量子相空间中的反应散射理论

李前树　胡旭光　著

科学出版社

中国科学院科学出版基金资助出版

量子相空间中的反应散射理论

李前树　胡旭光　著

科学出版社

2000

内 容 简 介

本书共分 8 章，分别论述了量子相空间分布函数、Torres-Vega-Frederick 量子相空间理论、散射理论、定态势散射的量子相空间理论、定态非弹性散射的量子相空间理论、反应散射的量子相空间表述以及量子相空间中的数学分析等。全书力求内容充实、系统，叙述简明扼要，深入浅出，能反映该领域的前沿，同时附以大量的参考文献，使读者能尽快进入较深的研究领域。

读者对象：大专院校高年级本科生、研究生以及相关专业从事物理、化学等领域研究工作的科研人员。

图书在版编目（CIP）数据

量子相空间中的反应散射理论/李前树，胡旭光著．-北京：科学出版社，2000

ISBN 7-03-008265-6

Ⅰ．量…　Ⅱ．①李…②胡…　Ⅲ．量子-相空间-散射　Ⅳ．O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2000）第 01519 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码 100717

北京双青印刷厂 印刷

科学出版社发行　各地新华书店经销

*

2000 年 12 月第　一　版　开本：850×1168　1/32
2000 年 12 月第一次印刷　印张：8 1/2
印数：1—1 000　字数：217 000

定价：26.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换〈环伟〉）

前　言

量子力学有两种最常见的图像——Schrödinger 图像和 Heisenberg 图像。前者在原子分子物理、核物理和量子化学中被广泛使用，后者则是量子场论协变表述的基本语言。但是这两种图像并非在所有的物理分支中都完全有效。例如，在量子力学中，当要处理光子的产生和湮灭以及多光子态的线性叠加时，可以在 Schrödinger 图像中构造一套谐振子数学模型来描述光子的状态。然而，当我们试图描述广义相干态（generalized coherent states，也叫做压缩态 squeezed states）时，数学问题则会变得异常复杂，以致于我们根本无法在 Schrödinger 图像中处理该类问题。同样，在量子场论中存在的问题是：能否用协变的方式来表述测不准关系。量子力学的相空间图像（phase-space picture）提供了解决这些问题的工具。自从 1932 年 Wigner 提出量子力学的相空间图像以来，它便迅速地在许多物理学分支获得了广泛的应用，尤其是由此而建立的准概率分布函数理论成为这些领域中强有力的计算工具，使原先在 Schrödinger 图像或 Heisenberg 图像中非常复杂的问题不仅获得了有效的解决，更重要的是对有些问题还可能给予新的解释。

自从量子力学诞生以来，如何正确地理解它与经典力学之间的关系一直是人们特别关注的课题。其发展经历了从半经典理论到量子相空间理论的飞跃过程。半经典理论将特殊的经典轨迹或者不变流形与典型的量子态对应起来，为我们提供了认识框架，而量子相空间理论则提供了在经典力学范畴内直接表述量子态的方法。半经典量子化规则以及 WKB 近似对经典可积系统已获得了广泛的应用和巨大的成功，然而，人们近些年来对经典不可积系统的研究发现，早期的半经典理论不能用来进行从经典混沌（chaos）

到量子混沌的半经典量子化。已有很多作者对此进行了深入的探讨并试图给出类似的量子化规则，但到目前为止，尚未获得普遍实用的结果。量子力学的相空间图像恰好弥补了它们的不足，因为此时是在同一个空间中，即相空间中，讨论量子力学和经典力学，因此相对来讲就比较容易讨论二者在某些性质上的对应关系，甚至研究复杂的量子力学问题。不幸的是，对于量子体系，由于受 Heisenberg 测不准关系的限制，量子力学的相空间图像不是惟一的，亦就是说，尚无惟一的方法在相空间中表述量子力学。这种不惟一性主要表现在所使用的数学函数或算符具有一定的任意性。这是量子力学相空间图像的一大缺陷。不同的量子相空间理论各有其优点，因此，探索新的更有效的量子相空间表述一直是人们长期追求的目标。

