之积求和:

1. $\phi_n^*(x_a)$ 是只要系统在点 x_a , 它就处于状态 n 的概率幅.

2. $\exp[-(i/\hbar)E_n(t_b - t_a)]$ 是系统 t_a 时刻处于状态 n 而 t_b 时刻处于状态 n 的概率幅^①.

① 状态改变的概率幅为零. 这点正是这些特定函数 $\phi_n(x)$ 的重要之处.

3. $\phi_n(x_b)$ 是当我们已知系统处于状态 n 时, 就会在点 x_b 找到系统的概率幅.

问题 5-13 讨论把 $\phi_n(x)$ 解释为节 5-2 中的函数 $\chi_{a,b,c,\dots}(x)$ 的可能性. 也就是说, $\phi_n(x)$ 是从 χ 表象到用 n 标记的表象 (能量表象) 的变换函数.

第六章

量子力学中的微扰方法

[120] 如果一个量子力学系统受到一个势的影响, 而这个势只将二次项引进作用量中, 则在第三章我们已经看到如何用路径积分方法决定结果. 然而, 在量子力学问题中出现的许多有意义的势不属于这种特殊类型, 从而不可能如此容易处理. 本章将叙述处理较为复杂的势的一种方法. 我们讨论的方法称为微扰展开, 当势比较弱 (比如与系统的动能相比) 时, 这个方法非常有用.

虽然微扰展开可以沿着严格的数学路线叙述, 但它仍有有意义的物理解释. 这个解释导致对量子力学性质的深刻理解, 我们也要介绍这一解释.

本章第二节我们将着手进行微扰方法的一个特殊应用. 我们考虑一个电子散射的运动. 在描述散射相互作用时, 我们将发现, 原子呈现在撞击电子前的横截面积的经典概念十分有用. 尽管这个面积与原子的实际尺度有关, 我们将发现, 必须依靠相互作用系统的量子力学性质才能完全地描述它.

6-1 微扰展开

展开项 设一个粒子在势 $V(x, t)$ 中运动. 暂时只描述一维运动. 于是, 点 a 和 b 点之间运动的传播子是

$$K_V(b, a) = \int_a^b \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} \left(\frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x, t) \right) dt \right\} \mathcal{D}x(t). \quad (6-1)$$

带下标记号的 K_V 用来提醒我们, 粒子是在势 V 中运动. 今后, 记号 K_0 表示自由粒子运动的传播子.

在某些情况下, 传播子 K_V 可由已经学过的方法决定. 例如在第三章中,

我们确定了受外力 $f(t)$ 作用的谐振子的传播子. 其势是 [参看式 (3-65)]

$$V(x, t) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 - f(t)x. \quad (6-2)$$

我们通常发现, 若势是 x 的二次函数, 则可以精确决定传播子; 而当势变化十分缓慢时, 半经典近似是适用的. 借助于薛定谔方程, 还可以成功地处理其他一些类型的势. 现在我们来学习当势的影响为小量时经常有用的一种技巧.

[121]

设势为小量, 或更确切地说, 设势沿着路径的时间积分比 \hbar 小得多, 则式 (6-1) 中与 $V(x, t)$ 有关的指数部分可以展开为

$$\begin{aligned} & \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} V(x, t) dt \right\} \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} V(x, t) dt + \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} V(x, t) dt \right)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (6-3)$$

它沿任何特定路径 $x(t)$ 都有定义.

在式 (6-1) 中使用这个展开式, 得

$$K_V(b, a) = K_0(b, a) + K^{(1)}(b, a) + K^{(2)}(b, a) + \dots, \quad (6-4)$$

其中

$$K_0(b, a) = \int_a^b \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} \frac{m}{2} \dot{x}^2 dt \right\} \mathcal{D}x(t) \quad (6-5)$$

$$K^{(1)}(b, a) = -\frac{i}{\hbar} \int_a^b \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} \frac{m}{2} \dot{x}^2 dt \right\} \int_{t_a}^{t_b} V(x(s), s) ds \mathcal{D}x(t) \quad (6-6)$$

$$\begin{aligned} K^{(2)}(b, a) &= -\frac{1}{2\hbar^2} \int_a^b \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} \frac{m}{2} \dot{x}^2 dt \right\} \\ &\times \int_{t_a}^{t_b} V(x(s), s) ds \int_{t_a}^{t_b} V(x(s'), s') ds' \mathcal{D}x(t). \end{aligned} \quad (6-7)$$

等等. 为了避免在 V 的积分中引起混淆, 我们将时间变量记为 s, s' 等.

各项的计算 先考虑传播子 $K^{(1)}$. 我们希望交换对变量 x 和对路径 $x(t)$ 的积分顺序, 写为

$$K^{(1)}(b, a) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} F(s) ds, \quad (6-8)$$

其中

$$F(s) = \int_a^b \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} \frac{m\dot{x}^2}{2} dt \right) V[x(s), s] \mathcal{D}x(t). \quad (6-9)$$

路径积分 $F(s)$ 可以描述如下: 它是自由粒子概率幅在所有路径上的和.

[122]

然而, 每一条路径的权重是在 s 时刻计算的势 $V[x(s), s]$. 涉及这个特定 V 的路径 $x(t)$ 的唯一特征是路径在特定时刻 $t = s$ 的位置. 这意味着, 在时刻 s 前、后, 包含在 $F(s)$ 之中的路径是普通自由粒子的路径, 其大致情形如图 6-1 所示.

应用得出式 (2-13) 的相同论述, 我们把每一条路径分成两部分, 一部分在时刻 $t = s$ 之前, 另一部分在此时刻之后. 说得更明确些, 我们假设每个路径在这个时间分界点都通过 x_c . 以后我们再对 x_c 的所有值积分. 若用 c 标记点 $x_c(s)$ (即 $s = t_c$), 则对所有这种路径的求和可以写为 $K_0(b, c)K_0(c, a)$. 这意味着, $F(s) = F(t_c)$ 可写为

$$F(t_c) = \int_{-\infty}^{\infty} K_0(b, c)V(x_c, t_c)K_0(c, a)dx_c, \quad (6-10)$$

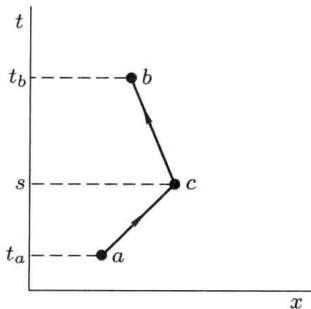


图 6-1 粒子由 a 开始, 自由运动到 c . 在此, 它受势 $V[x(s), s] = V_c$ 作用(或说散射). 之后, 又自由运动到 b . 这样运动的概率幅由式 (6-10) 给出. 若这个概率幅对点 c 的所有可能位置积分, 则结果是微扰展开式的一阶项

把此式代入式 (6-8), 给出 $[V(c) = V(x_c, t_c)]$

$$K^{(1)}(b, a) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} \int_{-\infty}^{\infty} K_0(b, c)V(c)K_0(c, a)dx_c dt_c, \quad (6-11)$$

式中 x 的积分限已写为 $\pm\infty$. 在实际问题中, 这个积分限可由势(在大多数情况, 当 x 变得很大时势降到零)或仪器(它限制了 x 的区域)确定.

各项的解释 式 (6-11) 很重要又很有用, 因此, 我们将阐述一个特别的解释, 以帮助想象它的物理含义. 我们称势与粒子之间的相互作用为散射; 于是我们说, 势散射粒子, 而被势散射的概率幅是单位体积和单位时间的 $-(i/\hbar)V$.

采用这种解释我们能用下述方式描述 K_V : 当然, K_V 是粒子从点 a 运动到点 b 的所有可能方式的和. 这些可能方式是

1. 粒子可能根本不散射 $[K_0(b, a)];$
2. 粒子可能散射一次 $[K^{(1)}(b, a)];$

3. 粒子可能散射两次 $[K^{(2)}(b, a)]$;

等等. 按照这种解释, 粒子的各种路径画在图 6-2 中.

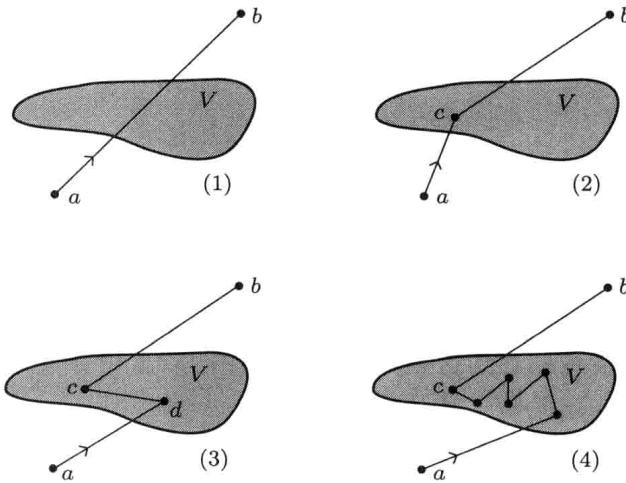


图 6-2 (1) 粒子通过势 V 由点 a 运动到点 b , 而没有散射, 其概率幅是 $K_0(b, a)$. (2) 当粒子通过势 V 时在 c 处散射一次, 其概率幅是 $K^{(1)}(b, a)$. (3) 粒子散射两次, 其概率幅是 $K^{(2)}(b, a)$. (4) 粒子散射 n 次, 最后一次散射是在 c 处发生的. 从 a 运动到 b 发生任意次散射的总概率幅是 $K_0 + K^{(1)} + K^{(2)} + \dots + K^{(n)} + \dots$

这些可能方式的每一个本身也是一些可能情况的和. 例如, 考虑一次散射的传播子 $K^{(1)}(b, a)$. 构成这个传播子的一个可能情况由下述运动组成: 这粒子由点 a 出发, 自由运动到点 $x_c, t_c = c$, 被势 $V(c)$ 散射, 之后, 它由点 c 自由运动到终点 b . 这种路径的概率幅是

$$K_0(b, c) \left[-\frac{i}{\hbar} V(c) dx_c dt_c \right] K_0(c, a). \quad (6-12)$$

(必须记住, 按照惯例, 公式中各项的顺序与粒子的运动相反. 即在公式上看, 应该从右向左才能跟踪粒子的运动.)

构造这个概率幅应遵循节 2-5 中建立的规则, 即在时间上相继发生的各事件的概率幅应该相乘. 通过遍及 x_c 和 t_c 积分, 把全部这样的可能情况加起来, 从而获得传播子 $K^{(1)}$ 的完整形式如式 (6-11).

根据这样的推理, 我们可以直接写出两次散射传播子 $K^{(2)}$ 为

$$K^{(2)}(b, a) = \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \iint K_0(b, c) V(c) K_0(c, d) V(d) K_0(d, a) d\tau_c d\tau_d, \quad (6-13)$$

其中 $d\tau = dx dt$. 从右向左看, 这个公式的含义是: 粒子从点 a 自由运动到点 d ; 在点 d , 粒子被那里的势 $V(d)$ 散射. 然后它从点 d 自由运动到点 c , 在点 c ,

又被势 $V(c)$ 散射. 之后, 它从点 c 自由运动到点 b . 我们的求和遍及所有可能情况, 即可能发生散射的所有位置和时间.

这里我们已经不言而喻地假设了 $t_c > t_d$. 为了避免在每个这类例子中明显地引入这个假设所带来的麻烦, 我们将使用第四章中 [参看式 (4-28)] 所采用的惯例, 假设

$$K(b, a) = 0 \quad \text{当 } t_b < t_a. \quad (6-14)$$

于是式 (6-13) 成立, 而且对 t_c 和 t_d 的积分区域没有任何限制.

读者可能会奇怪: 式 (6-7) 中出现的因子 $1/2$ 为什么在式 (6-13) 中明显地省掉了. 注意, 在式 (6-13) 中, t_d 的积分区域仍然是从 t_a 到 t_b ; 然而, t_c 的区域 [由式 (6-14) 定义] 限制在 t_d 和 t_b 之间. 这个限制把这个双重积分的值去掉了一半. 为了更清楚地看到这点, 把式 (6-7) 中的双重积分重写为

$$\int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_b} V[x(s), s] V[x(s'), s'] ds' ds = \\ \left\{ \int_{t_a}^{t_b} \int_s^{t_b} + \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^s \right\} V[x(s), s] V[x(s'), s'] ds' ds. \quad (6-15)$$

这个等式右边的第一项满足式 (6-14) 所隐含的限制. 通过交换积分次序, 可以把右边第二项重写为

$$\int_{t_a}^{t_b} \int_{ts'}^{t_b} V[x(s), s] V[x(s'), s'] ds ds'. \quad (6-16)$$

若在最后的表达式中交换变量 s 和 s' , 则这个双重积分的值保持不变. 这意味着, 式 (6-15) 右边第一项和第二项相等, 于是, 每个都是原双重积分值的一半. 同样形式的论述可以说明 $K^{(n)}$ 表达式中的因子 $1/n!$.

问题 6-1 假设可以把势写为 $U+V$, 其中 V 是小量而 U 是大量. 进一步假设只在势 U 中运动的传播子可以算出来 (例如, U 可以是 x 的二次项而且与时间无关). 证明, 在整个势 $U+V$ 中的运动由式 (6-4)、(6-11)、(6-13)、(6-14) 描述, 不过要用 K_U 代替 K_0 , 其中 K_U 是只在势 U 中运动的传播子. 于是可以把 V 看成是势 U 的微扰. 我们可以说, $-(i/\hbar)V$ 是势的微扰部分散射的概率幅 (每单位体积和每单位时间). K_U 是系统在无微扰势 U 中运动的概率幅.

问题 6-2 设一个系统由两个粒子组成, 它们只通过势 $V(x, y)$ 相互作用; 其中 x 表示第一个粒子的坐标, 而 y 表示第二个粒子的坐标 [参看节 3-8 和式 (3-75)]. 除了这个相互作用以外, 粒子不再受任何作用. 若 V 是零, 则 K 就是两个自由粒子传播子的乘积. 应用这个事实, 建立 $K_V(x_b, y_b, t_b; x_a, y_a, t_a)$ 的微扰展开式. 用什么物理推理规则可以描述这个展开式中的各项?

6-2 K_V 的积分方程

[126]

把上节结果应用于特殊例子以前, 我们将描述在势场中运动系统的传播子和波函数的几个数学关系。利用迄今已获得的各种结果, 式 (6-4) 可以写为

$$\begin{aligned} K_V(b, a) &= K_0(b, a) - \frac{i}{\hbar} \int K_0(b, c)V(c)K_0(c, a)d\tau_c \\ &\quad + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \iint K_0(b, c)V(c)K_0(c, d)V(d)K_0(d, a)d\tau_c d\tau_a + \dots \end{aligned} \quad (6-17)$$

不这样写, 这个表达式还可以写成

$$\begin{aligned} K_V(b, a) &= K_0(b, a) - \frac{i}{\hbar} \int K_0(b, c)V(c) \left[K_0(c, a) \right. \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} \int K_0(c, d)V(d)K_0(d, a)d\tau_d + \dots \right] d\tau_c. \end{aligned} \quad (6-18)$$

方括号中的表达式与式 (6-17) 的形式相同。在这两种情况中求和都包含无限多项。这意味着, K_V 可以写为

$$K_V(b, a) = K_0(b, a) - \frac{i}{\hbar} \int K_0(b, c)V(c)K_V(c, a)d\tau_c, \quad (6-19)$$

这是一个精确的表达式, 是在 K_0 已知时决定 K_V 的积分方程。(注意, 对于问题 6-1 中所描述的情况, K_0 应换成 K_U 。) 于是路径积分问题便化成为积分方程。

这一最后结果从物理上可以理解如下: 系统经过任意次散射从点 a 跃迁到点 b 的总概率幅可以表示为两种可能性之和。第一种可能性是没有散射发生跃迁的概率幅, 表示为 K_0 。第二种可能性是经过一次或多次散射而发生跃迁的概率幅, 它由式 (6-19) 中后一项给出。在这后一项中, 点 c 可以看成是发生最后一次散射的点。这样, 系统由点 a 运动到势场中的点 c , 其运动由 $K_V(c, a)$ 精确描述。在点 c 发生最后一次散射, 其后, 系统自由(无散射)运动到点 b , 用传播子 K_0 表示。这个解释画在图 6-3 中。

因为最后一次散射可能发生在点 a 和点 b 之间任何时空点, 所以整个运动的概率幅 [用式 (6-19) 中最后一项的被积函数表示] 必须遍及点 c 的所有可能位置进行积分。

问题 6-3 对于自由粒子, 式 (4-29) 化成

$$\frac{\partial}{\partial t_b} K_0(b, a) + \frac{i}{\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_b^2} K_0(b, a) \right] = \delta(t_b - t_a) \delta(x_b - x_a). \quad (6-20)$$

[127]

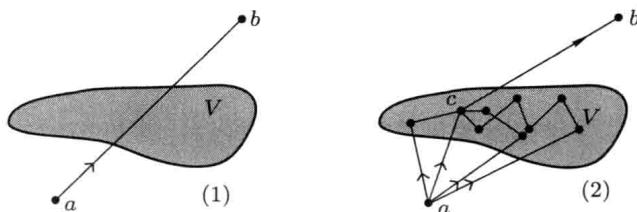


图 6-3 (1) 粒子从点 a 自由地通过势 V 运动到点 b , 用概率幅 $K_0(b, a)$ 描述. (2) 粒子被势 V 散射一次或几次, 最后一次散射发生在点 c . 从点 a 到点 c 的运动由 $K_V(c, a)$ 描述, 而从点 c 到点 b 的运动由 $K_0(b, c)$ 描述. 考虑点 c 的所有位置, 这两种情形组合便包括了所有可能情形, 并用式 (6-19) 给出 $K_V(b, a)$

由此结果和式 (6-19) 证明, 传播子 K_V 满足微分方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_b} K_V(b, a) + \frac{i}{\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_b^2} K_V(b, a) + V(b) K_V(b, a) \right] \\ = \delta(t_b - t_a) \delta(x_b - x_a). \end{aligned} \quad (6-21)$$

6-3 波函数展开

在节 3-4 中, 我们引入了波函数概念, 并讨论了波函数和传播子之间的某些关系式. 方程 (3-42) 表明, 借助于描述系统在 t_b 和较早时刻 t_a 之间运动的传播子, 如何由时刻 t_a 的波函数获得时刻 t_b 的波函数. 为了我们当前的目的, 这个方程可以写为

$$\psi(b) = \int K_V(b, a) f(a) dx_a, \quad (6-22)$$

[128] 其中 $f(a)$ 是 $t = t_a$ 时刻波函数的值 [即 $f(a)$ 是 x_a 的函数]; $\psi(b)$ 是稍后时刻 $t = t_b$ 的波函数^①. 我们假设, 这两个时刻之间, 系统在势 V 中运动, 用传播子 $K_V(b, a)$ 描述.

若把 K_V 的级数展开 [式 (6-17)] 代入这一等式, 则得到 $\psi(b)$ 的级数展开:

$$\begin{aligned} \psi(b) = & \int K_0(b, a) f(a) dx_a \\ & - \frac{i}{\hbar} \iint K_0(b, c) V(c) K_0(c, a) d\tau_c f(a) dx_a + \dots \end{aligned} \quad (6-23)$$

级数的第一项给出了时刻 t_b 的波函数, 不过假定了系统在时刻 t_a 和时刻

^① 注意, 我们的 $(K(b, a)$ 在 $t_b < t_a$ 时等于零) 惯例使式 (6-22) 不成立 ($t_b < t_a$ 时), 但在这个 t 值区域中, 我们将不使用式 (6-22).

t_b 之间是自由的 (或没有微扰, 这时应把 K_0 换成 K_U). 把这项叫做 ϕ , 于是

$$\phi(b) = \int K_0(b, a)f(a)dx_a. \quad (6-24)$$

用这个定义, 式 (6-23) 中的级数可改写为

$$\begin{aligned} \psi(b) &= \phi(b) - \frac{i}{\hbar} \int K_0(b, c)V(c)\phi(c)d\tau_c \\ &\quad + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \iint K_0(b, c)V(c)K_0(c, d)V(d)\phi(d)d\tau_c d\tau_d + \dots \end{aligned} \quad (6-25)$$

这种形式的级数称为 ψ 的玻恩展开式. 若只包含前两项 (这样就仅近似到 V 的一阶项), 结果是一级玻恩近似. 它包括势 V 的单次散射. 这个散射发生在点 c . 到这点以前, 由 $\psi(c)$ 描述的系统是自由的; 散射之后, 系统由点 c 运动到点 b 也是自由的, 用 $K_0(b, c)$ 描述. 积分必须取遍可能发生散射的所有点. 若使用级数的前三项 (即近似到 V 的二阶项), 结果称为二级玻恩近似等等.

问题 6-4 应用与研究式 (6-19) 时相类似的论述证明, 波函数 $\psi(b)$ 满足积分方程 [129]

$$\psi(b) = \phi(b) - \frac{i}{\hbar} \int K_0(b, c)V(c)\psi(c)d\tau_c. \quad (6-26)$$

这个积分方程等价于薛定谔方程

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi \right]. \quad (6-27)$$

仅对一维情形, 说明如何从积分方程推出薛定谔方程.

6-4 电子散射

数学处理 我们已经在有点抽象的框架里叙述了微扰处理方法的概念和公式. 现在为了从物理角度理解微扰方法, 我们将讨论原子对快电子散射的具体问题. 我们想象一个实验, 一束电子轰击一个靶, 例如轰击一个金属箔, 然后用某个适当的计数器把它们收集起来, 如图 6-4 所示.

假定散射粒子的能量由飞行时间方法确定. 即在某个时刻 (比如说 $t = 0$), 我们由源释放一个电子, 求某个时间 T 以后它到达计算器的可能性. 然后, 我们可以把结果直接用于在一定时间内从一个地方跑到另一个地方的概率幅 $K(b, a)$. [130]

我们将通过下述假设来简化问题: 即或者箔是很薄, 或者相互作用是很弱, 以致每个电子至多只能与一个原子相互作用. 实际上, 对于许多散射实验,

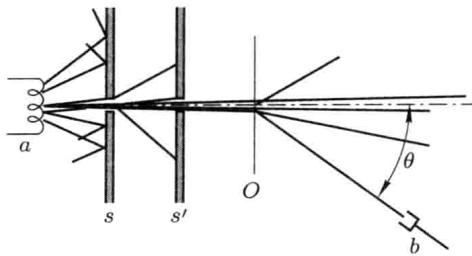


图 6-4 热灯丝 a 放出的电子被 s 和 s' 中的准直孔选出一束, 然后打到金箔靶 O 上. 大多数电子直接通过而没有散射(如果电子的能量足够大并且靶足够薄), 但某些电子被靶中原子偏转(由相互作用)而被散射, 例如, 与入射方向成 θ 角并到达点 b . 当 b 处的计数器上下移动时, 就可以测量散射电子的相对数目与相关的散射角 θ 之间的关系

这个假设是十分现实的. 而且, 大部分多次散射能借助于一个原子的简单散射来进行分析. 因此, 我们将讨论单电子与单原子之间的相互作用.

把原子的中心取为坐标系的原点, 如图 6-5 所示, 在这个坐标系中, 在 $t = 0$ 时刻从点 a 释放电子. 位于点 b 的计数器表明, 在 $t = T$ 时刻电子是否到达了点 b . 我们将取如下近似:

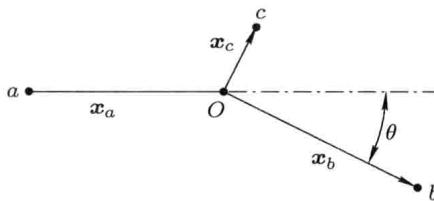


图 6-5 散射问题的几何关系. 电子从点 a 开始, 自由运动到点 c , 它在那儿被原子势 $V(\mathbf{x}_c)$ 散射. 散射之后, 它运动到 b 处的计数器, 计数器位于径向矢量 \mathbf{x}_b 的末端, \mathbf{x}_b 是由散射中心 O 算起的. 在这个过程中, 电子被散射转过了 θ 角, 这个角是相对未散射束的方向测量的. 这个过程相应于一阶玻恩近似. 如果考虑包括两次散射(如在点 c 和点 d)的概率幅, 那么, 结果是二阶近似等等

- (1) 相互作用可用一阶玻恩近似表示. 即电子只被原子散射一次;
 - (2) 原子可以用固定在空间中的势 $V(\mathbf{r})$ 来代表, 并且它不随时间变化.
- 实际上, 原子是一个与电子有相互作用的很复杂的系统, 电子与原子之间的相互作用实际要比简单用势 $V(\mathbf{r})$ 所能代表的复杂些. 在这个过程中, 电子可能激发原子或电离原子而损失能量. 然而可以证明, 若我们仅考虑电子和原子之间的弹性碰撞(即原子碰撞前后处于同样能量状态), 那么, 当近似(1)成立时, 近似(2)也成立.

[131]

令 \mathbf{x}_a 和 \mathbf{x}_b 分别是由原子中心到电子释放点和检测点的矢量. 在计算中, 我们将使 \mathbf{x}_a 和 \mathbf{x}_b 的长度远大于原子半径. 即我们假设, 在远小于 $|\mathbf{x}_a|$ 和 $|\mathbf{x}_b|$

的距离处, 原子势 $V(\mathbf{r})$ 就已变得小到可以忽略. 于是, 在电子飞行的大部分过程中, 它自由运动, 仅在原点附近它才可能受到势的作用.

一阶玻恩近似包含两项, 这里我们只对其中第二项感兴趣. 第一项是电子从点 a 自由运动到点 b 的传播子 $K_0(b, a)$, 对它已充分研究过了. 因此, 有关系的一项是

$$\begin{aligned} K^{(1)}(b, a) &= -\frac{i}{\hbar} \int K_0(b, c)V(c)K_0(c, a)d\tau_c \\ &= -\frac{i}{\hbar} \iint_0^T \left(\frac{m}{2\pi i \hbar(T-t_c)} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{im|\mathbf{x}_b - \mathbf{x}_c|^2}{2\hbar(T-t_c)} \right\} \\ &\quad \times V(\mathbf{x}_c) \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t_c} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{im|\mathbf{x}_c - \mathbf{x}_a|^2}{2\hbar t_c} \right\} dt_c d^3\mathbf{x}_c. \end{aligned} \quad (6-28)$$

其中我们已经用 \mathbf{x}_c 表示从原点到点 c 的矢量, $d^3\mathbf{x}_c$ 表示矢量 \mathbf{x}_c 所有分量微分的乘积. 对 t_c 的积分给出 (参看附录)

$$\begin{aligned} K^{(1)}(b, a) &= -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar T} \right)^{5/2} T \\ &\quad \times \int \left(\frac{1}{R_{ca}} + \frac{1}{R_{bc}} \right) \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar T} (R_{ca} + R_{bc})^2 \right\} V(\mathbf{x}_c) d^3\mathbf{x}_c, \end{aligned} \quad (6-29)$$

其中 $R_{ca} = |\mathbf{x}_c - \mathbf{x}_a|$, $R_{bc} = |\mathbf{x}_b - \mathbf{x}_c|$. 应用这些定义, 以及 $r_a = |\mathbf{x}_a|$, $r_b = |\mathbf{x}_b|$, 有

$$R_{ca} = r_a \left(1 - \frac{2\mathbf{x}_a \cdot \mathbf{x}_c}{r_a^2} + \frac{|\mathbf{x}_c|^2}{r_a^2} \right)^{1/2} \approx r_a + \mathbf{i}_a \cdot \mathbf{x}_c, \quad (6-30)$$

$$R_{bc} = r_b \left(1 - \frac{2\mathbf{x}_b \cdot \mathbf{x}_c}{r_b^2} + \frac{|\mathbf{x}_c|^2}{r_b^2} \right)^{1/2} \approx r_b - \mathbf{i}_b \cdot \mathbf{x}_c, \quad (6-31)$$

其中 \mathbf{i}_a 和 \mathbf{i}_b 分别是 $-\mathbf{x}_a$ 和 \mathbf{x}_b 方向上的单位矢量 (即 $\mathbf{i}_a = -\mathbf{x}_a/r_a$), 我们已经使用了下述事实带来的近似, 即 r_a 远大于势不能忽略的任何 $|\mathbf{x}_c|$ 的值. 只有在指数因子中才有必要保留 $|\mathbf{x}_c|$ 的一阶项, 因为这个因子对于相位的小的相对变化相当敏感. 这里我们需要

$$(R_{ca} + R_{bc})^2 \approx (r_a + r_b)^2 + 2(r_a + r_b)(\mathbf{i}_a \cdot \mathbf{x}_c - \mathbf{i}_b \cdot \mathbf{x}_c). \quad (6-32)$$

利用这些近似, 传播子可写为

$$\begin{aligned} K^{(1)}(b, a) &\approx -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar T} \right)^{5/2} T \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar T} (r_a + r_b)^2 \right\} \\ &\quad \times \int \exp \left\{ \frac{im}{\hbar T} (r_a + r_b)(\mathbf{i}_a \cdot \mathbf{x}_c - \mathbf{i}_b \cdot \mathbf{x}_c) \right\} V(\mathbf{x}_c) d^3\mathbf{x}_c. \end{aligned} \quad (6-33)$$

物理解释 我们来研究式(6-33), 从中可以导出运动的某些物理特征。在时间 T 中, 电子飞行的总距离为 $r_a + r_b$ 。这样, 在这段时间内, 它的速度是 $u = (r_a + r_b)/T$, 能量是 $mu^2/2$, 动量的绝对值是 mu 。写出这些表达式, 就是假定了散射过程不改变电子的能量。

考察式(6-33)积分前面的指数因子, 可以验证速度、能量和动量的这些值是一致的。这个指数项的相位是 $im(r_a + r_b)^2/2\hbar T$, 此相位对 T 的导数给出频率

$$\omega = \frac{m}{2\hbar} \frac{(r_a + r_b)^2}{T^2}. \quad (6-34)$$

由上面定义过的 u , 上式意味着能量是 $mu^2/2$ [参看式(3-15)]。

相位对 r_b 的微商产生点 b 处的波数

$$k = \frac{m}{\hbar} \frac{r_a + r_b}{T}, \quad (6-35)$$

它意味着动量的大小是 mu [参看式(3-12)]。

问题 6-5 式(6-28)对 t_c 的积分可以用固定相位的方法来近似。研究此方法对这个积分的应用证明, 积分的大部分贡献来自接近区域 $t_c = r_a/u$ 的 t_c 值, 要是电子以经典方式运动, 经过这段时间 (r_a/u) , 它会到达原子中心。
[133]

用电子速度的定义 $u = (r_a + r_b)/T$ 来定义入射动量矢量 \mathbf{p}_a 和出射动量矢量 \mathbf{p}_b :

$$\mathbf{p}_a = mu\mathbf{i}_a, \quad (6-36)$$

$$\mathbf{p}_b = mu\mathbf{i}_b. \quad (6-37)$$

这样, 式(6-33)可写为

$$\begin{aligned} K^{(1)}(b, a) &\approx -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar} \right)^{5/2} \frac{u}{T^{1/2} r_a r_b} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{mu^2}{2} T \right\} \\ &\times \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b) \cdot \mathbf{x}_c \right\} V(\mathbf{x}_c) d^3 \mathbf{x}_c. \end{aligned} \quad (6-38)$$

将动量改变, 或动量传递记为 $\check{\mathbf{p}} = \mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b$, 再定义量 $v(\check{\mathbf{p}})$:

$$v(\check{\mathbf{p}}) = \int e^{i(\check{\mathbf{p}}/\hbar) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (6-39)$$

电子到达点 b 的概率由传播子 $K_V(b, a)$ 的模方给出。因此, 这个概率取决于这个传播子级数展开式中的第一项 [即 $K_0(b, a)$], 这一项可能很大, 以致可以把小微扰项 $K^{(1)}(b, a)$ 完全掩盖住。

由于这个原因, 在大多数散射实验中, 习惯用适当的屏使入射束准直, 使未被靶中原子散射的电子限制在一特定线(或方向)的区域内, 如图 6-6 所示。当然, 准直用的屏会产生衍射, 正如节 3-2 和节 3-3 中研究过的那样, 这意味着, 某些未被散射的电子会出现在这个中心束的外边。然而, 用恰当的准直装置以及适当地远离准直束的位置, 被准直器衍射的电子数目将会远小于被靶中原子散射的电子数。

在这样的区域内, 电子到达的概率(至少近似到一阶)仅由 $K^{(1)}(b, a)$ 的模方给出。使用式(6-38)及式(6-39), 这个概率是

$$\frac{P(b)}{\text{单位体积}} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^5 \frac{u^2}{Tr_a^2 r_b^2} |v(\vec{p})|^2. \quad (6-40)$$

在上面这个表达式中, 因子 $v(\vec{p})$ 包含了原子势的特征以及传播子与 x_a 和 x_b 的相对方向的关系。它与实验仪器的尺寸完全无关。式(6-40)中剩下的因子表示这些尺寸的影响。例如, 容易看出, 项 $1/r_a^2$ 来源于下述思想, 即一个电子实际打中原子的机会反比于 r_a^2 。鉴于我们已经假设有某些准直屏这个事实, 在这个实验中应用上述思想可能有问题。然而, 在原子尺度可忽略这个准直器的影响。从靶原子的观点来看, 入射电子束就像由单个源的所有方向飞来的电子组成似的。

[134]

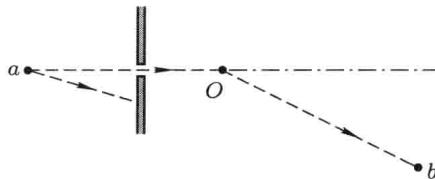


图 6-6 消除 b 处零阶项的准直器原理。只有那些至少散射一次的电子才能以相当大的概率从点 a 跑到点 b 。这样, 在 $K_V(b, a)$ 微扰展开式中的零阶项将贡献一个微不足道的量, 因而可以忽略。第一个重要的项是 $K^{(1)}(b, a)$

以类似方式, 散射后电子又从散射原子向所有方向飞出。这样, 单位体积在计数器内找到电子的机会反比于 r_b^2 。因为实验的更有意义的性质包含在函数 $v(\vec{p})$ 中, 我们将在下节特别注意这个函数。

其他因子取决于传播子的特定的归一化方式。如果我们用一个比值形式给出它, 则解释这个公式就更容易了。我们用在 b 处发现一个散射粒子的概率与在 d 处发现它的概率作比较, 点 d 在原子后面, 有同样的总距离 $r_a + r_b$ (同样时间 T 和同样速度) 好像没有发生散射似的, 如图 6-7 所示。即我们计算单位体积的 $P(d)$, 好像原子不存在似的。结果是 $|K_0(d, a)|^2$ 或

$$\frac{P(d)}{\text{单位体积}} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \frac{u^2}{T(r_a + r_b)^2}, \quad (6-41)$$

[135]

因此,

$$\frac{P(b)}{P(d)} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |v(\check{\mathbf{p}})|^2 \frac{(r_a + r_b)^2}{r_a^2 r_b^2}. \quad (6-42)$$

下一节我们要从几何角度去解释上面最后那个因子, 还要更仔细考虑函数 $v(\check{\mathbf{p}})$.

