

我们确实已经把麦克斯韦方程组约化成非常简单的形式, 除了粒子间的瞬时库仑相互作用以外, 我们所得到的不过是对于每个 \mathbf{k} 值有两个横波的方程, 每个波幅是由相应方向上的电流分量所左右的谐振子. 也就是, 若我们选垂直于 \mathbf{k} 的两个方向是 1 和 2, 称 \mathbf{a}_k 在这些方向上的分量为 $a_{1,k}$ 和 $a_{2,k}$; 则麦克斯韦方程组是

$$\ddot{a}_{1,k} + k^2 c^2 a_{1,k} = \sqrt{4\pi} j_{1,k}, \quad (9-21)$$

$$\ddot{a}_{2,k} + k^2 c^2 a_{2,k} = \sqrt{4\pi} j_{2,k}, \quad (9-22)$$

其中 $j_{1,k}$ 和 $j_{2,k}$ 是 \mathbf{j}_k 在这些方向上的分量. (为什么我们不需要说它们是 j'_k 的分量?)

最小作用量原理 量子电动力学^①的假设是认为式 (9-21) 和 (9-22) 中定义的振子是量子振子. 为了完成量子化, 必须求出所需要的最小作用量原理, 条件为它既能给出这些确定的运动方程, 又能给出粒子在场中的运动方程. 这作用量是

$$S = S_1 + S_2 + S_3, \quad (9-23)$$

其中

$$S_1 = \sum_i \frac{m_i}{2} \int |\dot{\mathbf{x}}_i|^2 dt \quad (9-24)$$

是不考虑场时所有粒子的作用量 (若粒子间有非电磁力时, 它们应包含在 S_1 中);

$$\begin{aligned} S_2 &= - \iint \left[\rho(\mathbf{r}, t) \phi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right] d^3 r dt \\ &= - \sum_i e_i \int \left[\phi(\mathbf{x}_i(t), t) - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{x}}_i(t) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}(t), t) \right] dt \end{aligned} \quad (9-25)$$

[241] 是场与粒子相互作用的作用量;

$$\begin{aligned} S_3 &= \frac{1}{8\pi} \iint [E^2 - B^2] d^3 r dt \\ &= \frac{1}{8\pi} \iint \left[\left| -\nabla \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right|^2 - |\nabla \times \mathbf{A}|^2 \right] d^3 r dt \end{aligned} \quad (9-26)$$

是场的作用量. 变量是 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, $\phi(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{x}_i(t)$.

^① 这里我们应该指出, 某些物理学家用“量子电动力学”一词时包含了电子正电子对的理论. 本章不包括这些问题. 因此对我们来说, 量子电动力学意味着电磁场的量子理论.

问题 9-4 在节 2-1 中, 我们讨论了由作用量 s 的构成获得力学运动方程的机制, 这点是通过当坐标变分 δ_q 时求在 $\delta s = 0$ 条件下的极值 s_{c1} 而得到的. 试从式 (9-23) 定义的作用量 s 推导麦克斯韦方程组, 方法是, 对于 \mathbf{A} 和 ϕ 的一阶变分, 要求 $\delta s = 0$.

因为用变量 \mathbf{a}_k 表示的动力学方程是最简单的, 所以用这些变量来表示作用量是值得的. 将式 (9-14) 给出的表达式代入 S_3 , 得

$$\begin{aligned} S_3 &= \frac{1}{2} \iint \left[\left| \dot{\mathbf{a}}_k + ik \frac{\phi_k}{\sqrt{4\pi}} \right|^2 - c^2 |\mathbf{k} \times \mathbf{a}_k|^2 \right] \frac{d^3 k dt}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{1}{2} \iint \left[|\phi_k|^2 \frac{k^2}{4\pi} + \dot{\mathbf{a}}_k^* \cdot \dot{\mathbf{a}}_k - k^2 c^2 \mathbf{a}_k^* \cdot \mathbf{a}_k \right] \frac{d^3 k dt}{(2\pi)^3}, \end{aligned} \quad (9-27)$$

而 S_2 变成

$$S_2 = - \iint [\rho_{-\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} - \sqrt{4\pi} \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{k}}] \frac{d^3 k dt}{(2\pi)^3}. \quad (9-28)$$

代入 $\phi_k = 4\pi\rho_k/k^2$, 将 S_2 和 S_3 中含 ϕ_k 的项相加, 给出

$$S_c = - \frac{4\pi}{2} \iint \frac{\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}}{k^2} \frac{d^3 k dt}{(2\pi)^3} = - \frac{1}{2} \int \sum_i \sum_j \frac{e_i e_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} dt, \quad (9-29)$$

上式已使用了式 (9-16) 以及 $\int (4\pi/k^2) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 k / (2\pi)^3 = 1/r$. 这恰是电荷之间的库仑相互作用, 通常忽略电磁辐射效应时, 分析原子要考虑它. 于是我们把这个相互作用包括在物质的作用量 S_{mat} 中:

$$S_{\text{mat}} = S_1 + S_c = \int \sum_i \left(\frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{x}}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{e_i e_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \right) dt, \quad (9-30)$$

并写为 $S = S_{\text{mat}} + S_{\text{int}} + S_{\text{rad}}$. 这样, 我们把电磁场的作用量 S_2 分成两部分; 一部分对瞬时库仑相互作用有贡献, 剩下的我们称之为辐射场的 S_{rad} (辐射场处理对瞬时场的全部修正, 诸如总效应推迟, 以及作用不能快于光速等等.) 辐射场的作用量是 S_3 减去含 ϕ_k 的项, 即

$$S_{\text{rad}} = \frac{1}{2} \iint (\dot{a}_{1,\mathbf{k}}^* \dot{a}_{1,\mathbf{k}} - k^2 c^2 a_{1,\mathbf{k}}^* a_{1,\mathbf{k}} + \dot{a}_{2,\mathbf{k}}^* \dot{a}_{2,\mathbf{k}} - k^2 c^2 a_{2,\mathbf{k}}^* a_{2,\mathbf{k}}) \frac{d^3 k dt}{(2\pi)^3}, \quad (9-31)$$

这恰是辐射振子的作用量. 这些振子与粒子的相互作用量是

$$S_{\text{int}} = \sqrt{4\pi} \iint (j_{1,-\mathbf{k}} a_{1,\mathbf{k}} + j_{2,-\mathbf{k}} a_{2,\mathbf{k}}) \frac{d^3 k dt}{(2\pi)^3}. \quad (9-32)$$

显然, 总作用量 S 对于 $a_{1,\mathbf{k}}$ 和 $a_{2,\mathbf{k}}$ 的变分给出运动方程 (9-21) 和 (9-22).

写得更明显一些, 作用量 S_{int} 是

$$S_{\text{int}} = \sqrt{4\pi} \sum_j e_j \iint (\dot{x}_{1j} a_{1,\mathbf{k}} + \dot{x}_{2j} a_{2,\mathbf{k}}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j(t)} \frac{d^3 \mathbf{k} dt}{(2\pi)^3}, \quad (9-33)$$

其中 x_{1j} 和 x_{2j} 是 \mathbf{x}_j 在垂直于 \mathbf{k} 方向上的分量. 这样, 非相对论力学和电动力学的全部定律都包含在下述命题中: 式 (9-30)、(9-31) 和 (9-33) 的和 S 在变量 $\mathbf{x}_j(t), a_{1,\mathbf{k}}(t)$ 和 $a_{2,\mathbf{k}}(t)$ 的路径变化时是稳定的. 量子电动力学由 $\exp(iS/\hbar)$ 遍及这些路径积分得到, 下节将描述这一点.

问题 9-5 场动量由 $\frac{1}{4\pi c} \int \mathbf{E} \times \mathbf{B} d^3 r$ 给出. 证明: 没有物质 (因此 $\phi_{\mathbf{k}} = 0$) 时, 场动量为 $i \int \mathbf{k} (\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* \cdot \dot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}}) d^3 k / (2\pi)^3$.

9-2 辐射场的量子力学

我们从讨论真空中辐射场的量子力学开始. 此时不存在物质, 于是总作用量只是辐射场的作用量:

$$S = S_{\text{rad}}, \quad (9-34)$$

[243] 具体表达式由式 (9-31) 给出. 显然, 它就是一组谐振子的作用量. 在第八章我们已经看到像式 (9-31) 那种表达式的一些例子. 我们这里再使用第八章中讨论过的假设, 即认为量子电动力学是把这些谐振子看成是量子力学振子的结果.

这个系统的模是行波, 对每个 \mathbf{k} 值有两个频率为 $\omega = kc$ 的波 (极化 1 和 2). 对于其中任一个模, 比如说 $a_{1,\mathbf{k}}$, 可以得到的能级是

$$E_{1,\mathbf{k}} = \left(n_{1,\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) \hbar kc, \quad (9-35)$$

其中 $n_{1,\mathbf{k}}$ 可以是任何正整数或零.

若 $n_{1,\mathbf{k}} = 1$, 则我们说, 存在着一个极化为 1、动量为 $\hbar \mathbf{k}$ 的光子; 一般地, 我们说存在 $n_{1,\mathbf{k}}$ 个这样的光子. 单个这类光子的能量是 $\hbar kc$.

以后, 当我们考虑物质与辐射场的相互作用时会发现, 物质每次吸收或发射一个光子, 能量为 $\hbar\omega$. 当然, 这与普朗克原来的假设一样.

令人十分惊奇的是, 如果想象存在 n 个“粒子”或“光子”, 也可以描述振子的状态 n . 显然, 能量值当然是一致的. 不过, 在完全成功地把振子态描写为粒子之前, 必须指出, 有一个更微妙之点. 例如, 设恰有两个 n_j 不等于零, 比如说 $n_a = 1, n_b = 1$. 我们希望说, 有一个光子处在态 a 、另一个处在态 b 就能表

示这样一个简单的状态。但是，乍一看，这种说法好像意味着这里有两个态可用，它们的能量相同。因为我们也可以期望有可能把第一个光子放进 b 态，而把第二个光子放入 a 态。当我们考虑 α 粒子的例子时，可以找出解决此问题的途径。设有两个 α 粒子，具有坐标 x 和 y ，并说 x 粒子处于用 $f(x)$ 表示的态，而 y 粒子处于态 $g(y)$ 。于是，系统的波函数应是

$$\psi(x, y) = f(x)g(y), \quad (9-36)$$

它是两个变量 x 和 y 的函数。但可能有另一个状态， y 粒子处于态 f 、而 x 粒子处于态 g ，这就导致另一个状态波函数

$$\psi(x, y) = g(x)f(y), \quad (9-37)$$

它不同于式 (9-36)。但若粒子确实是全同的，像 α 粒子那样，则这两个状态是无法区分的。我们在节 1-3 已经讲过，已经证明有一个量子力学规则（不能由薛定谔方程推出）：对于 α 粒子，如果两种情况的区别仅在于交换 α 粒子，则它们的概率幅总是必须加在一起的。在这种情况下，所允许的波函数只能是

$$\psi(x, y) = f(x)g(y) + g(x)f(y) \quad (9-38)$$

[244] (上式应当作适当的归一化：若 f 与 g 是正交归一的，则有一个因子 $1/\sqrt{2}$ ；若 $f = g$ 且是归一的，则有因子 $1/2$ 。对于 α 粒子和其他服从玻色统计的粒子，一般地有 $\psi(x, y) = \psi(y, x)$ 。对于这种粒子只有一个状态：一个粒子处于态 f ，而另一个处于态 g 。

已经证实，当我们考虑用光子数目表示振子激发态时，我们也说，光子是玻色粒子，则所有结果是一致的。这样，单个状态 $n_a = 1, n_b = 1$ 表示有两个光子，一个处于 a 态，一个处于 b 态。将其交换并不产生新的状态。

对于自旋平行电子或其他费米粒子，当粒子的标记调换时，必须将它们的概率幅相减：

$$\psi(x, y) = f(x)g(y) - g(x)f(y). \quad (9-39)$$

对于费米粒子，一般，波函数 $\psi(x, y) = -\psi(y, x)$ 是反对称的。当然，这也只有一个状态。但是对费米粒子来说，两个粒子不可能占据同一个态。若在式 (9-39) 中令 $f = g$ ，则得零。而两个光子和两个 α 粒子一样，可以占据同一态；这样的光子相当于 $n = 2$ 的振子态。

物质存在时有一种特殊情形，在理想情况下，可以把它处理得像无物质情形一样简单。这就是谐振腔（或波导）的情形，其中的壁可以理想化为完全导体。于是众所周知，按经典规律，存在一些可能的振子模，它们是分布相当复杂

的电磁场. 这样, 经典作用量可约化为一些自由振子, 但现在, 变量表示各种模的幅, 而不是平面行波的波幅. 因此, 我们将这些振子作为量子振子来进行分析, 并且要谈到每个模中的光子数.