建立量子力学相空间表述的最直接的方法就是引入与经典 Liouville 动力学中相空间分布函数类似的量子相空间分布函数，然后，对其施加各种物理的和数学的条件。由于受测不准关系的制约，迄今为止所建立的各种量子相空间分布函数都存在着一定的缺陷。目前，在物理学和化学中广泛使用的量子相空间分布函数是 1932 年 Wigner 为讨论热力学系统的量子修正时所提出的准概率分布函数。之所以叫做准概率分布，是因为它在相空间中并不处处为正，故不能代表真正的概率分布，这是 Wigner 分布函数的一大缺陷。在 1940 年，日本的 Husimi 提出了用带任意参数的 Gaussian 函数进行平滑处理的相干态表示，由 Husimi 函数得到的量子相空间分布函数虽然在相空间中处处为正，但却不能像 Wigner 分布函数那样满足边缘条件(marginal condition)。另外，这种相干态表示还引入了任意参数。1963 年，Glauber 和 Sudarshan 等在量子光学中又提出了对角化的 P 表示相空间分布，最近在量子光学中广泛使用的另一种表示理论是 Drummond 等人所改进的广义 P 表示。这两种表示也存在其固有的缺陷，在量子光学之外尚未发现它们的有效应用。值得一提的是，Prugovecki 在 70 年代所提出的模糊(fuzzy)量子相空间理论，也叫

做随机(stochastic)量子相空间理论，它的出发点是 Husimi 的相干态表示，只是对相空间中的点赋予了新的解释，认为相空间中的点是模糊的，或随机的，其模糊程度由测不准关系来确定。由此，Prugovecki 得到了半正定的量子相空间分布函数，而且该函数经加权可以满足正确的边缘条件(marginal condition)。应当指出，Prugovecki 理论并没有给出比 Wigner 分布函数和 Husimi 函数更多的信息和结果，只是在形式上更精致而已。Husimi 函数所固有的缺陷仍然隐含在其中，而且该理论几乎无法进行实际计算和应用。

用量子相空间分布函数研究散射问题是量子相空间理论应用最成功的领域之一。早在 20 世纪 50 年代就已经有许多研究者注意到了用 Wigner 分布函数表达势散射截面的可能性，后来，经过 Mori 等一批研究者的进一步发展，使其逐步获得了完善。不过，那一时期研究工作的主要兴趣在于建立均匀或几乎均匀体系的量子动力学方程(亦即 Boltzmann 方程)。Remler 等人在核物理中用 Wigner 量子分布函数表述了核反应理论并编制了计算程序；Carruthers 和 Zachariasen 用二次量子化的 Wigner 分布函数解决了量子场论中的包容产生过程的部分问题。在此期间，用 Wigner 分布函数研究非弹性及反应散射问题也引起了广泛的兴趣，并初步确立了计算跃迁概率的理论框架。近年来，通过改进 Wigner 分布函数或构造其他等价的量子相空间分布函数来研究相空间中的量子动力学(包括化学反应)，明显地展现了量子相空间理论在处理复杂体系上的优越性。1997 年，英国自然杂志还发表文章，讨论了氦原子系综的 Wigner 分布函数的测量问题。

建立量子力学相空间表述的另一条途径就是直接在相空间中定义量子力学态矢量，从而确定相应的 Schrödinger 方程和量子 Liouville 方程。这样确立的量子相空间理论的最大特点是：(1)对量子态矢量而言，保留了通常量子力学的几乎全部的数学性质。因此，它们的许多有用的方法和结果可以平行地移植到相空间表示中来；(2)与经典力学的对应可以通过相空间中的量子 Liouville

方程直接进行;(3)特别适合于进行半经典近似,尤其是多维半经典近似;(4)相空间的分布函数就是严格的相空间概率密度,因此处处为正。遗憾的是,这类量子相空间理论并没有消除其不惟一性以及相空间概率密度函数不满足边缘条件的问题。

Torres-Vega 和 Frederick 在 1990 年建立的量子相空间理论(简作 TF 量子相空间理论),正是这种思想的体现。

本书是 TF 量子相空间理论在化学反应散射理论中的应用。为了提供这个课题的一个理论背景,在本书的开始(第一章)中对量子相空间理论进行了概述。其后在第二章中试图简洁地综述了关于量子相空间分布函数理论的全貌,特别是对 Wigner 分布函数理论作了重点的介绍。而在第三章中重点介绍了 TF 理论基本框架,并且主要是涉及束缚态问题。进而,在第四章中集中讨论了形式散射理论的基础上,在其后的三章(第五、六和七章),我们分别用波函数方法和密度算符方法处理了势散射、非弹性散射和化学反应散射问题,得到了相应的散射截面,并讨论了其具体的计算方案。在最后一章,我们讨论了用于量子相空间中的数学问题,以期能对量子相空间中的具体物理问题进行简化数学处理。