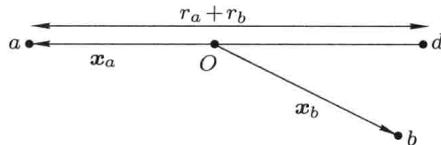


图 6-7 如果点 d 与点 b (即 r_b) 到点 O 的距离相等, 则到达这两点电子数的差 (或比) 只可能与散射现象有关. 若点 d 处于未散射电子的直线上, 则到达点 b 的电子数与 (好像没有散射源似的) 到达点 d 的电子数之比是散射到点 b 的概率

散射截面 在散射实验中, 用截面这个概念来描述原子特性是方便的. 这种概念的好处是便于沿经典物理的思路来考虑问题. 截面 $d\sigma/d\Omega$ 定义为原子的有效靶面积 (按经典观点), 散射到某单位立体角必定要打击到的那个面积. 这个立体角是在以原子为心的球面上测量的. 因此, 截面是散射角的函数, 即是 x_a 和 x_b 夹角的函数. 用这个经典模型, 我们可以确定电子到达点 b 的概率.

若从原点出发的粒子在距离 r_a 处打到面积为 $d\sigma$ 的小靶上, 则这些粒子再也不会运动到区域 d , 本来它们会在那儿扩展到面积为 $[(r_a + r_b)/r_a]^2 d\sigma$ 的区域. 它们会被散射到朝向 b 的一个立体角 $d\Omega$ 内, 并因此扩展的面积为 $r_b^2 d\Omega$, 如图 6-8 所示. 所以在 b 处发现电子的概率与 (如果没有靶) 在 d 处发现电子概率之比与相应面积成反比:

$$[136] \quad \frac{P(b)}{P(d)} = \frac{[(r_a + r_b)/r_a]^2 d\sigma}{r_b^2 d\Omega}. \quad (6-43)$$

比较式 (6-42) 和式 (6-43), 我们看到, 单位立体角的截面是

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |v(\check{\mathbf{p}})|^2. \quad (6-44)$$

使用截面表达式而不是直接使用式 (6-40) 的主要好处是: 式 (6-44) 与特定实验条件无关, 因此, 在一个实验或另一个实验中所获得的截面可以直接比较, 而单位体积概率则不能.

必须强调, 这种有效靶的概念纯粹是经典的, 并且便于记录散射概率. 它与原子尺度之间没有任何直接的关系, 也不可设想散射机构是恰好局限在这个面积内. 例如, 人们所希望在靶后按经典方式发现的阴影并不按经典意义

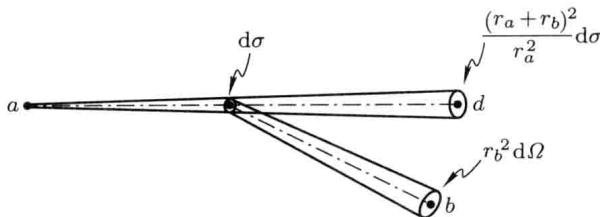


图 6-8 打到靶上面积 $d\sigma$ 的粒子转过角度 θ 进入由立体角 $d\Omega$ 所张开的面积内。若没有靶，则粒子会前进到点 d 。因为有靶，它们前进到点 b ，扩展面积为 $r_b^2 d\Omega$ 。在点 d 发现粒子的概率反比于粒子束到达点 d 时会扩展成的面积。类似地，在点 b 找到粒子的概率反比于散射粒子束由靶飞到点 b 时扩展成的面积 $r_b^2 d\Omega$ 。若我们取这些面积的比，则我们得到有关概率的反比。按此观点，我们说，所有打到靶面积 $d\sigma$ 上的粒子都散射，并偏转过一特定角 θ 。当然，实际上只有少数打到靶上的粒子发生散射，并且只有其中一部分偏转过角度 θ 。这样，在此计算中所用的面积元 $d\sigma$ 是散射偏转角 θ 的有效截面，而 θ 用粒子散射进入的立体角元 $d\Omega$ 来度量

(有明显边界) 存在；因为我们处理的是波现象，会有衍射进入阴影。

原子势的特殊形式 下面一些问题给出了当原子势有种种特殊形式时所得到的结果。

问题 6-6 设势是中心力势，因而 $V(\mathbf{r}) = V(r)$ 。证明， $v(\check{\mathbf{p}})$ 可以写为

$$v(\check{\mathbf{p}}) = v(\check{p}) = \frac{4\pi\hbar}{\check{p}} \int_0^\infty \left(\sin \frac{\check{p}r}{\hbar} \right) V(r) r dr. \quad (6-45)$$

设 $V(r)$ 是库仑势 $-Ze^2/r$ 。在此情况下， $v(\check{\mathbf{p}})$ 的积分在上限振荡。但是可以先引进因子 $\exp(-\epsilon r)$ ，然后再取当 $\epsilon \rightarrow 0$ 时结果的极限，这样人为地使积分收敛了。按照这种计算，证明截面对应于卢瑟福截面：

$$\frac{d\sigma_{Rutherford}}{d\Omega} = \frac{4m^2 Z^2 e^4}{\check{p}^4} = \frac{Z^2 e^4}{16(mu^2/2)^2 \sin^4(\theta/2)}, \quad (6-46)$$

其中 e = 电子电荷；

$$\check{p} = 2p \sin(\theta/2) = 2mu \sin(\theta/2); \quad (6-47)$$

θ = 矢量 \mathbf{i}_a 和 \mathbf{i}_b 之间的角度。

问题 6-6 的结果碰巧是精确的。即一阶玻恩近似给出库仑势中散射概率的精确值。这并不意味着高阶项是零；而是意味着高阶项只对散射概率幅的相位有贡献。因为概率是概率幅的模方，所以与相位无关。这样，一阶玻恩近似虽能给出正确的概率值，却给不出精确的概率幅。库仑散射的这种情况是有趣的，还有另一个巧合。对这个散射问题的完全经典处理（即把电子作为带电质点处理）也给出同样结果。

问题 6-7 设势 $V(\mathbf{r}) = -e\phi(\mathbf{r})$ 是由电荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ 产生的, 于是

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (6-48)$$

[138] 设当 $|\mathbf{r}| \rightarrow 0$ 时 $\rho(\mathbf{r})$ 趋近于零, 用 $e^{i(\check{\mathbf{p}}/\hbar) \cdot \mathbf{r}}$ 乘式 (6-48), 两边对 \mathbf{r} 积分两次, 证明, $v(\check{\mathbf{p}})$ 可以用 $\rho(\mathbf{r})$ 表示为

$$v(\check{\mathbf{p}}) = -\frac{4\pi\hbar^2 e}{\check{\mathbf{p}}^2} \int e^{i(\check{\mathbf{p}}/\hbar) \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (6-49)$$

一个原子可以用它的电荷密度来表示. 在原子核处电荷密度是奇异的, 因此, 它可以用强度为 Z 的 r 的 δ 函数表示, 这里 Z 是原子核的电荷. 于是, 若 $\rho_e(\mathbf{r})$ 是原子中的电子密度, 则 $v(\check{\mathbf{p}})$ 是

$$v(\check{\mathbf{p}}) = -\frac{4\pi\hbar^2 e^2}{\check{\mathbf{p}}^2} \left[Z - \int e^{i(\check{\mathbf{p}}/\hbar) \cdot \mathbf{r}} \rho_e(\mathbf{r}) d^3 r \right]. \quad (6-50)$$

中括号中的量称为电子散射的形状因子. [附带, X 射线散射中也出现类似的形状因子. X 射线散射理论表明, 只有原子中的电子(而不是原子核)对散射有贡献. 因此, X 射线散射的形状因子是同样的, 但是不含 Z 这一项.]

问题 6-8 原子中, 仅在非常小的半径内, 势才遵循库仑定律. 随着半径增加, 原子中的电子逐渐屏蔽(或抵消)核电荷, 直到当 r 值足够大时, 势等于零. 有一种非常粗糙的近似方式, 用下述公式可以计算出原子中电子的屏蔽效应:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} e^{-r/a}. \quad (6-51)$$

在此表示式中, a 称为原子半径. 这与化学中使用的原子的外径不同, 它由 $a_0/Z^{1/3}$ 给出, 其中

$$a_0 = \hbar^2/m e^2 = 0.0529 \text{ nm}$$

证明在这个势中,

$$v(\check{\mathbf{p}}) = -\frac{4\pi Ze^2}{(\check{\mathbf{p}}/\hbar)^2 + (1/a)^2}, \quad (6-52)$$

因此,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{(mu^2/2)^2 [4 \sin^2(\theta/2) + (\hbar/pa)^2]^2}. \quad (6-53)$$

总截面 σ_T 定义为 $d\sigma/d\Omega$ 在单位球上的积分, 即

$$\sigma_T = \int_0^{4\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (6-54)$$

在这个例子中证明, σ_T 由下式给出:

[139]

$$\sigma_T = \pi a^2 \frac{(2Ze^2/u\hbar)^2}{1 + (\hbar/2pa)^2}. \quad (6-55)$$

问题 6-9 现在介绍下述事实, 即原子核有一个由

$$r_N = 1.2 \times 10^{-13} \times (\text{质量数})^{1/3} \text{cm} \quad (6-56)$$

给定的有限半径, 设核电荷几乎均匀分布在这个半径的球体中. 当电子被原子散射的转移动量 \check{p} 大时, 上述假定对截面有什么影响?

利用这个效应证明, 可以根据某些核电荷分布的细节决定核半径. 为了产生明显效应, 入射电子动量 p 必须多大? 观察大角散射和观察小角散射, 哪一种观察应当更小心一些? 为什么?

注意: 在这类实验中, 所需要的电子动量很高, 以致求动能必须用相对论公式 $E = \sqrt{m^2c^4 + c^2p^2} - mc^2$. 因此, 严格地说, 我们不应使用非相对论公式去描述相互作用. 然而, 动量和波长、能量与频率之间的关系在相对论情况下并不改变. 因为正是波长决定了这个“电子显微镜”的分辨率, 所以非相对论公式计算的动量仍是正确的.

问题 6-10 考虑由两个原子 A 和 B 组成的双原子分子, A 和 B 的质心分别位于矢量 a 和 b 给定的点. 使用玻恩近似证明, 电子由这种分子散射的概率幅为

$$K^{(1)} = e^{i(\check{p}/\hbar) \cdot a} f_A(\check{p}) + e^{i(\check{p}/\hbar) \cdot b} f_B(\check{p}), \quad (6-57)$$

其中 f_A 和 f_B 分别是两个原子位于坐标系中心时单独散射的概率幅, 原子的结合不会使核周围的电荷分布有很大变化 (除了像氢那样非常轻的核), 因为结合力只影响少数几个最外层的电子.

利用式 (6-57) 证明, \check{p} 取某特定值时的散射概率正比于 $f_A^2 + f_B^2 + 2f_A f_B \cdot \cos(\check{p} \cdot d/\hbar)$, 其中 $d = a - b$. [140]

问题 6-11 设分子的取向是无规的. 证明: 电子被一群这种分子散射的平均概率正比于 $f_A^2 + f_B^2 + 2f_A f_B \frac{\sin(|\check{p}| |d|/\hbar)}{|\check{p}| |d|/\hbar}$. 这个结果怎样推广到多原子分子情形?

这个结果就是电子衍射技术可能确定分子形状的根据. 用玻恩近似计算的 f 值是实数, 其结果适用于各种分子衍射实验中通常所使用的电子能量 (keV量级). 然而, 若分子包含了像铀那样非常重的原子, 则这个原子的势太大了, 以致玻恩近似不足以描述它, 从而必须有一些小的修正.

问题 6-12 设 $V(r)$ 与时间无关, 证明: 二阶散射项 $K^{(2)}(b, a)$ 的时间积分给出

$$K^{(2)}(b, a) = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{m}{2\pi i\hbar T} \right)^{3/2} \iint \frac{R_{bc} + R_{cd} + R_{da}}{R_{bc} R_{cd} R_{da}} \times \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar T} (R_{bc} + R_{cd} + R_{da})^2 \right\} V(\mathbf{x}_d) V(\mathbf{x}_c) d^3 \mathbf{x}_c d^3 \mathbf{x}_d, \quad (6-58)$$

其中 a, d, c, b 各点的排列如图 6-9 所示. R_{cd} 为点 d, c 之间的距离, 其余类推.

设在比 r_a 或 r_b 还短得多的距离上, $V(\mathbf{r})$ 已经小得可以忽略了. 证明: 截面由 $d\sigma/d\Omega = |f|^2$ 给出, 式中包含一阶项的散射概率幅 f 是

$$f = \frac{-m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i(\mathbf{p}_b/\hbar) \cdot \mathbf{x}_c} V(\mathbf{x}_c) e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}_c} d^3 \mathbf{x}_c \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{-m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \iint e^{-i(\mathbf{p}_b/\hbar) \cdot \mathbf{x}_c} V(\mathbf{x}_c) \frac{e^{i(p/\hbar)R_{cd}}}{R_{cd}} V(\mathbf{x}_d) e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}_d} d^3 \mathbf{x}_c d^3 \mathbf{x}_d \\ + \text{高阶项}, \quad (6-59)$$

[141] 其中 \mathbf{p}_b 和 \mathbf{p}_a 分别是在 \mathbf{x}_b 和 $-\mathbf{x}_a$ 方向上飞行的电子动量. 动量的大小是 p , 电子被比较重的原子弹射时, p 几乎不变.

我们可能期望, 在玻恩近似不够的情况下, 计算二阶项作为修正值得的. 但实际上, 这种应用里的式 (6-59) 看来像是渐近级数形式. 若第二项得到了一个显著的修正 (比如说百分之十或更多), 则高阶项也不会比它小很多, 于是用这种方法不易给出正确的修正. 当然, 若问题中玻恩近似的误差很小 (比如说少于百分之一), 则从第二项得到修正就够了.

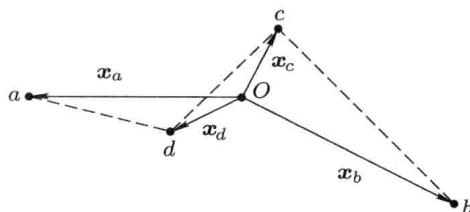


图 6-9 为增加散射计算的精确度, 我们可以计算微扰展开式中的二阶项. 像图 6-2(3) 中那样, 这儿画出了电子在原子势中两个分开点处的散射过程. 电子由点 a 开始, 自由行进到点 d , 在此被散射, 之后又自由行进到点 c , 在此又被散射, 最后自由行进到点 b 而被计数器收集. 点 d 和点 c 可以位于空间中任何位置. 在这些点的原子势取决于由原子质心 O 开始算起的径向矢量 \mathbf{x}_d 和 \mathbf{x}_c .

处理散射波函数 在我们描述过的散射实验中曾假设, 入射电子的初态是具有动量 \mathbf{p}_a 的自由粒子. 我们还曾假设这个动量的值由飞行时间技术确定 (即飞行距离 $r_a + r_b$ 所需要的全部时间是 T).

这种技术并不是非用不可的. 使我们能确定动量的任何方法同样是令人满意的. 因此, 将用波函数方法来推广我们的散射现象的图像.

设已知入射电子的动量为 \mathbf{p}_a , 能量为 $E_a = p_a^2/2m$, 于是入射电子波函数是 [142]

$$\phi_a(\mathbf{x}, t) = e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}} e^{-(i/\hbar) E_a t}. \quad (6-60)$$

因此, 使用式 (6-25) 的前两项, 近似到一阶的出射电子波函数是

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}_b, t_b) &= e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}_b} e^{-(i/\hbar) E_a t_b} - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t_b} \int K_0(\mathbf{x}_b, t_b; \mathbf{x}_c, t_c) \cdot \\ &\quad V(\mathbf{x}_c, t_c) e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}_c} e^{-(i/\hbar) E_a t_c} d^3 \mathbf{x}_c dt_c. \end{aligned} \quad (6-61)$$

此式中第一项表示自由粒子波, 它穿过势区域而没有发生散射. 第二项是散射电子的概率幅. 若用 $\psi_s(\mathbf{x}_b, t_b)$ 表示这项, 则 $\psi_s(\mathbf{x}_b, t_b)$ 是散射波.

问题 6-13 设 $V(\mathbf{r}, t)$ 实际上与 t 无关. 在式 (6-61) 中代入自由粒子传播子 K_0 , 将结果对 t_c 积分, 证明°:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}_b, t_b) &= e^{-(i/\hbar) E_a t_b} \cdot \\ &\quad \left[e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}_b} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{i(p/\hbar) R_{bc}}}{R_{bc}} V(\mathbf{x}_c) e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}_c} d^3 \mathbf{x}_c \right], \end{aligned} \quad (6-62)$$

其中 R_{bc} 是由终点 \mathbf{x}_b 到积分变点 \mathbf{x}_c 的距离; 而 p 是电子动量的大小.

再一次假设, 在比 r_a 或 r_b 还小得多的距离上, 势已经下降到零. 证明: 可以把式 (6-62) 写为

$$\psi(\mathbf{x}_b, t_b) = e^{-(i/\hbar) E_a t_b} \left[e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}_b} + f(\theta) \frac{e^{i(p/\hbar) r_b}}{r_b} \right], \quad (6-63)$$

其中散射幅 $f(\theta)$ 用 $v(\check{\mathbf{p}})$ 定义为 [参看式 (6-39)]

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} v(\check{\mathbf{p}}). \quad (6-64)$$

式 (6-63) 的最后一项 $f(\theta) e^{i(p/\hbar) r_b} / r_b$ 可以看成为散射波函数的空间部分. 它的形式为由散射原子的质心向外辐射的球面波. 这个球面波在某特定散射角处的波幅通过函数 $f(\theta)$ 与角度有关, 而根据式 (6-64), $f(\theta)$ 又随传递动量 $\check{\mathbf{p}}$ 而变化. 因此, 散射以后电子的完整波函数可以看成是两项之和. 第一项是未被散射电子的平面波 $e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}_b}$, 第二项是散射电子的球面波, 如图 6-10 所示. 应用这个观点推导截面 $d\sigma/d\Omega$ 的公式.

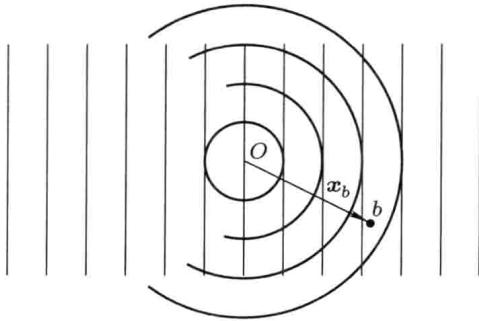


图 6-10 以等价波表示的电子束向着 O 处的原子核运动。此束中的最强的一部分不受影响地运动，仍是动量为 \mathbf{p}_a 的平面波。此束的一小部分在原子核处散射，以球面波形式离开 O 点运动。于是，在原子核 O 的距离为 x_b 的某点 b 处，电子波总强度（电子数）分成两部分。第一部分是平面波 $e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}_b}$ 给出的未散射束。第二部分是球面波形式的散射波 $e^{i(p/\hbar)r_b}/r_b$ 乘以函数 $f(\theta)$ ， $f(\theta)$ 决定了与角度的关系。这两种波的叠加给出了散射波函数的空间部分。

问题 6-14 应用波函数方法讨论电子被正弦振荡场散射的情况，这个场的势由下式给出：

$$V(\mathbf{x}, t) = U(\mathbf{x}) \cos \omega t. \quad (6-65)$$

证明：在一阶玻恩近似中，出射波的能量要改变一个量，或者是 $\hbar\omega$ 或者是 $-\hbar\omega$ 。在高阶项中会发生什么情况？

6-5 与时间有关的微扰及跃迁概率幅

[144] **跃迁概率幅** 当未微扰问题相应的势与时间无关时，微扰理论有一个特别有用的形式，因为我们在式 (4-59) 中已看到，这时，未微扰传播子可以用未微扰问题的本征函数 $\phi_n(x)$ 和本征值 E_n 展开成（为了方便，现在用一维进行讨论）

$$K_U(b, a) = \sum_n \phi_n(x_b) \phi_n^*(x_a) e^{-(i/\hbar)E_n(t_b - t_a)} \quad \text{当 } t_b > t_a. \quad (6-66)$$

现在我们来看把 K_U 代入这个表达式后的 $K_V(b, a)$ 的级数。写出前两项：

$$\begin{aligned} K_V(b, a) = & \sum_n \phi_n(x_b) \phi_n^*(x_a) e^{-(i/\hbar)E_n(t_b - t_a)} \\ & - \frac{i}{\hbar} \sum_m \sum_n \int_{t_a}^{t_b} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m(x_b) \phi_m^*(x_c) e^{-(i/\hbar)E_m(t_b - t_c)} \\ & \times V(x_c, t_c) \phi_n(x_c) \phi_n^*(x_a) e^{-(i/\hbar)E_n(t_c - t_a)} dx_c dt_c + \dots \quad (6-67) \end{aligned}$$

显然, 每一项里, x_a 都出现在某波函数中, 如 $\phi_n^*(x_a)$, x_b 也同样, 因此, 我们总可以把 K_V 写成

$$K_V(b, a) = \sum_m \sum_n \lambda_{mn}(t_b, t_a) \phi_m(x_b) \phi_n^*(x_a), \quad (6-68)$$

其中这些 λ 是与 t_b, t_a 有关的系数. 我们将把这些系数叫做跃迁概率幅. 近似到 V 零阶, 这必然化为 K_U , 所以近似到零阶 $\lambda_{mn} = \delta_{mn} e^{-(iE_n/\hbar)(t_b-t_a)}$. 若将 λ 按 V 的升阶展开成级数, 则有

$$\lambda_{mn} = \delta_{mn} e^{-(i/\hbar)E_n(t_b-t_a)} + \lambda_{mn}^{(1)} + \lambda_{mn}^{(2)} + \dots, \quad (6-69)$$

与式 (6-67) 比较表明,

$$\begin{aligned} \lambda_{mn}^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^*(x_c) \\ &\quad \times V(x_c, t_c) \phi_n(x_c) e^{-(i/\hbar)[E_m(t_b-t_c)+E_n(t_c-t_a)]} dx_c dt_c. \end{aligned} \quad (6-70)$$

问题 6-15 记得在问题 5-4 中, 我们把一个特定积分定义为由状态 $\psi(x)$ 到状态 $\chi(x)$ 的跃迁概率幅. 证明: 当初态是本征函数 $\phi_n(x)$ 而末态是本征函数 $\phi_m(x)$ 时, 函数 λ_{mn} 满足这个定义.

为了简洁, 定义

$$V_{mn}(t_c) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^*(x_c) V(x_c, t_c) \phi_n(x_c) dx_c. \quad (6-71)$$

(有时称其为 V 在状态 m 和 n 之间的矩阵元.) 于是式 (6-70) 可以写为

$$\lambda_{mn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} e^{-(i/\hbar)(E_m t_b - E_n t_a)} \int_{t_a}^{t_b} V_{mn}(t_c) e^{+(i/\hbar)(E_m - E_n)t_c} dt_c. \quad (6-72)$$

这就是与时间有关微扰论的一个重要结果.

系数 λ_{mn} 是在时刻 t_b 发现系统处于状态 m 的概率幅. 设时刻 t_a 的波函数是 $\phi_n(x_a)$. 那么时刻 t_b 的波函数是什么? 使用式 (3-42), 我们可以把时刻 t_b 的波函数表示为

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} K_V(b, a) \phi_n(x_a) dx_a &= \sum_j \sum_k \lambda_{jk} \phi_j(x_b) \int_{-\infty}^{\infty} \phi_k^*(x_a) \phi_n(x_a) dx_a \\ &= \sum_j \lambda_{jn} \phi_j(x_b). \end{aligned} \quad (6-73)$$

即在时刻 t_b , 波函数的形式为 $\sum_m C_m \phi_m(x_b)$.

[145]

在式(4-48)中曾第一次引进这种用本征函数展开的表达式。现在我们可以赋予常数 C_m 以较深的含义。我们可以把 C_m 解释为系统处于状态 $\phi_m(x)$ 的概率幅。在这个特定情况下, $C_m = \lambda_{mn}$ 是系统在时刻 t_a 的状态为 $\phi_n(x)$, 而在时刻 t_b 又处于状态 $\phi_m(x)$ 的概率幅。

若没有势作用, 则系统一旦处于状态 n , 它就有一个随时间变化的振幅永远处于状态 n 中。于是近似到零阶 $\lambda_{mn} = \delta_{mn} \exp[-(iE_n/\hbar)(t_b - t_a)]$ 。我们可以用下述规则(参看图 6-11)解释一阶项。在时间 dt 内, 从状态 n 散射到状态 m 的概率幅是 $-(i/\hbar)V_{mn}(t)dt$ 。

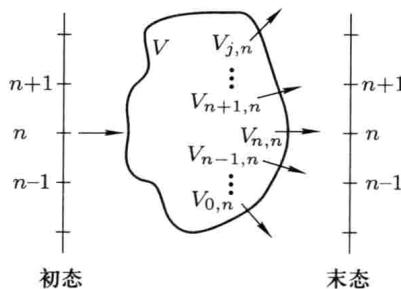


图 6-11 初始处于第 n 个能级的系统受势 V 影响, V 可以把系统“散射”进它所有可能的状态。例如散射进第 m 个态的概率幅正比于 V_{mn} 特别是在时间间隔 dt 内, 系统从状态 n 散射到状态 m 的概率幅是 $-(i/\hbar)V_{mn}(t)dt$

问题 6-16 把式(6-71)解释为对所有可能性求和; 请确定这些可能矩阵元。

[146] **问题 6-17** 通过解释每一项的含义来解释式(6-72)。然后证明并解释二阶系数方程

$$\begin{aligned} \lambda_{mn}^{(2)} = & \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_a}^{t_b} \left[\int_{t_a}^{t_c} \sum_j e^{-(i/\hbar)E_m(t_b-t_c)} V_{mj}(t_c) \right. \\ & \times e^{-(i/\hbar)E_j(t_c-t_a)} V_{jn}(t_d) e^{-(i/\hbar)E_n(t_d-t_a)} dt_d \left. \right] dt_c. \end{aligned} \quad (6-74)$$

问题 6-18 推导并解释积分方程

$$\begin{aligned} \lambda_{mn}(t_b, t_a) = & \delta_{mn} e^{-(i/\hbar)E_m(t_b-t_a)} \\ & - \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} e^{-(i/\hbar)E_m(t_b-t_c)} \sum_j V_{mj}(t_c) \lambda_{jn}(t_c, t_a) dt_c. \end{aligned} \quad (6-75)$$

问题 6-19 把 $\lambda_{mn}(t_b)$ 看成是最终时间 t_b 的函数. 使用式 (6-75) 或式 (6-69) 证明:

$$\frac{d}{dt_b} \lambda_{mn}(t_b) = -\frac{i}{\hbar} \left[E_m \lambda_{mn}(t_b) + \sum_j V_{mj}(t_b) \lambda_{jn}(t_b) \right]. \quad (6-76)$$

给出这个结果的直接物理解释. 然后直接从薛定谔方程推出这一结果.

提示 应用式 (6-73) 并代入薛定谔方程. 注意, 可直接用式 (6-76) 和初始条件 $\lambda_{mn}(t_a) = \delta_{mn}$ 一起来确定 λ .

我们可以用下述规则解释 (6-69) 式中的所有项, 即 $-(i/\hbar)V_{mn}(t)dt$ 是势 V 在时间间隔 dt 内使系统从状态 n 散射 (或者说诱导跃迁) 到状态 m 的概率幅. 通过 $0, 1, 2, \dots$ 或更多次散射, 我们可以使系统从状态 n 变到状态 m . 仅当 $m = n$, 我们才可能使系统无散射地在两个状态之间变化. 于是表达式中第一项正比于 δ_{mn} . [147]

由式 (6-72) 提供的第二项给出跃迁作为一次散射的结果而发生的概率幅. 在时刻 t_c , 于初始状态 n 中发现粒子的概率幅正比于 $\exp[-iE_n(t_c - t_a)/\hbar]$. (在这种情况下, 所谓“在状态 n 中发现”应解释为“有可能在状态 n 中被 V 散射”.) 在状态 n 和 m 之间被 $V(t_c)$ 散射的概率幅是 $(-i/\hbar)V_{mn}(t_c)$. 最后, 在时刻 t_c 发现粒子处于状态 m 的概率幅 (此时应理解为“在发生散射的时刻状态 m 适用于这个粒子的概率幅”) 正比于 $\exp[-iE_n(t_b - t_a)/\hbar]$. 这样的散射 (时刻 t_c) 可能在 t_a 和 t_b 之间任意时刻发生. 因此, 对 t_c 的积分应在这两个端点之间进行.

由式 (6-74) 给出的第三项是双 (即二阶) 散射所产生的跃迁概率幅. 第一次散射使系统由其初态 n 于时刻 t_d 到中间态 j . 之后, 系统便处于这个状态, 直到时刻 t_c . 这时, 它散射的可能性再一次由指数函数 $\exp[-iE_j(t_c - t_d)/\hbar]$ 度量. 另一次散射发生在时刻 t_c , 并且使系统从状态 j 变到状态 m . 对所有可能的散射时刻 t_c 和 t_d 积分, 其中只要求时刻 t_d 应早于时刻 t_c . 然后我们把所有可能的中间状态 j 加起来, 这些中间状态就是系统在中间阶段可能被散射到的状态.

刚才我们所解释的式 (6-69) 中各项给出了时间有关微扰论的一般结果. 它可以应用于未微扰系统有常哈密顿量、因而有确定能量值的情况. 下面, 我们将更详细地研究这个理论的某些特殊情况.