9-3 基态

[245] 真空能量 具有最低可能能量的电磁场状态是其中任何模都没有光子的状态, 我们称其为基态或真空态. 这意味着, 此时每个模的能量是 $\hbar\omega/2$, 式中 ω 是该模的频率. 现在如果我们对所有可能模的这些基态能量求和, 那么即使是一个有限的盒子, 由于不断增加频率, 可能模的数目也会无限多, 因此答案是无限大. 这是量子电动力学会遇到的许多困难的第一个征兆.

在目前情况中, 对于真空态来说, 这个麻烦是容易克服的. 假设我们选择不同的零点来测量能量. 因为常数能量是没有任何物理效应的, 所以任意选择的能量零点对我们完成的任何实验结果都没有影响. 因此. 我们指定真空态能量为零. 于是, 任何电磁场状态的总能量由

$$E = \sum_j n_j \hbar\omega_j \quad (9-40)$$

给出, 其中求和取遍场中所有模 j .

遗憾的是, 上面所说可以完全任意指定能量零点的说法实际上是不对的. 能量等价于质量, 而质量有引力效应. 甚至光也有引力效应, 因为光能被太阳偏移. 因此, 若作用等于反作用定律定性成立, 则太阳也要被光吸引. 这意味着, 能量为 $\hbar\omega$ 的光子能产生引力效应. 问题是: 基态能量项 $\hbar\omega/2$ 是否也有一种效应呢? 这个问题在物理上的叙述是: 真空的作用是否像均匀密度的质量那样产生引力场?

由于大部分空间是真空, 所以电磁场真空态能量的任何效应都是很大的. 我们可以估计其大小. 首先应该指出, 在量子电动力学问题中出现的另一些无穷大可以用称为截断规则的特定假设来避免. 这个规则是说, 具有很高频率(非常短的波长)的模应当不予考虑. 认为这个规则合理的根据是, 我们现在还没有任何证据表明: 在波长比任何已经观察到的波长都短的情况下, 量子电动力学定律仍然成立. 事实上, 有很好的理由令人信服, 这些定律不可能扩展到短波区域. 在较长波区内性质相当良好的数学表达式, 当推广到短波区域时就趋于发散. 所说的短波长是质子的康普顿波长的量级, 其 2π 分之一是 $\hbar/m_p c \approx 2 \times 10^{-14} \text{ cm}$.

[246] 根据这个估计, 让我们把对波数的求和只进行到极限值 $k_{\max} = m_p c/\hbar$ 以

下. 近似用积分代替对态的求和, 我们得到单位体积内的真空态能量为

$$\frac{E_0}{\text{单位体积}} = 2 \int_0^{k_{\max}} \frac{\hbar k c}{2} \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{\hbar c k_{\max}^4}{8\pi^2}. \quad (9-41)$$

(注意, 第一个因子 2 是因为每个 \mathbf{k} 有两个模.) 把这个能量除以 c^2 便得到其等价质量为

$$\frac{m_0}{\text{单位体积}} = 2 \times 10^{15} \text{g/cm}^3. \quad (9-42)$$

至少乍一看就应该期望, 这样的质量密度会产生非常大的引力效应, 但是却没有观察到. 很可能这是由于现在采用的计算方法过于简单了, 如果包括广义相对论的全部结果 (例如, 这里已经表明有很大应力, 它也会产生引力效应), 则这个效应也许会被抵消掉; 但是现在还没有人对此作彻底的计算. 也有可能会发现某种截断程序, 它既能使真空态能量密度是有限的, 又能提供相对论不变性. 现在完全不知道这类结果的含义.

现在假设真空态能量密度值为零是稳妥的. 到目前为止, 还没有人作出与此假设相抵触的任何实验. 当我们进一步深入量子电动力学的领域时会发现, 另一些发散积分更难于克服.

真空波函数 一组振子的波函数就是每个模的波函数的乘积. 对基态, 振子 $1, \mathbf{k}$ 的波函数正比于 [见式 (8.83)] $\exp\{-(\hbar c/2\hbar)\bar{a}_{1,\mathbf{k}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{k}}\}$ 其中, $\bar{a}_{1,\mathbf{k}} \equiv a_{1,\mathbf{k}}/\sqrt{V}$ 而 V 是归一化箱子 (见 4.3 节) 的体积. 因此, 整个系统基态 (真空态) 波函数是 (可以相差一个归一化常数):

$$\Phi_0 = \exp \left\{ - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar c}{2\hbar} (\bar{a}_{1,\mathbf{k}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{k}} + \bar{a}_{2,\mathbf{k}}^* \bar{a}_{2,\mathbf{k}}) \right\}. \quad (9-43)$$

问题 9-6 用正弦模和余弦模以及实变量证明, 上面用复变量的这个表达式确实是正确的 (参看问题 8-4). [247]

问题 9-7 证明真空态中 $\bar{a}_{1,\mathbf{k}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{q}}$ 的期望值是 $(\hbar/2kc)\delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}$, 而 $\bar{a}_{1,\mathbf{k}} \bar{a}_{1,\mathbf{q}}$ 的是 $(\hbar/2kc)\delta_{-\mathbf{k},\mathbf{q}}$. 对于整数 r , 建立 $(\bar{a}_{1,\mathbf{k}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{k}})^r$ 的期望值公式, 进而说明当 $\mathbf{p} \neq \mathbf{k}$ 时, 如何由此得到像 $(\bar{a}_{1,\mathbf{k}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{k}})^r (\bar{a}_{1,\mathbf{q}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{q}})^s$ 量的期望值. 证明 $(\bar{a}_{1,\mathbf{k}})^2$ 或 $(\bar{a}_{1,\mathbf{k}}^*)^2$ 的期望值为零. 证明任何奇数个 a 乘积的期望值是零, 再证明可以计算任何 \bar{a} 或 \bar{a}^* 乘积的真空态期望值.

问题 9-8 对于只有一个光子存在于态 $1, \mathbf{k}$ 的状态, 波函数中的全部因子除了一个是 ϕ_1 外都是 ϕ_0 . 但是对于一个振子, $\phi_1(x) = \sqrt{2x}\phi_0(x)$. 表示激发行波的波函数是余弦模激发态与 i 乘以正弦模激发态的线性叠加. 由此证明, 只有一个光子出现在 $1, \mathbf{k}$ 态的波函数是 $\bar{a}_{1,\mathbf{k}}^* \Phi_0$. 它没有归一化. 归一化因子。

是 $\int \Phi_0^* \bar{a}_{1,\mathbf{k}} \bar{a}_{1,\mathbf{k}}^* \Phi_0 d\bar{a}$, 即 $\bar{a}_{1,\mathbf{k}} \bar{a}_{1,\mathbf{k}}^*$ 的真空期望值, 我们在上一问题中已看到, 它是 $\hbar/2kc$. 所以归一化的单光子态是

$$\sqrt{2kc/\hbar} \bar{a}_{1,\mathbf{k}}^* \Phi_0.$$

9-4 场与物质的相互作用

用正规方法处理辐射场与物质的相互作用并不困难. 由作用量表示式 (9-30)、(9-31) 和 (9-33) 可以明显看到, 我们必须处理物质系统与辐射振子的相互作用, 并必须由下式计算概率幅:

$$\text{概率幅} = \iiint \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S_{\text{mat}} + S_{\text{int}} + S_{\text{rad}}) \right\} \prod_{i,\mathbf{k}} \mathcal{D}\mathbf{x}_i \mathcal{D}a_{1,\mathbf{k}} \mathcal{D}a_{2,\mathbf{k}}. \quad (9-44)$$

因为辐射振子的坐标只以二次形式出现, 所以它可以直接积出. 下一节我们将做这个积分.

[248] 原子发射 这个问题的复杂之处在于如此多坐标和如此多状态引起的杂乱情况. 因此, 我们从处理一个简单问题着手, 以便更习惯于所包含的内容. 我们将使用微扰论解单个原子发射光的概率问题 (假设光与物质的相互作用 S_{int} 很小, 并只把它展开到一阶).

若忽略 S_{int} , 则辐射和物质是各自独立的系统. 对于 N 的各个值, 令单独原子态的能量为 E_N 、波函数为 $\psi_N(\mathbf{x})$, 式中 \mathbf{x} 表示原子的全部粒子的 \mathbf{x}_i . 辐射的状态可以用给定全为整数的 $n_{1,\mathbf{k}}$ 和 $n_{2,\mathbf{k}}$ 的值来确定. 组合系统的能级是

$$E = E_N + \sum_{\mathbf{k}} (n_{1,\mathbf{k}} + n_{2,\mathbf{k}}) \hbar kc. \quad (9-45)$$

这个态的波函数是一个乘积:

$$\Psi = \psi_N(\mathbf{x}) \Phi(n_{1,\mathbf{k}}, n_{2,\mathbf{k}}), \quad (9-46)$$

此 $\Phi(n_{1,\mathbf{k}}, n_{2,\mathbf{k}})$ 是辐射场的波函数 (谐振子波函数的乘积).

为了处理原子辐射光子情形, 我们考虑一个初始状态, 其中原子处于某能级 M 并且不存在光子 (所有 $n_{1,\mathbf{k}}$ 和 $n_{2,\mathbf{k}}$ 都等于零). 这波函数为

$$\Psi_a = \psi_M(\mathbf{x}) \Phi_0, \quad (9-47)$$

其中 Φ_0 由式 (9-43) 提供. 在终态, 原子处于另一能级 N , 而且现在有一个光子出现, 其动量为 $\hbar\mathbf{q}$ 极化为 1. 按照问题 9-8, 单有辐射的波函数是 $\bar{a}_{1,\mathbf{q}}^* \Phi_0$; 完

整的终态波函数是

$$\Psi_b = \psi_N(\mathbf{x}) \sqrt{\frac{2qc}{\hbar}} \bar{a}_{1,\mathbf{q}}^* \Phi_0. \quad (9-48)$$

现在为了寻找每秒跃迁概率(到一阶), 我们由式(6-79)看到, 需要微扰势在这两个态之间的矩阵元 V_{ba} . 微扰作用量是式(9-32)定义的 S_{int} , 相应的势是

$$V = -\sqrt{4\pi} \sum_{\mathbf{k}} \bar{j}_{1,-\mathbf{k}} \bar{a}_{1,\mathbf{k}}, \quad (9-49)$$

其中 $\bar{j}_{1,\mathbf{k}} \equiv j_{1,\mathbf{k}}/\sqrt{V}$ 与原子的变量有关, 如在问题 9-2 中那样. 这个矩阵元是 [249]

$$V_{ba} = - \iint \psi_N^* \sqrt{\frac{2qc}{\hbar}} \Phi_0^* \bar{a}_{1,\mathbf{q}} \sqrt{4\pi} \sum_{\mathbf{k}} \bar{j}_{1,-\mathbf{k}} \bar{a}_{1,\mathbf{k}} \psi_M \Phi_0 d\mathbf{x} \prod_{\mathbf{k}'} d\bar{a}_{1,\mathbf{k}'}, \quad (9-50)$$

因为只有 j 与 \mathbf{x} 有关, 它给出

$$V_{ba} = -\sqrt{\frac{8\pi qc}{\hbar}} \sum_{\mathbf{k}} \int \psi_N^* \bar{j}_{1,-\mathbf{k}} \psi_M d\mathbf{x} \int \Phi_0^* \bar{a}_{1,\mathbf{q}} \bar{a}_{1,\mathbf{k}} \Phi_0 \prod_{\mathbf{k}'} d\bar{a}_{1,\mathbf{k}'}. \quad (9-51)$$

a 的真空态期望值已在问题 9-7 中得出, 即

$$\int \Phi_0^* \bar{a}_{1,\mathbf{q}} \bar{a}_{1,\mathbf{k}} \Phi_0 \prod_{\mathbf{k}'} d\bar{a}_{1,\mathbf{k}'} = 0,$$

除非 $k = -q$, 在这种情况下它是 $\hbar/2qc$. 让我们把矩阵元 $\int \psi_N^* j \psi_M d\mathbf{x}$ 写为 $(j)_{NM}$. 因此, 这个矩阵元是 $V_{ba} = -\sqrt{2\pi\hbar/qc} (\bar{j}_{1,q})_{NM}$. 于是每秒跃迁概率是 [参看式(6-94)]

$$\left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left(\frac{2\pi\hbar}{qc} \right) |\bar{j}_{1,q}|_{NM}^2 \delta(E_N - E_M + \hbar qc). \quad (9-52)$$