我们撰写本书的目的,虽有为了较全面地介绍量子相空间,特别是在 TF 量子相空间中的化学反应散射理论的意愿,但在潜意识中仍有相当一部分是为了我们自己。其一是总结我们这几年学习的量子相空间理论概貌,使知识系统化以求温故而知新,为继续学习打下基础。其二是对我们量子相空间的科研工作,进行阶段总结,以此求教于诸位前辈,物理学家和理论化学家,热诚期望能得到诸位先生的无私帮助、教诲和批评,使我们能更好地继续开展量子相空间研究工作。为此,我们愿意先在这里把我们的主要工作进行简要汇报:

非相对论量子力学所涉及的体系可分为两大类,一类是束缚态体系,另一类是非束缚态体系。Torres-Vega 和 Frederick(简记 TF)在建立他们的量子力学相空间表示理论中,已经对束缚态问题进行了较详细的讨论。我们工作的主要目的是对非束缚态问

题，即对量子散射问题建立 TF 理论框架下的相空间表述。这样做，一是可以完善 TF 理论，二是可以为提供近似处理复杂量子散射问题的方法打下基础。这对反应散射体系是非常必要的。三是为我们继续研究相空间的量子混沌问题作准备。

Torres-Vega 和 Frederick 在其量子力学相空间表示理论中所建议的自由粒子能量(或动量)本征函数存在不满足 Heisenberg 测不准关系式的缺陷，我们通过引入一个含有任意参数的 Gauss 型修正函数，确切说通过具体求解 TF 量子相空间的坐标和动量本征方程，建立了能够正确描述自由粒子在相空间中运动的本征函数，它们的模方显示了自由粒子在相空间中运动的概率密度分布。对二维(p,q)相空间来说，这种动量算符的本征函数的分布是一条平行于 q 轴，宽度由任意参数确定的 Gauss 隧道。这说明动量的变化被限制在隧道的宽度之内，而坐标的变化可任意取值。实际上，所引入的任意参数是与测不准关系密切相关的，它确定了动量的测不准范围。这套改进的自由粒子能量本征函数在我们表述相空间中的量子散射时起了重要作用。

Torres-Vega 和 Frederick 在建立相空间中的 Schrödinger 方程和量子 Liouville 方程以及讨论相空间波函数与坐标或动量空间中的波函数之间的数学变换时，总是假定体系的相互作用势仅能展开成坐标的正项级数。这显然是不够全面的，因为实际体系的相互作用势往往都含有坐标的负幂项，特别是对原子和分子体系的库仑势。我们通过严格的数学证明将 TF 理论推广到包含坐标负幂项的相互作用势体系。并且推导了量子相空间的平均值计算公式和得到了量子相空间中的维里定理。

Torres-Vega 和 Frederick 虽然建立了量子力学相空间理论的框架，但是对具体的物理体系，除最简单的谐振子体系外，都没有进行 Schrödinger 方程的实际求解。并且对谐振子体系，也是采用代数法求解。即在定义量子相空间表像下的产生算符和湮灭算符之后，得到不同能级本征函数之间的递推关系，再通过寻找出一个基态的试探特解而完成。但是，这种方法像在通常的量子力学坐

标表像或动量表像中一样，推广用于其他体系时遇到了困难。我们建立了对量子相空间的 Schrödinger 方程束缚态的一种波动力学求解方法，并且具体地应用到一维物理体系，如 Morse 势，一种双原子经验势，δ 函数势及一维氢原子体系。为其后处理非弹性散射理论和化学反应散射理论打下基础（本书为节省篇幅，只讨论了 Morse 势，其他参看第一章绪论中的文献[42～44]）。

在上述工作的基础上，我们在 TF 理论框架内用相空间的波函数和密度算符的观点分别严格表述了相空间势散射理论。由于相空间波函数表述形式与通常坐标空间或动量空间中的表述形式在数学性质上有许多共同之处，因此，所有通常坐标空间或动量空间中的许多理论结果和成熟的计算方法可直接借用到相空间中来。这恰好就达到了我们在纯量子力学意义上建立相空间势散射理论的目的。因此，所有关于量子势散射的讨论和计算可以直接在相空间中进行，无需借助 Weyl 算符对应规则。然而，在量子散射的 Wigner 表述和 Husimi 相干态表述理论都需要坐标或动量空间中波函数和密度算符的积分变换。并且我们在相空间中定义的 Green 函数不同于通常坐标空间的 Green 函数，在结构上显示出对坐标的高度非局域性，而对动量则显示出振荡行为。这种非局域性行为的产生主要来源于使用了我们改进后的自由粒子的相空间能量本征函数。同样从相空间波函数和密度算符的观点出发，我们还分别建立了原子-双原子分子非弹性散射（态-态反应散射）和化学反应散射的相空间表述。它们与通常坐标空间或动量空间相应表述之间的等价性可通过我们所定义的从相空间到坐标或动量空间的 Fourier 投影变换得到证明。