一阶跃迁 首先, 我们处理终态 m 不同于初态 n 的情况, 并只考虑第一玻恩近似, 即式 (6-69) 中的第二项, 其结果可适用于 V 值小的情况. 使系统从

n 跃迁到 m 的概率幅是

$$[148] \quad \lambda_{mn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} e^{-(i/\hbar)(E_m t_b - E_n t_a)} \int_{t_a}^{t_b} V_{mn}(t) e^{+(i/\hbar)(E_m - E_n)t} dt. \quad (6-77)$$

这是时间有关微扰论中的非常重要的特殊公式。作为第一个例子，设 $V(x, t) = V(x)$ 不是时间的显函数。若我们取 0 到 T 的时间间隔，则因 V_{mn} 是常数，有

$$\begin{aligned} \lambda_{mn}^{(1)} e^{+(i/\hbar)(E_m t_b - E_n t_a)} &= -\frac{i}{\hbar} V_{mn} \int_0^T e^{+(i/\hbar)(E_m - E_n)t} dt \\ &= -V_{mn} \frac{e^{+(i/\hbar)(E_m - E_n)/T} - 1}{E_m - E_n}. \end{aligned} \quad (6-78)$$

在时间间隔 T 内的跃迁概率便是

$$P(n \rightarrow m) = |\lambda_{mn}^{(1)}|^2 = \frac{|V_{mn}|^2}{(E_m - E_n)^2} \left[4 \sin^2 \frac{(E_m - E_n)T}{2\hbar} \right]. \quad (6-79)$$

我们看到，至少对于长时间间隔 T 来说，这个概率是能量差 $(E_m - E_n)$ 的迅速振荡函数。若 E_m 和 E_n 相差相当大，即若 $|V_{mn}| \ll |E_m - E_n|$ ，则它很小。这意味着，用非常弱的常微扰把初态能量改变为相差相当大的终态能量的概率是很小的。有人会问：怎么可能期望用一个小扰动 V_{mn} 来使能量改变这么大 $(E_m - E_n)$ 呢？回答是，我们必须让 V 在 $t = 0$ 时刻突然开始起作用，于是，根据测不准原理，这种时间的确定性可能导致能量有一个大的不确定性 [参看 (5-19) 式及有关讨论]。

问题 6-20 设 V 是缓慢地“开”和“关”。例如，令 $V(x, t) = V(x)g(t)$ ，式中 $g(t)$ 是光滑的，如图 6-12 所示。

$$g(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} \exp(\gamma t) & \text{当 } t < 0, \\ 1 - \frac{1}{2} \exp(-\gamma t) & \text{当 } 0 < t < \frac{T}{2}, \\ 1 - \frac{1}{2} \exp[+\gamma(t - T)] & \text{当 } \frac{T}{2} < t < T, \\ \frac{1}{2} \exp[-\gamma(t - T)] & \text{当 } t > T. \end{cases} \quad (6-80)$$

设函数 $g(t)$ 上升的时间 $1/\gamma \ll T$ ，而且 $\gamma \ll (E_m - E_n)$ 。证明：式 (6-79) 给出的概率缩小了一个因子 $\{1 + [(E_m - E_n)/\hbar\gamma]^2\}^{-2}$ 。在 $g(t)$ 的这个定义中，其对时间的二次导数仍有不连续点。更光滑的函数会带来进一步的缩小。

$$[149] \quad \text{若 } E_m \text{ 和 } E_n \text{ 精确地是同一能量，则我们发现，} P(n \rightarrow m) = |V_{mn}|^2 T^2 / \hbar^2.$$

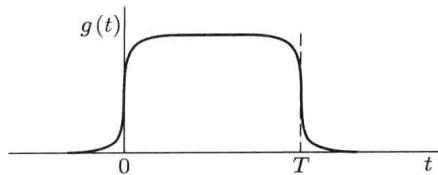


图 6-12 使系统从 n 到 m 跃迁的势缓慢地“开”“关”，其随时间变化的因子表示在图上。当这个时间因子变得更光滑（例如，不连续点出现在更高次导数中）时，跃迁概率变得更小。

它正比于时间的平方而增长。这意味着，在此情况下，单位时间内的跃迁概率的概念没有意义。仅当 T 短到 $|V_{mn}|T \ll \hbar$ 时，这个公式才成立。结果是，如果只考虑两个具有精确相同微扰能量的状态，那么发现系统在第一态中的概率按 $\cos^2(|V_{mn}|T/\hbar)$ 变化；系统在第二态中的概率按 $\sin^2(|V_{mn}|T/\hbar)$ 变化，而我们的公式只是其第一级近似。

问题 6-21 考虑一个特殊情况，除在两个能级 1 和 2 之间外，微扰势 V 的矩阵元均为零，而且还假设这两个能级是简并的，即设 $E_1 = E_2$ 。令 $V_{12} = V_{21} = v$; V_{11}, V_{22} 和所有其他 V_{mn} 均等于零。证明

$$\lambda_{11} = 1 - \frac{v^2 T^2}{2\hbar^2} + \frac{v^4 T^4}{24\hbar^4} - \dots = \cos \frac{vT}{\hbar}, \quad (6-81)$$

$$\lambda_{12} = -i \frac{vT}{\hbar} + i \frac{v^3 T^3}{6\hbar^3} - \dots = -i \sin \frac{vT}{\hbar}. \quad (6-82)$$

问题 6-22 在问题 6-21 中，我们有 $V_{12} = V_{21}$ ，因此， V_{12} 是实数。证明：即使 V_{12} 是复数，物理结果仍相同（令 $v = |V_{12}|$ ）。

这样，系统在两个状态之间来回摇摆。由这个结果可以得到进一步的结论。设微扰作用持续一个极长时间，于是 $|V_{mn}|T/\hbar \gg 1$ 。若在任意时刻 T （它并不那么确定）研究这系统，则它处于第一或第二个状态的平均概率相等。即一个不确定的小微扰在有相同能量的两个态之间持续作用一段很长时间，会使这两个态有相等的概率。当我们在第十章中讨论统计力学理论时，这一点是有用的。

很重要的情况是，其中允许的终态能量 E_m 的值不是分开和离散的，而是连续的，或至少是非常紧靠着分布。我们设 $\rho(E)dE$ 是在能量 E 到 $E + dE$ 的区域中的能级数或状态数。于是我们就可以求出跃迁到此连续区域中某态的概率。首先我们看到，跃迁到任何 $|E_m - E_n|$ 很大态的可能性很小。最可能的是，终态能量是某个几乎与原来能量 E_n 相同的能量（误差在 $\pm |V_{mn}|$ 之间）。进

入任何态的总机会是

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^{\infty} P(n \rightarrow m) &= \sum_{m=1}^{\infty} |V_{mn}|^2 \frac{4 \sin^2[(E_m - E_n)T/2\hbar]}{(E_m - E_n)^2} \\ &\approx \int |V_{mn}|^2 \frac{4 \sin^2[(E_m - E_n)T/2\hbar]}{(E_m - E_n)^2} \rho(E_m) dE_m. \quad (6-83) \end{aligned}$$

当 $E_m \approx E_n$ 时, 量 $\{4 \sin^2[(E_m - E_n)T/2\hbar]\}/(E_m - E_n)^2$ 非常大, 这时它达到极大值 T^2/\hbar^2 , 而当 E_m 与 E_n 之差相当大 (相对于 \hbar/T) 时, 它就非常小, 如图 6-13 所示. 因此, 对 E_m 作积分时, 贡献几乎全部来自位于 E_n 的邻域的 E_m .

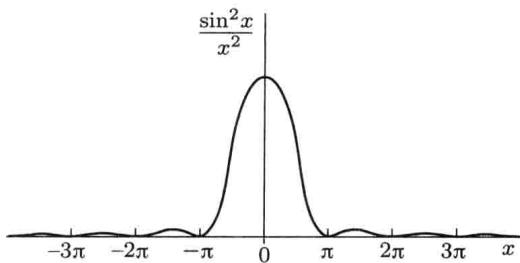


图 6-13 在此图中, 用变量 x 代替了能量差 $E_m - E_n$. 当这两个能量近似相等时 (x 非常小), 函数 $(\sin^2 x)/x^2$ 达到其极大值. 对大的差值, 函数变得很小. 因此, 在涉及这个函数的表达式中, 最重要的贡献来自中心区域, 即两个能量几乎相等的区域

若 $|V_{mn}|$ 变化并不快, 则可以用一个典型值来代替它, 而且若 $\rho(E_m)$ 同样变化不快, 则用下式代替式 (6-83) 中的积分是一个好的近似:

$$[151] \quad 4|V_{mn}|^2 \rho(E_n) \int_{-\infty}^{E_m} \frac{\sin^2[(E_m - E_n)T/2\hbar]}{(E_m - E_n)^2} dE_m. \quad (6-84)$$

因为 $\int_{-\infty}^{\infty} [(\sin^2 x)/x^2] dx = \pi$, 式 (6-84) 中的积分值为 $\pi T/2\hbar$, 所以我们得到了跃迁到连续区域中某态的概率:

$$P(n \rightarrow m) = 2\pi |V_{mn}|^2 \frac{\rho(E_n)T}{\hbar}, \quad (6-85)$$

并且终态能量与初态能量相同.

由这些结果, 我们可以把单位时间跃迁概率写成

$$\frac{dP(n \rightarrow m)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{n \rightarrow m}|^2 \rho(E), \quad (6-86)$$

其中 $M_{n \rightarrow m}$ 称为跃迁矩阵元; 而 $\rho(E)$ 是终态能级密度. 在我们的情况, $M_{n \rightarrow m}$ 是 V_{mn} . 如果用 λ_{mn} 的高阶展开项, 那么它会更复杂. 写出这个表达式的另一

方法是, 从态 n 到某特定态 m 的单位时间的跃迁概率是

$$\frac{dP(n \rightarrow m)}{dt} = \frac{2\pi\delta(E_n - E_m)|M_{n \rightarrow m}|^2}{\hbar}. \quad (6-87)$$

于是, 当对一组状态 m 求和时, 只剩下 $E_m = E_n$ 的那些态. 因为 $\sum_m \rightarrow \int dE_m \rho(E_m)$, 所以我们便得到式 (6-86) 一样的结果.

我们可以用一个例子来说明式 (6-86), 以前我们曾由不同的观点讨论过这个例子, 即电子在势中的散射 (参看节 6-4). 设一个本是自由的电子与中心势 $V(\mathbf{r})$ 相互作用, 我们希望讨论把这个粒子从具有确定动量的初态散射到具有新方向的另一确定动量的终态的过程. 设初始状态 n 是动量为 \mathbf{p}_a 的平面波, 于是波函数 $\phi_n(\mathbf{x})$ 是 $e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}} / \sqrt{V}$ (它是这样归一化的, 使 ϕ_n 的模方遍及单位体积的积分是 1). 同样, 设终态是动量为 \mathbf{p}_b 的平面波, 于是波函数 $\phi_m(\mathbf{x})$ 是 $e^{i(\mathbf{p}_b/\hbar) \cdot \mathbf{x}} / \sqrt{V}$. 矩阵元 V_{mn} 是

$$V_{mn} = \frac{1}{V} \int e^{-i(\mathbf{p}_b/\hbar) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) e^{i(\mathbf{p}_a/\hbar) \cdot \mathbf{x}} d^3x = \frac{1}{V} v(\check{\mathbf{p}}), \quad (6-88)$$

式中 $\check{\mathbf{p}} = \mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b$ 散射过程中能量守恒, 所以 $p_a^2/2m = p_b^2/2m$. 这意味着动量 \mathbf{p}_a 和 \mathbf{p}_b 的大小相同. 我们令它们等于 p , 即 $|\mathbf{p}_b| = |\mathbf{p}_a| = p$. 按照通常写微分动量元的惯例, 其动量在动量空间的体积元 $d^3\mathbf{p}_b$ 中的状态数是 $d^3\mathbf{p}_b/(2\pi\hbar)^3 = Vp^2 dp d\Omega/(2\pi\hbar)^3$, 式中 $d\Omega$ 是包含动量 \mathbf{p}_b 的立体角元. 能量区域的元 dE 与动量空间的元有联系, 其关系为

$$dE = d\frac{p^2}{2m} = \frac{pd\mathbf{p}}{m}. \quad (6-89)$$

于是粒子飞入立体角 $d\Omega$ 内的动量状态的密度是

$$\rho(E) = mpd\Omega \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (6-90)$$

把这些关系代入式 (6-86) 可见, 每秒跃迁进入立体角元 $d\Omega$ 的概率由下式给出:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{mp}{(2\pi\hbar)^2} \frac{d\Omega}{V} |v(\check{\mathbf{p}})|^2. \quad (6-91)$$

我们把散射进入 $d\Omega$ 的有效靶面积或截面定为 $d\sigma$ (参看节 6-4). 每秒打到这个面积的粒子数是截面乘以粒子的入射速度 $u_a = p_a/m$. 这是由于我们以在单位体积内归一化了的波函数为出发点; 或换句话说, 在任何单位体积内发现一个粒子的相对概率是 1. 这样,

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d\sigma u_a}{V}. \quad (6-92)$$

[152]

因此, 我们得到了关于截面的结果

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |v(\vec{p})|^2, \quad (6-93)$$

这恰是我们在式 (6-44) 中得到的结果.

问题 6-23 证明: 即使波函数 $\phi(\mathbf{x})$ 归一化为在某任意体积 V 内的概率为 1, 结果也与上式相同.

问题 6-24 设势 V 是时间的周期函数. 例如, 设 $V(x, t) = V(x)(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$. 证明发生跃迁的概率是很小的, 除非终态能量为下面两个值之一: (1) $E_f = E_i + \hbar\omega$ (相应于吸收能量), (2) $E_f = E_i - \hbar\omega$ (相应于放出能量). 这意味着式 (6-86) 不变, 不过态密度 $\rho(E)$ 必须在 E 的这些新值处计算. 或者与式 (6-87) 类似, 有

$$[153] \quad \frac{dP(n \rightarrow m)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{n \rightarrow m}|^2 [\delta(E_m - E_n - \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n + \hbar\omega)]. \quad (6-94)$$

问题 6-25 已经说过, 像力学方程一样, 电动力学方程必须改变为以光电效应为基础的量子化形式. 在光电效应中, 能量为 $\hbar\omega$ 的电子在频率为 ω 的光影响下, 偶然会从金属薄层中发射出来. 如果物质服从量子定律, 而光依然用连续波表示, 这是可能的吗? 由问题 6-24 的结果来看, 关于放弃电动力学的经典描述的必要性, 你可以提出什么论述?

问题 6-26 设有两个离散能级 E_1 和 E_2 , 其中任何一个都不处于连续区. 设跃迁由 $V(x, t) = V(x)g(t)$ 形式的势所引起. 证明跃迁概率是

$$P(1 \rightarrow 2) = |V_{12}|^2 |\phi(\omega_0)|^2 / \hbar^2, \quad (6-95)$$

只要 $g(t)$ 可用其傅里叶变换

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\omega) e^{i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (6-96)$$

表示, 并且 $\omega_0 = (E_1 - E_2)/\hbar$.

如果 $g(t)$ 是噪声理论常用的统计无规函数 (称为过滤白噪声), 那么 $\phi(\omega)$ 的值由逆变换

$$\phi(\omega) = \int_{-T}^{T} g(t) e^{-i\omega t} dt \quad (6-97)$$

给出, 它与对 t 的积分区域 T 有关. 若 T 很大, 则可证明 $|\phi(\omega_0)|^2$ 正比于 T . 由是我们得到每单位频率区域内跃迁概率正比于时间和在频率 ω_0 处的“强度”或“功率”(g 的每秒方均值). 因此, 原子在连续谱的光中, 其跃迁概率正比于 (1) 曝光时间; (2) 在吸收频率 $(E_2 - E_1)/\hbar$ 处的光强.

高阶项 考虑微扰展开中的二阶项是有意义的. 在一些问题中, 对于所感兴趣的特定态 n 和 m 有 $V_{mn} = 0$, 这时二阶项特别重要. 设我们正好有这样问题, 再设还有另一些态 $j \neq n$, 对它们, $V_{jn} \neq 0$. 一阶项是零, 并且只要 $m \neq n$, 零阶项同样是零. 所以跃迁概率幅计算中的最低阶项是二阶项.

[154]

假设势 $V(x)$ 与 t 无关. 于是在跃迁矩阵元中, 二阶项是 $\lambda_{mn}^{(2)}$; 若 $T = t_b - t_a$, 则由式 (6-74) 有

$$\begin{aligned} & \lambda_{mn}^{(2)} e^{+(i/\hbar)(E_m t_b - E_n t_a)} \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_j V_{mj} V_{jn} \int_0^T \int_0^{t_c} e^{+(i/\hbar)(E_m - E_j)t_c} e^{+(i/\hbar)(E_j - E_n)t_d} dt_d dt_c \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_j V_{mj} V_{jn} \int_0^T e^{+(i/\hbar)(E_m - E_j)t_c} \frac{e^{+(i/\hbar)(E_j - E_n)t_c} - 1}{E_j - E_n} dt_c \\ &= \sum_j \frac{V_{mj} V_{jn}}{E_j - E_n} \left[\frac{e^{+(i/\hbar)(E_m - E_n)^T} - 1}{E_m - E_n} - \frac{e^{+(i/\hbar)(E_m - E_j)^T} - 1}{E_m - E_j} \right]. \end{aligned} \quad (6-98)$$

这个结果最后一个因子中两项的第一部分与时间的关系, 与我们在一阶结果中看到的相同. 因此, 若暂时不考虑其他部分, 则我们看到, 净结果还是造成了到 $E_m = E_n$ 态的跃迁, 其概率正比于 T . 单位时间概率与式 (6-86) 有同样形式, 只不过其中的 $M_{n \rightarrow m}$ 现在由下式给出:

$$M_{n \rightarrow m} = \sum_j \frac{V_{mj} V_{jn}}{E_j - E_n}. \quad (6-99)$$

若假设态处于连续区, 则求和变成积分. 在一阶跃迁是不可能的情况下, 式 (6-99) 是正确的, 不仅不可能跃迁到态 m , 而且也不可能跃迁到任何与初态有同样能量的态. 在这些情况下, 对于 $E_j = E_n$ 的态, 有 $V_{jn} = 0$. 于是式 (6-98) 中第二项决不会很大; 因为它不可能大, 除非 $E_n - E_j$ 接近于零, 而这时分子中的 V_{jn} 是零. 所有效应来自第一项, 并且式 (6-99) 是正确的. 进而, 式 (6-98) 中对 j 的求和在 $E_j = E_m$ 的极点处并没有含糊不清之处; 其原因是在 E_j 与 E_m 的值相同处, 分子为零.

另一方面, 在某些情况下, 可能有这样的情况, 即可能有到另外某个连续态的一阶跃迁 (例如, 一原子核可能以多种方式衰变). 在这种情况下, 式 (6-99) 中的求和是没有意义的; 因为我们必须确定在接近极点处如何办. 正是

[155]

式(6-98)中被忽略的第二项在这儿解决了问题，并表明 $M_{n \rightarrow m}$ 的正确表达式（为了普遍些，这里也包括了一阶项）为

$$M_{n \rightarrow m} = V_{mn} + \sum_j \frac{V_{mj}V_{jn}}{E_j - E_n - i\epsilon}, \quad (6-100)$$

在 $\epsilon \rightarrow 0$ 的极限。我们将分析它是怎样产生的。

首先可以注意，在 T 很大时，不可能得到大的（即正比于 T 的）跃迁概率，除非 E_n 和 E_m 几乎相等（相差大约在 \hbar/T 之内）。对式(6-98)中的第一项这点是明显的。对于第二项，仅当 $E_j \approx E_m$ 才可能出现大的概率幅；不过当 E_m 不太靠近 E_n 而 E_j 接近 E_m 时，前面的因子是 E_j 的光滑函数。对于靠近 $E_j = E_m$ 的小区域，近似地取它为一常数，我们看到，第二项可以近似地表示为某常数乘以 $\{\exp[(i/\hbar)\epsilon T] - 1\}(d\epsilon/\epsilon)$ ，式中 $\epsilon = (E_m - E_j)$ 为对一个小区域（比如由 $-\delta$ 到 $+\delta$ ）积分。而

$$\begin{aligned} \int_{-\delta}^{\delta} \frac{e^{(i/\hbar)\epsilon T} - 1}{\epsilon} d\epsilon &= \int_{-T\delta/\hbar}^{T\delta/\hbar} \frac{e^{iy} - 1}{y} dy \\ &= \int_{-T\delta/\hbar}^{T\delta/\hbar} \left(\frac{\cos y - 1}{y} + i \frac{\sin y}{y} \right) dy. \end{aligned} \quad (6-101)$$

第一个积分是奇函数的积分，因而为零。当 $T \rightarrow \infty$ （因此 $\delta T/\hbar \rightarrow \infty$ ）时，第二项趋近于有限的极限： $2i \int_0^\infty \sin y (dy/y) = 2\pi i$ 。所以没有大的跃迁概率。仅在 E_n 和 E_m 基本相等时才可能出现大的效应，因为这时，来自 $(E_j - E_n)^{-1}$ 和 $(E_m - E_j)^{-1}$ 两个极点的双重重合使得第二项很重要。所以假定 E_m 和 E_n 几乎相等，继续我们的分析。

式(6-98)中对 j 的和可以分成两个区域，办法是选择一个非常小的能量 Δ ，然后把它分成 $|E_j - E_n| \geq \Delta$ 的 A 部分和 $|E_j - E_n| < \Delta$ 的 B 部分。
[156] 选择 Δ 足够小，使得当 E_j 在 E_n 周围变化不超过 2Δ 时，因子 $V_{mj}V_{jn}$ 没有明显变化。这是某有限能量，并且我们将取 T 很长，使得 $\hbar/T \ll \Delta$ ，这意味着 $|E_n - E_m| \ll \Delta$ 。

首先对于 A 部分有 $|E_j - E_m| \geq \Delta$ 。于是第二项不可能变大，因为其极点已避开。仅第一项有贡献：

$$a \frac{e^{ix} - 1}{x} \frac{T}{\hbar}, \quad (6-102)$$

其中 $x = (E_m - E_n)T/\hbar$; $a = \sum_j^{(A)} V_{mj}V_{jn}/(E_j - E_n)$ 。这个和遍及除了 $E_m \pm \Delta$ 之间的区域之外的所有 E_j 。此和几乎与 Δ 无关，并且当 $\Delta \rightarrow 0$ 时，它就是主

值积分的定义. 即当 $\Delta \rightarrow 0$ 时, 我们可以写

$$a = V_{mn} + \sum_j V_{mj} V_{jn} \text{P.P.} \frac{1}{E_j - E_n}, \quad (6-103)$$

其中 P.P. 是主值部分的意思, 我们已经恢复了一阶项, 从而考虑到了它并不为零的情况.

对于区域 B , 取 $V_{mj} V_{jn}$ 为常数, 此常数为 $E_j = E_m$ 时 $V_{mj} V_{jn}$ 的值. 即我们用

$$\left[\sum_j V_{mj} V_{jn} \delta(E_j - E_m) \right] \int_{E_m - \Delta}^{E_m + \Delta} F(E_j) dE_j \quad (6-104)$$

代替 $\sum_j^{(B)} V_{mj} V_{jn} F(E_j)$. 把式 (6-104) 写为 bI , 式中

$$b = \sum_j V_{mj} V_{jn} \delta(E_j - E_m) \quad (6-105)$$

而

$$I = \int_{E_m - \Delta}^{E_m + \Delta} \frac{1}{E_j - E_n} \left[\frac{e^{(i/\hbar)(E_m - E_n)T} - 1}{E_m - E_n} - \frac{e^{(i/\hbar)(E_m - E_j)T} - 1}{E_m - E_j} \right] dE_j. \quad (6-106)$$

现在令 $(E_m - E_n)(T/\hbar) = x$, $(E_j - E_n)(T/\hbar) = y$, 于是有 $(E_m - E_j)(T/\hbar) = x - y$, 得到

$$I = \frac{T}{\hbar} \int_{-T\Delta/\hbar}^{T\Delta/\hbar} \frac{dy}{y} \left(\frac{e^{ix} - 1}{x} - \frac{e^{i(x-y)} - 1}{x - y} \right). \quad (6-107)$$

这个积分最容易用围道积分求值, 把 y 想象为一个复变量并改变围道. [157] 我们不取从 $-T\Delta/\hbar$ 到 $T\Delta/\hbar$ 的直线上的积分, 而取实轴下面半径为 $T\Delta/\hbar$ 的半圆. 因为 $T\Delta/\hbar$ 非常大, 所以第二项贡献可以忽略; 又因在此围道上, $\int_{-T\Delta/\hbar}^{T\Delta/\hbar} dy/y = i\pi$, 所以得到 $I = i\pi(T/\hbar)[\exp(ix) - 1]/x$. 把 A, B 部分放到一起, 得到概率幅为

$$(a + i\pi b) \frac{(e^{ix} - 1)T}{x\hbar}. \quad (6-108)$$

这给出 (6-86) 形式的跃迁概率, 其中

$$\begin{aligned} M_{n \rightarrow m} &= a + i\pi b \\ &= V_{mn} + \sum_j V_{mj} V_{jn} \left[\text{P.P.} \frac{1}{E_j - E_n} + i\pi \delta(E_j - E_m) \right]. \end{aligned} \quad (6-109)$$

在 $\epsilon \rightarrow 0$ 的极限情况下, 后一个方括号可以写为 $(E_j - E_m - i\epsilon)^{-1}$. 在式 (6-100) 中我们已经这样写了.

由式 (6-100) 我们知道, 虽然从 n 到 m 不可能有任何直接的跃迁, 但却有可能通过所谓“虚态”发生跃迁. 亦即可以设想系统从 n 到 j , 再从 j 到 m . 间接跃迁过程的概率幅由式 (6-99) 给出. 注意, 说“它实际地经过了任何一个中间态 j ”是不对的, 而应当说, 按典型的量子力学方式, 通过许多不同的中间态 j 都有一定的概率幅, 并且各个贡献相互干涉.

中间态的能量与初、末态的能量都不相同. 这并不违反能量守恒定律, 因为虚态并不能持久地占据. 它们对求和贡献的强度与能量差成反比.

关于这些中间态任何情况都不是绝对的. 它们来自把 V 看成是系统 H 的微扰, 来自用 H 的态表示 $H + V$ 的真实态的方式. 如果关于什么是“未微扰”问题, 什么是“微扰项”作另一种分类, 那么在描述过程中就会出现不同的公式和中间态.

[158] 当势与时间有关 (如周期性变化) 时会产生许多有意义的效应. 其中多数已经在微波实验中观察到了, 其中微扰 $V(x, t)$ 是随时间周期变化的弱电场或弱磁场.

问题 6-27 推导随时间周期变化势的微扰展开, 直到二阶项.

有时, 跃迁不可能发生, 除非使用两个或更多个中间虚态. 分析这种跃迁需要计算三阶或更高阶的微扰展开项.

问题 6-28 证明: 当直接跃迁和经过一个中间态的跃迁都不可能, 而需要使用两个中间态时, 跃迁就由下述矩阵元决定:

$$M_{n \rightarrow m} = - \sum_j \sum_k \frac{V_{mj} V_{jk} V_{kn}}{(E_j - E_n)(E_k - E_n)}. \quad (6-110)$$

这相当于微扰展开式中的三阶项.

问题 6-29 设有 $V(x, t)$ 和 $U(x, t)$ 两种微扰作用, 例如, 交流电场和直流电场组合或者电场和磁场组合. 再设某特定跃迁当 V 或 U 单独存在时不会发生, 只有当两者一起存在时才会发生. 在 V 和 U 两者都是时间常数这一特别假设下, 证明: 决定跃迁元的矩阵元由

$$M_{n \rightarrow m} = \sum_j \frac{V_{mj} U_{jn} + U_{mj} V_{jn}}{E_n - E_j} \quad (6-111)$$

给出. 再进一步设两个势都随时间周期变化, 但是有不同频率 ω_V 和 ω_U . 试求矩阵元.

计算状态能量的改变 在计算跃迁概率幅的过程中, 我们只考虑了 $m \neq n$ 的那些状态。现在我们把注意力转移到 $m = n$ 的项。考虑微扰展开式中的零阶项和一阶项, 则有

$$e^{+(i/\hbar)E_n T} \lambda_{nn} = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^T V_{nn}(t) dt. \quad (6-112)$$

若 V 不随时间变化, 则上式为 $1 - (i/\hbar)V_{nn}T$ 。这个结果的含义是什么呢? 我们可以期望, 在原来的哈密顿量中引进另一个势 V 的结果是使系统所有状态的能量都稍微改变。可以把状态 n 的新能量写为 $E_n + \Delta E_n$ 。描述这个状态的波函数的时间有关部分是 $\exp[-(i/\hbar)(E_n + \Delta E_n)t]$, 而不是以前的函数 $\exp(-i/\hbar)E_m t$ 。

在微扰势起作用的一段时间 T 内, 有关的相位差带来了因子 $\exp[-(i/\hbar) \cdot \Delta E_n T]$ 。展开这个因子直到时间的一阶项, 给出 $1 - (i/\hbar)\Delta E_n T$ 。由是可见, 微扰 V 在状态 n 中引起的一阶能量移位计算值为

$$\Delta E_n = V_{nn}. \quad (6-113)$$

如果系统是简并的, 即如果开始有许多状态具有精确相等的能量, 则上述对一阶能量移位的推导是不能令人满意的。结果是, 在这种情况下, V 的二阶项的效应同样很大。

加上微扰展开的二阶项, 跃迁元为

$$\begin{aligned} e^{+(i/\hbar)E_n T} \lambda_{nn} &= 1 - \frac{i}{\hbar} V_{nn} T + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \cdot \\ &\quad \sum_j V_{nj} V_{jn} \int_0^T \int_0^{t_c} e^{-(i/\hbar)(E_j - E_n)(t_c - t_d)} dt_d dt_c \end{aligned} \quad (6-114)$$

现在假设没有简并。先考虑级数二阶项中 $j = n$ 的项。对这个特定项的积分恰是 $T^2/2$ 。对于 $j \neq n$ 项的积分同样容易完成, 其结果是

$$\begin{aligned} e^{+(i/\hbar)E_n T} \lambda_{nn} &= 1 - \frac{i}{\hbar} V_{nn} T - \frac{1}{2\hbar^2} V_{nn}^2 T^2 + \frac{i}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{|V_{jn}|^2 T}{E_j - E_n} \cdot \\ &\quad \left[1 + \frac{1 - \exp\{-(i/\hbar)(E_j - E_n)T\}}{-(i/\hbar)(E_j - E_n)T} \right]. \end{aligned} \quad (6-115) \quad [160]$$

这个式子右边前三项表示 $\exp(-iV_{nn}T/\hbar)$ 的展开式 (到二阶)。求和项中第一个 (即正比于 T 的那一项) 可以解释为二阶能量改变。即增加的能量并不恰好是 V_{nn} , 还包括高阶修正。写出能量修正, 直到微扰能的二阶项, 我们得到

$$\Delta E_n = V_{nn} - \sum_{j \neq n} \frac{V_{nj} V_{jn}}{E_j - E_n}. \quad (6-116)$$

这个式子给出非简并状态能级移位(近似到二阶)的正确表达式。这个结果用传统方法远为容易获得,即找出

$$(H + V)\phi = E\phi \quad (6-117)$$

的解。进而,基于式(6-117)的传统方法,允许对简并态进行较简单的处理。然而,我们在这里的目的是给出使用跃迁概率幅的例子,而不是给出一个计算能级移位的最简单的公式。

实际上,有一些涉及能量增加量的更复杂问题,对于这些问题,应用跃迁概率幅方法最简单。在这种应用中,正如上面我们所尽力表明的那样,方法是找出某一级数中正比于 T, T^2 等等的各项。然后,只要我们记得,留在初态的概率幅正比于 $\exp(-i\Delta ET/\hbar)$,而上述级数展开式等价于这个指数的级数展开式,这样,就可以写出 ΔE 的正确表达式了。

我们还没有讨论式(6-115)中最后一项。若状态 E_j 位于连续区,则我们还必须确定式(6-116)求和项中分母的特点。如果取它的主值,就像我们分析 $m \neq n$ 的二阶问题时那样,那么可以证明,这个附加项产生一个正比于 T 的效应,并导致对式(6-116)一个附加修正

$$\Delta'E_m = -i\pi \sum_j \delta(E_j - E_n) V_{nj} V_{jn}. \quad (6-118)$$

[161] 但是它不可能表示对能量的进一步修正,因为它是纯虚量,而能量必须是实的。让我们用 $-i\hbar\gamma/2$ 表示它(其中 $\hbar/2$ 是为了以后方便)并写出

$$\Delta E_n - \frac{i\hbar\gamma}{2} = V_{nn} - \sum_j \frac{V_{nj} V_{jn}}{E_j - E_n - i\epsilon}. \quad (6-119)$$

这意味着处于态 n 的跃迁概率幅 λ_{nn} 经过一个长时间后正比于

$$\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left(\Delta E_n - \frac{i\hbar\gamma}{2} \right) T \right\} = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta E_n T \right\} \exp \left\{ -\frac{\gamma T}{2} \right\}.$$

第一个因子是能级移位。第二个因子容易解释:时间 T 之后,处于态 n 中的概率是 $|\lambda_{nn}|^2 = \exp(-\gamma T)$ 。它随时间而下降,因为在每一瞬间,都有从态 n 跃迁到某个其他态的概率。即如果一切情况是一致的,则 γ 必然是从态 n 跃迁到同样能量连续区中任何态的每秒总概率。由式(6-118), γ 变成

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_j |V_{jn}|^2 \delta(E_j - E_n). \quad (6-120)$$

于是我们看到,每秒总概率恰是式(6-87)对所有可能的终态求和,直到所要求的 V 的阶。

γ 的倒数称为这个状态的平均寿命. 严格地说, 具有有限寿命的态没有确定能量; 根据海森伯关系, 能量的不确定量是 $\hbar/\text{寿命}$, 即 $\hbar\gamma$.

若寻找两个能级 (每一个都有衰变率 γ) 的能量差的共振实验, 则共振峰并不尖锐, 但有确定的形状. 共振峰的中心确定能量差, 而共振峰的宽度给出每个能级的 γ 的和.

第七章

跃迁元

[164] 在前一章中, 我们阐述了在量子力学系统中对状态改变做微扰处理的概念. 我们研究了这种方法在未微扰哈密顿量与时间无关的系统中的应用. 本章将继续阐述微扰概念, 并把这种处理方法推广到未微扰哈密顿量可能随时间变化的系统. 我们将引入更为普遍的一类记号, 并尽可能更加广泛深入地理解量子力学系统中状态发生改变的方式. 所引入的记号适用于本章第一节定义的一类函数. 这类函数称为跃迁元.

本章分成四部分. 第一部分 (为节 7-1) 借助于前一章微扰理论的例子来定义跃迁概率幅和跃迁元. 第二部分 (节 7-2 到节 7-4) 给出跃迁元之间的一些有意义的普遍关系. 第三部分 (即节 7-5) 表明: 用路径积分定义的跃迁元与用更通常的量子力学算符记号定义的量子力学跃迁的处理方法之间的关系. 最后一部分 (节 7-6 和节 7-7) 把前几节研究的结果应用于两个有意思的量子力学问题.

7-1 跃迁元的定义

一个量子力学系统随时间的变化可以描述如下. 在初始时刻 t_a , 状态用波函数 $\psi(x_a, t_a)$ 描述. 在后一时刻 t_b , 原来这个态变为态 $\phi(x_b, t_b)$.

在这后一时刻, 我们提出一个问题: 发现系统处于特定态 $\chi(x_b, t_b)$ 的概率是多少? 根据第五章阐述的一般原则可知, 发现系统处于这个特定状态的概率正比于

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x_b, t_b) \phi(x_b, t_b) dx_b$$

所定义的概率幅的平方.