一般, 我们关心的不是激发一个特定光子的问题, 而是要了解发射任何极化为 1 的光子进入某小立体角 $d\Omega$ 的概率. 必须对所有相应于这个方向的 \mathbf{q} 值求和. 单位体积内 \mathbf{q} 值的数目是 $d^3 q/(2\pi)^3$, 若 \mathbf{q} 是在特殊方向, 则需要对 $q^2 dq d\Omega/(2\pi)^3$ 中的 dq 积分, 于是我们发现, 每秒跃迁概率是

$$\frac{dP}{dt} = \int \frac{(2\pi)^2}{qc} |j_{1,q}|_{NM}^2 \delta(E_N - E_M + \hbar qc) q^2 \frac{dq d\Omega}{(2\pi)^3}. \quad (9-53)$$

对 q 的积分给出在 \mathbf{q} 方向发射进立体角 $d\Omega$ 的极化为 1 的光子的概率:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\omega}{2\pi\hbar c^3} |j_{1,q}|_{NM}^2 d\Omega. \quad (9-54)$$

发射频率满足

$$\omega = qc = \frac{E_M - E_N}{\hbar}. \quad (9-55)$$

问题 9-9 对于非相对论运动的复杂系统

$$(j_{1,\mathbf{k}})_{NM} = \sum_i (e_i \mathbf{e}_1 \cdot \dot{\mathbf{x}}_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i})_{NM}, \quad (9-56)$$

[250] 其中 \mathbf{e}_1 是光极化方向上的单位矢量, 而 e_i 和 \mathbf{x}_i 是第 i 个粒子的电荷和位置. 假设光的波长比原子尺度大很多, 即描述第 i 个电子位置的波函数模方在超过比 $1/k$ 稍小的距离处就降到零. 证明我们因之可以用 1 近似表示 $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i}$, 并可把矩阵元写为

$$(j_{1,\mathbf{k}})_{NM} = i\omega \mathbf{e}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_{NM}, \quad (9-57)$$

其中

$$\boldsymbol{\mu}_{NM} = \sum_i (e_i \mathbf{x}_i)_{NM}. \quad (9-58)$$

函数 $\boldsymbol{\mu}_{NM}$ 称为原子的电偶极矩的矩阵元, 推导式 (9-57) 所用的近似称为偶极近似. 证明, 单位时间内在任何方向上发射光的总概率为

$$\frac{dP}{dt} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\boldsymbol{\mu}_{NM}|^2. \quad (9-59)$$

[把式 (9-54) 对所有方向积分, 记住, \mathbf{e}_1 与 \mathbf{k} 垂直, 以及有两个可能的极化方向.]

消去电磁场变量 因为辐射场表示为二次作用量泛函, 所以我们可以把它的全部坐标积分掉. 这里我们就这样做. 我们必须对式 (9-44) 式中的全部变量 $a_{1,\mathbf{k}}$ 和 $a_{2,\mathbf{k}}$ 积分. 必须描述辐射场的初末态. 首先我们取最简单的情况, 即初、末态都是真空, 振子全是由零个光子的态跑到零个光子的态. 概率幅可以写为

$$\text{概率幅} = \int e^{(i/\hbar)S_{\text{mat}}} X(\mathbf{x}_i) \prod_i \mathcal{D}\mathbf{x}_i, \quad (9-60)$$

其中

$$X(\mathbf{x}_i) = \iint e^{(i/\hbar)(S_{\text{int}} + S_{\text{rad}})} \prod_k \mathcal{D}a_{1,\mathbf{k}} \mathcal{D}a_{2,\mathbf{k}} \quad (9-61)$$

是 \mathbf{x}_i 的泛函, 它出现在流变量 j 的式子的右边. 因为作用量是每个模贡献的和 $\sum_k (S_{1,\mathbf{k}} + S_{2,\mathbf{k}})$, 其中

$$\begin{aligned} S_{1,\mathbf{k}} = & \int \left[\sqrt{\pi} (\bar{j}_{1,\mathbf{k}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{k}} + \bar{j}_{1,\mathbf{k}} \bar{a}_{1,\mathbf{k}}^*) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \dot{\bar{a}}_{1,\mathbf{k}}^* \dot{\bar{a}}_{1,\mathbf{k}} - \frac{k^2 c^2}{2} \bar{a}_{1,\mathbf{k}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{k}} - \frac{\hbar k c}{2} \right] dt \end{aligned} \quad (9-62)$$

显然 X 是相应因子的乘积. 特定模的积分

[251]

$$\begin{aligned} X_{1,\mathbf{k}} &= \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int \left[\sqrt{\pi} (\bar{j}_{1,\mathbf{k}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{k}} + \bar{j}_{1,\mathbf{k}} \bar{a}_{1,\mathbf{k}}^*) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \dot{\bar{a}}_{1,\mathbf{k}}^* \dot{\bar{a}}_{1,\mathbf{k}} - \frac{k^2 c^2}{2} \bar{a}_{1,\mathbf{k}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{k}} - \frac{\hbar k c}{2} \right] dt \right\} \mathcal{D}\bar{a}_{1,\mathbf{k}} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\pi}{\hbar k c} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_b} \bar{j}_{1,\mathbf{k}}(t) \bar{j}_{1,\mathbf{k}}^*(s) e^{-ikc|t-s|} ds dt \right\} \end{aligned} \quad (9-63)$$

是典型的路径积分, 我们已经做过多次, 只不过这里由于是复变量而稍为复杂, 然而可以先把它化成实变量. 实际上, 这恰好就是节 8-9 中讨论过的问题. 式 (8-136) 中的相互作用函数 $f(t)$ 在这里由 $\sqrt{\pi} \bar{j}_{1,\mathbf{k}}(t)$ 给出, 而 $\omega = kc$, 式 (9-63) 中后一表达式等价于式 (8-138). 每个 \mathbf{k} 和极化的这种因子的乘积给出 $X = \exp(iI/\hbar)$, 式中,

$$I = i \sum_k \frac{\pi}{kc} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_b} [\bar{j}_{1,\mathbf{k}}(t) \bar{j}_{1,\mathbf{k}}^*(s) + \bar{j}_{2,\mathbf{k}}(t) \bar{j}_{2,\mathbf{k}}^*(s)] e^{-ikc|t-s|} ds dt. \quad (9-64)$$

这样, 真空到真空的跃迁问题完全用只对物质变量积分的路径积分解决:

$$\text{概率幅} = \int e^{(i/\hbar)(S_{\text{mat}} + I)} \prod_i \mathcal{D}\mathbf{x}_i. \quad (9-65)$$

我们将讨论这个结果的几个推论.(初、末态不全是真空的情况在节 9-7 叙述.)

显然, 最后结果是: 物质不是以 S_{mat} 作用, 而是以修改后的作用量 $S'_{\text{mat}} = S_{\text{mat}} + I$ 起作用. 这个修改来自电磁场的反作用. 由于作用量 I 是一个复数, 所以按严格的经典意义这是不正确的. 可以证明, 由最小作用量(只考虑 S'_{mat} 的实部)原理得到的经典物理结果完全等价于麦克斯韦方程组和牛顿定律. 但它不是对应于麦克斯韦方程组只使用推迟波解的情况. (实际上, 只限于推迟波的解不可能用任何最小作用量原理表示, 只要其作用量中仅出现物质坐标. 它是对应于使用半超前波、半推迟波的解^①.) 这里的 I 的完整量子力学复数表达式是正确的, 我们现在来看它的各项推论.

一阶微扰展开 \mathbf{x} 的积分太复杂了, 无法精确地完成, 不过在 I 的流表示式中出现粒子的电荷 e . 于是 I 正比于 e^2 , 其无量纲形式是精细结构常数 $e^2/\hbar c = 1/137.039$, 这是一个很小的数, 其精确值和含义都不清楚, 只有用实验方法了解. 于是我们可以预期 I 的影响是小的. 已经知道, 例如, 薛定谔理论给出的原子能级相当精确. 因此, 忽略 I 所引起的误差只能是很小的. 让我们看看 I 的影响 [到 e^2 的一级近似, 相当于式 (9-32) 中原作用量里 e 的二阶].

[252]

① J. A. Wheeler 和 R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 17, p. 157, 1945.

取节 6-5 定义的跃迁概率幅 λ_{MM} , 其中物质系统开始并终止于态 M . 若忽略 I , 则零阶近似是

$$\lambda_{MM}^0 = e^{-(i/\hbar)E_M T}; \quad (9-66)$$

而一阶项是

$$\begin{aligned} \lambda_{MM}^1 &= \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} \psi_M^*(\mathbf{x}_b) e^{(i/\hbar)S_{\text{mat}}} I \psi_M(\mathbf{x}_a) \mathcal{D}\mathbf{x}(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \int_{t_a}^{t_b} \psi_M^*(\mathbf{x}_b) e^{(i/\hbar)S_{\text{mat}}} \\ &\quad \times i \frac{\pi}{kc} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_b} [\bar{j}_{1,\mathbf{k}}(t) \bar{j}_{1,\mathbf{k}}^*(s) + \bar{j}_{2,\mathbf{k}}(t) \bar{j}_{2,\mathbf{k}}^*(s)] e^{-ikc|t-s|} ds dt \\ &\quad \times \psi_M(\mathbf{x}_a) \mathcal{D}\mathbf{x}(t). \end{aligned} \quad (9-67)$$

现在取 $t > s$ 并将结果加倍. [◦] 节 5-1 中已经做过类似表达式的计算. 对于现在这个例子, 对于 T 的大值, 可得到

$$\lambda_{MM}^1 = -\frac{i}{\hbar} (\Delta E) T e^{-(i/\hbar)E_M T},$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta E &= - \sum_N \sum_{\mathbf{k}} i \frac{2\pi}{kc} [(\bar{j}_{1,\mathbf{k}})_{MN} (\bar{j}_{1,\mathbf{k}}^*)_{NM} + (\bar{j}_{2,\mathbf{k}})_{MN} (\bar{j}_{2,\mathbf{k}}^*)_{NM}] \\ &\quad \times \int_0^\infty e^{(i/\hbar)(E_M - E_N - \hbar kc)\tau} d\tau \\ &= \sum_N \int \frac{2\pi\hbar}{kc} \frac{|(j_{1,\mathbf{k}})_{NM}|^2 + |(j_{2,\mathbf{k}})_{NM}|^2}{E_M - E_N - \hbar kc + i\epsilon} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \end{aligned} \quad (9-68)$$

[253] 它有实部和虚部, 可将其写为

$$\Delta E = \delta E - \frac{i\hbar\gamma}{2}.$$

实部 δE 表示原子能级的微小移动, 称为兰姆位移. 这种位移是由 Lamb 和 Rutherford 从实验上发现的. 它是

$$\begin{aligned} \delta E &= \sum_N \int \frac{2\pi\hbar}{kc} [| (j_{1,\mathbf{k}})_{NM} |^2 + | (j_{2,\mathbf{k}})_{NM} |^2] \\ &\quad \times P.P. \left(\frac{1}{E_M - E_N - \hbar kc} \right) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \end{aligned} \quad (9-69)$$

虚部是

$$\begin{aligned} \frac{\hbar\gamma}{2} &= \sum_N \int \frac{2\pi\hbar}{kc} [| (j_{1,\mathbf{k}})_{NM} |^2 + | (j_{2,\mathbf{k}})_{NM} |^2] \\ &\quad \times \pi \delta(E_M - E_N - \hbar kc) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \end{aligned} \quad (9-70)$$

原子保持在较高能级状态而不发射光子的概率幅正比于 $\exp\{-(i/\hbar) \cdot (E_M + \delta E - i\hbar\gamma/2)T\}$, 而概率正比于 $\exp(-\gamma T)$. 即保持在态 M 中的概率以衰减率 γ 指数式减少. 物理上, 它应该减少, 因为 M 态中的原子可能发射光子而降到低能态 N . 与式 (9-53) 比较表明, 式 (9-70) 中的 γ 显然是从态 M 到所有低能态 N 的总跃迁率.