在相空间中所得到的散射振幅与通常散射理论中的完全等价，是表示不变量。我们定义的自由 Green 函数不仅反映了它对相空间坐标变量的非局域性，还反映了在势强相互作用区内引起各种跃迁的更多细节。用相空间波函数描述非弹性态-态反应散射和化学反应散射过程的真正意义并不在于计算波函数本身，而在于考察波函数的模方 $|\Psi|^2$，它代表着相空间中的概率密度分

布。因此，可类比定义 Wigner 相空间轨迹的方法，由波函数的模的平方引入相应的相空间轨迹。但用波函数描述非弹性散射时，只能讨论入射态为纯态的情况。对于入射态为混合态，相干态或系综态则只能通过密度算符来描述。因此，我们还着重讨论了如何在 TF 理论框架内，用密度算符表述量子相空间中的非弹性散射(态-态反应散射)和化学反应散射。用密度算符表述的有利之点，除可引入相空间轨迹之外，重要的是提供了对高维量子散射体系进行半经典近似的途径以及量子与经典对应的方案。

在用密度算符表述散射时，要完整地描述一个量子散射过程，除跃迁矩阵元外，还需要我们所引入的 F 函数的知识。对于非弹性态-态反应散射和化学反应散射，这种 F 函数同样是高度非局域性的，它展示了在势强相互作用区内附加的关联关系。在 F 函数的定义式中明显地包含了散射过程中的传能关系，这在通常的非弹性散射和反应散射理论的表述中是不明显的。由于用密度算符表述可以包括各种初始入射情况，因此可以直接将初始入射态的细节引入到可观测量(如散射截面等)的表达式中。初始入射态在能壳上的内部能态相干以及动量矢量相干或非能壳上的各种相干对散射截面的影响是相当大的。广义散射截面的定义包括了这种初始相干的影响。在某些情况下，由于在实验上真正地制备一束完全均匀的粒子流是有困难的，而制备混合态粒子束，处在相干状态的粒子束以及系综初始态，相对而言是较容易的，因此我们所建立的理论表述就特别适合于同实验进行比较。

在 Torres-Vega 和 Frederick 量子力学相空间理论框架内，从密度算符的观点表述的量子势散射和非弹性态-态反应散射在经典极限 $h\to 0$ 下，分别自然过渡到同一相空间中的经典势散射和非弹性散射。在这一过渡中，我们得到了两个主要结果，第一个结果是在这两种散射情况下动量位移算符的出现，它代表的是在单次相互作用中，体系动量的变化只能是一个有限量，它的大小是由体系的内在性质所决定的，这是纯粹的量子效应。在经典极限下，两种散射情况中的位移算符都简化成相应的对动量的偏导数，这

意味着在单次相互作用过程中，动量并不是跳跃一个有限量，而是可以从某个值连续地变化到另一值，这是纯粹的经典行为。因此，由讨论量子相空间中的散射问题而得到的动量位移算符可以看成是从经典力学到量子力学的量子化条件。动量位移算符与动量偏导数之间的对应，就是量子理论与经典理论的对应。Prigogine 曾用 Fourier 分析方法讨论坐标或动量空间的量子散射时已建立了这样的对应关系。第二个结果是，在相空间中密度函数所满足的广义 Lippmann-Schwinger 方程在经典极限 $h \to 0$ 下，便过渡到经典分布函数所满足的经典类 Lippmann-Schwinger 方程。因此，我们可以从经典分布函数开始，将量子密度函数按 Plank 常数 h 展成幂级数，通过它所满足的广义 Lippmann-Schwinger 方程逐次求得近似解。零级近似就是经典分布函数。像定义 Wigner 轨迹一样，我们可以得到由密度函数所确定的“量子轨迹”。这种“轨迹”与经典分布函数确定的轨迹之间的偏差是按 Plank 常数 h 逐级修正的。这就使得我们可以用轨迹的观点或流体力学模型对非经典效应进行描述和解释。由此可以建立对量子散射问题的半经典近似计算方法。预计这种方法将有利于处理高维散射体系。当然这些结论还有待于进一步的理论计算和实验结果的验证。