由第三章还知道, 借助于描述系统在时刻 t_a 和时刻 t_b 之间传播的传播子 $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$, 函数 $\phi(x_b, t_b)$ 可以用原波函数表示. 这样, 要决定在某特定状态发现系统的概率, 我们可以从原波函数 $\psi(x_a, t_a)$ 入手, 再用传播子 $K(b, a)$ 连接这一时间间隙.

[165]

得到的概率幅称为跃迁概率幅, 其模方给出所求的概率, 我们将其写成下述记号:

$$\langle \chi | 1 | \psi \rangle = \iint \chi^*(x_b, t_b) K(b, a) \psi(x_a, t_a) dx_a dx_b. \quad (7-1)$$

我们希望对跃迁现象进行更为基本的描述, 并且再次引进作用量 S 来描述系统在两个时间点之间的性质. 这样, 我们把跃迁概率幅写为

$$\langle \chi | 1 | \psi \rangle_S = \iiint_{x_a}^{x_b} \chi^*(x_b, t_b) e^{iS/\hbar} \psi(x_a, t_a) \mathcal{D}x(t) dx_a dx_b. \quad (7-2)$$

其中我们已给跃迁概率幅附加标记 S , 表示计算的积分包括作用量, 这就使符号更明确一点. 路径积分遍及由 x_a 到 x_b 的全部路径, 这个路径积分结果乘上两个波函数, 再在两个积分限内对空间变量积分.

在进一步讨论之前, 我们要更完整地定义记号, 以概括更普遍的情况. 我们引入泛函 $F[x(t)]$ 而暂时不描述它的物理性质. 用这个泛函我们定义跃迁元为

$$\langle \chi | F | \psi \rangle_S = \iiint_{x_a}^{x_b} \chi^*(x_b, t_b) F[x(t)] e^{iS/\hbar} \psi(x_a, t_a) \mathcal{D}x(t) dx_a dx_b. \quad (7-3)$$

其中 F 是 $x(t)$ 的任何泛函, 只要该泛函不涉及 $x(t)$ 在端点 x_a 或 x_b 以及端点之外的值. 在 $F = 1$ 的特殊情况, 式 (7-3) 中的积分定义一个跃迁概率幅.

在直观物理的水平上是难以理解跃迁元的. 有一个理解它的途径涉及经典类比. 想象一个小粒子作布朗运动, 在初始时刻 $t = t_a$, 粒子位于 x_a . 我们希望决定在 $t = t_b$ 时刻粒子到达点 x_b 的概率. 对于量子力学粒子, 我们刚说从某个初态开始达到某个终态. 这样, 布朗粒子的点 x_a 类似于式 (7-2) 中的初态波函数 $\psi(x_a)$, 而点 x_b 类似于 $\chi(x_b)$. 此外, 量子力学问题的解要求对初态和终态的变量 x_a 和 x_b 积分, 而在相应的经典问题中不需要这一步.

我们要考虑粒子运动的所有可能路径来求解这个经典问题. 用一个函数来给每一个路径加权, 这个函数确定粒子实际沿着这个路径的概率, 然后对所有这些路径的加权贡献积分. 这个权重函数类似于出现在式 (7-2) 积分中的项

$$\exp(iS/\hbar).$$

[166]

在这个问题中, 最终位置不再是单个的点, 而是从 x_b 到 $x_b + dx_b$ 的一个小区域. 恰当地归一化之后, 结果应是分布函数 $P(x_b)$, 它给出了到达 x_b 附近(即 $x_b + dx_b$ 的区域)的相对概率. 这个函数类似于式(7-2)中的 $\psi(x_a)$ 和 $\chi(x_b)$ 是位置的 δ 函数时的跃迁概率幅.

现在我们希望知道更多的关于运动的情况, 而不只单单是到达 x_b 的相对概率. 例如, 可以希望找到粒子在某特定时刻(比如开始后一秒)所经受的加速度. 不过现在需要对加速度加权平均, 即每个可能路径的加速度都按照定义该路径概率的权重函数加权. 这样的加权平均类似于式(7-3)的跃迁元. 有关的性质, 例如在某时刻 t 的加速度, 替代了式(7-3)积分中的函数 $F[x(t)]$. 用与式(7-3)很相似的路径积分可解这个经典问题.

在本章的其余部分, 我们将应用这种类似, 并且我们会偶尔把跃迁元叫做“加权平均”. 然而必须记住, 量子力学中的权重函数是复函数. 因此, 结果就不再是普通意义上的平均.

在这个经典类似中所描述的解布朗运动问题的路径积分方法实际上是非常有用的方法. 我们将在第十二章中详细阐述它. 现在我们借助于第六章中阐述的微扰论进一步来讲清跃迁元的概念.

微扰 设描述系统变化的作用量可以分成两部分, 即 $S = S_0 + \sigma$. 再假设, 第一部分 S_0 导致简单的路径积分, 余下部分 σ 足够小, 以致我们可以用微扰方法. 把式(7-2)中的指数写为

$$\exp\left(i\frac{S}{\hbar}\right) = \exp\left(i\frac{S_0}{\hbar}\right) \exp\left(i\frac{\sigma}{\hbar}\right). \quad (7-4)$$

应用式(7-3), 式(7-2)的跃迁元变成

$$\langle \chi | 1 | \psi \rangle_{S_0 + \sigma} = \langle \chi | e^{i\sigma/\hbar} | \psi \rangle_{S_0}. \quad (7-5)$$

[167] 可以展开指数函数, 给出

$$\langle \chi | 1 | \psi \rangle_{S_0 + \sigma} = \langle \chi | 1 | \psi \rangle_{S_0} + \frac{i}{\hbar} \langle \chi | \sigma | \psi \rangle_{S_0} - \frac{1}{2\hbar^2} \langle \chi | \sigma^2 | \psi \rangle_{S_0} + \dots \quad (7-6)$$

这个展开式是式(6-3)的推广, 并且形成微扰论的基础. 在多数量子力学问题中出现的跃迁元可由这个展开式得到.

假设微扰作用量 σ 由微扰势产生, 即

$$\sigma = - \int_{t_a}^{t_b} V[x(t), t] dt, \quad (7-7)$$

则由跃迁元给出的一阶微扰是

$$\langle \chi | \sigma | \psi \rangle_{S_0} = - \int_{t_a}^{t_b} \langle \chi | V[x(t), t] | \psi \rangle_{S_0} dt. \quad (7-8)$$

为求其值, 需要计算积分

$$\langle \chi | V[x(t), t] | \psi \rangle_{S_0} = \iiint_{x_a}^{x_b} \chi^*(x_b) V[x(t), t] e^{iS_0/\hbar} \psi(x_a) \mathcal{D}x(t) dx_a dx_b. \quad (7-9)$$

算这个积分的第一步与从式 (6-8) 到 (6-11) 过程中描述的对微扰播子 $K^{(1)}$ 的做法一样. 对两个端点 x_a 与 x_b 进行积分, 再对中间点 [在式 (6-10) 中用点 x_c 表示] 进行积分, 就得到这个路径积分

$$\langle \chi | V[x(t), t] | \psi \rangle_{S_0} = \iiint \chi^*(x_b) K_0(b, c) V(c) K_0(c, a) \psi(x_a) dx_c dx_a dx_b. \quad (7-10)$$

现在我们已经得到一个表达式, 它把前面引入的三个概念结合到一起了. 首先, 已经使用了式 (3-42) 中所定义的波函数的传播规则. 其次, 已经使用了式 (5-31) 中定义的概率幅函数, 它给出已知系统开始在一个态, 以后又在另一个态发现它的概率幅. 最后, 为描述系统在时间中传播的传播子, 已经使用了式 (6-11) 中给出的一阶微扰论. 综合这些概念给出了式 (7-10) 中的跃迁元. 这个元的模方是系统由态 ψ 出发, 在很小的势 $V(x, t)$ 作用下, 经过一段时间后, 在态 χ 中发现它的概率 (只要 $V = 0$ 时不可能达到态 χ , 即只要 $\langle \chi | 1 | \psi \rangle_{S_0} = 0$).

可以使用式 (3-42) 来缩短我们的记号; 方法与前面缩短式 (6-23) 的记号成式 (6-25) 中的形式的方法一致. 定义函数 $\psi(x_c, t_c)$ 为

$$\psi(x_c, t_c) = \int_{-\infty}^{\infty} K_0(c, a) \psi(x_a) dx_a, \quad (7-11)$$

它是在没有微扰作用情况下, 由初始波函数得到的 t_c 时刻的波函数. 用类似的方式定义

$$\chi^*(x_c, t_c) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x_b) K_0(b, c) dx_b, \quad (7-12)$$

它是在没有微扰作用情况下, 导致 t_b 时刻波函数为 $\chi(x_b)$ 的 t_c 时刻波函数的复数共轭.[参看式 (4-38) 及有关的讨论, 包括问题 4-7.]

用这些新的波函数, 微扰展开式中的一阶项可以简化为

$$\left\langle \chi \left| \int_{t_a}^{t_b} V[x(t), t] dt \right| \psi \right\rangle_{S_0} = \int_{t_a}^{t_b} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x_c) V(c) \psi(x_c) dx_c dt_c. \quad (7-13)$$

我们在这儿看到, 写成这个形式的跃迁概率幅是节 6-5 引入的跃迁概率幅 λ_{mn} 的推广. 如果式 (7-13) 右边的波函数是本征函数, 那么所得到的跃迁概率幅与式 (6-70) 定义的 $\lambda_{mn}^{(1)}$ 一样.

这样, 求泛函 $F[x(t)]$ 的跃迁元的值, 或者说, 求这个泛函的时间积分均不存在任何困难, 它只与 x 在特定时刻 t 的值有关 [也就是说, 它是 $x(t)$ 的普通

函数]. 也容易求出包括两个不同时刻 x 值泛函的跃迁元. 例如, 在二阶微扰项中便出现这种情况. 它可以写为

$$\frac{1}{2\hbar^2} \langle \chi | \sigma^2 | \psi \rangle_{S_0} = \frac{1}{2\hbar^2} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_b} \langle \chi | V[x(t), t] V[x(s), s] | \psi \rangle dt ds. \quad (7-14)$$

上式中被积函数本身也是一个跃迁元, 可写为

$$\langle \chi | V[x(t), t] V[x(s), s] | \psi \rangle = \iint \chi^*(c) V(c) K_0(c, d) V(d) \psi(d) dx_d dx_c, \quad (7-15)$$

其中已做代换 $t_d = s$ 和 $t_c = t$ (当 $s < t$), 以及 $t_d = t$ 和 $t_c = s$ (当 $s > t$).

[169] 这样, 微扰展开式中的二阶项变成

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\hbar^2} \left\langle \chi \left| \int_{t_a}^{t_b} V[x(t), t] dt \int_{t_a}^{t_b} V[x(s), s] ds \right| \psi \right\rangle_{S_0} \\ &= \frac{1}{2\hbar^2} \iint \chi^*(c) V(c) K_0(c, d) V(d) \psi(d) dx_d dt_d dx_c dt_c. \end{aligned} \quad (7-16)$$

可以看出, 这就是式 (6-74) 所定义跃迁概率幅的推广. 包括三个或更多函数的表达式也容易写出.

式 (7-4) 也相当于更一般的一类微扰论. 例如, 考虑粒子与振子相互作用的情形. 完成对描写振子的坐标积分以后, 所得的作用量可以写成 $S_0 + \sigma$, 式中 (参看节 3-10)

$$\sigma = \frac{-1}{M\omega \sin \omega T} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^t g(x(t), t) g(x(s), s) \sin \omega(t_b - t) \sin \omega(s - t_a) ds dt, \quad (7-17)$$

其中 $g[x(t), t]$ 表示粒子与振子相互作用的特征, 而 $T = t_b - t_a$.

当然, 我们已经指出, 很难实际计算包括如此复杂作用量的路径积分; 但是如果可以预期复杂项 σ 的影响是很小的, 则可以用式 (7-6) 中的微扰展开式, 稍加努力就能获得有用的结果. 为了举例说明, 我们找出这个展开式中的阶项 (即一阶玻恩近似). 用 σ 的式 (7-17), 必然要计算项 $(i/\hbar) \langle \chi | \sigma | \psi \rangle_{S_0}$. 这项可以写为

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} \langle \chi | \sigma | \psi \rangle_{S_0} &= \frac{-i}{\hbar M \omega \sin \omega T} \times \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^t \langle \chi | g[x(t), t] g[x(s), s] | \psi \rangle_{S_0} \cdot \\ &\quad \sin \omega(t_b - t) \sin \omega(s - t_a) ds dt, \end{aligned} \quad (7-18)$$

于是问题的困难部分化为寻找

$$\langle \chi | g[x(t), t] g[x(s), s] | \psi \rangle_{S_0}.$$

但是我们已经在式 (7-15) 中做过这个问题, 只不过要把 V 换成 g . 因此, 有

$$\begin{aligned} & \langle \chi | g[x(t), t] g[x(s), s] | \psi \rangle \\ &= \iint \chi^*(c) g(x(t_c), t_c) K_0(c, d) g(x(t_d), t_d) \psi(d) dx_d dx_c. \end{aligned} \quad (7-19)$$

这个表达式可以代入式 (7-18), 以便获得一阶玻恩近似的最后结果 [170] $(i/\hbar) \langle \chi | \sigma | \psi \rangle_{S_0}$.

在以后各章中, 跃迁元将出现得更加频繁. 在每个例子中都可以用这儿所演示的直接方式计算它. 因此, 本章后面各节的内容, 真正对以后工作重要的并不多. 然而, 我们还是把这些内容包括在本书中, 这有两个理由. 第一, 有可能获得跃迁元之间的非常普遍的关系. 这个关系可用作量子力学定义的另一可能的出发点. 第二, 因为许多人已经熟悉了更通常的量子力学算符记号, 所以有从更习惯的表示到本书所使用的表示之间变换的若干例证 [例如 (7-3) 形式的表达式] 是有益处的.

由于有适用的变换规则, 由路径积分方法阐述的后几章内容也可以用更熟悉的符号化概念去理解.

本章其余部分所讨论的关系与描述系统的初态或终态的波函数形式无关. 这些关系还可用于定义跃迁元的积分. 因此, 我们将简写记号, 即删去任何与波函数有关的特殊标记. 这样, 跃迁元将写作 $\langle F \rangle_S$, 而不写成 $\langle \chi | F | \psi \rangle_S$.

7-2 泛函导数

我们着手发展能导出跃迁元之间的一个重要关系的数学工作. 这个关系可用一个数学概念——泛函导数——得出更简洁的表达式. 因为有些读者可能并不熟悉泛函, 所以我们在这一节描述它.

对我们可以选择的每一个函数 $x(t)$, 泛函 $F[x(t)]$ 给出一个数. 我们可以问: 如果在自变函数 $x(t)$ 中做一个很小的改变, 则这个数变化多大呢? 即对于一个小 $\eta(t)$, $F[x(t) + \eta(t)] - F[x(t)]$ 有多大? 近似到 η 一阶的效应 (设其存在, 等等) 是 η 的某一线性表示, 比如说 $\int K(s)\eta(s)ds$. 于是称 $K(s)$ 为 $F[x(t)]$ 相对于函数 $x(t)$ 变化在 s 处的泛函导数, 可写为 $\delta F / \delta x(s)$. 即近似到一阶, 有

$$F[x + \eta] = F[x] + \int \frac{\delta F}{\delta x(s)} \eta(s) ds + \dots \quad (7-20)$$

$\delta F / \delta x(s)$ 当然与函数 $x(t)$ 有关, 它也与 s 的值有关. 所以它是 $x(t)$ 的泛函, 也

是时间 s 的函数.

可以用另一个方法来考察它. 设把时间分成小间隔为 ϵ 的许多步, 时间的值为 $t_i (t_{i+1} = \epsilon + t_i)$. 现在可以用在每一个时刻 t_i 函数 $x(t)$ 所取的值 x_i 来近似描述它. 这样, 泛函 $F[x(t)]$ 是与所有 x_i 有关的一个数; 即它变成了变数 x_i 的普通函数:

$$F[x(t)] \rightarrow F(\dots, x_i, x_{i+1}, \dots). \quad (7-21)$$

现在可以考虑它相对于这些变数之一 x_i 的导数 $\partial F / \partial x_i$. 泛函导数恰是此分式除以 ϵ 再取 $t_i = s$, 即

$$\frac{\delta F}{\delta x(s)} \rightarrow \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial F}{\partial x_i}. \quad (7-22)$$

这点可以由下面看到. 如果改变路径从 $x(t)$ 到 $x(t) + \eta(t)$, 则把所有的 x_i 变到了 $x_i + \eta_i$ [式中 $\eta_i = \eta(t_i)$], 因此, 按偏微商的一般规则, 函数 $F(\dots, x_i, x_{i+1}, \dots)$ 中的一阶改变为

$$F(\dots, x_i + \eta_i, x_{i+1} + \eta_{i+1}, \dots) - F(\dots, x_i, x_{i+1}, \dots) = \sum_i \frac{\partial F}{\partial x_i} \eta_i. \quad (7-23)$$

现在如果令 $(1/\epsilon)(\partial F / \partial x_i) = K_i$, 那么上述求和是

$$\sum_i K_i \eta_i \epsilon,$$

取极限变成 $\int K(t) \eta(t) dt$. 所以当 $\epsilon \rightarrow 0$ 时, 这个极限存在, 则它等于 $\delta F / \delta x(s)$.

人们还可以使用微分概念. 恰如我们可以写

$$df = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i,$$

我们也可以写下任何泛函数的一阶变分

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta x(s)} \delta x(s) ds, \quad (7-24)$$

其中 $\delta x(s)$ 是路径在 $x(s)$ 处的微分变化.

问题 7-1 如果 $S[x(t)] = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt$, 证明, 对于任何在 t_a 到 t_b 的区域中的 s , 有

$$\frac{\delta S}{\delta x(s)} = -\frac{d}{ds} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) + \frac{\partial L}{\partial x}, \quad (7-25)$$

其中偏导数取 $t = s$ 处的值.

问题 7-2 如果 $F[x] = x(t)$, 证明:

[172]

$$\frac{\delta F}{\delta x(s)} = \delta(t - s). \quad (7-26)$$

问题 7-3 证明

$$F[j(\mathbf{r}, t)] = \exp \left\{ \frac{1}{2} \iiint j(\mathbf{r}_1, t_1) j(\mathbf{r}_2, t_2) R(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, t_2 - t_1) d^3 \mathbf{r}_2 dt_2 d^3 \mathbf{r}_1 dt_1 \right\}$$

的泛函导数由下式给出:

$$\frac{\delta F}{\delta j(\mathbf{x}, s)} = F \iint j(\mathbf{r}, t) \frac{1}{2} [R(\mathbf{r} - \mathbf{x}, t - s) + R(\mathbf{x} - \mathbf{r}, s - t)] d^3 \mathbf{r} dt. \quad (7-27)$$

注意: 函数 $j(\mathbf{r}, t)$ 是四个变量 (r_x, r_y, r_z, t) 的函数. 这样, 像式 (7-14) 中所使用的单个坐标 s 必须换成坐标组 (x, y, z, s) , 才能明确规定泛函导数所要取值的点.

阐明 $\delta F / \delta x(s)$ 跃迁元的公式, 可以得到我们在前节开头叙述到的泛函之间的普遍关系. 用下述方式最容易做到这点. 考虑

$$\langle F \rangle_S = \int F[x(t)] e^{(i/\hbar)S[x(t)]} \mathcal{D}x(t). \quad (7-28)$$

现在在所有积分路径中把变量 $x(t)$ 换成 $x(t) + \eta(t)$. 对于固定的 $\eta(t)$, $\mathcal{D}[x(t) + \eta(t)] = \mathcal{D}x(t)$ [因为 $d(x_i + \eta_i) = dx_i$]. 但是积分不会因变数代换而改变. 所以

$$\begin{aligned} \langle F \rangle_S &= \int F[x(t) + \eta(t)] e^{(i/\hbar)S[x(t) + \eta(t)]} \mathcal{D}x(t) \\ &= \int F[x(t)] e^{(i/\hbar)S[x(t)]} \mathcal{D}x(t) + \int \left[\int \frac{\delta F}{\delta x(s)} \eta(s) ds \right] e^{(i/\hbar)S[x(t)]} \mathcal{D}x(t) \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \int F[x(t)] \left[\int \frac{\delta S}{\delta x(s)} \eta(s) ds \right] e^{(i/\hbar)S[x(t)]} \mathcal{D}x(t) + \dots, \end{aligned} \quad (7-29)$$

展开指数只显示到一阶项, 零阶项精确地就是 $\langle F \rangle_S$, 因此, 剩下的项必须全部等于零. 特别是, 对任何 $\eta(s)$, 一阶项必须为零, 于是得到关系式

$$\left\langle \frac{\delta F}{\delta x(s)} \right\rangle_s = -\frac{i}{\hbar} \left\langle F \frac{\delta S}{\delta x(s)} \right\rangle_s. \quad (7-30)$$

这个普遍关系有许多重要的推论.

用 (7-30) 式作为出发点来定义量子力学的定律是可能的. 可以反过来推导出 (比如说) (7-6) 式. 如果要求做某种量子力学的推广, 那么可以假设这种推广包括在 $\exp(iS/\hbar)$ 项中的作用量 S 里, 或者也许由像式 (7-30) 那样的形式

[173]

出发, 再用微分记号引进修正. J. 施温格 (J. Schwinger) 曾研究过由式 (7-30) 建立起来的量子力学公式体系.

我们可以看到 (7-30) 关系式如何可由另一种方式产生, 办法是想象把时间分成小间隔 ϵ , 用相应于 t_i 的点 x_i 的函数代替泛函. 然后考虑路径积分

$$\int \frac{\partial F}{\partial x_k} e^{(i/\hbar)S[x(t)]} \mathcal{D}x(t), \quad (7-31)$$

其中 t_k 是某个 (非任何端点) 中间时间. 路径积分就是对所有点 x_i 的积分. 于是用部分积分得

$$\int \frac{\partial F}{\partial x_k} e^{(i/\hbar)S[x(t)]} \mathcal{D}x(t) = -\frac{i}{\hbar} \int F \frac{\partial S}{\partial x_k} e^{(i/\hbar)S[x(t)]} \mathcal{D}x(t), \quad (7-32)$$

其中已经去掉了积出的部分.

问题 7-4 讨论为什么积出的部分消失了.

结果是

$$\left\langle \frac{\partial F}{\partial x_k} \right\rangle_S = -\frac{i}{\hbar} \left\langle F \frac{\partial S}{\partial x_k} \right\rangle_S, \quad (7-33)$$

它与式 (7-30) 具有相同的内容.

最好把这个关系式写成微分形式

$$\langle \delta F \rangle_S = -\frac{i}{\hbar} \langle F \delta S \rangle_S, \quad (7-34)$$

因为这时不需要标出 F 和 S 所依赖的特定变量.

问题 7-5 有人争论说: 因为式 (7-33) 只适用于直角坐标, 式 (7-34) 可能引起误解. 要求论证这一问题, 例如研究应用球坐标的相应关系所得的结果, 即找出 $\langle \partial F / \partial r_k \rangle_S$.

[174]

7-3 某些特殊泛函的跃迁元

关系式 (7-34) 有许多重要含义; 其中有些含义将在本节中研究. 我们取一维粒子在势 $V[x(t)]$ 中运动这种特定情形.

设粒子路径上的作用量由下式给出:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \frac{m\dot{x}^2}{2} - V[x(t)] \right\} dt. \quad (7-35)$$

在每个路径加上小的变化 $\delta x(t)$, 结果 (到一阶) 是

$$\delta S = - \int_{t_a}^{t_b} [m\ddot{x} + V'(x)] \delta x(t) dt. \quad (7-36)$$

使用式 (7-34), 有

$$\langle \delta F \rangle_S = -\frac{i}{\hbar} \left\langle F \int_{t_a}^{t_b} [m\ddot{x} + V'(x)] \delta x(t) dt \right\rangle. \quad (7-37)$$

换个办法, 我们也可以回到阐述式 (7-33) 时使用过的观点. 即想象把时间分成长为 ϵ 的许多小段. 在此情况下, 作用量 S 可以写为

$$S = \sum_{i=1}^{N-1} \left[m \frac{(x_{i+1} - x_i)^2}{2\epsilon} - V(x_i)\epsilon \right]. \quad (7-38)$$

若选择特定时刻 t_k , 和以前一样, 令 x_k 是相应的路径位置, 则

$$\frac{\partial S}{\partial x_k} = -m \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} - \frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \right) - V'(x_k)\epsilon. \quad (7-39)$$

应用式 (7-33), 得

$$\left\langle \frac{\partial F}{\partial x_k} \right\rangle_S = -\frac{i\epsilon}{\hbar} \left\langle F \left[m \left(\frac{x_{k+1} - 2x_k + x_{k-1}}{\epsilon^2} \right) + V'(x_k) \right] \right\rangle. \quad (7-40)$$

在上式中, 分母中包含 ϵ^2 的因子实际上是在时刻 t_k 的加速度 \ddot{x} . 因此, 式 (7-40) 是式 (7-37) 的一个特例. 具体讲, 它相当于式 (7-37) 中对所有 $t \neq t_k$, $\delta x(t)$ 是零的情况. 若令 $\delta x(t)$ 等于 $\epsilon \cdot \delta x_k \cdot \delta(t - t_k)$, 则得式 (7-40). 实际上, 因为式 (7-40) 对所有 k 成立, 所以它完全等价于更详细的式 (7-37).

若在式 (7-37) 中选一个特定函数 $F = 1$, 则 $\delta F = 0$, 并且有

$$\frac{i}{\hbar} \left\langle \int [m\ddot{x} + V'(x)] \delta x(t) dt \right\rangle = 0, \quad (7-41)$$

因为这个结果必须对任意选择的 $\delta x(t)$ 成立, 所以在所有时间必须有

$$\langle m\ddot{x} \rangle = -\langle V'(x) \rangle. \quad (7-42)$$

它是量子力学中与经典的牛顿定律类似的定律. 应用节 7-1 中描述过的跃迁元的经典类似, 这个结果表示: 质量乘以在任何时刻的“平均”加速度然后取加权平均值, 就等于同一时刻的力(势的负梯度)的加权平均值, 其中“平均”是对带有权重 $\exp(iS/\hbar)$ 的全部路径平均.

作为另一个例子, 设 F 是除 x_k 以外所有位置变量的某任意非零泛函, 则式 (7-40) 的左边是零, 并且得 (因为 $\partial F / \partial x_k = 0$)

$$\left\langle F(x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_N) \left[m \frac{x_{k+1} - 2x_k + x_{k-1}}{\epsilon^2} + V'(x_k) \right] \right\rangle = 0. \quad (7-43)$$

[175]

这个等式表示, $m\ddot{x} + V'(x)$ 对所有路径平均的跃迁元在时刻 t_k 等于零, 即使这些路径以任意泛函为权, 只要这个泛函与有关时刻 t_k 的路径位置无关.

然而, 设这个泛函与有关时刻的路径位置有关, 特别是假设这个泛函 F 就是 x_k , 则应用式 (7-40), 有

$$\begin{aligned}\langle 1 \rangle &= \frac{i\epsilon}{\hbar} \left\langle mx_k \frac{x_{k+1} - 2x_k - x_{k-1}}{\epsilon^2} + x_k V'(x_k) \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\langle mx_k \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} - \frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \right) + \epsilon x_k V'(x_k) \right\rangle.\end{aligned}\quad (7-44)$$

若设势 $V(x)$ 是光滑函数, 取 $\epsilon \rightarrow 0$ 时的极限时发现, 与其余项相比, 可以略去 $\epsilon x_k V'(x_k)$. 结果得

$$\left\langle m \frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} x_k \right\rangle - \left\langle x_k m \frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \right\rangle = \frac{\hbar}{i} \langle 1 \rangle. \quad (7-45)$$

[176] 上面这个等式包含位置变量 x 和动量变量 $m\dot{x}$ 的乘积. 在第一项中, 动量光是作为与时间 $t_k + \epsilon/2$ 相应的线性平均而求值的, 而位置取 t_k 时的值. 在第二项中, 位置还是取 t_k 时的值, 但是动量相应于时刻 $t_k - \epsilon/2$. 这个等式表明, 位置和动量乘积的跃迁元取决于这两个量在时间上的顺序.

其后, 当我们变换到更常用的算符记号时, 我们将看到, 相应于式 (7-42) 的算符运动方程和式 (7-45) 的算符对易规律都可以从同一基本关系式 (7-34) 推出.

我们可以从式 (7-45) 推导进一步的结果, 它使我们更清楚地了解量子力学中路径是很重要的这一特征思想. 考虑下面两项:

$$\left\langle x_k m \frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \right\rangle \quad (7-46)$$

和

$$\left\langle x_{k+1} m \frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right\rangle. \quad (7-47)$$

这两项互相之差仅是 ϵ 阶的项, 因为它们是在相差 ϵ 的两个时刻计算的同一个量. 这样, 我们有理由可以用式 (7-47) 替换式 (7-45) 中第二项. 其结果是

$$\left\langle m \frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} (x_k - x_{k+1}) \right\rangle = \frac{\hbar}{i} \langle 1 \rangle. \quad (7-48)$$

换个方式, 可以把它写为

$$\left\langle \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right)^2 \right\rangle = -\frac{\hbar}{im\epsilon} \langle 1 \rangle. \quad (7-49)$$

这个等式表明, 速度平方的跃迁元的量级是 $1/\epsilon$, 因此, 当 ϵ 趋向于零时, 它变成无穷大. 这个结果意味着, 对于量子力学粒子来说, 重要的路径不是那些处处有确定斜率(速度)的, 而是那些在非常细小的范围内都十分无规的路径, 如图 7-1 中草图所示. 事实上, 这些无规性相当于不存在“平均”平方速度, 这里谈到的“平均”中已经使用了经典类似.

若对一个短时间间隔 Δt , 定义平均速度为(比如说) $[x(t + \Delta t) - x(t)]/\Delta t$, 则其“平均”平方值是 $-\hbar/(im\Delta t)$. 即对一个短时间间隔的速度“平均”平方值是有限的, 但当间隔变得越来越短时, 它变得越来越大.

这表明, 量子力学路径是非常无规的. 然而, 尽管对于短时间间隔, 速度的“平均”值非常高, 这些无规性在一段相当长的时间内还是被平均掉, 从而产生了一个相当的漂移(或“平均”速度).

问题 7-6 对在三维空间 (x, y, z) 中运动的粒子, 证明

[178]

$$\langle (x_{k+1} - x_k)^2 \rangle = \langle (y_{k+1} - y_k)^2 \rangle = \langle (z_{k+1} - z_k)^2 \rangle = -\frac{\hbar\epsilon}{im} \langle 1 \rangle, \quad (7-50)$$

$$\begin{aligned} \langle (x_{k+1} - x_k)(y_{k+1} - y_k) \rangle &= \langle (x_{k+1} - x_k)(z_{k+1} - z_k) \rangle \\ &= \langle (y_{k+1} - y_k)(z_{k+1} - z_k) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (7-51)$$

把动能的跃迁元简单地写为

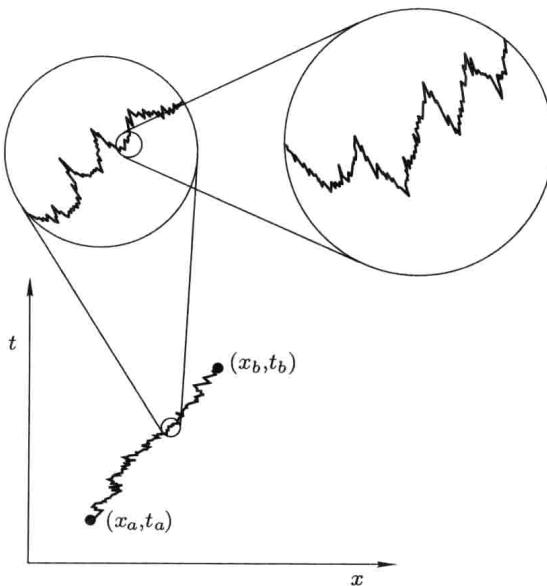


图 7-1 量子力学粒子的典型路径在小范围内是高度无规的, 如草图中所示. 因此, 尽管平均速度是确定的, 方均速度却在任何点都不存在. 换句话说, 路径是不可微的

$$\frac{1}{2} \left\langle m \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right)^2 \right\rangle \quad (7-52)$$

是不行的, 因为当 ϵ 趋向零时, 这个量会变成无限大. 如何找到动能适当的表达式呢? 我们可以做一个有启发意义的猜测: 只有那些可能在某种物理微扰问题中出现的泛函 F 才是重要的. 我们如何用微扰方法得到动能? 如果粒子的质量在某个短时间间隔 Δt 内被因子 $1 + \eta$ (η 很小) 扰动, 则作用量就被 $\eta \Delta t (m/2) \dot{x}^2$ 扰动, 这个量正比于动能. 我们会问: 如果在短时间内 m 变到 $m(1 + \eta)$, 那么一阶微扰 $\langle \sigma \rangle_{S_0}$ 会有什么形式?

为了简单起见, 可以把短时间就取做定义时间间隔时使用过的步长 ϵ , 于是一阶项除以 $\epsilon \eta$ 便是动能. 式 (7-38) 的 S 中的微扰 (只要 $i = k$ 项中的 m 换成 $m + \eta m$) 显然是 $\epsilon \eta (m/2) (x_{k+1} - x_k)^2 / \epsilon^2$. 但当 m 改变时, 在路径积分中引起的变化不只是它本身. 每个 m 的归一化因子 A 正比于 $m^{1/2}$ 变化, 于是由此带来了 $(1 + \eta/2)$ 因子. 所以当 m 是如此变化时, 路径积分的整个一阶变化除以 $\eta \epsilon$ 后成为

$$\frac{i}{\hbar} \left\langle \frac{m}{2} \frac{(x_{k+1} - x_k)^2}{\epsilon^2} + \frac{\hbar}{2i\epsilon} \right\rangle, \quad (7-53)$$

这是令人满意的 i/\hbar 乘以动能的形式.