9-5 辐射场中的单电子

能量修正 为了研究电磁能量修正 δE , 我们将考虑最简单的情形: 其中物质系统只有一个运动电荷(例如, 具有无限重核的氢原子或真空中的自由电子), 其坐标记为 x 于是 $j_k = e\dot{x}e^{-ik\cdot x}$. 在此例中, j_k 包含 \dot{x} , 正如在节 7-3 中讨论的那样, 在考虑二阶项时我们必须相当小心. 对 δE 有一附加项来源于速度平方项 \dot{x}^2 . 像节 7-5 中那样, 用动量算符 p 表示 \dot{x} , 得

$$\begin{aligned}\delta E = & \frac{e^2}{m^2} \sum_N \int \frac{2\pi\hbar}{kc} \frac{|\mathbf{p}_1 e^{-ik\cdot x}|_{NM}^2 + |\mathbf{p}_2 e^{-ik\cdot x}|_{NM}^2}{E_M - E_N - \hbar kc} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \\ & + \frac{e^2}{m} \int \frac{2\pi\hbar}{kc} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \end{aligned}\quad (9-71)$$

问题 9-10 为什么不需要特别小心地在矩阵元中写出

[254]

$$\frac{1}{2} [\mathbf{p}_1 e^{-ik\cdot x} + e^{-ik\cdot x} \mathbf{p}_1]?$$

我们取最简单的情况, 即自由电子静止的情况. 我们得到的任何场中的能量 δE_R 都将表示对静能量的修正, 或像相对论中表明的那样, 表示对质量的修正 $\delta m = \delta E_R/c^2$. 这就是所谓的**电磁质量修正**. 对于静止的自由粒子, 状态是平面波. 若 M 态和 N 态中的动量分别是 \mathbf{p}_M 和 \mathbf{p}_N , 则矩阵元 $(\mathbf{p}_1 e^{-ik\cdot x})_{NM}$ 是零, 除非 $\mathbf{p}_N = \mathbf{p}_M - \hbar\mathbf{k}$, 在此情况下, 它是 \mathbf{p}_{1N} . 这样, 对于初始处于静止的电子, 矩阵元是零, 而 δE_R 恰是式 (9-71) 的最后一个积分, 它是无限大.

短波困难 这还不是问题的全部. 当消去 S_c 中的项 $4\pi\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}/k^2$ 时, 我们曾指出, 它表示点电荷之间的相互作用

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e_i e_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|},$$

但是没有指出, 在这个求和当中也必然包含一些无限大的项 ($i = j$ 的各项). 确实, 对于单粒子, $\rho_{\mathbf{k}} = ee^{-ik\cdot x}$, 于是 $4\pi|\rho_{\mathbf{k}}|^2/k^2 = 4\pi e^2/k^2$, 这个无限大的项是

$$\delta E_c = 4\pi e^2 \int \frac{1}{k^2} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}.$$

这里的无限大和上面 δE_R 中的无限大并不彼此对消, 我们确实面临着困难; 对动量 k 的积分二次发散. 量子电动力学给出了无意义的结果.

确实, 我们使用的是带电粒子的非相对论处理. 物质的相对论处理 (量子电动力学并没有改变) 也不会除掉发散结果, 尽管无限大的阶次可能改变. 对于零自旋的粒子, 像 π 介子, 阶也没有变, 它仍是二次发散. 可以推测, 对质量的修正有一个实验值可用. 就目前所知, 带电的和中性的 π 介子在别的相互作用中唯一不同是电荷, 即它们与电磁场的不同耦合方式. 带电 π 介子的质量 m_π 为 273.2 个电子质量, 中性 π 介子的质量为 264.2 个电子质量, 于是它们的差是 9.0 个电子质量 (或 $0.034m_\pi$), 即 4.6 MeV. 可以推测, 这个差值代表电磁场中的能量.

[255] 如果我们任意地把积分停在某较高的动量 k_{\max} (这不是相对论不变的程序), 那么从式 (9-71) 的最后一项得到能量 $\hbar e^2(k_{\max})^2/2\pi m_\pi c$, 它是最大的项, 只要 $\hbar k_{\max}/c$ 远大于 π 介子质量 m_π . 若它等于 $0.034m_\pi c^2$, 则 $(e^2/2\pi\hbar c)(\hbar k_{\max}/m_\pi c)^2 = 0.034$ 或

$$k_{\max} \approx \frac{5.4m_\pi c}{\hbar} \approx \frac{0.8m_p c}{\hbar},$$

其中 m_p 是质子质量. (大约在同样能量处截断, 相对论给出 $\Delta E = 0.034m_\pi c^2$) 因此, 我们得出结论, 今天量子电动力学 (或说, 与光子相互作用的粒子) 的公式体系有缺陷. 这个缺陷在于我们处理超过质子质量的能量 (或相应的频率, 或波数) 的方式. 困难出现于波长小于大约 $4\pi \times 10^{-14}$ cm 的模.

对于自旋为 $1/2$ 的电子, 狄拉克理论证明, 电子应该有一定的磁矩. 已经证明, 由这种磁矩而带来的负磁能几乎完全可以抵消正电能. 其差仍然发散, 尽管只是对数发散. 如果把截断假设应用于波长积分, 在上面提到的波长极限截断, 那么对电子质量的修正仅仅约为百分之三, 然而无法检验它, 因为我们找不出电子的中性类似物.

对于质子, 其反常磁矩很大, 以致磁能超过了电能, 因而修正量是负值. 中子也是一个磁体, 所以它的修正量也是负的. 因为质子磁矩较大, 所以可以解释中子的质量比质子的大这一事实. 如果在质子质量数量级的能量处截断积分, 那么得到正确的差值, 不过这种方法太粗糙了, 以致于无法计算出如此精确已知的能量 782.61 ± 0.40 keV^① 就等价于这个质量差. 这些质量差 (质子和中子的, 带电和中性 π 介子的, 正负和中性 Σ 超子的, 带电和中性 K 介子的等等) 给现代物理学提出了一种严重的问题, 可能会指出, 量子电动力学并不是可以用来计算电磁效应的完美理论. 我们不知道究竟是量子电动力学本身有缺陷还是关于电荷在粒子内部分布的假设有错误. 只有当我们有了关于这些

^① 参看 Everling 等人文章中第 354 页, *Nucl. Phys.*, vol. 15, p. 342, 1960.

粒子及其相互作用的更完美的理论, 我们才能够确定目前的量子电动力学理论的局限性(如果有的话).

9-6 兰姆位移

[256]

按照薛定谔方程, 氢原子的第二能级是简并的. $2s$ 和 $2p$ 能级具有同样能量. 同样, 由狄拉克方程也得出 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 一对简并的能级. 但是 Lamb 和 Rutherford 在 1946 年发现, 确实有一个小间隔(大约 3×10^6 分之一), $2s_{1/2}$ 的频率高出 1057.1 Mc(兆周).

尽管理论家们解释, 这个能量差可能是由 I 项的效应引起的, 但是直到 1947 年贝特 (Bethe) 和韦斯科普夫 (Weisskopf) 在这方面的工作之前, 发散积分的无穷大扰乱了所有计算这个差值的企图. 他们的推理过程如下:

首先, 因为

$$\frac{1}{E_M - E_N - \hbar c} = \frac{1}{\hbar c} \frac{E_M - E_N}{E_M - E_N - \hbar c} - \frac{1}{\hbar c}, \quad (9-72)$$

所以能量 (9-71) 可表示为三项之和:

$$\delta E = \delta E' + \delta E'' + \delta E''', \quad (9-73)$$

其中

$$\delta E' = \frac{2\pi e^2}{m^2 c^2} \int \frac{1}{k^2} \sum_N \frac{(E_M - E_N)(|\mathbf{p}_1 e^{-ik \cdot x}|_{NM}^2 + |\mathbf{p}_2 e^{-ik \cdot x}|_{NM}^2)}{E_M - E_N - \hbar c} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}, \quad (9-74)$$

$$\delta E'' = -\frac{2\pi e^2}{m^2 c^2} \int \frac{1}{k^2} \sum_N (|\mathbf{p}_1 e^{-ik \cdot x}|_{NM}^2 + |\mathbf{p}_2 e^{-ik \cdot x}|_{NM}^2) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}, \quad (9-75)$$

$$\delta E''' = \frac{2\pi e^2 \hbar}{mc} \int \frac{1}{k} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (9-76)$$

项 $\delta E'''$ 和来源于库仑项 δE_c 的无穷大项均与电子的状态无关. 在将来的某种理论中也许(我们希望)能把它们化为有限的. 它们会对电子的静质量贡献 δm . 如果 m_0 是力学质量, 那么真实的实验质量 $m = m_0 + \delta m$, 式中 $\delta mc^2 = \delta E''' + \delta E_c$. 在氢原子的总能量(包括粒子的静能和束缚能)中, 这种对能量的静能修正当然是所希望的, 但是当我们相对于电离态的自由粒子, 测量所有束缚能时, 我们已经包括了它. δm 项就这样确认了, 因为它只是与静止电子有关的项, 而与电子的运动或状态无关.

项 $\delta E''$ 可以简化; 可以取对 N 的求和, 以便给出 $(p_1^2 + p_2^2)_{MM}$ (用矩阵乘

[257]

法规则). 对所有方向的 \mathbf{k} 积分后, 它变成 (2/3) $(\mathbf{p} \cdot \mathbf{p})_{MM}$, 而

$$\delta E'' = -\frac{(\mathbf{p} \cdot \mathbf{p})_{MM}}{2m} \frac{8\pi e^2}{3mc^2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3 k^2}. \quad (9-77)$$

我们也希望有一天这一项会是有限的. 即使对于自由电子情况, 这一项也存在. 解释如下: 质量改变以后, 机械动能 $p^2/2m$ 应变为下述表达式:

$$\frac{p^2}{2m} \simeq \frac{p^2}{2m_0} \left(1 - \frac{\delta m}{m_0}\right), \quad (9-78)$$

项 $\delta E'''$ 必定表示 $-(p^2/2m_0)\delta m$. 但是我们已经将此项纳入计算中了; 因为我们用 $p^2/2m$ 计算了薛定谔能级, 其中 m 是实验质量. 这一项也已辨认清楚了, 因为它是运动自由电子的唯一额外项, 并且它正比于动能^①. 最后, 即使这些项解释错了, 当我们计算 $2s$ 和 $2p$ 态的 δE 值之差时, 这些项也会抵消掉, 因为所有状态的 $\delta E'''$ 和 δE_c 相同, $\delta E''$ 也相同, 因为对于两个态 $2s$ 和 $2p$, 已经证明 $(p^2/2m)_{MM}$ 的值是相同的.

最后一项 $\delta E'$ 已经论证, 偶极近似已经够用了. 这时, 矩阵元与 \mathbf{k} 无关, 因为

$$\int \frac{1}{k^2} \frac{1}{E_M - E_N - \hbar k c} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{1}{2\pi^2 \hbar c} \ln \frac{\hbar k_{\max} c}{E_M - E_N}, \quad (9-79)$$

我们得到

$$\delta E' = \frac{e^2}{\pi m^2 \hbar c^3} \sum_N \left[(E_M - E_N) \frac{2}{3} |\mathbf{p}_{NM}|^2 \ln \frac{\hbar k_{\max} c}{E_M - E_N} \right]. \quad (9-80)$$

因为氢原子的诸状态和相应的矩阵元是已知的, 所以可以算出其求和, 唯一的问题是如何取 $\hbar k_{\max} c$ 的值. 贝特 (Bethe) 曾论证过, 非相对论近似在此处有问题, 如果作完全的相对论计算将得出, $\hbar k_{\max} c$ 为 mc^2 的量级. 令 $\hbar k_{\max} c = mc^2$, 给出大约 1000 Mc 的值, 所以贝特知道, 他是运行在正确的轨道上.

[258] 剩下的问题是用狄拉克波函数和态按相对论来计算. 只有用这种方式才能精确地确定有效的 k_{\max} . 结果是相当混乱的, 因为难于确认各个无穷大项. 直接地在某个很大的动量处将其截断再取其差是行不通的, 因为这未必是一个相对论不变的程序, 原因是它用不同的方式处理动量和能量. (已经在脚注中指出了这一点的一个推论.) 解决这个混乱的一个方法是施温格 (Schwinger) 提出的; 他证明了如何能使相对论不变性在整个计算过程中明显保持下来, 并

^① 对于静态电子, 式 (9-77) 暗含的 δm 是 $(8\pi e^2/3c^2) \int (1/k^2) d^3k / (2\pi)^3$, 它不等于由 $\delta E/c^2$ 得到的 δm . 这是由于我们限于非相对论近似. 当完全相对论分析完成后, 两种计算 δm 的方式一致.

能分辨各个无限大项. 另一个方法是费曼创立的, 他给出了截断无穷积分的相对论不变程序. 这里我们将举例说明后一种方法.