最后，我们再一次诚挚地表示，限于我们的学识水平，加之成书时间仓促，本书定有疏漏、不当甚至错误之处，恳望读者在百忙中拨冗不吝给予指教、批评，这实是我们翘首以待、不胜感激的。

李前树

1999 年 5 月 1 日

于北京

目　录

第一章　绪　　论

众所周知，相空间是一个经典力学概念，它允许同时使用坐标和动量来精确描述经典体系的运动状态和计算经典力学量。但是在量子力学中，由于测不准关系的制约，描述微观体系运动状态的波函数及其所满足的基本方程——Schrödinger 方程，或者只有坐标变量，或者只有动量变量，二者不可兼而有之，形成了量子力学表述中的两种主要数学表像——坐标表像和动量表像。然而，就在量子力学建立后不久，著名物理学家 Wigner[1]为了修正统计热力学体系的量子效应，提出了量子力学的相空间表述形式，其核心在于引入了量子相空间分布函数的概念。实际上，在其后的量子相空间表述形式的发展中，这一概念一直占着主导地位。到目前为止，相空间量子力学或者称为量子相空间理论仍在发展和完善之中[2]，其应用范围也在不断扩大[2~6]，如在统计物理[7]、量子光学[8,9]、碰撞理论[10,11]以及非线性物理等科学领域中[12,13]都有广泛的应用，并得到了一些用通常的量子力学方法难以得到的结果。量子相空间理论的突出优点和重要意义在于，借助于适当的量子相空间分布函数，可以在量子体系中恢复使用直观的经典力学图像。例如，可以像经典统计物理那样计算力学量的平均值；也可以像经典力学那样使用轨迹的概念来描述相应的量子运动现象等，当然，其轨迹的定义与经典理论已经有所不同。

建立经典力学与量子力学之间的对应关系是量子相空间理论研究的主要内容之一，也是建造量子相空间理论的基本出发点。除通过用量子相空间分布函数方法表述量子相空间理论之外，Prugovecki 和 Ali[14,15]还建立了用相空间波函数来表述相空间量子力学的方法，文献中也叫做随机量子力学。不过，应当注意的是，Prugovecki 和 Ali 的随机量子力学理论与 Nelson[16]的随机量

子化理论是完全不同的两种理论,我们可以参阅文献[14~16]进行比较研究。另外,在广义相对论和基本粒子理论中,基于微分几何理论建立的几何量子化方法则是量子相空间理论的另一种重要表述形式,其与群表示理论和 Lie 代数有着密切的关系[17~19]。至于量子相空间理论对量子逻辑和量子测量理论的成功解释,我们可以查阅 Schroeck 的著作[2]。在本书中,我们将试图用严格的数学理论去统一量子相空间理论的各种表述形式,并且收集了一些实验事实,力图说明发展量子相空间理论的重要性和必要性。

实际上,量子相空间理论的分布函数表述是在实际应用中最主要的工具之一,尤其是 Wigner 分布函数。值得注意的是,在 Wigner[1]建立其理论的同时就已经证明了量子相空间理论分布函数表述形式的不惟一性。后来经严格证明[2],任何量子相空间理论的构造都不是惟一的。实际应用又表明,这种不惟一性既有其积极影响,也有其消极影响。其积极影响表现在,它可以针对所要处理的具体问题选择有利的表述形式,因而能简化处理过程,并能得到一些用通常的量子力学方法所得不到的结果和直观的物理图像。其消极影响是,它使得量子相空间理论变得更加复杂。过去二十几年的实践证明,Glauber-Sudarshan 分布函数[8,20]特别适合于处理量子光学问题。对于散射过程的量子相空间描述,多用 Wigner 分布函数处理[21~27],其原因在于用 Wigner 函数表示的动力学方程相对说来是简单的,并易于对其进行合理的数学近似。研究经典混沌体系的量子动力学问题是量子相空间分布函数方法最活跃的应用领域之一,其中 Husimi 分布函数[28]是最具有优越性[13,29~37]的处理工具。尽管 Wigner 分布函数仍然可用于此类体系的研究,但所得结果的相空间结构要比相应的 Husimi 分布函数相对复杂得多,不利于具体的分析。

最近,Torres-Vega 和 Frederick(简记为 TF)[38]共同发展了一套新的量子力学相空间表述形式,其理论的主要特征在于,它直接定义相空间中的力学量算符和 Schrödinger 方程或量子 Liouville 方程。然后,通过求解相空间中的这两个方程,来确定相空间中的