[179] 应用式 (7-49), 有人可能预期上式为零; 但是当 $\epsilon \rightarrow 0$ 时, 式 (7-49) 趋向于量级 $1/\epsilon$. 事实上, 当 ϵ 趋向零时, 式 (7-53) 中的量是有限的. 通过展开平方项可以重写这个表达式. 在式 (7-40) 中令 F 是 $x_{k+1} - x_k$. 如果保留 ϵ 的最低阶项, 结果是

$$\left\langle \frac{m}{2} \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right) \left(\frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \right) \right\rangle = \left\langle \frac{m}{2} \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right)^2 \right\rangle + \frac{\hbar}{2i\epsilon} \langle 1 \rangle. \quad (7-54)$$

于是我们可以定义式 (7-54) 左边为动能的跃迁元.

由这个结果可见, 要得到令人满意的包括速度幕的跃迁元, 最容易的方式是把这些幕用速度的乘积代替, 其中每个因子取在稍为不同的时刻.

在一些较简单问题中, 有时可以直接计算跃迁元. 对于这种问题, 使用我们在节 7-2 推导的跃迁元之间的关系式也可以得到同样结果. 这些关系式可以向我们提供关于跃迁元的可解微分方程. 我们将给出几个范例, 但容易看到, 这个方法可以适用的例子必须很简单, 以致直接计算实际上并不十分困难.

第一个例子, 考虑一个自由粒子在整个时间间隔 T 内由 x_a 跑到 x_b 的情形, 让我们找出在时刻 t 位置 [即 $x(t)$] 的跃迁元. 当然这是 t 的某一函数, 并且显然有

$$\langle x(0) \rangle = x_a \langle 1 \rangle, \quad \langle x(T) \rangle = x_b \langle 1 \rangle. \quad (7-55)$$

因为任何作用于此粒子的势在空间中是常数(即没有力作用), 所以按照式(7-42)位置跃迁元的二阶导数是零. 这样, 积分给出

$$\langle x(t) \rangle = \left[x_a + \frac{t}{T} (x_b - x_a) \right] \langle 1 \rangle. \quad (7-56)$$

注意, 方括号中的表达式恰是 $x(t)$ 沿经典路径的值 $\bar{x}(t)$.

问题 7-7 证明: 对于任何二次型的作用量, 有

$$\langle x(t) \rangle = \bar{x}(t) \langle 1 \rangle. \quad (7-57)$$

作为一个不那么常见的例子, 我们来计算同样自由粒子条件下的跃迁元 $\langle x(t)x(s) \rangle$. 由于这是两个时间的函数, 我们可以把它写为 $g(t, s)$. 对 t 的二阶导数是

$$\frac{\partial^2 g(t, s)}{\partial t^2} = \langle \ddot{x}(t)x(s) \rangle. \quad (7-58)$$

[180]

把 $F = x(s)$ 代入式(7-40)就可以算出这个跃迁元. 当 $s \neq t$ 时, 按照导致式(7-42)的论述, 结果是 $-(1/m)\langle V'[x(t)]x(s) \rangle$; 当 $s = t$ 时, 按照导致式(7-44)的论述发现, 式(7-58)的跃迁元为 $1/\epsilon$ 量级. 在小 ϵ 极限内, 我们有

$$\frac{\partial^2 g(t, s)}{\partial t^2} = \langle \ddot{x}(t)x(s) \rangle = \frac{\hbar}{im} \delta(t-s) \langle 1 \rangle - \frac{1}{m} \langle V'(x(t))x(s) \rangle. \quad (7-59)$$

因为对于自由粒子, 势与位置无关, 所以式(7-59)右边第二项为零. 所得出的方程可以通过把有关区域分成两部分来解. 当 $t < s$ 时,

$$g(t, s) = a(s)t + b(s), \quad (7-60)$$

而当 $t > s$ 时,

$$g(t, s) = A(s)t + B(s). \quad (7-61)$$

这样, 当 t 由稍小于 s 变到稍大于 s 时, 函数 g 对 t 的一阶导数跳跃一个量 $A(s) - a(s)$, 而按照式(7-59),

$$A(s) - a(s) = (\hbar/im) \langle 1 \rangle.$$

边界条件为

$$\langle x(0)x(s) \rangle = x_a \langle x(s) \rangle = x_a \bar{x}(s) \langle 1 \rangle \quad (7-62)$$

$$\langle x(T)x(s) \rangle = x_b \bar{x}(s) \langle 1 \rangle.$$

这个条件给出信息还不足以确定全部四个函数 $a(s), b(s), A(s), B(s)$ 但是我们或者可以使用由 $g(t, s)$ 对 s 微商而获得的关系:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial s^2} = \frac{\hbar}{im} \delta(s - t) \langle 1 \rangle, \quad (7-63)$$

或者注意 $g(t, s)$ 必须是 t 和 s 的对称函数. 人们可以得出结论, $a(s), b(s), A(s), B(s)$ 必然都是 s 的线性函数. 现在边界条件就足以确定这些解了. 结果是

$$\langle x(t)x(s) \rangle = \begin{cases} \left[\bar{x}(t)\bar{x}(s) + \frac{\hbar}{im} \frac{t(T-s)}{T} \right] \langle 1 \rangle & \text{当 } t < s, \\ \left[\bar{x}(t)\bar{x}(s) + \frac{\hbar}{im} \frac{s(T-t)}{T} \right] \langle 1 \rangle & \text{当 } t > s. \end{cases} \quad (7-64)$$

[181] 通过检验就可以看出这个结果是正确的. 令式 (7-59) 和 (7-63) 右边等于零便可得到齐次方程组. 两个取不同时刻经典路径的乘积是这组齐次方程的解, 并满足必要的边界条件. 式 (7-64) 的两个式子右边最后一项是非齐次方程 (7-59) 和 (7-63) 的特解, 它在端点为零.

两个取不同时刻的位置的跃迁元不只包含两个相应的沿经典路径的位置的乘积. 还有一个小的附加项, 它的性质纯粹是量子力学的. 这个附加项与量子力学运动图像相一致. 尽管发现在两个固定端点之间运动的粒子平均沿着一条经典路径运动, 但是它仍有一定概率沿所有其他可能的路径运动. 在考虑两个不同时刻位置乘积的跃迁元时, 必须记住上述事实. 在计算这个跃迁元时, 必须计及所有不同的路径中所有可能的位置, 而考虑到这一点就带来了这个附加项. 只有在指定的端点处才不存在其他可能性.

如果再一次使用来自经典类似的术语, 那么我们可以更好地理解这个结果的意义. 假设粒子的路径在某时刻 s 通过特别大的 x 值, 那么在稍后时刻 t , x 的“平均”值不正好是原来的平均 $\bar{x}(t)$. 这里会有与前面偏离大的有关系的项. 所以乘积“平均”不再恰是“平均”值的乘积.

在这个和其他一些经典类似的应用中, 我们记得, 所说的“平均”是借助于权重函数 $\exp(iS/\hbar)$ 来定义的. 这个权重函数不是正定的, 事实上它是复的. 这样, 我们得到这种纯量子力学的结果像式 (7-64) 中那样, 其中额外的关联项是纯虚的!

问题 7-8 当势不是常数而是对应于受迫谐振子时, 找到 $\langle x(t)x(s) \rangle = g(t, s)$ 的跃迁元. 通过找到 $g(t, s)$ 的微分方程, 并尝试下面的解来找比跃迁元:

$$\langle x(t)x(s) \rangle = g(t, s) = [\bar{x}(t)\bar{x}(s) + G(t, s)]\langle 1 \rangle. \quad (7-65)$$

寻找一个表明 G 与端点 x_a 和 x_b 无关, 也与力函数 [势的梯度 $\gamma(t)$] 无关的 $G(t, s)$ 的方程. 普遍地证明 ($T = t_b - t_a$),

$$G(t, s) = \begin{cases} \frac{\hbar}{im} \frac{\sin \omega t \sin \omega(T-s)}{\omega \sin \omega T} & \text{当 } t < s, \\ \frac{\hbar}{im} \frac{\sin \omega s \sin \omega(T-t)}{\omega \sin \omega T} & \text{当 } t > s. \end{cases} \quad (7-66)$$

[182]

7-4 二次型作用量的一般结果

显然, 如果作用量 S 是二次型的, 那么就容易确定许多泛函的跃迁元. 这点启发我们, 应该把我们的考虑扩展到稍微更普遍的一类泛函. 所使用的技术与节 3-5 描述过的一样. 例如, 用二次型的作用量 S 容易计算 $\exp\left\{(\mathrm{i}/\hbar)\int f(t)x(t)dt\right\}$ 的跃迁元, 其中 $f(t)$ 是时间的任意函数. 这个泛函的跃迁元可以写为

$$\begin{aligned} & \left\langle e^{(\mathrm{i}/\hbar)\int f(t)x(t)dt} \right\rangle \\ &= \iiint_{x_a}^{x_b} \chi^*(x_b) e^{(\mathrm{i}/\hbar)[S + \int f(t)x(t)dt]} \psi(x_a) \mathcal{D}x(t) dx_a dx_b. \end{aligned} \quad (7-67)$$

如果原作用量 S 是高斯型的, 则作用量 $S' = S + \int_{t_a}^{t_b} f(t)x(t)dt$ 也是高斯型的. 于是用节 3-5 的方法就可以实现式 (7-67) 右边的路径积分. 如果 S'_{cl} 是作用量 S' 的极值, 那么作为式 (7-67) 中路径积分的因子 $\exp(\mathrm{i}S'_{cl}/\hbar)$ 可以提出来. 剩下的因子是遍及路径 $y(t)$ 的路径积分, $y(t)$ 在允许的时间间隔内由零跑到零. (我们令 $x(t) = \bar{x}(t) + y(t)$, 其中 $\bar{x}(t)$ 是对应于作用量极值的经典路径.)

遍及路径 $y(t)$ 的积分与函数 $f(t)$ 无关, 因为这个函数在作用量 S' 中只与 $x(t)$ 的线性项相乘, 我们看到 [参看式 (3-49)], 剩下的路径积分只包含 S' 的二次项部分, S' 的二次项部分并不比 S 的二次项部分多. 这意味着, 式 (7-67) 右边的路径积分可以化为一个指数函数乘以跃迁元 $\langle 1 \rangle$. 结果是

$$\left\langle \exp \left\{ \frac{\mathrm{i}}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} f(t)x(t)dt \right\} \right\rangle = \langle 1 \rangle \exp \left\{ \frac{\mathrm{i}}{\hbar} (S'_{cl} - S_{cl}) \right\}. \quad (7-68)$$

极值 S'_{cl} 一经算出, 只要令 $f(t)$ 恒等于零就可以由它得到极值 S_{cl} . 式 (3-66) 中定义的受迫谐振子的作用量是这个作用量 S'_{cl} 的特殊情况.

[183]

问题 7-9 应用上述结果证明, 若谐振子作用量为

$$S = \frac{m}{2} \int_{t_a}^{t_b} [\dot{x}^2 - \omega^2 x^2] dt$$

则

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} f(t) x(t) dt \right\} \right\rangle &= \langle 1 \rangle \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{m\omega}{2 \sin \omega(t_b - t_a)} \right. \\ &\quad \times \left[\frac{2x_b}{m\omega} \int_{t_a}^{t_b} f(t) \sin \omega(t - t_a) dt + \frac{2x_a}{m\omega} \int_{t_a}^{t_b} f(t) \sin \omega(t_b - t) dt \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{2}{m^2 \omega^2} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^t f(t) f(s) \sin \omega(t_b - t) \sin \omega(s - t_a) ds dt \right] \right\}, \end{aligned}$$

其中 x_a, x_b 为振子的始态、末态坐标.

从式 (7-68) 给出的跃迁元, 我们可以用另一个方法得到 $x(t)$ 本身的跃迁元. 把式 (7-68) 两边相对 $f(t)$ 微商, 得

$$\begin{aligned} \left\langle x(t) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} f(t) x(t) dt \right\} \right\rangle &= \langle 1 \rangle \frac{\hbar}{i} \frac{\delta}{\delta f(t)} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S'_{cl} - S_{cl}) \right\} \\ &= \langle 1 \rangle \frac{\delta S'_{cl}}{\delta f(t)} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S'_{cl} - S_{cl}) \right\}. \quad (7-69) \end{aligned}$$

因此, 当 $f(t) = 0$ 时, 计算两边的值, 得到

$$\langle x(t) \rangle = \langle 1 \rangle \left. \frac{\delta S'_{cl}}{\delta f(t)} \right|_{f=0}. \quad (7-70)$$

继续这个过程, 以便获得二阶导数

$$\begin{aligned} \langle x(t)x(s) \rangle &= \langle 1 \rangle \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \left. \frac{\delta^2}{\delta f(t) \delta f(s)} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S'_{cl} - S_{cl}) \right\} \right|_{f=0} \\ &= \langle 1 \rangle \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\delta^2 S'_{cl}}{\delta f(t) \delta f(s)} + \frac{\delta S'_{cl}}{\delta f(t)} \frac{\delta S'_{cl}}{\delta f(s)} \right]_{f=0}. \quad (7-71) \end{aligned}$$

实际上, 因为 S'_{cl} 只有 f 的二次项 [参看式 (3-66)], 任何多个 x 因子的跃迁元都可以借助于 $\delta S'_{cl}/\delta f(t)$ 及与 f 无关的量 $\delta^2 S'_{cl}/\delta f(t) \delta f(s)$ 直接计算出来. 这就解释了式 (7-64) 和 (7-65) 的形式, 并允许写出三个 x 因子的跃迁元.

问题 7-10 证明: 对于任何二次型泛函, 若我们写下

$$\langle x(t) \rangle = \bar{x}(t) \langle 1 \rangle \text{ 和 } \langle x(t)x(s) \rangle = [\bar{x}(t)\bar{x}(s) + G(t, s)] \langle 1 \rangle,$$

则

$$\langle x(t)x(s)x(u) \rangle = [\bar{x}(t)\bar{x}(s)\bar{x}(u) + \bar{x}(t)G(s,u) + \bar{x}(s)G(t,u) + \bar{x}(u)G(t,s)]\langle 1 \rangle.$$

找出四个 x 乘积的跃迁元.[提示: 因为 $S'_{cl} - S_{cl}$ 是 f 的二次型泛函, 并且当 $f = 0$ 时它等于零, 所以它的数学形式必然为

$$S'_{cl} - S_{cl} = \frac{1}{2} \iint f(t)f(s)G(t,s)dt ds + \int \bar{x}(t)f(t)dt,$$

其中 G 和 \bar{x} 是某种函数.]

7-5 跃迁元与算符记号

在这一节和下一节我们将看到, 任何用传统的波函数和算符记号看待跃迁元. 这将帮助那些熟悉表达式的算符形式的读者把路径积分计算的结果与他已经知道的另一些结果联系起来.

如果 F 只是在单一时刻的 x 的函数, 比如在 t_k 时刻的函数 $V(x_k)$, 那么由式 (7-10) 可以知道如何去计算它的跃迁元. 类似地, 若 F 与 $x(t)$ 在两个不同时刻的值有关, 则式 (7-15) 告诉我们该做什么.

让我们考虑下面情况: F 表示 t_k 时刻的动量, 并应用把时间轴切成长为 ϵ 小段的近似方法. 这样,

$$F = m \frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon}. \quad (7-72)$$

于是我们有

$$\left\langle \chi \left| m \frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right| \psi \right\rangle_S = \frac{m}{\epsilon} [\langle \chi | x_{k+1} | \psi \rangle_S - \langle \chi | x_k | \psi \rangle_S]. \quad (7-73)$$

式 (7-73) 右边可以写作

$$\frac{m}{\epsilon} \left[\int \chi^*(x, t + \epsilon) x \psi(x, t + \epsilon) dx - \int \chi^*(x, t) x \psi(x, t) dx \right]. \quad (7-74)$$

现在使用波动方程

[185]

$$\psi(x, t + \epsilon) = \psi(x, t) + \epsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi - \frac{i\epsilon}{\hbar} H \psi, \quad (7-75)$$

$$\chi^*(x, t + \epsilon) = \chi^*(x, t) + \epsilon \frac{\partial \chi^*}{\partial t} = \chi^* + \frac{i\epsilon}{\hbar} [H \chi]^*, \quad (7-76)$$

由问题 4-3, 如果 H 是属于 S 的哈密顿量, 那么近似到 ϵ 的一阶, 有

$$\begin{aligned} \int \chi^*(x, t + \epsilon) x \psi(x, t + \epsilon) dx &= \int \chi^*(x, t) x \psi(x, t) dx \\ &\quad - \frac{i\epsilon}{\hbar} \left[\int \chi^*(x, t) x [H \psi(x, t)] dx - \int [H \chi(x, t)]^* x \psi(x, t) dx \right]. \end{aligned} \quad (7-77)$$

根据式 (4-30), 最后这个积分可以写为 $\int \chi^*(x, t)[Hx\psi(x, t)]dx$, 或更直接地使用算符记号, 有

$$\langle \chi | m\dot{x} | \psi \rangle = -\frac{im}{\hbar} \int \chi^*(xH - Hx)\psi dx. \quad (7-78)$$

这与下式相同:

$$-\frac{i}{\hbar}m \int \chi^* \frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = \int x^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx, \quad (7-79)$$

其中我们已经使用了问题 4-4 的结果. 算符 $(\hbar/i)(\partial/\partial x)$ 称为动量算符, 或更明确地说, 它是表示在 x 方向上的动量算符. 我们已经看到这个名称的理由. 构造 $m\dot{x}$ 的跃迁元等价于把算符 $(\hbar/i)(\partial/\partial x)$ 放在 χ^* 和 ψ 之间, 就像构造 x 的跃迁元等价于把 x 放到 χ^* 和 ψ 之间一样. 若把系统变换到动量表象, 也许可能更清楚地理解这些关系. 若

$$\begin{aligned} \chi(p) &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi(x) e^{-i(p/\hbar)x} dx, \\ \psi(p) &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-i(p/\hbar)x} dx \end{aligned} \quad (7-80)$$

是 χ 和 ψ 的动量表象, 则可以证明:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(p) p \psi(p) \frac{dp}{2\pi\hbar}. \quad (7-81)$$

问题 7-11 证明这一点.

研究此关系的另一个方式如下. 考虑下式给出的跃迁概率幅:

$$\langle \chi | 1 | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x_b, t_b) K(x_b, t_b; x_a, t_a) \psi(x_a, t_a) dx_a dx_b. \quad (7-82)$$

[186] 现在设整个 x_a 轴右移一个小量 Δ . 把新轴称为 x'_a , 有

$$x_a = x'_a - \Delta. \quad (7-83)$$

使用这新变量 x'_a 而不用老变量 x_a , 式 (7-82) 中的跃迁概率幅并不改变. 它化为

$$\begin{aligned} \langle \chi | 1 | \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{x'_a}^{x_b} \chi^*(x_b, t_b) \\ &\times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{i=2}^{N-1} S[x_{i+1}, t_{i+1}; x_i, t_i] + \frac{i}{\hbar} S[x_2, t_2; x'_a - \Delta, t_a] \right\} \\ &\times \psi(x'_a - \Delta, t_a) \mathcal{D}x(t) dx'_a dx_b, \end{aligned} \quad (7-84)$$

其中传播子的路径积分已经用式 (2-22) 的方法写出显式了.

下面把 $S[x_2, t_2; x'_a - \Delta, t_a]$ 和 $\psi(x'_a - \Delta, t_a)$ 展开成泰勒级数, 并只取到一阶项. 特别是指数函数变成

$$\begin{aligned} & \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{i=2}^{N-1} S[x_{i+1}, t_{i+1}; x_i, t_i] + \frac{i}{\hbar} S[x_2, t_2; x'_a, t_a] \right\} \\ & \times \left[1 - \frac{i}{\hbar} \Delta \frac{\partial S[x_2, t_2; x'_a, t_a]}{\partial x'_a} \right]. \end{aligned} \quad (7-85)$$

因为 x'_a 是积分变量, 所以我们可以在定义跃迁概率幅的积分中去掉撇标记. 式 (7-84) 的形式现在变成

$$\begin{aligned} \langle \chi | 1 | \psi \rangle = & \iint \chi^*(b) K(b, a) \psi(a) dx_a dx_b - \frac{i}{\hbar} \Delta \iint \chi^*(b) K(b, a) \\ & \times \left[\frac{\partial S[x_2, t_2; x_a, t_a]}{\partial x_a} \psi(x_a, t_a) + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x_a, t_a)}{\partial x_a} \right] dx_a dx_b, \end{aligned} \quad (7-86)$$

其中我们保留了这样的记号: 点 x_2 是沿路径 $x(t)$ 与点 $x_a = x_1$ 仅隔一小段时间 ϵ 的点, 而 $t_2 = t_1 + \epsilon$.

式 (7-86) 右边第一项恒等于左边的跃迁概率幅. 这意味着, 剩下的项必须是零. 但是剩下的这一项是两个跃迁元的组合. 于是

$$\left\langle \chi \left| -\frac{\partial S[x_2, t_a + \epsilon; x_a, t_a]}{\partial x_a} \right| \psi \right\rangle = \left\langle \chi | 1 | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x_a, t_a)}{\partial x_a} \right\rangle. \quad (7-87)$$

用式 (2-22) 的约定, 我们沿路径的每一个短元采用经典作用量. 于是, 在式 (7-87) 中出现的作用量 $S[b, a]$ 是初始路径元的经典作用量. 它对 x_a 的负导数是 x_a 处动量的经典定义. 所以我们可以写成

$$\langle \chi | p_a | \psi \rangle = \left\langle \chi | 1 | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x_a} \right\rangle. \quad (7-88)$$

这和式 (7-78) 和 (7-79) 中得到的结果一样.

有时碰到复杂的 S , 它也许是由于局部地删除了相互作用部分而得出的, 我们希望求出相应于 t 时刻的动量的泛函 $p(t)$. 前一段的工作提出一个普遍的定义. 只要对应于 t 以前的各时刻的全部坐标都移动 $-\Delta$, 跃迁概率幅 $\langle \chi | 1 | \psi \rangle$ 中的一阶变化便是这个 Δ 乘以 $\langle \chi | p(t) | \psi \rangle$. 从这个原则出发, 可以对任意复杂的 S 找出动量泛函. 用类似方式, 也可用时间变量的移动定义哈密顿量, 即能量泛函, 正如我们将在节 7-7 中要描述的那样.

问题 7-12 若 g 只是位置的任意函数, 证明:

$$\begin{aligned}\left\langle \chi \left| \frac{dg}{dt} \right| \psi \right\rangle &= \left\langle \chi \left| \frac{g(x_{k+1}) - g(x_k)}{\epsilon} \right| \psi \right\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(gH - Hg) \psi dx.\end{aligned}\quad (7-89)$$

考虑 g 也是时间函数的情形. 证明: dg/dt 的跃迁元等价于算符 $-(i/\hbar)(Hg - gH) + \partial g / \partial t$ 的跃迁元.

问题 7-13 证明:

$$\langle \chi | m \ddot{x} | \psi \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(pH - Hp) \psi dx, \quad (7-90)$$

对于由算符或其他方式给出的任何量 A , 论证 dA/dt 等价于 $-(i/\hbar)(AH - HA) + \partial A / \partial t$.

下面我们考虑包括了两个量的表达式 F , 这两个量是迅速相继求值的. 例如

$$F = m \frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} x_k. \quad (7-91)$$

这显然给出

$$\begin{aligned}\langle \chi | F | \psi \rangle &= \frac{m}{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x, t + \epsilon) x K(x, t + \epsilon; y, t) y \psi(y, t) dy dx \\ &\quad - \frac{m}{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x, t) x^2 \psi(x, t) dx,\end{aligned}\quad (7-92)$$

[188] 其中 $t = t_k$. 从式 (4-2) 到达 (4-12) 的推演过程中可见,

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(x, t + \epsilon; y, t) f(y) dy = f(x) - \frac{i\epsilon}{\hbar} H f(x), \quad (7-93)$$

因此, 式 (7-92) 中的第一个积分是

$$\frac{m}{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x, t + \epsilon) x \left(1 - \frac{i\epsilon}{\hbar} H \right) x \psi(x, t) dx. \quad (7-94)$$

用式 (7-76) 表示 χ^* , 再利用 H 的厄米性质, 我们发现, 这个积分是

$$\begin{aligned}&\frac{m}{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x, t) \left(1 + \frac{i\epsilon}{\hbar} H \right) x \left(1 - \frac{i\epsilon}{\hbar} H \right) x \psi(x, t) dx \\ &= \frac{m}{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x) x^2 \psi(x) dx + \frac{im}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x) (Hx - xH) x \psi(x) dx.\end{aligned}\quad (7-95)$$

于是, 最后有

$$\begin{aligned} \left\langle \chi \left| m \frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} x_k \right| \psi \right\rangle &= \frac{im}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x, t) (Hx - xH) x \psi(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x, t) p x \psi(x, t) dx, \end{aligned} \quad (7-96)$$

最后一步由式 (7-78) 得出. 这是下述一般规则的一个例子: 在写对应于相继时间一系列量的跃迁元的积分定义时, 应当按照原跃迁元的时间顺序从右到左逐次写下相应的算符. 如果在它们之间时间间隔 Δt 是有限的, 则必须插入一个 K { 或者换成算符 $\exp[(i/\hbar)L\Delta t]$. (例如, 参看问题 7-16.) 当两个相继量之间的时间间隔 ϵ 趋于零时, 则相应的 K 的极限为一个 δ 函数, 从而得出这规则.

问题 7-14 证明: $(m/\epsilon)(x_{k+1} - x_k)f(x_{k+1})$ 的跃迁概率幅等价于 $(f \cdot p)$ 的跃迁概率幅.

问题 7-15 证明: 对于两个相继动量, 上述规则适用, 就是说,

$$\begin{aligned} \left\langle \chi \left| m \frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} m \frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \right| \psi \right\rangle &= \iint \chi^*(y, t) pp \psi(x, t) dx dy \\ &= -\hbar^2 \iint \chi^*(y, t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) dx dy. \end{aligned} \quad (7-97)$$

[189]

问题 7-16 如果 $t_j = t, t_k = s$, 则对于 $t_j > t_k$, 证明:

$$\left\langle \chi \left| x_j m \frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right| \psi \right\rangle = \iint \chi^*(x, t) x K(x, t; y, s) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \psi(y, s) dy dx. \quad (7-98)$$

若 $t_j < t_k$, 结果如何?

注意, 动量的平方 p^2 相应于 pp , 或两个相继速度各乘以质量再乘在一起(像在问题 7-15 中那样). 它不相应于一个时刻速度的简单平方 $\langle \chi | m^2 (x_{k+1} - x_k)^2 / \epsilon^2 | \psi \rangle$; 因为当 $\epsilon \rightarrow 0$ 时, 后者像 $m\hbar/i\epsilon$ 一样趋于无穷大, 如在节 7-3 特别是在式 (7-49) 中所示. 在极限情况下, $m\hbar/i\epsilon$ 这个表达式与式 (7-97) 左边之间的差实际上是 p^2 , 即

$$\begin{aligned} &\left\langle \chi \left| m^2 \frac{(x_{k+1} - x_k)^2}{\epsilon^2} \right| \psi \right\rangle \\ &= \frac{m\hbar}{i\epsilon} \langle \chi | 1 | \psi \rangle + \left\langle \chi \left| m \frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} m \frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \right| \psi \right\rangle. \end{aligned} \quad (7-99)$$

问题 7-17 应用式 (7-40) 以及 $F = (m/\epsilon)(x_{k+1} - x_k)$ 证明上式.

7-6 矢量势的微扰级数

式(7-49)表明了速度平方跃迁元的奇异性,它说明,在许多包含速度的表达式变换时,必须小心。例如,一个在电磁场中运动的粒子,其拉格朗日量是

$$L(\dot{\mathbf{x}}, \mathbf{x}, t) = \frac{m}{2}|\dot{\mathbf{x}}|^2 - e\phi(\mathbf{x}, t) + \frac{e}{c}\dot{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t). \quad (7-100)$$

让我们取 $\phi=0$,并把矢量势 \mathbf{A} 看作为微扰,求其效应。即由 $S_0=(m/2)\int |\dot{\mathbf{x}}|^2 dt$ 和 $\sigma=(e/c)\int \dot{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) dt$ 出发,我们建立用于微扰处理的级数,并由此求得跃迁元。这样,

$$\langle e^{i\sigma/\hbar} \rangle_{S_0} = \langle 1 \rangle_{S_0} + \frac{i}{\hbar} \langle \sigma \rangle_{S_0} - \frac{1}{2\hbar^2} \langle \sigma^2 \rangle_{S_0} + \dots \quad (7-101)$$

[190] 一阶项是 $ie/\hbar c$ 乘下面的表达式:

$$\left\langle \int_{t_a}^{t_b} \dot{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) dt \right\rangle. \quad (7-102)$$

我们希望把它变换为算符记号。为了对一不连续路径(一系列长为 ϵ 的时间段)定义 σ ,我们可以首先希望,或者是写下

$$\sigma = \frac{e}{c} \sum_k (\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}_k, t_k), \quad (7-103)$$

或者是写下

$$\sigma = \frac{e}{c} \sum_k (\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}_{k+1}, t_{k+1}). \quad (7-104)$$

无论哪一个,在路径为连续的极限都给出 σ 的积分。但是如果观察 \mathbf{A} 的特定分量(比如 A_x),我们发现, $A_x(\mathbf{x}_{k+1}, t_{k+1})$ 与 $A_x(\mathbf{x}_k, t_k)$ 的差近似为

$$(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k) \cdot \nabla A_x + \epsilon \frac{\partial A_x}{\partial t}, \quad (7-105)$$

再乘以 $\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k$ 后,可以预料对每个 k ,上式都是 ϵ^2 量级(当对 k 求和时,便导出仅 ϵ 量级的项)。但是我们的路径不是连续的, $x_{k+1} - x_k$ 方均的跃迁元是 ϵ 量级。事实上(参看问题 7-6),近似到 ϵ 阶,有

$$\begin{aligned} (x_{k+1} - x_k)^2 &\approx -\frac{\hbar\epsilon}{im}, \\ (x_{k+1} - x_k)(y_{k+1} - y_k) &\approx 0, \\ (y_{k+1} - y_k)^2 &\approx -\frac{\hbar\epsilon}{im} \end{aligned}$$

等等. 所以式 (7-103) 与式 (7-104) 之差近似为

$$\frac{e}{c} \sum_k \frac{\hbar\epsilon}{im} \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}_k, t_k) = \frac{e}{c} \frac{\hbar}{im} \int \nabla \cdot \mathbf{A} dt, \quad (7-106)$$

它是一个零阶项. 因此迫切要决定哪个形式是正确的.

第二章已给出这类问题的普遍解答. 所给出的规则是用 $\sum_k S_{cl}(x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k)$ 代替 S , 其中 S_{cl} 是从一点跑到邻点的经典作用量. 没有必要精确计算这个作用量, 而只要足够严密地解决歧义性问题. 为此, 没有足够的准确地计算式 (7-103) 和 (7-104), 但短时间间隔的经典作用量与

$$S_{cl}[k+1, k] = \frac{m}{2} \frac{|\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k|^2}{\epsilon} + \frac{e}{c} (\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k) \cdot \left(\frac{\mathbf{A}(k+1) + \mathbf{A}(k)}{2} \right) \quad (7-107) \quad [191]$$

非常相近. 所以 σ 的正确表达式是式 (7-103) 和式 (7-104) 的平均, 于是式 (7-102) 的跃迁元是

$$\left\langle \sum_k (\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k) \cdot \frac{1}{2} [\mathbf{A}(\mathbf{x}_{k+1}, t_{k+1}) + \mathbf{A}(\mathbf{x}_k, t_k)] \right\rangle. \quad (7-108)$$

把对 k 的求和留待以后计算 (作为对时间的积分), 这个结果表示为算符 $(1/2m)(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p})$ (见问题 7-12).

即在电磁势中, 微扰展开式里的一阶项与式 (6-11) 中的一阶项形式相同, 只是用算符 $[-e/(2mc)](\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p})$ 代替了量 V .

此结论对二阶项不适用. 二阶项要求我们求出

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \left(\frac{e}{\hbar c} \right)^2 \left\langle \left[\int \dot{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) dt \right]^2 \right\rangle = \\ & -\frac{1}{2} \left(\frac{e}{\hbar c} \right)^2 \sum_k \sum_j \left\langle \left[(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k) \cdot \left(\frac{\mathbf{A}(k+1) + \mathbf{A}(k)}{2} \right) \right] \right. \\ & \quad \times \left. \left[(\mathbf{x}_{j+1} - \mathbf{x}_j) \cdot \left(\frac{\mathbf{A}(j+1) + \mathbf{A}(j)}{2} \right) \right] \right\rangle. \quad (7-109) \end{aligned}$$

对于 $j \neq k$ 的项不出任何特殊问题. 事实上, 通过与式 (6-13) 比较以及用算符 $[-e/(2mc)](\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p})$ 代替 V , 我们精确地得到所期望的二阶项. 但是当 $j = k$ 时, 两个速度的重合给出了一个新项. 考虑到问题 7-6 和式 (7-49), 我们得到一个额外的量:

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{e}{\hbar c} \right)^2 \left\langle \frac{i\hbar\epsilon}{m} \sum_k \left(\frac{\mathbf{A}(k+1) + \mathbf{A}(k)}{2} \right)^2 \right\rangle. \quad (7-110)$$

它等价于 $-i(e^2/2\hbar mc^2) \int [\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t)] dt$, 并与势 $[e^2/(2mc^2)] \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ 的一阶作用量有同样效应.