这一次电磁场的总效应包括了库仑相互作用, 在作用量中用附加项 $I + S_c$ 表示. 在式 (9-64) 中 I 表示式的相对论不变性并不是不言而喻的, 因为这些公式是用 \mathbf{k} 和 t , 而不是用 \mathbf{r} 和 t 或者用 \mathbf{k} 和 ω 表示的. 让我们用频率 ω 和波数 \mathbf{k} 为变量来表示 I . 先注意

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikc|\tau|} e^{-i\omega\tau} d\tau = -\frac{2ikc}{k^2 c^2 - \omega^2 - i\epsilon} \quad (9-81)$$

或

$$e^{-ikc|t-s|} = -\int_{-\infty}^{\infty} \frac{2ikc}{k^2 c^2 - \omega^2 - i\epsilon} e^{i\omega(t-s)} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (9-82)$$

若我们定义

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) &= \int j_{\mathbf{k}}(t) e^{+i\omega t} dt \\ &= \iint j(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d^3 r dt, \end{aligned} \quad (9-83)$$

则 I 变成

$$I = 2\pi \int \frac{|j_1(\mathbf{k}, \omega)|^2 + |j_2(\mathbf{k}, \omega)|^2}{k^2 c^2 - \omega^2 - i\epsilon} \frac{d^3 k d\omega}{(2\pi)^4}. \quad (9-84)$$

这个表达式在 ω 和 \mathbf{k} 中的相对论对称性已经清楚了, 因为 $k^2 c^2 - \omega^2$ 是洛伦兹变换下的不变量. 然而, 电流还未以相对论对称方式出现. 我们本应该期望有一个相对论不变组合, 像 $\mathbf{j} \cdot \mathbf{j} - c^2 \rho^2$, 因为 $c\rho$ 和 \mathbf{j} 形成了一个四矢. 不过若我们定义

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}, \omega) &= \int \rho_{\mathbf{k}}(t) e^{+i\omega t} dt \\ &= \iint \rho(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d^3 r dt, \end{aligned} \quad [259] \quad (9-85)$$

则作用量的库仑部分是

$$S_c = -2\pi \int \frac{|\rho(\mathbf{k}, \omega)|^2}{k^2} \frac{d^3 k d\omega}{(2\pi)^4} = -2\pi \int \frac{|\rho|^2 c^2 - (\omega |\rho|/k)^2}{k^2 c^2 - \omega^2} \frac{d^3 k d\omega}{(2\pi)^4}, \quad (9-86)$$

上述结果是直接用 $c^2 - \omega^2/k^2$ 乘以分子和分母得到的. 而电流守恒定律:

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{j} \quad (9-87)$$

变成

$$\omega \rho(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega). \quad (9-88)$$

换个方法, 若我们把 j 和 \mathbf{k} 方向上的分量叫 j_3 , 则 $\omega\rho/k = j_3$, 于是综合在一起有

$$I + S_c = 2\pi \int \frac{|j_1(\mathbf{k}, \omega)|^2 + |j_2(\mathbf{k}, \omega)|^2 + |j_3(\mathbf{k}, \omega)|^2 - c^2|\rho(\mathbf{k}, \omega)|^2}{k^2c^2 - \omega^2 - i\epsilon} \frac{d^3\mathbf{k}d\omega}{(2\pi)^4}. \quad (9-89)$$

三个 j 项之和恰是 $\mathbf{j}^*(\mathbf{k}, \omega) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega)$, 上式的四维不变性是明显的.

鉴于目前我们所知甚少, 现在可以建议, 在式 (9-89) 的被积函数中添加一个因子

$$\left(\frac{\Lambda^2}{k^2c^2 - \omega^2 + \Lambda^2 - i\epsilon} \right)^2$$

(其中 Λ 是某一非常高的频率), 人为地使积分收敛, 因为当 ω 和 k 值很小时这个因子是 1; 而当 ω 和 k 的值大时, 它截断积分. 而且这个因子显然不破坏表达式的相对论不变性. 所有的物理量都按 $I + S_c$ 中有这个截断因子的假定来进行计算. 如果它们在大 Λ 处对 Λ 不敏感 (如兰姆位移), 那么理论值就是靠得住的. 另一方面, 如果结果敏感地取决于 Λ (像带电和中性 π 介子的质量差), 则此结果没有定量的意义, 因为截断函数是任意的, 并且不是完全令人满意的. 这就是量子电动力学的现状.

[260] **问题 9-11** 用下述方法表明截断函数不是完全令人满意的, 即论证, 用节 9-4 中的方法计算的 γ 在截断之后改变了, 而发射真实光子的概率不会因此而改变, 因为这样的光子有 $\omega = kc$, 使截断因子精确等于一. 这样, 无法得到概率平衡 (即原子发射的概率加上原子不发射的概率不再等于一). 这个问题所提出的困难还没有解决. 还不知道在高频时对量子电动力学应作出什么修正, 才能同时使全部结果有限、保持相对论不变性并使所有可能情况的概率之和等于一.

问题 9-12 用下式把 $I + S_c$ 变换到空间坐标

$$\begin{aligned} \int \frac{e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}}{k^2c^2 - \omega^2 - i\epsilon} \frac{d^3\mathbf{k}d\omega}{(2\pi)^4} &= \frac{1}{(2\pi)^2 c} \frac{i}{(r^2 - c^2t^2 + i\epsilon)} \\ &= \frac{1}{4\pi c} \delta_+(r^2 - c^2t^2). \end{aligned} \quad (9-90)$$

[注意: 常常把函数 $i/[\pi(x + i\epsilon)]$ 写成 $\delta_+(x)$, 并且我们在此已引入这一惯例.] 于是得

$$\begin{aligned} I + S_c &= \frac{1}{2c} \iint [\mathbf{j}(\mathbf{r}_1, t_1) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}_2, t_2) - c^2 \rho(\mathbf{r}_1, t_1) \rho(\mathbf{r}_2, t_2)] \\ &\quad \times \delta_+ (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 - c^2(t_1 - t_2)^2) d^3\mathbf{r}_1 dt_1 d^3\mathbf{r}_2 dt_2. \end{aligned} \quad (9-91)$$

9-7 光的发射

在节 9-4 中, 我们求出了当物质系统与电磁场相互作用时会发生某种事情的概率幅的表达式, 如式 (9-60) 及其后面的阐述所表明的那样. 那里的推导只限于一种特殊情况, 即在初态和终态时, 场都处于真空态而不存在光子. 结果, 路径积分中的作用量 S_{mat} 必须用有效作用量 $S'_{\text{mat}} = S_{\text{mat}} + I$ 来代替. 在一般情况, 初、末态都有光子. 作为例子, 设初态中不存在光子, 而在终态则只有一个光子, 其动量为 $\hbar q$, 极化 1. 对以前的计算, 所要做的唯一改变是在定义 S 的积分 [即式 (9-61)] 中有所改变. 现在我们将使用

$$X' = \iint e^{(i/\hbar)(S_{\text{int}} + S_{\text{rad}})} \prod_k \mathcal{D}a_{1,k} \mathcal{D}a_{2,k}, \quad (9-92)$$

其中路径积分在真空初态和真空加一个光子组成的终态之间进行. 于是, 除 $1, \mathbf{q}$ 以外的每个振子由初态 $n = 0$ 到终态 $n = 0$, 所以这些振子的因子 $X_{1,k}$ 全不变. 只有单个振子 $1, \mathbf{q}$ 的贡献改变了; 现在它变成

$$\begin{aligned} X'_{1,\mathbf{q}} &= \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int \left[\sqrt{\pi} (\bar{j}_{1,\mathbf{q}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{q}} + \bar{j}_{1,\mathbf{q}} \bar{a}_{1,\mathbf{q}}^*) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \dot{\bar{a}}_{1,\mathbf{q}}^* \dot{\bar{a}}_{1,\mathbf{q}} - \frac{q^2 c^2}{2} \bar{a}_{1,\mathbf{q}}^* \bar{a}_{1,\mathbf{q}} - \frac{\hbar q c}{2} \right] dt \right\} \mathcal{D}\bar{a}_{1,\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (9-93)$$

这个表达式与式 (9-63) 相同, 只是振子路径取在态 $n = 0$ 与态 $n = 1$ 之间, 而不是以前表达式中的 $n = 0$ 和 $n = 0$ 的态之间. 我们已在节 8-9 得到受迫谐振子的性质, 可以用那一节的结果写出

$$X'_{1,\mathbf{q}} = \left(i \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar q c}} \int_{t_a}^{t_b} \bar{j}_{1,\mathbf{q}} e^{iqct} dt \right) X_{1,\mathbf{q}}, \quad (9-94)$$

其中 $X_{1,\mathbf{q}}$ 是前面已经计算过的从 $n = 0$ 到 $n = 0$ 态的因子. 因此, 显然有: 完全的因子 X' 就是原来的因子 X 乘以

$$i \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar q c}} \int_{t_a}^{t_b} \bar{j}_{1,\mathbf{q}} e^{iqct} dt,$$

并且我们找到概率幅为

$$\text{概率幅} = i \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar q c}} \int e^{(i/\hbar)(S_{\text{mat}} + I)} \int_{t_a}^{t_b} \bar{j}_{1,\mathbf{q}} e^{iqct} dt \mathcal{D}x. \quad (9-95)$$

以前计算过的微扰论表示式等价于跃迁元

$$i \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar q c}} \int e^{(i/\hbar)S_{\text{mat}}} \int_{t_a}^{t_b} \bar{j}_{1,\mathbf{q}} e^{iqct} dt \mathcal{D}x, \quad (9-96)$$

[261]

[262] 于是我们看到, 最后结果与微扰论所给出的相似, 只有下述不同之处. 跃迁概率幅必须用完全有效作用量 $S'_{\text{mat}} = S_{\text{mat}} + I$ 计算, 而不能只用 S_{mat} . I 的影响是使能级改变一点儿, 像我们讨论过的那样, 但也使能量值变得更为复杂. 结果是, 发射光产生的光谱线呈现一个小宽度, 称为谱线的自然光度. 我们不再进一步深入这个计算, 而把这个课题以及推广到几个光子进入和离开系统的问题留给那些希望特别详细研究量子电动力学的读者.

9–8 小结

这个方法的评述 在本章中, 我们已经大量分析了量子电磁场. 回顾其中思想和结果是值得的. 分离库仑相互作用和使用行波是达到目的的技术手段, 而基本结果是公式 (9–89) [或与它等价的式 (9–91)]. 让我们用式 (9–1) 那样更一般的观点来讨论这个结果.

假设我们有一个可以用下述作用量描述

$$S = S_1[\mathbf{x}] + S_2[\mathbf{x}, \mathbf{A}, \phi] + S_3[\mathbf{A}, \phi] \quad (9–97)$$

的系统, 其中 $S_1[\mathbf{x}]$ 是只有物质时的作用量; $S_2[\mathbf{x}, \mathbf{A}, \phi]$ 是物质与场相互作用的作用量; $S_3[\mathbf{A}, \phi]$ 是只有场时的作用量; 而 \mathbf{x} 表示物质的所有坐标; 用 \mathbf{A} 和 ϕ 描述场. 于是任何事件的概率幅由计算下式的积分得出:

$$K = \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S_1[\mathbf{x}] + S_2[\mathbf{x}, \mathbf{A}, \phi] + S_3[\mathbf{A}, \phi]) \right\} \mathcal{D}\mathbf{x} \mathcal{D}\mathbf{A} \mathcal{D}\phi, \quad (9–98)$$

当然应受该问题中的边界条件的限制. 在这个小结中, 我们将假设场的边界条件是初始和终了时刻都不存在光子 (即由场的某态到基态), 并把这个条件缩写为 *gnd-gnd*. 然后我们将考虑先对 \mathbf{x} 积分, 再对 \mathbf{A} 和 ϕ 积分的结果. 到目前为止, 我们的作法不是这样, 而是相当于先对 \mathbf{A} 和 ϕ 积分, 而把对 \mathbf{x} 的积分留作后一步.

通常 $S_2[\mathbf{x}, \mathbf{A}, \phi]$ 是场变量 \mathbf{A} 和 ϕ 的线性函数, 可以写为

$$S_2 = - \iint [\rho(\mathbf{r}, t)\phi(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)/c] d^3\mathbf{r} dt, \quad (9–99)$$

[263] 其中 ρ 和 \mathbf{j} 是电荷密度和电流密度, 它们只与 \mathbf{x} 有关. 然后对 \mathbf{A} 和 ϕ 的积分容易完成, 因为它是高斯型积分. 式 (9–91) 的任务是告诉我们这个积分的值, 即

$$\int_{\text{gnd}}^{\text{gnd}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[S_3[\mathbf{A}, \phi] - \iint (\rho\phi - \mathbf{j} \cdot \mathbf{A}/c) d^3\mathbf{r} dt \right] \right\} \mathcal{D}\mathbf{A} \mathcal{D}\phi = e^{(i/\hbar)J}, \quad (9–100)$$

其中的 J 在式 (9-91) 中叫 $I + S_c$, 它是

$$J = \frac{1}{2c} \iint [j(\mathbf{r}_1, t_1) \cdot j(\mathbf{r}_2, t_2) - c^2 \rho(\mathbf{r}_1, t_1) \rho(\mathbf{r}_2, t_2)] \\ \times \delta_+ (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 - c^2(t_1 - t_2)^2) d^3\mathbf{r}_1 dt_1 d^3\mathbf{r}_2 dt_2 \quad (9-101)$$

(对于 \mathbf{r} 和 t 的任何函数 ρ 和 j). 式 (9-101) 在动量空间中的表达式为式 (9-89).

在式 (9-98) 的应用中, 这些 ρ 和 j 是 \mathbf{x} 和 $\dot{\mathbf{x}}$ 的某种函数, 于是我们得到结果

$$K(gnd, gnd) = \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S_1[\mathbf{x}] + J[\mathbf{x}]) \right\} \mathcal{D}\mathbf{x}, \quad (9-102)$$

其中 $\mathbf{x}(t)$ 的函数 $J[\mathbf{x}]$ 由式 (9-101) 给出, 只须代入正确的 ρ 和 j . 这就概括了 $gnd-gnd$ 跃迁的结果. 我们把 $J[\mathbf{x}]$ 与 $S_1[\mathbf{x}]$ 相加, 以此表示场对粒子作用量的修正效应. 于是电动力学的中心公式是普遍结果式 (9-100) 与 (9-101).

量子电动力学的一般公式体系 从另一方面来研究这些问题也是有意思的, 即先对物质坐标积分, 后对场坐标积分. 我们将只限于一般简短地描述这种程序所产生的结果. 如果在式 (9-98) 中我们先仔细考虑对 \mathbf{x} 的积分, 那么因子 $\exp(iS_3/\hbar)$ 是常数, 并且可以不考虑. 因此, 若我们再定义

$$T[\mathbf{A}, \phi] = \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S_1[\mathbf{x}] + S_2[\mathbf{x}, \mathbf{A}, \phi]) \right\} \mathcal{D}\mathbf{x}, \quad (9-103)$$

则可以把式 (9-98) 写为

$$K = \int e^{(i/\hbar)S_3[\mathbf{A}, \phi]} T[\mathbf{A}, \phi] \mathcal{D}\mathbf{A} \mathcal{D}\phi. \quad (9-104)$$

这个 K 给出粒子经过一定的运动而场经受一定跃迁的概率幅. 像所有其他概率幅一样, 它是所有可能事件的概率幅的和. 每个单独的可能事件的概率幅由粒子在特定场 \mathbf{A}, ϕ 中运动的概率幅 $T[\mathbf{A}, \phi]$ 乘以场是 \mathbf{A}, ϕ 的概率幅 $\exp(iS_3/\hbar)$ 构成. 在求和过程中, 我们要遍及所有可能的场 \mathbf{A} 和 ϕ .

[264]

由式 (9-104) 给出的这个定则是整个量子电动力学中的普遍基本规则. 即使当泛函 $T[\mathbf{A}, \phi]$ (粒子在外势 \mathbf{A}, ϕ 中运动的概率幅) 不可能表示为路径积分时, 它也是正确的公式. 例如, 对于由狄拉克方程描述的自旋为 $1/2$ 的相对论粒子, 量 $T[\mathbf{A}, \phi]$ 不可能用基于任何适当的作用量的简单路径积分描述. 然而, 用其他方法 (例如由狄拉克方程) 计算 $T[\mathbf{A}, \phi]$ 是可能的. 在这个泛函的形式推导出来以后, 概率幅 K 原则上可以由式 (9-104) 得出.

在阐述 (9-104) 形式的量子电动力学定律时, 我们已经把电磁场的性质从它作用的粒子 (或粒子系统) 的性质中分离出来了. 这种分离能够实现这件事本身就是一个重要成果. 例如, 泛函 $T[\mathbf{A}, \phi]$ 可能表示某个核的行为, 然而对

这个核的性质并不完全了解. 但是只要我们知道了核在外场中的行为, 我们就可以解涉及核的量子电动力学问题.

当然, 为了严格应用式 (9-104), 对于所有 \mathbf{A} 和 ϕ , 必须知道 T 与 \mathbf{A} 和 ϕ 的泛函关系, 但是很少有可能得到这么多信息. 即使能得到, 对 \mathbf{A}, ϕ 的路径积分也可能不容易做. 不过, 实际上这个公式非常有用. 有时 T 可以近似地用指数函数表示, 这个指数是 \mathbf{A} 和 ϕ 的线性函数, 恰恰正是式 (9-99) 的形式. 从一般公式 (9-100) 和 (9-101) 可以直接得到结果. 更经常地, T 可以表示为遍及这种带有各种 ρ 和 j 的指数形式的和或积分, 式 (9-104) 的结果相应于对含 $e^{(i/\hbar)J}$ 的表达式求和或积分, 式中 J 由式 (9-101) 给出, 它包含相应的 ρ 和 j .

在大多数实际情况中, T 可以表示为 \mathbf{A} 和 ϕ 的幂级数. 其前几项可以从把 \mathbf{A} 和 ϕ 当成小微扰的物质理论中找到. 随后代入式 (9-104) 并对 \mathbf{A}, ϕ 积分, 给出 K 的相应微扰展开 ($e^2/\hbar c$ 的幂). 可以发现,

$$\begin{aligned} & \int e^{(i/\hbar)S_3[\mathbf{A}, \phi]} A_i(\mathbf{r}_1, t_1) A_j(\mathbf{r}_2, t_2) \mathcal{D}\mathbf{A} \mathcal{D}\phi \\ &= -i\hbar c \delta_{i,j} \delta_+ (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 - c^2(t_1 - t_2)^2) \end{aligned}$$

- [265] 这类必需的路径积分可以做出, 办法是: 把一般公式 (9-100) 和 (9-101) 两边展开成 ρ, j 的幂级数, 再将相应的项作对比. 这里我们不再进一步深入这些内容, 而建议读者去参考有关文献 (例如, R. P. 费曼所著《电磁相互作用量子理论的数学表述》的第 8 节. *Phys. Rev.*, vol. 80, p. 440, 1950).

第十章

统计力学

前几章我们讨论了系统从一个已知状态跃迁到另一个状态的情况. 在大多数实际物理情形中, 初态并不完全确定. 系统可能以某个概率处于某个状态而以不同概率处于另一个状态, 这些概率与状态有关. 在此情况下, 终态同样是不定的, 它是由各个可能的初态按相应的概率产生的各个态的组合. 或许我们不关心系统恰好到达某特殊终态的概率, 而只关心最后到达这一组状态中任何一个的概率.

一个特别有意思的是相当于某温度 T 时处于热力学平衡的情况, 这时状态有统计不确定性. 处于热力学平衡态的量子力学系统可以存在于各种不同的能级. 量子统计力学的结果表明, 系统处于能量为 E 的状态的概率正比于 $\exp(-E/kT)$, 式中 kT 是以自然能量为单位度量的温度. (换算因子 k 是著名的玻尔兹曼常量, 其值为 1.38065×10^{-16} erg/K, 或 1 eV 每 11605 K.)

本书将既不推导也不讨论这个指数分布定律. 我们强调, 能量 E 是整个系统的能量. 如果某能级是简并的, 则在此特殊能级上的每一个状态有相同的概率. 这意味着, 系统具有此特殊能量值的总概率要增大一个因子, 这个因子相应于在此简并能级中的状态数.

上面给出的指数定律还不是真正的概率分布, 因为它尚未归一化. 归一化因子可以写成 $1/Z$, 于是系统处于能量 E_i 的状态 (这次设它不简并) 的概率是

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}, \quad (10-1)$$

其中 $\beta = 1/kT$. 这意味着

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}. \quad (10-2)$$

一个等价的归一化过程是定义一个能量 F , 使得

$$p_n = e^{-\beta(E_n - F)}. \quad (10-3)$$

F 称为亥姆霍兹自由能. 当然, 其值与温度 T 有关, 尽管各个能级 E_n 与 T 无关. 显然,

$$Z = e^{-\beta F}. \quad (10-4)$$

[269] 10-1 配分函数

系统处于热平衡的各种物理性质可以由指数分布函数推导出来. 设 A 是某性质的度量, 它在第 n 个状态中的平均值是

$$A_n = \int \phi_n^* A \phi_n d\Gamma, \quad (10-5)$$

其中积分取遍系统的体积. A 对整个系统的统计平均是

$$\bar{A} = \sum_n p_n A_n = \frac{1}{Z} \sum_n A_n e^{-\beta E_n}. \quad (10-6)$$

例如, 能量本身的平均值 (或称期望值) 是

$$\begin{aligned} U &= \sum_n p_n E_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \\ &= \sum_n E_n e^{-\beta(E_n - F)}. \end{aligned} \quad (10-7)$$

如果已知归一化因子 Z 是温度的函数, 那么式 (10-7) 的和容易求出. 由式 (10-2), 我们有

$$\sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{\partial Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T}. \quad (10-8)$$

这意味着

$$U = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta}. \quad (10-9)$$

我们已经把对温度的导数写成偏导数, 因为诸如系统体积或任何外场等决定系统能级的其他变量全都保持固定.

值得看一看, 当诸如体积等其他变量改变时, 能量期望值发生什么变化. 设系统处于特定状态 ϕ_n , 使某参数 α 的值发生一个小改变. 使用一阶微扰法发现, 一阶能量改变等于一阶哈密顿量改变的期望值, 即

$$\begin{aligned} E_n + \Delta E_n &= \int \phi_n^*(H + \Delta H)\phi_n d\Gamma, \\ \Delta E_n &= \int \phi_n^* \Delta H \phi_n d\Gamma. \end{aligned} \quad [270] \quad (10-10)$$

使用经典物理术语, 我们应该说, 比值 $-\Delta H/\Delta\alpha$ 是与参数 α 相关的“力”. 在此参数是体积的情况下, 这个力就是负压强. 即用下面的关系

$$\text{力} \times \text{参数的改变} = -\text{能量的改变}$$

来定义力的概念, 或者说,

$$f_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial \alpha}. \quad (10-11)$$

当 P 为压强而 V 是体积时, 便得到一个例子

$$-P\Delta V = \Delta E. \quad (10-12)$$

我们把力的期望值写成

$$\begin{aligned} \bar{f}_\alpha &= -\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial \alpha}\right)} = -\sum_n p_n \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha}\right)_n = -\sum_n p_n \frac{\partial E_n}{\partial \alpha} \\ &= -\frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial \alpha} e^{-E_n/kT} = \frac{kT}{Z} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\sum_n e^{-E_n/kT} \right) = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \alpha}, \end{aligned} \quad (10-13)$$

于是

$$\bar{f}_\alpha = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha}, \quad (10-14)$$

其中 β 和其他参数保持为常数. 用式 (10-4) 可把它写成

$$\bar{f}_\alpha = -\frac{\partial F}{\partial \alpha}. \quad (10-15)$$

若参数 α 是体积 V , 则 \bar{f}_α 是压强 P , 有

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}. \quad (10-16)$$

一系统处于常温下, 当其体积改变一无穷小量时, 会同时发生两件事情. 其一是每个能级稍有移动. 其二是处于恒温 (例如用一个热池来维持恒温) 平衡的系统与每个能级相联系的概率也稍微变化 (因为能级变化). 如果只有能级变化, 那么系统总能量的变化将相当于这个变化对全部能级的平均. 根据前面的讨论, 这相当于压强乘以体积变化. 然而, 为了保持温度固定, 必然发生状态分布的某种重新调整. 这样, 总能量一定还有一个变化, 称其为 dQ . 这部分

能量将传递给保持其温度不变的外部系统, 例如上述的热池, 这个过程叫热交换。于是

$$dU = -PdV + dQ. \quad (10-17)$$

从式 (10-17) 给出的 U 表达式里容易求出 dQ . 当体积变化 dV 时, 每个能级 E_n 变化 dE_n , 亥姆霍兹自由能变化 dF . 这样, 总能量改变是

$$\begin{aligned} dU &= \sum_n dE_n e^{-\beta(E_n - F)} \\ &\quad + \beta dF \sum_n E_n e^{-\beta(E_n - F)} - \beta \sum_n E_n dE_n e^{-\beta(E_n - F)}. \end{aligned} \quad (10-18)$$

此表达式中第一项是 dE_n 的期望值, 正如我们已经解释过的, 它是 $-PdV$. 剩下两项构成 dQ . 这两项也可以用式 (10-2) 中的和的导数表示, 最后用 F 表示. 事实上, 我们发现,

$$dQ = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} dV. \quad (10-19)$$

从式 (10-17) 也能看出这是对的, 式 (10-17) 给出

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dV} &= \frac{\partial U}{\partial V} + P = \frac{\partial}{\partial V} \left(F - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) - \frac{\partial F}{\partial V} \\ &= -T \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}. \end{aligned} \quad (10-20)$$

式 (10-19) 给出了在温度不变条件下体积改变 dV 时的热交换量 dQ . 如果改变任何其他参数, 也会得到类似结果. 例如, 如果改变温度 T 而保持体积 V 不变, 则热交换等于总能量变化, 即

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T} dT = \frac{\partial}{\partial T} \left(F - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) dT = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} dT. \quad (10-21)$$

[272]

于是, 一般地, 我们有

$$dQ = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} dV + \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} dT \right). \quad (10-22)$$

式 (10-22) 的右边是 T 乘以量 $S = -(\partial F / \partial T)$ 的总变化, 量 S 称为熵; 亦即

$$dQ = T dS, \quad (10-23)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad (10-24)$$

$$U = F + TS. \quad (10-25)$$

显然, 如果知道了可用温度、体积、外场等表示的单个函数, 即配分函数 Z , 就可以求出内能、熵、压强等等所有标准热力学量. 直接求 Z 的微商, 或等价地求自由能 F 的微商, 就能得到这些热力学量.