这样, 矢量势作用量的微扰展开式与式 (6-17) 的形式一样. 用算符 $[-e/(2mc)] (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + [e^2/(2mc^2)] \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ 代替势 V . 近似到 A 的二阶, 已经证明了上述结论, 稍加分析就会证明, 到 A 的任何阶, 它都是对的.

[192]

一个在矢量势 \mathbf{A} 中运动粒子的哈密顿量是

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right). \quad (7-111)$$

它与自由粒子的 H [它是 $(1/2m)\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$] 的差恰是算符 $[-e/(2mc)](\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + [e^2/(2mc^2)] \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$. 这是达到我们刚刚所得结果更为容易的方法.

7-7 哈密顿量

应用至此所推导出来的内容, 很容易写出哈密顿量的跃迁概率幅. 取动量平方的跃迁概率幅除以 $2m$, 再加上势的跃迁概率幅. 在这种方式中, t_k 时刻的哈密顿量本身可以写为

$$H_k = \frac{m}{2} \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right) \left(\frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \right) + V(x_k), \quad (7-112)$$

而用算符形式, 我们有哈密顿量的跃迁元

$$\langle \chi | H | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^* \left[\frac{p^2}{2m} + V(x) \right] \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^* H \psi dx. \quad (7-113)$$

尽管这个确定哈密顿量跃迁概率幅的方法给出完全正确的结果, 但它还是有点人为的性质, 因为它没有表示出哈密顿量和时间之间的重要关系. 所以下面我们将考虑这个跃迁元的另一个定义, 它是基于研究移动时间时状态所发生的变化. 只需给出 S 的形式 (无论多么复杂), 这个方法也将使我们能够定义 H_k .

为了完成这个研究, 把时间轴分成许多无限小的段, 就像定义路径积分时做过的那样. 但现在必须指出, 没有必要把时间分成相等的间隔. 显然, 把时间分成相等间隔的任何分法都是不必要的. 而分成瞬刻 t_i 的任何做法都是令人满意的; 取极限过程是让最大的间隔 $t_{i+1} - t_i$ 趋近于零来表征的.

[193]

为简单起见, 设系统由在一维中运动的一个粒子组成. 其作用量表示为和:

$$S = \sum_i S[x_{i+1}, t_{i+1}; x_i, t_i], \quad (7-114)$$

其中

$$S[x_{i+1}, t_{i+1}; x_i, t_i] = \int_{t_i}^{t_{i+1}} L(\dot{x}, x, t) dt. \quad (7-115)$$

这个表达式中的积分沿 t_i 时刻的 x_i 点和 t_{i+1} 时刻的 x_{i+1} 点之间的经典路径进行。对于一维例子，可以写（足够准确）为

$$S[x_{i+1}, t_{i+1}; x_i, t_i] = \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{i+1} - x_i}{t_{i+1} - t_i} \right)^2 - V(x_i) \right] (t_{i+1} - t_i). \quad (7-116)$$

与 t_i 时刻遍及 x_i 的积分有关的归一化常数和前面已经用过的一样，即

$$A = \left[\frac{2\pi\hbar i(t_{i+1} - t_i)}{m} \right]^{1/2}. \quad (7-117)$$

现在可以研究时间移动中引起的状态变化与 H 的关系。考虑一个由时空区域 R 限定的状态 $\psi(t)$ 。现在设想，在同一时刻 t 我们考虑由另一个区域 R_δ 限定的另一个状态 $\psi_\delta(t)$ 。假定区域 R_δ 与 R 完全相同，只不过它早一段时间 δ ，即整体地向过去移动了时间 δ 。制备 R_δ 中的系统所需要的全部仪器与 R 的一样，只是早一段时间 δ 起作用。若 L 显含时间，则它也要移动；即状态 ψ_δ 由推导 ψ 时所用的 L 得到，只不过书写 L_δ 用的时间变量是 $t + \delta$ 。

现在要问：状态 ψ_δ 与 ψ 有什么不同？在任何测量中，在某个固定区域 R' 里发现系统的机会不同，这取决于原来的区域是 R 还是 R_δ 。考虑由时间移动 δ 在跃迁概率幅 $\langle \chi | 1 | \psi_\delta \rangle$ 中产生的变化。我们可以把这个移动认为是：当 $i \leq k$ 时，把所有 t_i 的值减少一个量 δ ，而当 $i > k$ 时，让所有 t_i 不变。

如果读者预见到这一点，他可能认为我们要碰到麻烦。很清楚，我们最终要做的是在所有无限小时间间隔减小到零时，取积分的极限。然而，采用目前的做法，至少有某一个时间间隔 $t_{k+1} - t_k$ 有下限，因此，它不可能无限减少。可以假设时间移动 δ 本身是时间的函数来解决这个问题。我们可以想象，在 $t = t_k$ 以前，它平滑地开启，在 $t = t_k$ 以后，它平滑地关闭。然后使 δ 的时间变化固定，我们可以让全部时间间隔继续平滑地降到零，包括 $t_{k+1} - t_k$ 。其后可以令 δ 的大小趋于零来研究这个时间移动的一阶效应。由这个更严格过程所获得的结果基本上与本例中所使用程序得到的一样。

现在回过头来研究这个时间移动的效应。我们看到，式 (7-115) 定义的作用量 $S[x_{i+1}, t_{i+1}; x_i, t_i]$ 不会变化，只要 t_{i+1} 和 t_i 都改变同一个量。另一方面， $S[x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k]$ 变为 $S[x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k - \delta]$ 。进而，与遍及 dx_k 积分相联系的常数 A 也改变成

$$A_k = \left[\frac{2\pi\hbar i(t_{k+1} - t_k + \delta)}{m} \right]^{1/2}. \quad (7-118)$$

我们用式 (7-2) 定义跃迁概率幅。记住，路径积分与作用量 S 和归一化常数 A (它们都由于时间移动而改变) 都有关；近似到 δ 的一阶，我们可以把跃迁概率幅的变化写为

$$\langle \chi | 1 | \psi \rangle - \langle \chi | 1 | \psi_\delta \rangle = \left\langle \chi \left| \frac{\partial S[x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k]}{\partial t_k} + \frac{\hbar}{2i(t_{k+1} - t_k)} \right| \psi \right\rangle \frac{i\delta}{\hbar}, \quad (7-119)$$

其中第二项来自 A 的变化。我们希望把与量子力学中哈密顿量相应的泛函定义为

$$H_k = \frac{\partial S[x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k]}{\partial t_k} + \frac{\hbar}{2i(t_{k+1} - t_k)}. \quad (7-120)$$

式 (7-120) 右边第一项是经典哈密顿量的定义。在量子力学定义中，为了使 H_k 在时间间隔 $t_{k+1} - t_k$ 趋于零时保持有限，上式中的第二项是必要的。这后一项是由于时间移动 δ 所引起归一化常数 A 变化的结果。

把这个结果用于式 (7-116) 所表示的特殊一维例子，可以把算符 H_k 写为

$$\begin{aligned} H_k &= \frac{m}{2} \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{t_{k+1} - t_k} \right)^2 + \frac{\hbar}{2i(t_{k+1} - t_k)} + V(x_{k+1}) \\ &= \frac{m}{2} \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{t_{k+1} - t_k} \right) \left(\frac{x_k - x_{k-1}}{t_k - t_{k-1}} \right) + V(x_k). \end{aligned} \quad (7-121)$$

[195] 上式中的第二步是根据式 (7-54) 中获得的结果。把速度的平方写成两个相继速度的乘积，我们就能去掉明显的附加项 $\hbar/[2i(t_{k+1} - t_k)]$ 。

对所有 $t < t_k$ 的值使用关系式 $t_\delta = t - \delta$ ，有

$$\psi(t) = \psi(t_\delta) + \delta \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi_\delta + \delta \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (7-122)$$

它把两个区域 R 和 R_δ 中定义的函数 ψ 联系起来了。这样，综合式 (7-119)、(7-120) 和 (7-122) 所获得的结果式 (7-123) 可以使算符与薛定谔方程以及路径积分的关系形成一个完整的循环。

$$\delta \left\langle \chi | 1 | \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle = \frac{i}{\hbar} \delta \langle \chi | H_k | \psi \rangle, \quad (7-123)$$

它使我们又一次回到薛定谔方程

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H \psi. \quad (7-124)$$

对于无论多么复杂的作用量，只要找出当 t 之前所有时间移动 $-\delta$ 时跃迁元 $\langle \chi | 1 | \psi \rangle$ 中的一阶改变，并把它写为 $\delta \langle \chi | H(t) | \psi \rangle$ ，我们就能找出哈密顿量的表达式（即相应于能量的泛函）。

第八章

谐振子

谐振子问题也许是量子力学中最简单的问题. 我们在问题 3.8 中已经完全解决了这个问题, 谐振子运动的传播子是 [198]

$$K(x_b, T; x_a, 0) = \left(\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin \omega T} \right)^{1/2} \cdot \exp \left\{ \frac{i m \omega}{2 \hbar \sin \omega T} [(x_b^2 + x_a^2) \cos \omega T - 2 x_b x_a] \right\}. \quad (8-1)$$

如果我们要充分利用它, 那么我们应该考虑涉及谐振子的种种问题, 或者是精确地, 或者是近似地. 本章的目的是描述几个这样的问题, 有的只涉及单个谐振子, 有的则涉及相互作用的多个谐振子的系统. 我们本可以将这个工作推向极端, 以便包括种种 (如金属板、杆等) 经典振动问题, 但这些系统太大了, 致使分析其量子力学修正是浪费时间. 所以最好还是来看原子尺度的系统. 例如, 我们可以分析 CO 分子的振动. 这当中, 我们发现, 碳原子和氧原子之间的势能不是精确地二次函数. 然而, 对于低能状态, 这个势近似是二次函数, 对于许多应用来说, 纯谐振子处理都是一个好近似.

在更为复杂得多的多原子分子中, 当激发能不太高时, 原子的移动比它们的间隔小很多. 在此情况下, 势能仍然是十分接近于坐标的二次函数. 从而系统近似等价于一组耦合谐振子. 从某种观点来看, 一个固态晶体是大尺度的多原子分子. 因此, 它是相互作用谐振子的巨大的列阵.

作为另一个例子, 我们可以考虑一个空腔中的电磁场. 按经典理论, 会有几种驻波花样 (即模式), 其中场可以按一定频率简谐地振动. 按量子力学, 每一个模式构成一个量子振子.

8-1 简单谐振子

薛定谔方程的解 这一节中, 我们将阐述几个描述简单一维谐振子的关系式。我们将从薛定谔方程这种术语开始。问题 2-2 给出了描述一维谐振子的拉格朗日量:

[199]

$$L = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 - \omega^2 x^2). \quad (8-2)$$

在目前的处理过程中, 我们要用到的相应的哈密顿量是

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2. \quad (8-3)$$

于是波动方程为

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}H\psi = -\frac{i}{\hbar}\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2\right)\psi. \quad (8-4)$$

因为此哈密顿量与时间无关, 所以容易分离波动方程, 并且得到具有确定能量 E_n 的定态波函数。与时间有关部分正比于 $\exp(-iE_n t/\hbar)$ 。

记得, 动量算符 p 相应于对 x 微商 (参看节 7-5), 可以把空间部分波函数的薛定谔方程写为

$$H\phi_n(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi_n(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}\phi_n(x) = E_n\phi_n. \quad (8-5)$$

此方程容易求解。在许多量子力学书中都给出了其结果^①。能量本征值是

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (8-6)$$

其中 n 是整数 $0, 1, 2, \dots$ 本征函数 $\phi_n(x)$ 为

$$\phi_n(x) = \frac{1}{(2^n n!)^{1/2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) e^{-(m\omega/2\hbar)x^2}, \quad (8-7)$$

其中函数 H_n 是厄米多项式:

^① L. I. Schiff, Quantam Mechanics, 2d ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1955.

$$\begin{aligned}
 H_0(y) &= 1, \\
 H_1(y) &= 2y, \\
 H_2(y) &= 4y^2 - 2, \\
 &\vdots \\
 H_n(y) &= (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}. \tag{8-8}
 \end{aligned}$$

这些厄米多项式最好由其母函数定义

[200]

$$e^{-t^2+2ty} = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(y) \frac{t^n}{n!}. \tag{8-9}$$

我们可以用另一种方式得到这些结果。这些函数 ϕ_n 原来是从解微分方程（即在时间无关情况下）得到的。然而，我们已经有了时间有关情况下的解。从这个解我们应能直接推导出这些函数。完成这个推导是有教益的，以便作为例证说明前几章中已经推导出的某些公式。

由传播子求解 我们已经在问题 3-8 中算出描述振子运动的传播子。另一方面，由式 (4-59) 知道，这个传播子可以展开为时间的指数函数乘以能量本征函数的积，即

$$\begin{aligned}
 &\left(\frac{m\omega}{2\pi i\hbar \sin \omega T} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin \omega T} [(x_b^2 + x_a^2) \cos \omega T - 2x_b x_a] \right\} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(i/\hbar) E_n T} \phi_n(x_b) \phi_n^*(x_a). \tag{8-10}
 \end{aligned}$$

使用关系

$$\begin{aligned}
 i \sin \omega T &= \frac{1}{2} e^{i\omega T} (1 - e^{-2i\omega T}), \\
 \cos \omega T &= \frac{1}{2} e^{i\omega T} (1 + e^{-2i\omega T}), \tag{8-11}
 \end{aligned}$$

我们可以把式 (8-10) 左边写为

$$\begin{aligned}
 &\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} e^{-i\omega T/2} (1 - e^{-2i\omega T})^{-1/2} \\
 &\times \exp \left\{ -\frac{m\omega}{2\hbar} \left[(x_b^2 + x_a^2) \left(\frac{1 + e^{-2i\omega T}}{1 - e^{-2i\omega T}} \right) - \frac{4x_b x_a e^{-i\omega T}}{1 - e^{-2i\omega T}} \right] \right\}. \tag{8-12}
 \end{aligned}$$

若我们把式 (8-12) 展开为 $\exp(-i\omega T)$ 的幂级数，则可以得到式 (8-10) 右边形式的级数。因为第一个因子是 $\exp(-i\omega T/2)$ ，所以很清楚，展开式中的所有项

都具有 $\exp(-i\omega T/2) \exp(-in\omega T)$ 的形式, 其中 $n = 0, 1, 2, \dots$. 这意味着, 能级由下式给出:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (8-13)$$

为了找到波函数, 我们必须彻底完成这个展开式. 我们将只写到 $n = 2$ 作为例子来说明这个方法. 展开式 (8-10) 左边到这一阶, 有

$$\begin{aligned} [201] & \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} e^{-i\omega T/2} \left(1 + \frac{1}{2} e^{-2i\omega T} + \dots \right) \times \exp \left\{ -\frac{m\omega}{2\hbar} [(x_b^2 + x_a^2) \right. \\ & \quad \left. \times (1 + 2e^{-2i\omega T} + \dots) - 4x_b x_a (e^{-i\omega T} + \dots)] \right\} \end{aligned} \quad (8-14)$$

或

$$\begin{aligned} & \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} e^{-i\omega T/2} \left(1 + \frac{1}{2} e^{-2i\omega T} + \dots \right) e^{-(m\omega/2\hbar)(x_b^2 + x_a^2)} \\ & \quad \times \left[1 + \frac{2m\omega}{\hbar} x_b x_a e^{-i\omega T} + \frac{1}{2} \left(\frac{2m\omega}{\hbar} \right)^2 x_b^2 x_a^2 e^{-2i\omega T} \right. \\ & \quad \left. - \frac{m\omega}{\hbar} (x_b^2 + x_a^2) e^{-2i\omega T} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (8-15)$$

由此, 我们可以挑出最低项的系数:

$$\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} e^{-i\omega T/2} e^{-(m\omega/2\hbar)(x_b^2 + x_a^2)} = e^{-(i/\hbar)E_0 T} \phi_0(x_b) \phi_0^*(x_a). \quad (8-16)$$

这意味着 $E_0 = \hbar\omega/2$, 以及

$$\phi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \quad (8-17)$$

我们已经选择 $\phi_0(x)$ 是实的量. 我们可以让它包含因子 $\exp(i\delta)$ 而使它成为复的, 其中 δ 是一个 (实) 常数; 然而对于任何物理结果, 这没有差别.

展开式中的二阶项是

$$\begin{aligned} & \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} e^{-i\omega T/2} e^{-(m\omega/2\hbar)(x_b^2 + x_a^2)} \frac{2m\omega}{\hbar} x_b x_a e^{-i\omega T} \\ & = e^{-(i/\hbar)E_1 T} \phi_1(x_b) \phi_1^*(x_a). \end{aligned} \quad (8-18)$$

这意味着 $E_1 = (3/2)\hbar\omega$, 以及

$$\phi_1(x) = \left(\frac{2m\omega}{\hbar} \right)^{1/2} x \phi_0(x). \quad (8-19)$$

再下一项相应于 $E_2 = (5/2)\hbar\omega$. 这项中与 x_b 和 x_a 有关的部分是

$$\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} e^{-(m\omega/2\hbar)(x_b^2 + x_a^2)} \left[\frac{1}{2} + \frac{2m^2\omega^2}{\hbar^2} x_b^2 x_a^2 - \frac{m\omega}{\hbar} (x_b^2 + x_a^2) \right]. \quad (8-20)$$

它必然与 $\phi_2(x_b)\phi_2^*(x_a)$ 一样. 因为方括号中的表示式可重写为

$$\frac{1}{2} \left(\frac{2m\omega}{\hbar} x_b^2 - 1 \right) \left(\frac{2m\omega}{\hbar} x_a^2 - 1 \right), \quad (8-21)$$

所以我们找到

$$\phi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2m\omega}{\hbar} x^2 - 1 \right) \phi_0(x). \quad [202] \quad (8-22)$$

这些结果可以与由式 (8-7) 和 (8-8) 给出的波动方程的解相比较.

用这种方式可以得到所有波函数. 然而, 直接从这个展开式得到 $\phi_n(x)$ 的普遍形式都是一个困难的代数问题. 在下面问题中, 我们说明一个不那么直接的方法.

问题 8-1 注意, 从任意态 $\psi(x)$ 到另一态 $\chi(x)$ 的概率幅是式 (7-1) 中定义的跃迁概率幅 $\langle \chi | 1 | \psi \rangle$.

假设用正交函数系 $\phi_n(x)$ 展开 $\psi(x)$ 和 $\chi(x)$, 其中 $\phi_n(x)$ 是波动方程的解, 它与传播子 $K(b, a)$ 的关系在节 4-2 中讨论过了. 于是

$$\psi(x) = \sum_n \psi_n \phi_n(x), \quad \chi(x) = \sum_n \chi_n \phi_n(x). \quad (8-23)$$

使用系数 ψ_n 和 χ_n 以及式 (4-59) 证明, 跃迁概率幅可以写为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x_b) K(x_b, T; x_a, 0) \psi(x_a) dx_a dx_b = \sum_n \chi_n^* \psi_n e^{-(i/\hbar) E_n T}. \quad (8-24)$$

其次, 假设我们选择特殊的一对函数 $\psi(x)$ 和 $\chi(x)$, 使得式 (8-24) 右边的展开式是简单的. 则得到系数 ψ_n 以后, 我们可以从展开式 (8-23) 得到关于波函数 $\phi_n(x)$ 的某些信息. 设我们选择下述形式的函数 $\psi(x)$ 和 $\chi(x)$:

$$\psi(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-(m\omega/2\hbar)(x-a)^2}, \quad (8-25)$$

$$\chi(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-(m\omega/2\hbar)(x-b)^2}. \quad (8-26)$$

这些函数呈现高斯型分布, 分别以 a 和 b 为中心. 令 $\psi_n = \psi_n(a), \chi_n = \psi_n(b)$. 确定跃迁概率幅 $\langle \chi | 1 | \psi \rangle$, 式中 $\psi(x)$ 和 $\chi(x)$ 分别由式 (8-25) 和式 (8-26) 给出, 而传播子是式 (8-1) 给出的谐振子传播子. 完成式 (8-24) 中的积分, 给出

$$\exp \left\{ -\frac{i\omega T}{2} - \frac{m\omega}{4\hbar} (a^2 + b^2 - 2ab e^{-i\omega T}) \right\} = \sum_n \psi_n^*(b) \psi_n(a) e^{-(i/\hbar) E_n T}. \quad (8-27)$$

由这个结果证明: $E_n = \hbar\omega[n + (1/2)]$, 以及

[203]

$$\psi_n(a) = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{n/2} \frac{a^n}{\sqrt{n!}} \exp\left\{-\frac{m\omega a^2}{4\hbar}\right\}. \quad (8-28)$$

在式 (8-23) 中应用这个结果, 用式 (8-7) 中给出的形式写出 $\phi_n(x)$, 把 $H_n(y)$ 看成未知函数. 由此推导这些函数 $H_n(y)$ 的母函数即式 (8-9).

8-2 多原子分子

在前一节, 我们推导了描述简单谐振子的波函数和能级. 本节通过研究多原子分子, 我们开始研究相互作用的振子系统. 作为分析的开端, 我们指定描述分子中每一个原子位置的坐标. 任何特定原子 a 的位置由三个笛卡儿坐标 x_a 、 y_a 、 z_a 给出, 其原点位于该原子的平衡位置. 若这个原子的质量是 m_a , 则整个分子的动能为

$$\sum_a \frac{1}{2} m_a (\dot{x}_a^2 + \dot{y}_a^2 + \dot{z}_a^2), \quad (8-29)$$

此处求和对分子中所有原子进行.

对于这种一般性讨论, 比较方便的是避开这种描述中的矢量关系, 办法是作下面的修改. 设这分子中有 N 个原子. 用下述方式定义 $n = 3N$ 个笛卡儿坐标:

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m_a} x_a, & q_2 &= \sqrt{m_a} y_a, & q_3 &= \sqrt{m_a} z_a, \\ q_4 &= \sqrt{m_b} x_b, & q_5 &= \sqrt{m_b} y_b, & \cdots & \end{aligned} \quad (8-30)$$

用这些新坐标, 动能的形式为

$$\text{K. E.} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \dot{q}_j^2. \quad (8-31)$$

势能是全部位移 q_j 的函数 $V(q_1, q_2, \dots, q_n)$. 可以在平衡位置 $q_j = 0$ 附近把 V 展开成泰勒级数, 即

$$\begin{aligned} [204] \quad V(q_1, q_2, \dots, q_n) &= V(0, 0, \dots, 0) + \sum_{j=1}^n q_j V_j(0, 0, \dots, 0) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n q_j q_k V_{jk}(0, 0, \dots, 0) + \dots, \end{aligned} \quad (8-32)$$

其中

$$V_j = \frac{\partial V}{\partial q_j}, \quad V_{jk} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_k}. \quad (8-33)$$

第一项是平衡位置处的势能. 它是与 q_j 无关的常数. 我们指定这个常数势能值为零, 并以与此指定相一致的方式来量度所有其他势能. 因此, 第一项可以从展开式中去掉. 下一项中出现因子 $V_j(0, 0, \dots, 0)$. 这是与坐标 q_j 相联系并在平衡位置求值的势梯度 (即力). 因此, 这个因子是零, 并且这项可以从级数中去掉. 换句话说, 因为平衡相应于势能取极小值, 所以对于平衡位置附近的位移, 势能的一阶改变必然为零.

出现在下一项中的因子 $V_{jk}(0, 0, \dots, 0)$ 由一系列常数组成, 这些常数的值取决于分子结构. 把这些常数叫做 v_{jk} . 现在假设略去所有更高阶项. 即我们取近似, 使势能只包含坐标的二次项. 即使势不是坐标的纯二次函数, 我们的近似在位移很小时也是能成立的. 正是用了这个近似, 我们才把分子表示成谐振子系统.

综合式 (8-31) 和 (8-32), 我们可以把拉格朗日量写为

$$L = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \dot{q}_j^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n v_{jk} q_j q_k. \quad (8-34)$$

接着, 把这个拉格朗日量引进定义一个传播子[°] 的路径积分中, 这个传播子描述了分子中原子的运动,

$$K = \int \cdots \iint \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \int \dot{q}_j^2(t) dt - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n v_{jk} \int q_j(t) q_k(t) dt \right] \right\} \\ \times \mathcal{D}q_1(t) \mathcal{D}q_2(t) \cdots \mathcal{D}q_n(t). \quad (8-35)$$

这些路径积分全部是高斯型的, 因此, 可用节 3-5 讨论的方法来计算. 为了实现那种计算, 我们必须找到那些路径 $\bar{q}_j(t)$, 它们给作用量积分以稳定值. 相对每一个 $q_j(t)$ 的变分给出这些路径, 它们是方程

$$\ddot{\bar{q}}_j(t) = - \sum_{k=1}^n v_{jk} \bar{q}_k(t) \quad (8-36) \quad [205]$$

的解. 上面这个方程表示: 在某特定方向上施于任何单个原子的也是所有原子的位移的某个线性组合.

这种相互作用振子系统已经从经典角度相当详尽地分析过了. 因为在许多量子力学问题中, 我们把获得经典作用量作为解传播子的第一步, 所以所有这些经典工作对我们都有很大价值. 经典分析的一个重要结果如下. 有一些特殊的使分子变形的方式, 以致随着时间流逝, 分子作简单的周期性正弦运动. 形变的花样保持相同, 只是形变的大小随时间正弦型变化. 不同的形变花样, 或如我们所说, 不同的模, 一般相应于不同的频率. 可能有具有零频率的模, 某

一群模可能都有相同的频率。重要的事实是：分子的任何小位移运动可以由这些模的线性组合构成。这些模叫做简正模。

如果分子中有 N 个原子，则它有 $n = 3N$ 个运动的模。例如， CO_2 分子有九个模，如图 8-1 所示，其中用箭头标出了每个原子的运动。只有模 1 到模 4 是周期的（即有非零频率），图中所表示的是前半周期的运动方向。后半周期时，所有箭头都要反向。

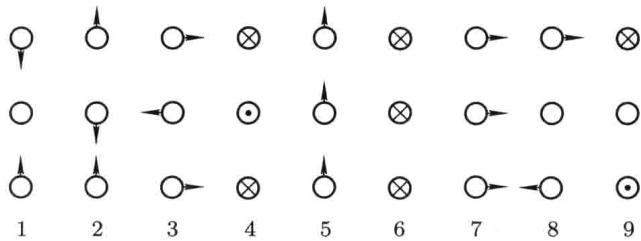


图 8-1 CO_2 分子的简正模。符号 \odot 表示由低平面向外运动，而 \otimes 表示向里运动。模 1 到 4 是周期运动；模 5 到 7 是连续平动；模 8 和 9 是连续转动。

[206] 下一步我们将推导这些模的数学描述。当然，这种推导是经典物理的，而不是量子力学的。考虑频率为 ω 的特定模。所有坐标 $q_j(t)$ 一起以相同频率运动。一定有一组特殊的初始位移 a_j （对于不同的模，它不同）符合下列条件，如果所有初始速度为零，则任何坐标的后继运动可以写为

$$q_j(t) = a_j \cos \omega t. \quad (8-37)$$

将其代入式 (8-36)，给出

$$\omega^2 a_j = \sum_{k=1}^n v_{jk} a_k. \quad (8-38)$$

后一方程实际上是几个未知数 a_j 的 n 个方程。因为它是齐次的，所以仅当其系数行列式等于零时它才有解（非平凡解）。于是我们要求

$$\begin{bmatrix} v_{11} - \omega^2 & v_{12} & \cdots & v_{1n} \\ v_{21} & v_{22} - \omega^2 & \cdots & v_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{n1} & v_{n2} & \cdots & v_{nn} - \omega^2 \end{bmatrix} = 0. \quad (8-39)$$

这个方程对 ω^2 有 n 个解。对于某特定解 ω_α ，我们可以得到方程组 (8-38) 的解，称为 $a_{j\alpha}$ 。常数 $a_{j\alpha}$ 相互间的相对大小是确定了，但它们的绝对大小还没有定。我们将按下列条件选择这个大小：

$$\sum_{j=1}^n a_{j\alpha}^2 = 1. \quad (8-40)$$

我们可以对 n 个模 ($\alpha = 1, 2, \dots, n$) 全都重复这个过程, 我们确定 n 个 ω_α 值, 再对应于每个 ω_α 求得 n 个常数解 $a_{j\alpha}$ ($j = 1, 2, \dots, n$). 系统的任何可能运动是这些模的线性组合. 我们可以把运动的一般类型写为

$$q_j(t) = \sum_{\alpha=1}^n C_\alpha a_{j\alpha} \cos(\omega_\alpha t + \delta_\alpha). \quad (8-41)$$

其中振幅常数 C_α 和相位常数 δ_α 取决于初始条件. 把上式代入方程 (8-36) 便很容易地证实, 这个表达式确实表示了系统的运动.

在式 (8-41) 中, 用复数记号是方便的, 即

$$q_j(t) = \operatorname{Re} \left\{ \sum_{\alpha=1}^n C_\alpha a_{j\alpha} e^{i\omega_\alpha t} e^{i\delta_\alpha} \right\} = \operatorname{Re} \left\{ \sum_{\alpha=1}^n c_\alpha a_{j\alpha} e^{i\omega_\alpha t} \right\}, \quad (8-42)$$

这个表示中只有实部才有物理意义. 复常数 c_α 取决于初始条件, 并可用下述方法确定. 设初始位置和初始速度分别为 $q_j(0)$ 和 $\dot{q}_j(0)$, 则有

$$\begin{aligned} q_j(0) &= \operatorname{Re} \left\{ \sum_{\alpha=1}^n c_\alpha a_{j\alpha} \right\} = \sum_{\alpha=1}^n \operatorname{Re}\{c_\alpha\} a_{j\alpha}, \\ \dot{q}_j(0) &= \operatorname{Re} \left\{ \sum_{\alpha=1}^n i c_\alpha a_{j\alpha} \omega_\alpha \right\} = - \sum_{\alpha=1}^n \operatorname{Im}\{c_\alpha\} a_{j\alpha} \omega_\alpha. \end{aligned} \quad (8-43)$$

因为常数 $a_{j\alpha}$ 全是实的, 这对方程确定了 c_α 的实部和虚部.

我们可以用简单方法解方程 (8-43), 即使用由式 (8-48) 表示的重要性质. 我们先来证明它. 对于任何特定的 α , 常数 $a_{j\alpha}$ 满足

$$\omega_\alpha^2 a_{j\alpha} = \sum_{k=1}^n v_{jk} a_{k\alpha}. \quad (8-44)$$

若在此方程两边乘以 $a_{j\beta}$, 并对全部 j 的值求和, 则发现,

$$\omega_\alpha^2 \sum_{j=1}^n a_{j\alpha} a_{j\beta} = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n v_{jk} a_{k\alpha} a_{j\beta}. \quad (8-45)$$

因为系数 v_{jk} 是对称的, 所以当 α 和 β 交换时, 式 (8-45) 右边不变. 这意味着

$$(\omega_\alpha^2 - \omega_\beta^2) \sum_{j=1}^n a_{j\alpha} a_{j\beta} = 0. \quad (8-46)$$

于是, 若频率 ω_α 与 ω_β 不同, 则必然有

$$\sum_{j=1}^n a_{j\alpha} a_{j\beta} = 0. \quad (8-47)$$

若两个频率相同, 则常数 $a_{j\alpha}$ 不能确定. 然而, 这时有任意选择的自由, 我们可以这样选择, 使当 $\alpha \neq \beta$ 时, 它们满足式 (8-47). 于是, 再加上运用式 (8-40) 中定义的归一化, 最终可以写成

$$[208] \quad \sum_{j=1}^n a_{j\alpha} a_{j\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \quad (8-48)$$

其中 $\delta_{\alpha\beta}$ 是克罗内克 δ 符号.

我们现在能容易地从式 (8-43) 求出 c_α 的实部. 把式 (8-43) 中第一式两边同乘以 $a_{j\beta}$, 再对所有 j 值求和. 除了 $\alpha = \beta$ 项以外, 右边其他项都等于零, 于是有

$$\operatorname{Re}\{c_\beta\} = \sum_{j=1}^n a_{j\beta} q_j(0). \quad (8-49)$$

同类似方式, 我们可以求出

$$\operatorname{Im}\{c_\beta\} = -\frac{1}{\omega_\beta} \sum_{j=1}^n a_{j\beta} \dot{q}_j(0). \quad (8-50)$$

因此, 知道了系统的简正模和运动的初始条件, 就可以完整地描述系统的任何运动.

8-3 简正坐标

我们可以用另一种方式来分析系统的运动. 让我们选择一组新坐标 $Q_\alpha(t)$, 它们是老坐标的特定线性组合, 即

$$Q_\alpha(t) = \sum_{j=1}^n a_{j\alpha} q_j(t). \quad (8-51)$$

换个方式, 老坐标也可以用新坐标表示:

$$q_j(t) = \sum_{\alpha=1}^n a_{j\alpha} Q_\alpha(t). \quad (8-52)$$

使用式 (8-48), 可以把系统的动能写为

$$\text{K. E.} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \dot{q}_j^2 = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n a_{j\alpha} a_{j\beta} \dot{Q}_\alpha \dot{Q}_\beta = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \dot{Q}_\alpha^2. \quad (8-53)$$

势能是

$$V = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n v_{jk} q_j q_k = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n v_{jk} a_{j\alpha} a_{k\beta} Q_\alpha Q_\beta. \quad (8-54)$$

由式 (8-38), 我们有

$$\sum_{k=1}^n v_{jk} a_{k\beta} = \omega_\beta^2 a_{j\beta}, \quad (8-55)$$

这意味着, 势能可以写为 [使用式 (8-48)]

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \omega_\beta^2 Q_\alpha Q_\beta \sum_{j=1}^n a_{j\alpha} a_{j\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2. \quad (8-56)$$

于是, 式 (8-34) 中的拉格朗日量可以用新变量写为

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n (\dot{Q}_\alpha^2 - \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2). \quad (8-57)$$

这种形式的拉格朗日量表示了一组不再相互作用的谐振子. 即变量分离了. 每个振子的质量为 1, 其独特的频率为 ω_α . 一个特定振子的运动方程是

$$\ddot{Q}_\alpha(t) = -\omega_\alpha^2 Q_\alpha(t). \quad (8-58)$$

这意味着, 每个模以其特有频率自由振动, 而与其他任何模无关. 比较式 (8-49) 和 (8-50) 与式 (8-51), 我们看到, c_β 的实部和 $-c_\beta \omega_\beta$ 的虚部恰好分别是 β 模的初始坐标 $Q_\beta(0)$ 和初始速度 $\dot{Q}_\beta(0)$. 因此, 这个复杂分子等价于独立谐振子的一个简单组合.

这组新坐标 Q_α 使我们能把系统描述为一组独立振子, 我们把这组新坐标叫做 **简正坐标**. 利用式 (8-57) 给出的拉格朗日量, 我们可以把用简正坐标描述系统运动的路径积分写为

$$K = \int \cdots \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \int [\dot{Q}_\alpha^2(t) - \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2(t)] dt \right\} \mathcal{D}Q_1(t) \cdots \mathcal{D}Q_n(t). \quad (8-59)$$

这个结果也可以用显明的代换 $q_j(t) = \sum_\alpha a_{j\alpha} Q_\alpha(t)$ 直接从式 (8-35) 获得. 这个指数就像经典情形一样简化, 而 $\mathcal{D}q_1 \cdots \mathcal{D}q_n = \mathcal{D}Q_1 \cdots \mathcal{D}Q_n$ 顶多差一个常数因子. [因为坐标变换是线性的, 所以系数行列式是常数. 任何这类常数可以包含在路径积分 $\mathcal{D}Q_1 \cdots \mathcal{D}Q_n$ 的归一化因子的定义之中.]

这种形式的路径积分可以断开成一些路径积分的乘积, 即

$$K = \prod_{\alpha=1}^n \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \int [\dot{Q}_\alpha^2(t) - \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2(t)] dt \right\} \mathcal{D}Q_\alpha(t), \quad (8-60)$$

其中每个路径积分只描述一个模, 而每个模是一个简单的一维振子, 我们已经得到了它的解. 用这种方式就可以分析任何相互作用谐振子问题.

因为传播子的路径积分可以分开成许多路径积分的乘积, 从而系统处于特定能态的波函数可以写为每个模的波函数的乘积, 正像在节 3-8 中讨论的那样.

如节 8-1 中所阐明的, 每个离散模的波函数正比于 $e^{-(i/\hbar)E_n t}$, 式中 E_n 是该模的能量. 于是这些波函数的乘积正比于 $\exp \left\{ -(i/\hbar) \left(\sum_n E_n \right) t \right\}$. 由此得到: 振子系统的总能量等于全部离散模的能量的和. α 模的能量是 $\hbar\omega_\alpha \left(m_\alpha + \frac{1}{2} \right)$, 式中 m_α 是整数. 于是整个系统的能量是

$$E = \hbar\omega_1 \left(m_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_2 \left(m_2 + \frac{1}{2} \right) + \cdots + \hbar\omega_n \left(m_n + \frac{1}{2} \right), \quad (8-61)$$

其中 m_1, m_2, \dots, m_n 全是整数 (包括零). 它们的所有互不相关的选择都是允许的, 因为振子 1、振子 2、… 的激发程度可能不同.

如果 $\phi_m(Q)$ 是第 m 个能级谐振子波函数 [像式 (8-7) 中给出的那样], 则整个系统的波函数是

$$\phi_{m_1}(Q_1) \phi_{m_2}(Q_2) \cdots \phi_{m_n}(Q_n) = \prod_{\alpha=1}^n \phi_{m_\alpha}(Q_\alpha). \quad (8-62)$$

每个 $\phi_{m_\alpha}(Q_\alpha)$ 像式 (8-7) 中给出的一样, 不过把 ω 换成 ω_α . 这样, 我们用经典物理决定了简正模; 用量子力学确定了简单谐振子的能级和波函数; 两者结合起来, 就给出多原子分子的本征函数和能级的完整解.

使用变换方程 (8-51), 可以把波函数用原坐标 $q_i(t)$ 表示出来. 例如, 系统的最低能态的能量为 $(\hbar/2) \sum_{\alpha=1}^n \omega_\alpha$, 其波函数为

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \prod_{\alpha=1}^n \exp \left\{ -\frac{\omega_\alpha Q_\alpha^2}{2\hbar} \right\} = \exp \left\{ -\frac{1}{2\hbar} \sum_{\alpha=1}^n \omega_\alpha Q_\alpha^2 \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{1}{2\hbar} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \omega_\alpha a_{j\alpha} a_{k\alpha} q_j q_k \right\}. \end{aligned} \quad (8-63)$$

[211] 即波函数是二次型 $(-1/2) \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n M_{jk} q_j q_k$ 的指数函数, 式中矩阵元 M_{jk} 是

$$M_{jk} = \frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha=1}^n \omega_{\alpha} a_{j\alpha} a_{k\alpha}. \quad (8-64)$$

问题 8-2 证明: $\tau_{jk} = \sum_{\alpha} \frac{a_{j\alpha} a_{k\alpha}}{\omega_{\alpha}}$ 是 v_{jk} 矩阵的逆平方根. 即证明:

$$\sum_{l=1}^n \sum_{m=1}^n \tau_{jl} \tau_{lm} v_{mk} = \delta_{jk}. \quad (8-65)$$

有可能某些频率 ω 是零. 例如图 8-1 中所示, CO_2 分子的模 5 到模 9 全都具有零频率. 它们相应于整个分子的平动或转动, 对这种运动没有恢复力. 正因为没有恢复力, 一般来说, 坐标 Q_{α} 很小的假设就不成立. 必须更精确地分析平动和转动动能. 由于这类运动与我们现在的讨论关系不大, 我们将假设这些模和它们的坐标或者不存在, 或者根本不受激发, 于是我们只处理 $\omega \neq 0$ 的那些模. 若对于特定 α 值, 解 ω_{α}^2 出现负值 (因此 ω 是虚的), 则对于这个模的运动来说, 系统处于不稳定平衡态, 例如铅笔竖立在其尖端的平衡. 这时, 运动就不是简谐的, 而是指数发散的, 并且坐标 Q_{α} 也不会总是很小. 这样的情况与我们当前的讨论也是无关的, 我们也将假设没有这种模.

8-4 一维晶体

[212]

简单模型 我们可以把晶体想象为以三维阵列延展开来的一个大的多原子分子. 作为开始, 我们可以先研究简单的, 由相同原子处于相等间隔所组成的一维线, 如图 8-2 所示. 令每个原子的质量是 m , 第 j 个原子离开其平衡位置的位移是 q_j/\sqrt{m} . 假设运动限制于沿着阵列的线, 即只有纵向运动. 其次, 假设每个原子只与相邻的原子相互作用, 其势为 $V(R)$, 它与原子间分开的距离 R 有关. 即我们假设这些原子是用一组弹簧连接在一起的. 平衡间距是使势有极小值的距离. 我们将指定这个极小值是零. 设 ΔR 是某特定位移与平衡位移之间的差. 我们可以用类似于 (8-32) 式的方式, 把势展开成 ΔR 的幂级数. 我们只注意那些位移, 它们是如此小, 以致于这个展开式中所有高于二阶的项都可以略去. 在第 j 和第 $j+1$ 个原子之间, 离开平衡间距的改变是 $(q_{j+1} - q_j)/\sqrt{m} = \Delta R_{j,j+1}$. 我们将把势对位移的二次导数叫做 $m\nu^2$ (对于线中所有原子都是一样的). 于是, 与此位移相联系的势能是

$$V_{j,j+1} = \frac{1}{2} \nu^2 (q_{j+1} - q_j)^2, \quad (8-66)$$

而拉格朗日量可以写为

$$L = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \dot{q}_j^2 - \frac{\nu^2}{2} \sum_{j=1}^{N-1} (q_{j+1} - q_j)^2. \quad (8-67)$$

若第一个和最后一个原子是不连结的, 则势能表达式中 $j = N$ 的项必须略去.



图 8-2 一维“晶体”模型, 有质量的粒子沿一根线均匀分布, 弹簧连接着相邻的粒子

[213] 根据此拉格朗日量, 原子沿这条线的运动方程是(对除端点 $j = 1$ 和 $j = N$ 以外所有 j)

$$\begin{aligned} \ddot{q}_j(t) &= \nu^2 [(q_{j+1}(t) - q_j(t)) - (q_j(t) - q_{j-1}(t))] \\ &= \nu^2 [q_{j+1}(t) - 2q_j(t) + q_{j-1}(t)]. \end{aligned} \quad (8-68)$$

端点粒子必须另外考虑, 对大多数问题来说, 这仅是一个不重要的麻烦. 通常我们关心的是大块固体的总体性质, 而不想涉及表面效应或边界效应. 事实上, 在这种情况下, 所想求到的主要结果与实际边界条件无关(例如, 无论端点原子是自由的或是束缚的等). 为了避开这个问题, 理论物理学家们的方法是, 假设一组特殊简单的边界条件, 称为周期性边界条件, 于是在分析过程中, 不要求特殊考虑这些端点. 遗憾的是, 这些特殊边界条件在实际中即使出现也是稀少的, 但对于和边界效应无关的现象, 上述假设还是有用的.

这个假设的思想是, 设想原子链越过 N , 而且第 $N+j$ 个原子的位移总是精确地等于第 j 个原子的位移. 于是边界条件为

$$q_{N+1}(t) = q_1(t), \quad \dot{q}_{N+1}(t) = \dot{q}_1(t). \quad (8-69)$$

若原子链像珍珠项链一样是圆周, 则上述边界条件可能是对的. 然而在三维空间, 没有相应的图像来表示这种边界条件, 因此, 必须承认这完全是人为的.

从下面的考虑可以看出这个特殊边界条件的价值之所在. 大多数常见的终结原子链的方式(如把最后一个原子系在硬墙上, 或让最后一个原子自由等等)会反射任何凡是在这个线上行进的波. 仅当最后一个原子系在另一个有全同特性的原子链上时, 才不会发生这种反射. 于是, 这种边界条件类似于把一个传播线连结一个特别阻抗, 以避免反射. 这个特别阻抗等价于另一根无限长的线. 在目前情况下, 我们把原子链的两端系在一起便可做到这点. 我们所以把这个边界条件称为周期性的, 因为链中 k 点发生的任何事情都会在 $N+k$ 点, $2N+k$ 点 … 等一再重复. 有了这种边界条件, 描述原子运动的式 (8-68) 对所有原子都成立.

解经典运动方程 设位移 q 以频率 ω 周期变化. 于是我们必须解

[214]

$$-\omega^2 q_j(t) = \nu^2 [q_{j+1}(t) - 2q_j(t) + q_{j-1}(t)]. \quad (8-70)$$

可以把这组方程写成行列式. 而且事实上可以用数学理论来解如此得到的行列式方程. 不过这只是意味着可以直接解此方程, 并且用那种方式更容易些.

我们将只在 $\sqrt{-1}$ 意义下使用符号 i , 而不用它做角标. 解有下述形式:

$$q_j(t) = \operatorname{Re}\{A e^{-i(Kj - \omega t)}\} = \operatorname{Re}\{a_j e^{i\omega t}\}, \quad (8-71)$$

其中 β 是取离散值的常数. 将其代入式 (8-70) 便可证明它是解. 频率由下式给出:

$$\omega^2 = -\nu^2 [e^{-iK} - 2 + e^{iK}] = 4\nu^2 \sin^2 \frac{K}{2}. \quad (8-72)$$

此式用 K 给出了 ω 的值, 但并不是所有 K 值都是允许的. 周期边界条件意味着 $K = 2\pi\alpha/N$, 式中 α 是整数 $(0, 1, 2, \dots, N-1)$. $\alpha = 0$ 的情况恰是平移, 如果需要可以去掉它. 而且, $\alpha' = N + \alpha$ 给出的情况与 α 给出的情况是相同的. 于是对任何特定选择的 α , 我们有频率

$$\omega_\alpha = 2\nu \left| \sin \frac{\pi\alpha}{N} \right|, \quad (8-73)$$

第 j 个坐标在此频率的振幅是

$$a_{j\alpha} = A e^{-i2\pi\alpha j/N}. \quad (8-74)$$

上述方程中确定的常数 $a_{j\alpha}$ 是复数. 组合 α 和 $-\alpha$ (或者说是 α 与 $N - \alpha$) 的解可以使其变成实数. 然而让它们保留复数形式更为方便. 但将正负 α 值都考虑是方便的, 例如, 若 N 是奇数, 则考虑 α 从 $(-1/2)(N-1)$ 到 $(1/2)(N-1)$ 的区域, 而不是从 0 到 $N-1$ 的区域.

在链中原子的相对位移与 α 的大小有关. 图 8-3 表示了两种 α 值的情况: 一种是 α 值很小, 另一种是 $\alpha = N/2$.

尽管各个常数 $a_{j\alpha}$ 的相对大小由式 (8-74) 确定, 而其绝对大小取决于常数 A , 仍是任意的. 我们用类似于式 (8-48) 的归一化方程来确定它们. 这样来选择 A , 使

$$\sum_{j=1}^N a_{j\alpha}^* a_{j\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad (8-75)$$

成立, 这意味着

$$A = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (8-76)$$

[215]

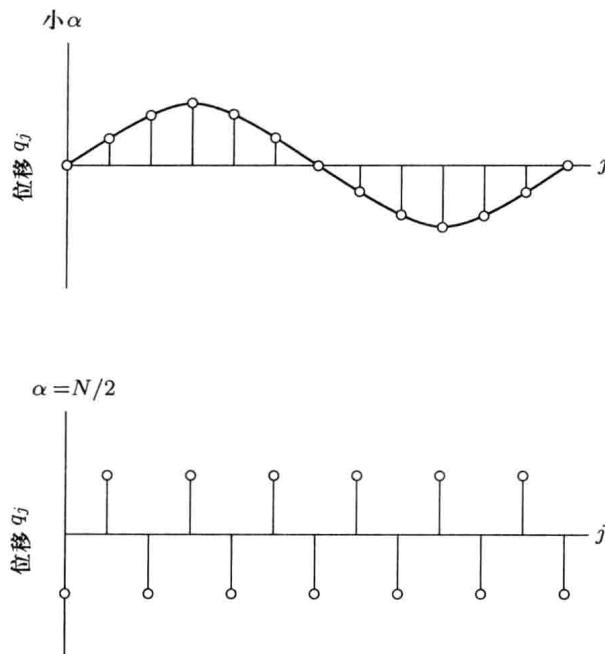


图 8-3 图中画出了原子沿线的位移,在这儿它是纵坐标,是相对于沿横坐标等间距分布的平衡位置 j 而言的. 在上面的情况下, 波长比原子间距长很多 (α 很小). 在下面的情况下, $\alpha = N/2$, 位移不再表现为平滑的正弦波

[216]

我们现在该写下各种模的简正坐标的表达式:

$$Q_\alpha(t) = \sum_{j=1}^N a_{j\alpha} q_j(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N q_j(t) e^{-i2\pi\alpha j/N} \quad (8-77)$$

其中 $q_j(t) = \operatorname{Re} \left\{ \sum_{\alpha=0}^{N-1} c_\alpha a_{j\alpha} e^{i\omega_\alpha t} \right\}$, 这类似于式 (8-42). 这些坐标也是复数; 不过我们可以确保, 由它们导出的拉格朗日量是实的, 拉格朗日量的形式可写成

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=0}^{N-1} (\dot{Q}_\alpha^* \dot{Q}_\alpha - \omega_\alpha^2 Q_\alpha^* Q_\alpha). \quad (8-78)$$

也许对这里使用的复数坐标 Q 要解释几句. 因为物理坐标 q_j 是实的, 于是式 (8-77) 意味着 $Q_\alpha^* = Q_{-\alpha}$, 所以尽管为了确定每个复坐标 Q_α 确实需要两个实数, 而确定全部 Q_α 却只需要 N 个独立的实数. 若愿意用实坐标, 也可以

不用 Q_α 而用下述式子定义的两个实量作为坐标:

$$Q_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_\alpha^c - iQ_\alpha^s), \quad (8-79)$$

$$Q_\alpha^c = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_\alpha + Q_{-\alpha}), \quad (8-79)$$

$$Q_\alpha^s = \frac{i}{\sqrt{2}}(Q_\alpha - Q_{-\alpha}), \quad (8-80)$$

于是像动能那样的项用实坐标变量表示为

$$\frac{1}{2}[(\dot{Q}_\alpha^c)^2 + (\dot{Q}_\alpha^s)^2] = \dot{Q}_\alpha \dot{Q}_{-\alpha} = \dot{Q}_\alpha \dot{Q}_\alpha^*. \quad (8-81)$$

[在式 (8-78) 中出现 $1/2$ 因子是由于我们对所有正负 α 求和, 因此每一项计算了二次, $Q_{-\alpha}^* Q_{-\alpha} = Q_\alpha Q_\alpha^*$.] 因此以前推导的实量二次表达式现在表示为一个复量和它的复数共轭的乘积 [例如式 (8-75)].

问题 8-3 证明, Q_α^c 和 Q_α^s 是简正坐标, 然而它们分别表示驻波 $\cos(2\pi\alpha j/N)$ 和 $\sin(2\pi\alpha j/N)$, 即 (若 N 是奇数)

$$q_j(t) = \sqrt{\frac{2}{N}} \left[\frac{1}{2} Q_0^c(t) + \sum_{\alpha=1}^{(N-1)/2} \left[Q_\alpha^c(t) \cos \frac{2\pi\alpha j}{N} - Q_\alpha^s(t) \sin \frac{2\pi\alpha j}{N} \right] \right]. \quad (8-82)$$

问题 8-4° 从用实变量 Q_α^c 和 Q_α^s 表示波函数开始, 证明式 (8-78) 中拉格朗日量对应的基态波函数可以写为 [217]

$$\Phi_0 = A \exp \left\{ -\frac{1}{2\hbar} \sum_{\alpha=1}^{N-1} \omega_\alpha Q_\alpha^* Q_\alpha \right\}, \quad (8-83)$$

其中 A 为常数.

问题 8-5 包含同一波函数作为初末态的跃迁元称为**期望值**^①. 于是对于式 (8-83) 中的基态 Φ_0 , F 的期望值是

$$\langle \Phi_0 | F | \Phi_0 \rangle = \int \cdots \iint \Phi_0^* F \Phi_0 dQ_1 dQ_2 \cdots dQ_{N-1}. \quad (8-84)$$

证明下面的期望值°是正确的:

① 将此期望值的定义与节 5-3 特别是式 (5-46) 所给出的算符的期望值定义比较.

(对复变数的积分定义为等于对实简正坐标 Q_α^c 和 Q_α^s 的相应积分.)

$$\begin{aligned}\langle \Phi_0 | Q_\alpha | \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_0 | Q_\alpha^* | \Phi_0 \rangle = 0, \\ \langle \Phi_0 | Q_\alpha^2 | \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_0 | Q_\alpha^{*2} | \Phi_0 \rangle = 0, \\ \langle \Phi_0 | Q_\alpha^* Q_\alpha | \Phi_0 \rangle &= \frac{\hbar}{2\omega_\alpha} \langle \Phi_0 | 1 | \Phi_0 \rangle, \\ \langle \Phi_0 | Q_\alpha^* Q_\beta | \Phi_0 \rangle &= 0 \quad \text{若 } \alpha \neq \beta.\end{aligned}\tag{8-85}$$

这样, 用简正坐标写成的拉格朗日量使我们把系统化成一组独立简谐振子. 解的量子力学部分由直接方法得到, 这个方法在多原子分子情形中已经使用过. 需知道的也就只是独立简谐振子的量子力学解.

问题 8-6 证明常数 $a_{j\alpha}$ 仍旧相同, 即使耦合不只是与相邻原子耦合, 而是以强度 λ_k 延伸到第 k 个原子. 设当 k 大时 λ_k 下降足够迅速, 找出当这种耦合存在时频率 ω_α 的值; 此时势能不是由式 (8-66) 给出, 而是由一个类似的式子给出, 但它包括了所有原子对之间的相对位移, 每一个乘以适当的 λ_k , 即

$$V = (\nu^2/2) \sum_j \sum_k \lambda_k (q_{j+k} - q_j)^2.$$

[218] 8-5 连续近似

这里我们已经确定了某种特殊模式, 其中每个原子以一定相位振动, 线上相邻原子间有一定相位差. 有一个振荡波通过原子线. 如果相邻原子间的相位差小, 那么这个波长就长.

特别重要的是长波模中原子的性质. 若波长远超过了原子的间距, 则这个间距是不重要的. 在这种情况下, 运动可以相当好地由虚构“连续介质”的概念来描述. 原子链可由某一具有一定平均性质的连续杆代替, 诸如每单位长度的质量 $\rho = m/d$. 更实际一点, 一根真实的杆实际上是一系列离散的原子集合. 这一节中, 我们将阐述连续近似, 其中原子链由连续线代替.

对于特定运动模, 相邻原子间的相差是 $2\pi\alpha/N$, 因此, 一个波长包括了 N/α 个原子, 或者若 d 是相邻原子之间的平衡间距, 则波长 $\lambda = Nd/\alpha$. 波数是

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\alpha}{Nd}.\tag{8-86}$$

稍为改变一下记号, 可使波的概念在运动的数学表达式中更为清楚. 我们将用 k 的值而不是 α 的值来标记每个模. 于是对模 α 的求和。就是对离散的 k 值求和. 这些值是整数乘以 $2\pi/L$, 式中 $L = Nd$ 是弦的长度. 设 $x_j = jd$ 是第

j 个原子的平衡位置. 于是描述原子运动的方程变为

$$a_{jk} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-ikx_j}, \quad (8-87)$$

$$Q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N q_j e^{-ikx_j}, \quad (8-88)$$

$$q_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N Q_k e^{ikx_j}, \quad (8-89)$$

以及

$$\omega_k = 2\nu \left| \sin \frac{kd}{2} \right|. \quad [219] \quad (8-90)$$

现在我们假设原子间距比这些扰动变化的范围小得多. 用我们已经定义过的符号, 这个情况可用 $kd \ll 1$ 来描述. 若定义乘积 $\nu d = c$, 则由于 kd 小, 我们有 $\omega \approx kc$. 在这种情况下, 我们可以认为坐标 q_j 是沿原子线位置的函数. 即可以像图 8-3 中所表明的那样来描述第 j 个原子的位移. 对于长波, 位移 $q(x_j)$ 和 $q(x_j + 1)$ 几乎相等, 我们可以认为函数 $q(x)$ 是一个平滑连续函数, 它把位移定义为沿着原子线位置的函数. 简正坐标 $Q(k)$ 是 $q(x)$ 的傅里叶变换, 即式 (8-88) 可由下式代替:

$$Q(k) = \frac{\sqrt{N}}{L} \int_0^L q(x) e^{-ikx} dx. \quad (8-91)$$

这种代替的根据是下述近似关系:

$$\sum_{j=1}^N (\)_j \approx \frac{N}{L} \int_0^L (\) dx, \quad (8-92)$$

当离散点的间距变得越来越小时, 上述关系就越来越正确.

类似关系

$$\sum_{k=1}^N (\)_k \approx \frac{L}{2\pi} \int_0^{2\pi/d} (\) dk \quad (8-93)$$

导致了逆变换

$$q(x) = \frac{L}{2\pi\sqrt{N}} \int_0^{2\pi/d} Q(k) e^{ikx} dk. \quad (8-94)$$

为了使这些量具有更直接的物理意义, 令 u_j 为第 j 个原子的实际位移. 即 $q_j = \sqrt{m} u_j$, 式中 m 是一个原子的质量, 它等于 ρd . 令 U 是 u 的傅里叶变换:

$$U(k) = \int_0^L u(x) e^{-ikx} dx, \quad (8-95)$$

而逆变换是

$$u(x) = \int_{-\infty}^{\infty} U(k) e^{ikx} \frac{dk}{2\pi}. \quad (8-96)$$

[220] 于是新的简正坐标是 $U(k)$, 它与从前的简正坐标 $Q(k)$ 的关系为

$$U(k) = \frac{L}{\sqrt{mN}} Q(k). \quad (8-97)$$

借助于式 (8-92) 可以得到用 $u(x, t)$ 表示的动能为

$$\text{K. E.} = \frac{\rho}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 dx. \quad (8-98)$$

为确定完全用新变量表示的位能, 我们必须把两个相邻原子位移的差表示成位置的连续函数. 应用连续近似, 我们可以写下

$$q_{j+1} - q_j = \sqrt{m}[u(x_{j+1}, t) - u(x_j, t)] \approx \sqrt{m}d \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (8-99)$$

这意味着势能是

$$V = \frac{\nu^2 N}{2 L} \int_0^L m d^2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx = \frac{\rho c^2}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx. \quad (8-100)$$

在上式中, 我们已经使用了常数 $c = \nu d$. 实际上这个常数是弹性的度量. 我们可以用下述方式从物理上定义它: 设我们把原子线拉长, 它原来长 L , 现在伸长一部分, 比率为 ϵ , 即新长度为 $L(1+\epsilon)$. (我们考虑静态伸长, 不是振动.) 这意味着, 我们使每一对原子间的距离变为 $d(1+\epsilon)$, 而不是 d . 于是相邻原子位移的差为

$$q_{j+1} - q_j = \epsilon d \sqrt{m}. \quad (8-101)$$

应用式 (8-66), 这意味着, 此拉伸带给弦的势能是

$$V = \frac{\nu^2}{2} \epsilon^2 d^2 m N = \frac{\rho c^2}{2} \epsilon^2 L. \quad (8-102)$$

因此, 在小 ϵ 的极限情况下, 拉伸弦所需的力量是

$$\frac{\partial V}{\partial(\epsilon L)} = \rho c^2 \epsilon. \quad (8-103)$$

[221] 上式给出弦中的应力, 而应变 (单位长度伸长) 当然是 ϵ . 这样, 我们有

$$\frac{\text{应力}}{\text{应变}} = \rho c^2 = \text{弹性常数}. \quad (8-104)$$

综合式(8-98)和(8-100),我们可以构成拉格朗日量:

$$L = \frac{\rho}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 dx - \frac{\rho c^2}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx. \quad (8-105)$$

我们所考虑的基本模具有形式 $\exp(-ikx)$, 简正坐标是 $U(k, t)$. 读者可以证明, 用这些简正坐标能够把拉格朗日量表示为

$$L = \frac{\rho}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{\partial U(k, t)}{\partial t} \right|^2 \frac{dk}{2\pi} - \frac{\rho c^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} k^2 |U(k, t)|^2 \frac{dk}{2\pi}. \quad (8-106)$$

我们可以把这个拉格朗日量描述的系统考虑为一组谐振子的集合, 每个 k 的值对应一个振子. 在目前的连续近似中, k 是有无限多值的连续变量. 我们可以再引入离散原子的图像, 只要记住, 对 dk 的积分实际上是对离散的 k 值的求和, 其中各个离散的 k 值互相间隔 $2\pi/L$, L 是弦的长度, 这个值的数目等于弦中原子的个数.

我们可以用寻找到作用量积分 $\int_0^T L dt$ 的极值的方法, 求得用连续变量表示的运动方程. 使用式(8-105)给出的 L 形式, 得到的运动方程为

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \rho c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (8-107)$$

按照式(8-99)所表明的论证途径可见, 这个方程类似于以前推导出来的运动方程(8-68). 方程(8-107)的解为

$$u(x, t) = a(x) e^{i\omega t}, \quad (8-108)$$

它与式(8-71)类似, 其中

$$-\omega^2 a(x) = c^2 \frac{d^2 a(x)}{dx^2} \quad (8-109)$$

与式(8-70)相似, 而

$$a(x) = e^{-ikx} \quad (8-110)$$

又与式(8-74)类似.

综合式(8-109)和(8-110)可见, $\omega = kc$. 这与式(8-90)相类似, 而且事实上, 在小 k 的极限情况, 式(8-90)就化为这个关系式.

[222]

用式(8-110)给出的 a 值, 式(8-108)所描述的运动是以速度 c 运动的行波. 这就是说, c 是沿原子线运动的声速. 实际上, 一个真实系统表现出色散; 即 ω 并不正比于 k . 对于波长与原子间距同一量级的情形, 这种不成正比的关系变得很重要, 正如式(8-90)表明的那样.

8-6 原子线的量子力学

弦中原子的性质可以用运动的模式来描述。每个模是一谐振子。任何特定模的能态由其量子数确定。每个模由其波数或其频率所确认。频率为 ω 的模可以有能量值 $\hbar\omega/2, 3\hbar\omega/2, 5\hbar\omega/2, \dots$, 或说比其基态能量 $\hbar\omega/2$ 高 $0, \hbar\omega, 2\hbar\omega, \dots$ 相应于这些情形, 我们说, 存在着 $0, 1, 2, \dots$ 个波数为 k (或者说频率为 ω) 的声子。

有可能同时激发几个不同的模。例如, 可能有: (1) 波数 k_1 的模激发到基态之上第一个能级; (2) 波数 k_2 的模也激发到第一个能级上; (3) 波数 k_3 的模激发到基态之上第二个能级。于是整个系统的状态的能量高于基态的总量为 $\hbar(\omega_1 + \omega_2 + 2\omega_3)$ 。我们应该说, 存在四个声子, 一个声子的波数为 k_1 , 另一个声子的波数为 k_2 , 还有两个声子的波数为 k_3 。

整个系统的基态能量为

$$E_{\text{gnd}} = \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2}. \quad (8-111)$$

应用连续近似并令 $\omega = kc$, 上式变成

$$E_{\text{gnd}} = \frac{L}{2\pi} \int_0^{k_{\max}} \frac{\hbar kc}{2} dk. \quad (8-112)$$

我们注意到, 若对 k 积分的上限 k_{\max} 变成无限大, 则积分发散。然而, 我们在这个表达式中已经使用过的形式 $\omega = kc$ 只对长波 (即小 k 值) 成立。

[223]

我们可以用关于 ω 的正确表达式更好地来确定基态能量, 并对 k 的积分建立一个合理的上限。这样, 使用 ω_k 的式 (8-90) 可以把基态能量写为

$$E_{\text{gnd}} = \sum_{k=-k_{\max}}^{k_{\max}} \hbar\nu \left| \sin \frac{kd}{2} \right|, \quad (8-113)$$

其中

$$k_{\max} = \frac{\pi}{d}. \quad (8-114)$$

式 (8-113) 可再写为

$$E_{\text{gnd}} = \sum_{\alpha=-N/2}^{N/2} \hbar\nu \left| \sin \frac{\pi\alpha}{N} \right| = 2\hbar\nu \operatorname{Im} \left\{ \sum_{\alpha=0}^{N/2} e^{i\pi\alpha/N} \right\}. \quad (8-115)$$

N 很大时, 这个结果可以近似为

$$E_{\text{gnd}} = 2\hbar\nu \frac{N}{\pi} = \frac{2\hbar c L}{\pi d^2}. \quad (8-116)$$

这个结果表明, 这个能量正比于弦长, 而表面上看, 当间距 d 趋近于零时, 这个能量没有极限. 即连续介质的基态能量为无限大. 当然, 真实物质的能量是有限的.

不测量总能量而测量超过基态能量的那部分能量是非常方便的. 对比有两点理由: (1) 实际上, 基态能量是不知道的, 在所研究的物理问题中通常意义不大. 例如, 实际的基态能量包括与原子相联系的电子的全部能量. (2) 当仅处理只有长波激发的问题时, 连续近似非常有用, 它对激发能量给出的结果却不能成立, 因为它忽略了间距 d (即将 d 处理为 0). 因此, 我们要想使用连续近似, 就一定要避开必须计算基态能量的问题.

8-7 三 维 晶 体

[224]

在真实的三维晶体和我们已经考虑过的一维例子之间没有原则差别. 然而, 在三维情况详细计算各种模的频率往往要困难得多. 可以得到一些用波数 \mathbf{k} 表示的结果, \mathbf{k} 现在是矢量, 其分量为 k_x, k_y, k_z . 用这些分量写出频率一般是非常复杂的. 由于可能有各种极化 (振动方向), 对于每个 \mathbf{k} 值, 解的数目多于 1. 而且实际晶体常常不是由等间距排列的原子组成的阵列, 而是单胞的阵列, 每个单胞由一群按某种特征几何排列的原子组成. 如果在这种单胞中有几个 (例如 p 个) 原子 (这个例子可以用一维近似作例证说明), 那么对于每个 \mathbf{k} 值就有 $3p$ 个频率.

在三维晶体中, 我们仍能利用连续近似得到一些好处. 在这个近似中, 晶体的真实点阵结构一般表现为在不同方向上有某种性质不同. (例如, 各向异性的可压缩性). 点阵的对称性由弹性常数的对称性来反映. 而且基本的模具有振动方向 (极化方向), 它们不一定是平行于或垂直于波的传播方向.