要确定某些物理量, 即使是系统处于热平衡, 所需要的信息也不只是单个配分函数. 例如, 设系统处于具有坐标 x 的位形空间中, 则发现系统位于 x 的概率是多少? 我们知道, 如果系统处于由波函数 $\phi_n(x)$ 定义的单态中, 那么, 发现它处于 x 的概率是这波函数的模方 $\phi_n^*(x)\phi_n(x)$. 这样, 发现所有可能状态平均处于 x 的概率是

$$P(x) = \frac{1}{Z} \sum_n \phi_n^*(x)\phi_n(x)e^{-\beta E_n}. \quad (10-26)$$

在一般情况下, 若我们对某个量 A 感兴趣, 则其期望值是

$$\bar{A} = \frac{1}{Z} \sum_n A_n e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \sum_n \int \phi_n^*(x) A \phi_n(x) dx e^{-\beta E_n}. \quad (10-27)$$

显然, 如果知道了函数

$$\rho(x', x) = \sum_n \phi_n(x')\phi_n^*(x)e^{-\beta E_n}, \quad (10-28)$$

则所有像式 (10-27) 那样的期望值都能得到. 因为出现在式 (10-27) 积分中的函数 A 是一个算符, 它只作用于那个表达式中的 $\phi_n(x)$, 而不作用于 $\phi_n^*(x)$, 所以知道了式 (10-28) 中函数就足够了. 使用量 $\rho(x', x)$ 时, 可以设想 A 只作用于 x' , 之后, 在 $A\rho(x', x)$ 中令 x' 等于 x , 最后再遍及所有 x 值积分. 这个过程称为找出 $A\rho$ 的迹.

由 $\rho(x', x)$ 的定义, 很清楚有

$$P(x) = \frac{1}{Z} \rho(x, x), \quad (10-29)$$

又因概率 $P(x)$ 是归一化的, 所以它遍及 x 的积分得 1, 即

$$Z = \int \rho(x, x) dx \equiv \text{tr}\{\rho\}, \quad (10-30)$$

其中 tr 是“迹 (trace)”这个词的缩写. 量 $\rho(x', x)$ 称为密度矩阵 [更明确地说是对应于温度 T 的统计密度矩阵; “密度矩阵”这个词也广泛应用于无论是否处于热平衡的一般系统, 并且通常用函数 $\rho(x', x)$ 的归一化形式, 即把此函数写作 $\rho(x', x)/Z$]. 统计力学的普遍问题是计算式 (10-28), 以便找出密度矩阵. 如果我们只关心传统的热力学变量, 那么只需求密度矩阵的迹 (或对角和), 它就给出配分函数 Z .

10-2 计算路径积分

式 (10-28) 中给出的密度矩阵的表达式与传播子的一般表达式极其相似, 后者曾在第四章中推导过, 并在式 (4-59) 中给出

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \sum_n \phi_n(x_b) \phi_n^*(x_a) e^{-(i/\hbar) E_n (t_b - t_a)}, \quad (10-31)$$

此表达式成立的条件是, 系统哈密顿量是不随时间变化的常量, 并且 $t_b > t_a$. 然而这个条件已隐含在统计力学中了. 因为只有哈密顿量不随时间变化, 系统才能达到平衡. 式 (10-31) 和式 (10-28) 形式上的不同在于指数上的变量. 如果式 (10-31) 中的时间差 $t_b - t_a$ 换成 $-i\beta\hbar$, 那么密度矩阵的表达式在形式上与传播子的表达式一样, 相应的传播子具有负虚时间间隔.

我们可以从另一观点来进一步阐述这两个表达式之间的类似性. 我们把密度矩阵写得看起来更像传播子一点, 即把 $\rho(x_b, x_a)$ 写为 $k(x_b, u_b; x_a, u_a)$, 其中

$$[274] \quad k(x_b, u_b; x_a, u_a) = \sum_n \phi_n(x_b) \phi_n^*(x_a) e^{-[(u_b - u_a)/\hbar] E_n}. \quad (10-32)$$

这样, 当 $x_b = x'$, $x_a = x$, $u_b = \hbar\beta$, $u_a = 0$ 时, 式 (10-32) 就变得与式 (10-28) 完全一致了.

若求 k 对 u_b 的偏导数, 则得

$$\frac{\partial k(b, a)}{\partial u_b} = -\frac{1}{\hbar} \sum_n E_n \phi_n(x_b) \phi_n^*(x_a) e^{-[(u_b - u_a)/\hbar] E_n}. \quad (10-33)$$

但是我们记得, $E_n \phi_n(x_b) = H \phi_n(x_b)$; 于是当我们把 H_b 理解为只作用在变量 x_b 上的算符, 我们就可以得到

$$\frac{\partial k(b, a)}{\partial u_b} = -\frac{1}{\hbar} H_b k(b, a), \quad (10-34)$$

或者将其换个形式,

$$\frac{\partial \rho(b, a)}{\partial \beta} = -H_b \rho(b, a). \quad (10-35)$$

我们注意到, ρ 的微分方程类似于传播子 K 的薛定谔方程, 后者是在第四章介绍的, 并且由式 (4-25) 给出. 这里, 我们可以把它重写为

$$\frac{\partial K(b, a)}{\partial t_b} = -\frac{i}{\hbar} H_b K(b, a), \quad \text{当 } t_b > t_a. \quad (10-36)$$

在第四章中已经知道, 传播子 $K(b, a)$ 是方程 (10-36) 的格林函数. 在同样意义上, 密度矩阵 $\rho(b, a)$ 是方程 (10-35) 的格林函数.

对于只包含动量和坐标的简单哈密顿量, 我们能把传播子写成路径积分. 例如, 若哈密顿量由下式给出:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (10-37)$$

则一小段时间间隔 $t_b - t_a = \epsilon$ 传播子的解是

$$K(b, a) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\frac{m}{2} \frac{(x_b - x_a)^2}{\epsilon} - \epsilon V \left(\frac{x_b + x_a}{2} \right) \right] \right\}. \quad (10-38)$$

将其代入式 (10-36), 上式便可直接证明. 将许多式 (10-38) 形式的传播子相乘, 并取时间间隔 ϵ 趋向于零而乘积的项数变为无限大的极限, 我们便得到了描述一段有限时间的传播子的路径积分. 用同样方式可以得到方程 (10-34) 的解. 在式 (10-38) 中代入 $\epsilon = -i\eta$, 便得到无限小间隔 $u_b - u_a = \eta$ 的解. 即 [275]

$$k(x_b, \eta; x_a, 0) = \left(\frac{m}{2\pi \hbar \eta} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \left[\frac{m}{2} \frac{(x_b - x_a)^2}{\eta} + \eta V \left(\frac{x_b + x_a}{2} \right) \right] \right\}. \quad (10-39)$$

直接把式 (10-39) 代入方程 (10-34), 便可以证明这确实是方程 (10-34) 的解.

把由相继的 u 值定义的函数组合在一起的规则与把相继时间间隔的传播子组合的规则相同. 即

$$k(b, a) = \int k(b, c) k(c, a) dx_c. \quad (10-40)$$

由方程 (10-33) 只含 u 的一阶导数这一事实也可得到上述结果. 用此规则可获得确定 $k(b, a)$ 的路径积分:

$$k(x_b, u_b; x_a, u_a) = \frac{1}{a} \int \dots \\ \int \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \sum_{i=0}^{N-1} \left[\frac{m}{2} \frac{(x_{i+1} - x_i)^2}{\eta} + \eta V(x_i) \right] \right\} \prod_{i=1}^{N-1} \frac{dx_i}{a}. \quad (10-41)$$

现在, 归一化常数 a 变成

$$a = \left(\frac{2\pi \hbar \eta}{m} \right)^{1/2}, \quad (10-42)$$

此积分是在间隔 $u_b - u_a = N\eta$ 内对全部由 x_a 到 x_b 的路径进行的 (即当 $i = 0$ 时, $x_i = x_a$; 当 $i = N$ 时, $x_i = x_b$).

如果我们把“路径” $x(u)$ 看成一个函数, 它用参数 u 表示坐标, 再把导数 dx/du 写成 \dot{x} , 那么这次推导的结果是

$$\rho(x_b, x_a) = \int \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta \hbar} \left[\frac{m}{2} \dot{x}^2(u) + V(x(u)) \right] du \right\} \mathcal{D}x(u). \quad (10-43)$$

[276] 这是一个很令人高兴的结果, 因为它用路径积分的形式给出了量子力学系统的全部统计性质, 却不到处出现表示量子力学特征的 i . (顺带说一句, 当系统在磁场中运动时, 就不是这样了.) 式 (10-43) 这种路径积分比我们以前研究过的复积分更容易处理, 并且更容易从形象上理解. 在这里容易看到, 为什么某些路径对积分贡献非常小; 因为有一些路径的指数非常大, 于是被积函数小得可以忽略. 并且没有必要设想邻近路径是否会互相抵消其贡献, 因为在目前情况下, 所有贡献都是加到一起的, 只不过其中有的大, 有的小罢了.

在任何意义上说, 参数 u 也不是真实的时间. 它只不过是密度矩阵 ρ 的表达式中的一个参数. 然而, 如果希望利用我们想象中的类似性, 我们可以把 u 看成是某种路径的时间, 这样, 就可以用生动形象的方式叙述式 (10-43) 给出的结果. 我们的作法就为数学表达式提供了一种物理类比. 我们将称 u 为“时间”, 但加上引号, 用以提醒它不是真正的时间 (尽管 u 确实有时间的量纲). 按同样方式, 把 \dot{x} 叫“速度”, 把 $m\dot{x}^2/2$ 叫“动能”等等. 这样, 式 (10-43) 表明, 温度 $1/k\beta$ 的密度矩阵由下述方式给出:

考虑所有可能的路径或者说“运动”, 由于这些运动, 系统在“时间” $\beta\hbar$ 内可在初末位形之间移动. 密度矩阵 ρ 是每个运动贡献的和, 特定运动的贡献是所涉及路径“能量”的“时间”积分除以 \hbar .

只要考虑终了位形与初始位形相同的情况、并对所有可能的初始位形求和, 就可以推导出配分函数.

问题 10-1 证明, 由谐振子组成系统的密度矩阵的表达式为

$$\begin{aligned}\rho(x', x) = & \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh \beta\hbar\omega} \right)^{1/2} \\ & \times \exp \left\{ -\frac{m\omega}{2\hbar \sinh \beta\hbar\omega} [(x'^2 + x^2) \cosh \beta\hbar\omega - 2x'x] \right\}. \quad (10-44)\end{aligned}$$

此答案可以与问题 3-8 的结果比较. 再证明, 自由能是 $kT \ln[2 \sinh(\hbar\omega/2kT)]$. 通过直接计算式 (10-2) 的和来检验这后一结果.