对目前的讨论, 我们将假设, 我们涉及的物质在所有方向上的弹性常数相同. (一般讲, 对任何晶体, 甚至对称性与立方晶体一样的晶体, 这个假定都不一定对.) 于是有纵波和横波两类. 这两类波的速度不同, 我们将用符号 c_L 表示纵波速度, 用 c_T 表示横波速度. 每个 \mathbf{k} 对应着三个模. 其中之一具有频率 $\omega_L = c_L k$ (式中 k 是 \mathbf{k} 的绝对大小). 根据假设, 没有方向效应, 所以频率只是波数绝对大小的函数, 并不取决于波数的特定分量. 有两个横模 (即原子运动方向垂直于波的运动方向的模), 它们的频率都是 $\omega_T = c_T k$.

每一个单个的模, 而且包括每一个单个极化方向, 其性质都像一个独立的振子.

设我们处理的晶体体积为 V . 让我们计算波数位于 \mathbf{k} 空间内以 \mathbf{k} 点为心的体积元 $d^3\mathbf{k} = dk_x dk_y dk_z$ 内的模的数目. 设晶体为长方体, 其边长为

[225]

L_x, L_y, L_z . 使用一维例子中得到的结果看到, k_x 的离散值间距为 $2\pi/L_x$. 于是在长为 dk_x 的区域内有 $dk_x L_x / 2\pi$ 个离散的 k_x 值. 把同样的论述用于其他方向, 我们发现, 在间隔 d^3k 内包含离散 \mathbf{k} 值的数目是

$$\frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} L_x L_y L_z = \frac{d^3k}{(2\pi)^3} V. \quad (8-117)$$

对于任何形状的晶体可以得到同样的结果 (在大晶体的极限情况).

对于一般情形, 正如我们叙述过的, 模频率 $\omega_{\mathbf{k}}$ 是 \mathbf{k} 的非常复杂的函数, 有几个分支 (即对应于同一个 \mathbf{k} 有多个值), 不过确定了它是经典物理的问题; 于是, 描述基本模的简正坐标和这些模中振动的形式都是已知的. 那时, 量子力学问题就简化为解一组简单的振子, 并容易计算出所有性质. 每个模的激发叫做声子的激发.

作为非常简单的特例, 我们将考虑各向同性固体中的纵模振动 (即声波, 特别是纵声波). 如在一维例子中所做的一样, 我们可以从晶体原子是分隔开的情况入手, 然后过渡到长波极限 (即采用连续近似).

完整的解题过程将显示出全部色散效应、复分支和横波. 这是非常有意义的课题. 然而, 为了得到正确的量子力学连续近似形式, 并不需要完成所有的步骤; 可以直接利用经典物理的若干结果. 由离散分隔的质量点开始过渡到长波极限, 整个程序在量子力学中和在经典物理中一样都是成立的和有用的. 拉格朗日量有相同的形式, 只要加一项限制, 即只要势能可以相当好地表示为位移的二次函数. 量子力学方法与经典方法的结果相似, 因为这个程序只是由各种线性变换组成的, 例如, 按照一定的近似 (如连续近似) 变换到简正坐标. 这些变换和近似在量子力学中可以做得和经典物理中一样精确.

[226] 由经典物理推导方程的步骤如下. 设 $u(\mathbf{r}, t)$ 表示粒子的位移, 粒子的平衡位置是 \mathbf{r} . 假设我们研究的是长波区域, 因此连续近似是适用的. 平面波模最容易用下式给出的傅里叶变换描述:

$$\mathbf{U}(\mathbf{k}, t) = \iiint_V \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3r, \quad (8-118)$$

其中 \mathbf{r} 是空间矢量, 其分量为 x, y, z . 各个模的简正坐标取决于 \mathbf{U} 的方向和矢量 \mathbf{k} 方向之间的关系. 即矢量 \mathbf{U} 的坐标 $U_x(\mathbf{k}, t)$ 不一定表示简正模. 对于各向同性物质, 特定 \mathbf{k} 的三个模有如下简正坐标:

$$U_0(\mathbf{k}, t) = \frac{\mathbf{k}}{k} \cdot \mathbf{U}(\mathbf{k}, t) \quad (8-119)$$

(即 \mathbf{U} 在 \mathbf{k} 方向上的分量) 以及

$$U_1(\mathbf{k}, t) = \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{U}(\mathbf{k}, t), \quad (8-120)$$

$$U_2(\mathbf{k}, t) = \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{U}(\mathbf{k}, t), \quad (8-121)$$

其中 e_1 和 e_2 是两个既垂直于 \mathbf{k} 又互相垂直的单位矢量. 在目前的研究中, 我们将只注意动能和势能中由式 (8-119) 给出的纵模部分, 即忽略横振动.

使用经典物理的结果, 纵模的拉格朗日量可以写为

$$L = \frac{\rho}{2} \iiint_{-\infty}^{\infty} \left[\left| \frac{\partial U_0(\mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|^2 - c^2 k^2 |U_0(\mathbf{k}, t)|^2 \right] \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (8-122)$$

其中我们已经引入了声速 $c = \omega/k$, 它是传播方向的函数. 这是一维例子的直接推广. 用原变量 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ 表示, 这个拉格朗日量为

$$L = \frac{\rho}{2} \iiint_V \left[\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right)^2 - c^2 (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 \right] d^3 \mathbf{r}. \quad (8-123)$$

这个式子右边第一项是动能, 由一半质量乘以速度的平方给出. 第二项是压缩能, 由 $\nabla \cdot \mathbf{u}$ 给出; 后者是压缩形变. 这里没有包括垂直形变能, 因为我们没有考虑横向弹性波.

拉格朗日量相对于 \mathbf{u} 的变分产生经典运动方程:

[227]

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}). \quad (8-124)$$

若我们定义压缩形变函数等于 \mathbf{u} 的散度:

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \quad (8-125)$$

于是我们有

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = -\nabla^2 \phi, \quad (8-126)$$

这是经典波动方程.

应用传播子 $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ 对式 (8-124) 进行傅里叶变换, 再取平行于 \mathbf{k} 的分量, 得

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U_0(\mathbf{k}, t)}{\partial t^2} = -k^2 U_0(\mathbf{k}, t). \quad (8-127)$$

这是单个谐振子的方程, 它表明, $U_0(\mathbf{k}, t)$ 确实是简正坐标.

由式 (8-123) 给出的拉格朗日量容易得到量子力学结果. 此问题中模的能量级为高出基态 $n\hbar(kc)$ 的能级. 让我们找出由一固定的初始坐标组 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, 0)$ 到给定的终了坐标组 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, T)$ 的概率幅:

$$\begin{aligned} & K[\mathbf{u}(\mathbf{r}, T), T; \mathbf{u}(\mathbf{r}, 0), 0] \\ &= \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{\rho}{2} \int_0^T \iiint_V \left[\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right)^2 - c^2 (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 \right] d^3 \mathbf{r} dt \right\} \mathcal{D}^3 \mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (8-128)$$

式(8-128)中的路径积分是对路径 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ 进行的,这个路径是由矢量 \mathbf{r} 的三个分量以及 t 确定的。在起点和终点,函数 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ 都有给定的形式,这当然应由问题的条件决定。这是我们原来路径积分概念的有意义的推广。到目前为止,我们已经处理过的被积函数是一个变量 t 的一个(或许是少数几个)函数 $x(t)$ 的泛函,我们已经完成了遍及所有这种路径(或函数)的积分。现在必须积分 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ 的泛函,而 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ 是四个变量 x, y, z, t 的函数,完成遍及这个函数所有值的路径积分。因为这个被积函数仍然是高斯型泛函,所以我们可以用以前曾描述过的正规技术来完成它。

[228] 解这个路径积分的第一步是寻找一条路径,能导致在指数上出现的积分取稳定值,它满足式(8-124),或更方便地,它满足式(8-126)给出的波动方程。我们必须加上在时刻 $t = 0$ 和 $t = T$ 所要求的边界条件。满足这边界条件不是一个困难问题;然而,它与经典物理中的通常问题稍有差别,在经典问题中,一般给出了 $t = 0$ 时刻的坐标及其导数,即 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, 0)$ 和 $(\partial \mathbf{u} / \partial t)_{t=0}$ 。

我们可以沿这条路线去解决问题。然而从前面的例子已知:在进行路径积分之前先变换到简正坐标则更为容易。这类变换给出

$$K = \int_{U_1(0)}^{U_1(T)} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{\rho}{2V} \sum_k \int_0^T [|\dot{U}_1|^2 - k^2 c^2 |U_1|^2] dt \right\} \mathcal{D}U_1(\mathbf{k}, t), \quad (8-129)$$

其中边界值由下式给出:

$$\begin{aligned} U_0(T) &= U_0(\mathbf{k}, T) = \frac{\mathbf{k}}{k} \cdot \iiint_V \mathbf{u}(\mathbf{r}, T) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3 r, \\ U_0(0) &= U_0(\mathbf{k}, 0) = \frac{\mathbf{k}}{k} \cdot \iiint_V \mathbf{u}(\mathbf{r}, 0) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3 r. \end{aligned} \quad (8-130)$$

这又是一个较简单的路径积分类型,其路径只用一个变量 t 描述。因为这个路径积分可以写成许多路径积分的乘积,其中每一个确定一个简正模的运动,所以我们发现,我们已经解决了这个问题。结果是[参看式(8-1)]

$$\begin{aligned} K &= \prod_{\mathbf{k}} \left(\frac{\rho k c}{2\pi i \hbar V \sin k c T} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{i p k c}{2\hbar V \sin k c T} \right. \\ &\quad \times \left. ([U_0^2(\mathbf{k}, T) + U_0^2(\mathbf{k}, 0)] \cos k c T - 2 U_0(\mathbf{k}, T) U_0(\mathbf{k}, 0)) \right\}. \end{aligned} \quad (8-131)$$

遍及 \mathbf{k} 分量的乘积中,例如 x 分量取值为 $2\pi n_x / L_x$,式中 n_x 是从 0 到 $N_x = L_x/d$ 的整数。这里, d 是原子间距,而我们已经假设过,所研究的固体边长为 L_x, L_y, L_z 。当然,连续近似意味着原子间距为零,这就会得到:这个乘积是无界的。然而我们不考虑这个问题,而只注意表明与初始坐标、终了坐标有

关系的那些项的形式. 于是略去式 (8-131) 中乘在指数项前的根式, 我们可以把此式近似写为

$$K \sim \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{\rho}{2} \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{kc}{\sin kcT} \times ([U_0^2(\mathbf{k}, T) + U_0^2(\mathbf{k}, 0)] \cos kcT - 2U_0(\mathbf{k}, T)U_0(\mathbf{k}, 0)) \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \right\}. \quad (8-132)$$

在这个最后结果中包含了概率幅与边界值 $U_0(\mathbf{k}, 0)$ 和 $U_0(\mathbf{k}, T)$ 的关系. 对于任意选择的这些函数 (而它们又转而取决于 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, 0)$ 和 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, T)$, 如式 (8-130) 所示), 式 (8-132) 中积分可以形式上完成, 并获得最后答案. 用这种方式, 可以回答有关系统量子力学性质的所有问题, 至少在原则上是这样.

8-8 量子场论

假设我们处理的波或模由连续函数来描述, 比如 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, 它没有原子亚结构, 或它的波长非常长, 以致我们可以忽略这种亚结构. 在这种情况, 我们就说 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ 是场, 即空间每一点的函数. 在刚刚考虑过的例子中, 场就是声的位移场. 用这种术语, 把运动方程叫场方程. 在本章中, 我们只处理了线性的场方程. 可以把拉格朗日量叫做场的拉格朗日量. 简正坐标 $\mathbf{U}(\mathbf{k}, t)$ 是场简正模的坐标. 把这些模描述成量子振子的过程称为场的量子化. 所得到的理论叫量子场论, 以区别于对这些场的经典分析.

正如我们已经看到的, 在量子场论中, 几乎所有努力都是集中于解经典运动方程, 以便找到简正模, 这是完全在经典物理范围中的活动. “量子化”带来的新观点只不过是每个简正模是一个量子振子, 其能级为 $\hbar\omega(n + 1/2)$. 按这种方式表现的量子场论看来只是薛定谔方程的特殊推论, 根本没有增加新的理论内容.

在任意情况中, 只要场变量 (如声位移或压强) 最终由基础力学量的某种组合确定就是 (或说应该是) 这样一种情形. 这些基础变量描述粒子 (原子、电子、原子核, 它们是携带场的物质) 的位置. 例如, 在声的情况下, 我们假设薛定谔方程描述晶体的组成部分 (即原子) 的运动. 然后我们容易推断, 长波长声波服从经典线性场方程, 并且发现模被量子化了.

在少数情况下, 属于系统的某场的经典方程是已知的, 尽管由薛定谔方程出发的量子力学推导尚未进行. 例如, 描述核物质液滴振荡的方程早已从经典

[230]

类比猜到了^①. 在这种情况下, 有一个很精彩的猜测: 当我们全部完成量子力学的推导后, 场的模就会是量子化的振子. 实际上, 这种例子剩下的不多. 现在所有情况几乎都已经计算出来了.

量子力学中还存在另一类场方程, 本质上不同于上面描述的方程. 其中一个例子是麦克斯韦电磁方程组, 它是一组线性场方程. 这些方程导出一个波动方程, 它与我们所阐述过的声波方程类似, 然而有不同的极化条件. 正如风琴管中有驻波(或模)一样, 一个空腔中的电磁场可以用基本振动模来经典地描述. 一个自然的推论是, 如果把量子化的意义看成每个模可能有高于基态的能量级 $n\hbar\omega$ 等等, 则这些振动也是量子化的. 这是量子电磁理论的基本假设. 它不能由物质的薛定谔方程严格推导出来, 因为电磁场不能理解为原子介质的长波近似. 现在我们认为根本没有任何特殊介质, 而无条件地承认麦克斯韦方程成立. 我们干脆假设它仍应按上述简单直接的方式量子化. 我们将在第九章更详细地讨论这个例子.

[231] 已经证明这个关于电磁场量子化的假设与迄今所完成的所有实验一致, 尽管还有某些理论困难. 这些困难是与此方案推广到波长极短的模有关的. 若积分进行到波长为零的区域, 则有各种各样的效应会导致积分发散. 相应的困难实际上在振动晶体中并不出现, 因为若我们希望分析极短波长区域, 即波长已与原子间距不相上下的区域, 我们必须抛弃连续近似. 因此, 在晶体情况下我们发现, 在任何有限体积内模的数目是有限的, 而在电磁场情形, 任何体积内模的数目都是无限多的.

当场中各种各样的模激发时, 我们说出现了什么“东西”, 在不同情形下它的名字亦不同. 对于声音或晶体振动, 我们称它们为声子; 对于电磁场, 称其为光子; 在介子场论中, 称其为介子等等. 甚至电子也可以表示为一个场的激发, 不过它属于一类非常不同于已经讨论过的场. 我们称它为费米场; 其粒子服从不相容原理, 其拉格朗日量的量子化并不是表示为谐振子的集合, 而是采用了另外的方法. 量子化为谐振子模的场称为玻色场; 相应的粒子服从玻色统计, 即对称统计. 这种统计的含义是: 如果有两个粒子, 一个波数为 \mathbf{k}_1 , 另一个是 \mathbf{k}_2 , 就只有一个状态; 也就是, 并不存在这样的新状态, 其中一个粒子的波数为 \mathbf{k}_2 , 第二个粒子的波数为 \mathbf{k}_1 . 因为场仅有一种状态: 其 \mathbf{k}_1 和 \mathbf{k}_2 模各激发到第一能级. 其能量为 $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$, 而下面的问题是毫无意义的: 交换之后, 哪一个激发是属于哪一个粒子的? 在下一章, 针对电磁场光子的情况, 我们将更详细地讨论这点.

^① M. S. Plesset, On the Classical Model of Nuclear Fission, *Am. J. Phys.*, Vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 1941.

问题 8-7 一般认为, 当零自旋中性粒子(如中性 π 介子)自由时, 可以用 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 场表示它, 其拉格朗日量为

$$L = \int \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 - c^2 |\nabla \phi|^2 + \frac{\mu^2 c^4}{\hbar^2} \phi \right] d^3 r, \quad (8-133)$$

其中 μ 是某个常数. 证明: 这个场的量子化状态相应于波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, 其中激发能是

$$\hbar\omega = \sqrt{\hbar^2 k^2 c^2 + \mu^2 c^4}. \quad (8-134)$$

若把 $\hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}$ 看成每个激发的动量, 其能量是

$$E = \sqrt{|\mathbf{p}|^2 c^2 + \mu^2 c^4}. \quad (8-135)$$

这是具有动量 \mathbf{p} 和质量 μ 的粒子的能量的相对论公式. 注意: 当 p^2 很小时, 上式近似为 $E = \mu c^2 + p^2/2\mu + \dots$, 即成为: 静能量 μc^2 加上动能 $p^2/2\mu$.

如果一系统的模 \mathbf{k}_1 激发到第二量子能级, \mathbf{k}_2 到第一能级等等, 那么我们把这种状态解释为系统处于包含两个动量为 $\hbar\mathbf{k}_1$ 的粒子、一个动量为 $\hbar\mathbf{k}_2$ 的粒子等等的状态. 认为基态是没有什么粒子存在的状态, 称为真空态. 场振子的激发和退激相应于粒子的产生和湮没, 这就是相对论量子场论中表述这类过程的方式.

[232]

8-9 受迫谐振子

在这一章里, 我们已经处理了简谐振子, 以及可以约化为这种振子集合的系统. 但振子是自由的, 不与其他任何系统作用. 如果我们希望处理这种线性系统在其他系统的相互作用下, 或者受外力驱动下, 那么就必须进一步发展我们的分析. 这种系统的例子包括: 在变化的外场中的多原子分子、碰撞的多原子分子、晶体中有电子通过并激发振子模以及模与外场的其他相互作用. 我们不讨论一般相互作用问题, 而只讨论原子系统和电荷与电磁场相互作用的典型例子. 下一章我们将讨论一般相互作用问题. 其他情况可以通过直接类比来分析.

这些问题包括两方面: (1) 场分解成一些独立振子; (2) 每个振子与外势或其他系统相互作用. 本章到此已经彻底地研究了分解成振子的问题.

为制定这类问题的完整机制, 只剩下分析单个振子在外势扰动下的性质. 我们将把这部分内容并入下章讨论.

在这一节中, 我们回头来研究简谐振子, 不过现在它与某个外势或微扰线性地耦合. 这个系统的拉格朗日量由

$$L = \frac{M}{2} \dot{x}^2 - \frac{M\omega^2}{2} x^2 - f(t)x \quad (8-136)$$

给出, 其中 $f(t)$ 是外力. 为了方便, 我们假设只在一定时间间隔 T 内 (从 $t = 0$ 到 $t = T$) 加上这个力, 因此, 振子在初始时刻 $t = 0$ 和终了时刻 $t = T$ 都是自由的. 在问题 3-11 中, 我们已经完全解决了这个问题, 得到了振子 $t = 0$ 时刻从点 x_a 出发, 在 $t = T$ 时刻跑到点 x_b 的概率幅. 但为了目前的应用. 更方便的是同时还要找到振子初始时刻 $t = 0$ 处于 n 态、而在终了时刻 $t = T$ 在 m 态中发现它的概率幅 G_{mn} . 这个表象常常比坐标表象更为方便.

[233] 在节 8-1 中, 我们确定了自由谐振子的波函数 $\phi_n(x)$, 在问题 3-11 中, 我们求出了描述受迫谐振子运动的传播子. 这就是说, 通过直接代入下式就可以确定概率幅 G_{mn} :

$$G_{mn} = e^{(i/\hbar)E_m T} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m(x_b) K(x_b, T; x_a, 0) \phi_n(x_a) dx_a dx_b. \quad (8-137)$$

对于 $m = n = 0$ 的情形, 这个积分是高斯型的, 求值过程有些冗长, 但其中并无任何特殊困难. 结果是^o

$$G_{00} = \exp \left\{ -\frac{1}{2\hbar M\omega} \int_0^T \int_0^t f(t) f(s) e^{-i\omega(t-s)} ds dt \right\}. \quad (8-138)$$

若 m 和 n 不等于 0, 则积分多少更复杂一些. 然而, 我们可以使用在问题 8-1 中用过的同类技巧. 我们将求出受迫谐振子从 ψ 态跑到 χ 态的概率幅, 其中的两个态已经在问题 8-1 中定义了. 这个概率幅是

$$\begin{aligned} F(b, a) &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} G_{mn} \psi_m^*(b) \psi_n(a) e^{-(i/\hbar) E_m T} \\ &= \exp \left\{ -\frac{M\omega}{4\hbar} (b^2 + a^2) \right\} \\ &\times \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} G_{mn} \frac{b^m a^n}{\sqrt{m! n!}} \left(\frac{M\omega}{2\hbar} \right)^{(m+n)/2} e^{-i(m+1/2)\omega T}, \end{aligned} \quad (8-139)$$

其中 M 是粒子质量 [参看式 (8-28)]. 若我们可以算出 $F(b, a)$, 则可以将 F 乘以 $\exp[(M\omega/4\hbar)(a^2 + b^2)]$ 而得到 G_{mn} , 并将所得表达式展开成 a 和 b 的幂级

数. 即我们首先要解

$$F(b, a) = \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(M\omega/2\hbar)(x_b-b)^2} K(x_b, T; x_a, 0) e^{-(M\omega/2\hbar)(x_a-a)^2} dx_a dx_b, \quad (8-140)$$

其中 $K(x_b, T; x_a, 0)$ 是受迫谐振子的传播子 [见式 (3-66)]. 在这个被积函数的指数中, 变量只以二次形式出现, 因此容易完成这个积分. 某些代数运算有点冗长, 而最后结果为

$$F(b, a) = \exp \left\{ -\frac{i\omega T}{2} - \frac{M\omega}{4\hbar}(a^2 + b^2 - 2abe^{-i\omega T}) + i\sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}}(a\beta + b\beta^* e^{-i\omega T}) - \frac{1}{2\hbar M\omega} \int_0^T \int_0^t f(t)f(s)e^{-i\omega(t-s)} ds dt \right\}, \quad [234]$$

$$(8-141)$$

其中

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{2\hbar M\omega}} \int_0^T f(t)e^{-i\omega t} dt, \quad (8-142)$$

$$\beta^* = \frac{1}{\sqrt{2\hbar M\omega}} \int_0^T f(t)e^{+i\omega t} dt. \quad (8-143)$$

在式 (8-141) 中, 令 $a = b = 0$, 就可得到 G_{00} 的值. 其结果与式 (8-138) 相同. 接着, 如早已描述过的, 乘以指数函数, 并令 $x = a\sqrt{M\omega/2\hbar}, y = b\exp(-i\omega T)\sqrt{M\omega/2\hbar}$, 我们发现,

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} G_{mn} \frac{y^m x^n}{\sqrt{m!n!}} = G_{00} \exp\{xy + i\beta x + i\beta^* y\}. \quad (8-144)$$

把右边展开成 x 和 y 的幂级数, 并比较相应的项, 即得最后结果:

$$G_{mn} = \frac{G_{00}}{\sqrt{m!n!}} \sum_{r=0}^l \frac{m!}{(m-r)!r!} \frac{n!}{(n-r)!r!} r!(i\beta)^{n-r} (i\beta^*)^{m-r}, \quad (8-145)$$

其中 l 是 m 和 n 中的较小者.

这就完全解决了受迫谐振子问题. 我们将在下一章进一步讨论并应用它.

第九章

量子电动力学[◦]

[236]

这一章将讨论带电粒子与电磁场之间的相互作用。在节 7-6 中我们已经看到这种相互作用的一个例子，其中拉格朗日量的势能项里包含了电磁场变量。这节中引进的有关电磁场的项是矢量势 \mathbf{A} 。节 7-6 只处理了一定的已知场中的运动。它没有涉及关于场 \mathbf{A} 如何出现或场如何受运动粒子影响方面的任何知识。即在这个问题的系统阐述中没有包含任何对场的动力学的分析。这种采用给定势的方式只是一种近似方法，它只当这些势是一些非常大的仪器产生的，以致粒子的运动对这些势没有影响时才成立。

这一章将不仅涉及势影响粒子运动的情况，也涉及粒子影响势的情况。我们将从经典方法开始，并且用麦克斯韦方程组去描述电磁场的动力学。这些方程是用存在物质的电荷密度和电流来表现场的。

在前几章我们已经发现，只要我们能够用最小作用量原理把某些经典定律表示出来，就容易确定相应于这些经典系统的量子力学定律。即我们已经发现，如果随某变量 x 变化的某作用量 S 的极值相应于经典运动方程，那么量子力学定律就可表示如下：对相应于作用量 S 的任何特定情形，其量子力学概率幅是 $\exp(iS/\hbar)$ 的路径积分，积分遍及适于这个特定情形的变量 x 的所有可能的路径。

对于我们目前的探讨，极其重要的是，用麦克斯韦方程组表示的经典电动力学可以用最小作用量原理写出。有一个作用量 S ，可以用矢势 \mathbf{A} 和标势 ϕ 表示。确定这个作用量在对场变量 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 取变分时的极值，便导致一种电动力学的公式体系，等价于麦克斯韦方程组。所以量子电动力学可由下述规则得到，一个事件的概率幅是

$$K(b, a) = \int_a^b e^{iS[\mathbf{A}, \phi]/\hbar} \mathcal{D}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}, t), \quad (9-1)$$

其中路径积分遍及所有 \mathbf{A} 和 ϕ 在时空每一点的各种值, 当然它们要满足事件初始点和终了点处的边界条件.

9-1 经典电动力学

[237]

麦克斯韦方程组 我们将从传统的经典基础, 即从麦克斯韦方程组开始研究电动力学. 假设用的是真空中的磁导率和介电常数. 于是, 如果 \mathbf{E} 是电场矢量, \mathbf{B} 是磁场矢量, c 是光速, \mathbf{j} 是电流密度, ρ 是电荷密度, 则麦克斯韦方程组为

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho, \quad (9-2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (9-3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (9-4)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + 4\pi\mathbf{j} \right). \quad (9-5)$$

只有电荷守恒, 这些方程才有意义, 即

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (9-6)$$

式 (9-3) 意味着, \mathbf{B} 是某矢量 \mathbf{A} 的旋度:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (9-7)$$

这个关系不能完全确定 \mathbf{A} ; 我们仍可以指定它的散度. 我们选

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (9-8)$$

如果要求保持方程组的完全明显的相对论四维对称性, 那么这个选择是不可取的. [这不是说, 使用式 (9-8) 所得的结果不是相对论不变的; 因为这些结果与 $\nabla \cdot \mathbf{A}$ 的选择无关. 而是说, 初看起来, 这种不变性表现得不够明显.] 在我们的情况, 我们总归是要用非相对论近似来处理问题的, (因为对于狄拉克方程, 我们没有简单的路径积分.) 我们希望说明的只是量子化电磁场的若干性质, 而选择式 (9-8) 可使结果最为简洁.

代入式 (9-4) 表明, $\mathbf{E} + (1/c)(\partial \mathbf{A} / \partial t)$ 的旋度为零, 因此, 它必然是某个势的梯度

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (9-9)$$

如果没有电荷与电流密度, 方程组是容易解的. 由式 (9-2)、(9-8)、(9-9) 可见,

$$[238] \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = -\nabla^2 \phi = 4\pi\rho. \quad (9-10)$$

如果 $\rho = 0$, 则上式意味着 $\phi = 0$ 以及 $\mathbf{E} = -(1/c)(\partial \mathbf{A}/\partial t)$. 在式 (9-5) 中, $\mathbf{j} = 0$, 再注意到 $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$, 于是

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0. \quad (9-11)$$

这样, \mathbf{A} 的每个分量满足一个波动方程.

如果用平面行波展开 \mathbf{A} , 即

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{a}_k(t) e^{ik \cdot r}, \quad (9-12)$$

那么振幅 \mathbf{a}_k 的方程是 $\ddot{\mathbf{a}}_k = -c^2 k^2 \mathbf{a}_k$, 这意味着, \mathbf{a}_k 在每一个 \mathbf{a} 方向的分量都是具有频率 $\omega = kc$ 的简谐振子. 实际上, \mathbf{a}_k 只有两个独立的横波; 它在 \mathbf{k} 方向上的分量必须是零. 这是式 (9-8) 的结果, 式 (9-8) 可以重写为

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_k = 0. \quad (9-13)$$

这样, 真空中的场等价于自由谐振子集合, 对应于每一个 \mathbf{k} 值有两个横波.

问题 9-1 证明: 这个平面波解的 $\mathbf{E}, \mathbf{B}, \mathbf{k}$ 互相垂直.

存在电荷与电流时的解 我们将再一次用平面波展开 \mathbf{A} 和 ϕ 的解以及电流密度和电荷密度, 即

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &= \sqrt{4\pi c} \int \mathbf{a}_k(t) e^{ik \cdot r} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}, \\ \phi(\mathbf{r}, t) &= \int \phi_k(t) e^{ik \cdot r} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}, \\ \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= \int \mathbf{j}_k(t) e^{ik \cdot r} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}, \\ \rho(\mathbf{r}, t) &= \int \rho_k(t) e^{ik \cdot r} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \end{aligned} \quad (9-14)$$

问题 9-2 解释: 为什么相应于时刻 t 位于 $\mathbf{x}(t) = (x(t), y(t), z(t))$ 的单电荷 e 的电荷密度是

$$\rho(\mathbf{r}, t) = e\delta(r_x - x(t))\delta(r_y - y(t))\delta(r_z - z(t)) = e\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{x}(t)),$$

$$[239] \quad \text{证明:}$$

$$\rho_{\mathbf{k}}(t) = e e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(t)}. \quad (9-15)$$

电流密度是 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = e \dot{\mathbf{x}}(t) \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{x}(t))$. 若有几个电荷 e_i 位于 $\mathbf{x}_i(t)$, 则 $\rho_{\mathbf{k}}$ 和 $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}$ 的值是

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_i e_i e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i(t)}, \quad \mathbf{j}_{\mathbf{k}} = \sum_i e_i \dot{\mathbf{x}}_i(t) e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i(t)}. \quad (9-16)$$

如果 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 的展开式是

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{E}_{\mathbf{k}}(t) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{B}_{\mathbf{k}}(t) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}.$$

则应用式 (9.9) 和 (9.7), 展开式系数是

$$\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = -i \mathbf{k} \phi_{\mathbf{k}} - \sqrt{4\pi} \dot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}} \quad \text{和} \quad \mathbf{B}_{\mathbf{k}} = \sqrt{4\pi} c i (\mathbf{k} \times \mathbf{a}_{\mathbf{k}}).$$

由式 (9.8) 和 (9.10), $\nabla \cdot \mathbf{E}$ 的展开式系数是 $i \mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}} = k^2 \phi_{\mathbf{k}}$, 所以我们有

$$k^2 \phi_{\mathbf{k}} = 4\pi \rho_{\mathbf{k}} \quad \text{或} \quad \phi_{\mathbf{k}} = 4\pi \rho_{\mathbf{k}} / k^2. \quad (9-17)$$

函数 $\phi_{\mathbf{k}}$ 完全由电荷密度 $\rho_{\mathbf{k}}$ 确定; 勿要求解任何 (例如, 涉及 $\dot{\phi}_{\mathbf{k}}$ 那样量的) 动力学微分方程.

问题 9-3 证明: 关系式 $\phi_{\mathbf{k}} = 4\pi \rho_{\mathbf{k}} / k^2$ 只意味着任何时刻的 $\phi_{\mathbf{k}}$ 是由那一时刻的各个电荷引起的库仑势, 于是, 比如说, 若 ρ 由距某点 R_i 的几个电荷 e_i 产生, 则该点的势是 $\phi = \sum_i e_i / R_i$. 这恰是式 (9-10) 的内容.

方程 (9-5) 仍需要求解, 它是

$$i \mathbf{k} \times \mathbf{B}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{E}}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{c} 4\pi \mathbf{j}_{\mathbf{k}}. \quad (9-18)$$

但是 $i \mathbf{k} \times \mathbf{B}_{\mathbf{k}} = -\sqrt{4\pi} c \mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{a}_{\mathbf{k}}) = \sqrt{4\pi} c k^2 \mathbf{a}_{\mathbf{k}}$, 而 $\dot{\mathbf{E}}_{\mathbf{k}} = -i \mathbf{k} \dot{\phi}_{\mathbf{k}} - \sqrt{4\pi} \ddot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}}$, 再用式 (9-17) 把 $\dot{\phi}_{\mathbf{k}}$ 表示为 $4\pi \dot{\rho}_{\mathbf{k}} / k^2$, 我们得到

$$\ddot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}} + k^2 c^2 \mathbf{a}_{\mathbf{k}} = \sqrt{4\pi} \left(\mathbf{j}_{\mathbf{k}} - \frac{i \mathbf{k} \dot{\rho}_{\mathbf{k}}}{k^2} \right) = \sqrt{4\pi} \mathbf{j}'_{\mathbf{k}}, \quad (9-19)$$

其中我们称 $\mathbf{j}'_{\mathbf{k}} = \mathbf{j}_{\mathbf{k}} - i \mathbf{k} \dot{\rho}_{\mathbf{k}} / k^2$ 为 $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}$ 的横向部分. 由式 (9-6) 表示的电荷守恒定律意味着 $\dot{\rho}_{\mathbf{k}} = -i \mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}}$, 于是

$$\mathbf{j}'_{\mathbf{k}} = \mathbf{j}_{\mathbf{k}} - \frac{1}{k^2} \mathbf{k} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}}), \quad (9-20)$$

其含义为: $\mathbf{j}'_{\mathbf{k}}$ 是 $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}$ 去掉 \mathbf{k} 方向上的分量所剩下的部分. 显然 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}'_{\mathbf{k}} = 0$.