[277] **经典近似.** 只要温度不太低 (本章后面将要讨论低到多少才算是太低), $\beta\hbar$ 就非常小. 这样, 在计算配分函数时 ($x_b = x_a$), 每一路径从 x_a 开始, 在非常短的“时间”内又再回到 x_a . 事实上, 路径不大可能飘移到离 x_a 很远, 因为在短“时间”内移动很远再回来, 要求“速度”很高和“动能”很大. 对于这种路径, 在式 (10-43) 中出现的指数函数变得小到可以忽略, 它对所有路径和的贡献也可以忽略. 在这些情况下, 计算 $V[x(u)]$ 所必须考虑的路径 $x(u)$ 决不能离初始点 x_a 太远. 于是到一级近似, 我们可以对所有路径写下 $V[x(u)] \approx V[x_a]$. 在此

近似中, 势能与路径无关, 与势能有关的指数函数可以放到积分号的外面. 这样, 对于温度不太低的情况, 我们有

$$\rho(x_a, x_b) = e^{-\beta V(x_a)} \int_{x_a}^{x_b} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \frac{m}{2} \int_0^{\beta \hbar} \dot{x}^2(u) du \right\} \mathcal{D}x(u). \quad (10-45)$$

在上面表达式中, 路径积分就是自由粒子的路径积分. 我们可用第三章中解确定自由粒子运动传播子的路径积分的同样方法来解上式. 结果是

$$\begin{aligned} & \int_{x_a}^{x_b} \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar} \int_0^{\beta \hbar} \dot{x}^2(u) du \right\} \mathcal{D}x(u) \\ &= \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \exp \left\{ -\frac{mkT(x_b - x_a)^2}{2\hbar^2} \right\}. \end{aligned} \quad (10-46)$$

若只关心配分函数, 则可令 $x_b = x_a$, 发现

$$\rho(x_a, x_a) = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} e^{-\beta V(x_a)}. \quad (10-47)$$

于是配分函数是此表达式对所有可能初始位形 x_a 的积分, 即

$$Z = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \int e^{-\beta V(x_a)} dx_a. \quad (10-48)$$

这就是在经典力学极限情况下成立的配分函数公式. 它原来是玻尔兹曼作为经典力学的结果而推导出来的 (差一常数因子). 在更复杂 (如有更多变量) 的情况下, 经典配分函数只是两个因子的乘积. 其中第一个因子是路径积分, 它是把系统中所有粒子看成自由的时候得到的. 第二个因子称为位形积分, 它就是 $\exp(-\beta V)$ 的积分, 其中 V 是系统的势, 它与描述系统的全部 N 个变数有关. 例如, N 个粒子相互作用势为 $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, 其中 \mathbf{x}_i 是粒子 i 的位置矢量, 所需要的积分是

$$\int \cdots \int \int \exp\{-\beta V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)\} d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 \cdots d^3\mathbf{x}_N.$$

当系统中粒子在“时间” $\beta\hbar$ 内飘离其初始位置不太远时, 配分函数的这个简单形式才近似成立. 不破坏这个近似的条件下, 粒子能飘移的最大距离可由式 (10-46) 估计出来. 我们看到, 若终点与起点之差达到

$$\Delta x = \frac{\hbar}{\sqrt{mkT}}, \quad (10-49)$$

则式 (10-46) 中的指数函数衰减得非常厉害. 由此我们可以推断, 只有在对式 (10-43) 中路径积分没有较大贡献的那些路径上, 中间点才可能离开始点和终

点比 Δx 还远。如果当 x 移动这个距离时, 势 $V(x)$ 变化不太大, 那么经典统计力学成立。

例如, 对于室温下相对原子质量为 20 左右的典型固体或液体, Δx 大约是 0.1 \AA , 而原子间的距离和力程超过一两个 \AA 。这样, 大于 0.1\AA 的运动对密度矩阵没有贡献, 而在运动不达到两个 \AA 的量级, 势函数是不发生变化的。显然, 经典力学对这种物质足够用了。

所有固体、液体、气体之间的神秘转化通常都处于经典统计力学成立的范围之内。这些过程的数学解释都包含了计算 $\exp(-\beta V)$ 对所有原子坐标积分的问题。大量的种种现象及其特点只来源于一个积分乍一看来令人奇怪, 直到弄明白了这个积分是一个变量数目大得惊人的多重积分为止。我们通常做积分的经验都是来自只包含一个(顶多几个)变量的积分, 这当然不能使我们对于当变量数目趋向无限大时可能出现的几乎是本质上的差别有所准备。

[279]

固体或液体或冷凝气体理论问题的魅力就像这个多重积分的性质那样有一种方式, 用这种方式, 许多简单系统的简单描述, 一旦大量地重叠在一起就会产生这样多的现象。要看出系统之间的配合如何能导致这样的结果实在是对想象力的一个挑战。对于许多这类效应, 容易得到一个粗略的定性解释, 但是定量地处理这些问题依然是对理论物理学家有吸引力的问题。

有一些重要的统计现象出现于经典近似不适用时。在这种情况下, 多重变量与量子力学复杂概念混在一起带来更大的挑战。

严格地讲, 式 (10-48) 比纯经典统计力学包含的信息稍多一些。积分前的系数中出现 \hbar 可以表明这一点。经典力学不可能完全确定配分函数, 只能定到差一个不定的常数因子。于是, 配分函数的对数确定到只差一个相加常数。这意味着, 在自由能的表达式中会出现一个正比于 T 的项, 在熵的表示式中会出现一个相加常数。这个常数有时称为化学常数, 只有在算出量子力学解之后才能完全求出它。

10-3 量子力学效应

我们已经叙述过, 有一些情况经典方法不再适用。对于这些情况, 势函数中必须包含一些由沿着“路径”运动所带来的变化。在这一节中, 我们将计算当计入粒子的运动时, 势的一级效应。

在密度矩阵的表达式 (10-43) 中, 不用常数值 $V(x_a)$ 作为 $V(x)$ 的近似, 我们可以把 $V(x)$ 在 x_a 附近做泰勒展开。然而应该注意, 如果我们选择在下式给出的平均位置附近展开, 那么不仅可以省事, 而且还可以提高精度,

$$\bar{x} = \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} x(u) du, \quad (10-50)$$

此式是对任何特定路径定义的。可以用每条路径的平均位置来表示其特征，还可以对所有这种位置完成积分，而不是像在式(10-48)中所做的那样对所有初始位置 x_a 积分。用此法，配分函数变成

$$Z = \iint_{x_a}^{x_a} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \left[\frac{m}{2} \dot{x}^2(u) + V(x(u)) \right] du \right\} \mathcal{D}' x(u) d\bar{x}. \quad (10-51) \quad [280]$$

在这个表式中，选择路径要满足两个条件：(1) 式(10-50)给出的 \bar{x} 固定；(2) 始末点相同（这意味着，对所有路径积分也包括对所有端点 x_a 的积分，而符号 \mathcal{D}' 正表达这个意思）。

使用 $V(x)$ 在 \bar{x} 点附近的泰勒级数展开式发现，

$$\begin{aligned} \int_0^{\beta\hbar} V(x(u)) du &= \beta\hbar V(\bar{x}) + \int_0^{\beta\hbar} (x(u) - \bar{x}) V'(\bar{x}) du \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_0^{\beta\hbar} (x(u) - \bar{x})^2 V''(\bar{x}) du + \dots \end{aligned} \quad (10-52)$$

根据式(10-50)，上式右边第二项是零。于是通过在平均位置附近展开，我们得到了一个表达式，它的头一个非零修正项是二阶的。用此展开式并且不包括高于二阶的项，我们得到配分函数

$$\begin{aligned} Z \approx & \int e^{-\beta V(\bar{x})} \\ & \times \int_{x_a}^{x_a} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \left[\frac{m}{2} \dot{x}^2(u) + \frac{1}{2} (x(u) - \bar{x})^2 V''(\bar{x}) \right] du \right\} \mathcal{D}' x(u) d\bar{x}. \end{aligned} \quad (10-53)$$

此式中的路径积分不同于我们以前在一种特定情形中的经验。式(10-50)限制了积分求值的路径，为现在的目的，可以把式(10-50)再简写为

$$\frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} (x(u) - \bar{x}) du = 0.$$

作代换 $y(u) = x(u) - \bar{x}$ ，并用 y 作为路径坐标，于是给出限制的形式为

$$\frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} y(u) du = 0,$$

而路径积分本身变成

$$\int_{x_a-\bar{x}}^{x_a-\bar{x}} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \left[\frac{m}{2} \dot{y}^2(u) + \frac{1}{2} y^2(u) V''(0) \right] du \right\} \mathcal{D}' y(u). \quad (10-54)$$

[281] 这个路径积分的被积函数与谐振子的一样, 其频率由 $\omega^2 = V''(0)/m$ 给出.

现在我们用下述方式把限制加到这个路径积分上. 我们把整个路径积分乘以 δ 函数

$$\delta \left(\frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} y(u) du \right).$$

为了在路径积分中间处理这个 δ 函数, 我们把它用其傅里叶变换式来表示:

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{ikx\} \frac{dk}{2\pi},$$

把式 (10-54) 写成

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{x_a-\bar{x}}^{x_a-\bar{x}} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \left[\frac{m}{2} \dot{y}^2 + \frac{1}{2} V''(0) y^2 - \frac{iky}{\beta} \right] du \right\} \mathcal{D}y(u) \frac{dk}{2\pi}. \quad (10-55)$$

在此形式中, 路径积分包括了式 (10-50) 中的限制, 所以我们可以直接用标准的路径积分技术获得所要的解. 注意到, 如果把 m 和 $V''(0)$ 解释为虚量, 那么现在这个路径积分的被积函数与受迫谐振子路径积分的有同样形式. 然而, 我们只考虑 $V''(0)$ 很小的情形, 并可以在任何方便的场合采用只包含 $V''(0)$ 一阶项的近似.

问题 10-2 应用第三章的方法, 特别是用式 (3-66) 解这个路径积分. 记住, 此问题中有关的路径的初末点相同, 完成这个路径积分需要求遍这个点的所有值. 最后, 对所有 k 值做这个积分, 以便得到如下的解 (近似到 $V''(0)$ 一阶):

$$\text{const} \frac{\beta\hbar\omega/2}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)} = \text{const} \left[1 - \frac{\beta^2\hbar^2}{24m} V''(\bar{x}) + \dots \right]. \quad (10-56)$$

由问题 10-2 的解中得到的配分函数最好写成下面形式 (到 V'' 一阶成立):

$$Z = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \int \exp \left\{ -\beta \left[V(\bar{x}) + \frac{\beta\hbar^2}{24m} V''(\bar{x}) \right] \right\} d\bar{x}. \quad (10-57)$$

[282] 这里, 直接与经典结果式 (10-48) 比较, 就可以求得未知常数. 由此结果可见, 这个配分函数与经典假设下推导出的有同样形式. 唯一的差别是势中加了一

一个修正项. 这个修正项是 $(\beta\hbar^2/24m)V''(\bar{x})$, 从它包含了普朗克常量 \hbar 这一点可见, 它的性质显然是量子力学的.

问题 10-3 证明, 对于在三维空间中运动的许多粒子 (我们用下角标来区别它们, 于是第 i 个粒子的质量是 m_i) 系统, 对势能的修正为

$$\frac{\beta^2\hbar^2}{24} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 V. \quad (10-58)$$

实际上, 这个计算结果不是很有用的. 在多数问题中, 例如, 在气体分子碰撞问题中, 在小距离处, 势能非常迅速地增加, 因此有剧烈的排斥. 在这种情况下, 二阶导数非常大. 当情况不是这样时, 上面的公式还可以有某些应用. 这个公式有一个好处, 容易把它推广到更高精度的情形.

问题 10-4 证明, 配分函数的直到 \hbar^4 阶的修正包含下面的因子:

$$\left[1 - \frac{\beta^2\hbar^2}{24m} V''(\bar{x}) + \frac{7\beta^4\hbar^4}{8 \times 720m^2} [V''(\bar{x})]^2 - \frac{\beta^3\hbar^4}{24 \times 48m^2} V'''(\bar{x}) + \dots \right].$$

有效势方法. 上面我们已经看到, 计算经典公式 (10-48) 中那样的配分函数, 可以表现出量子力学效应, 但不是使用真实势 $V(x)$, 而是使用修正势 $V(x) + (\beta\hbar^2/24m)V''(x)$. 这一点提醒我们该进一步试图寻找某种可能是更好的有效势 $U(\bar{x})$, 当用它在经典公式 (10-48) 中代替真实势 V 时, 会成为描述出正确量子力学配分函数的一个好的近似. 我们由下面精确表达式开始:

$$\begin{aligned} Z = & \int e^{-\beta V(\bar{x})} \\ & \times \int \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \dot{x}^2 du - \frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} [V(x(u)) - V(\bar{x})] du \right\} \mathcal{D}'x(u) d\bar{x}. \end{aligned} \quad (10-59)$$

这个表达式中的路径积分与遍及路径 $x(u)$ 的平均相关. 特别是, 对于 $x(u)$ 的任何函数 g , 起始并终止于同一点 (它有平均值 \bar{x}), 遍及所有路径, g 的加权 (权重为 $\exp \left\{ -(m/2\hbar) \int \dot{x}^2 dx \right\}$) 平均为

$$\langle g[x(u)] \rangle_{\bar{x}} = \frac{\int \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \dot{x}^2 du \right\} g[x(u)] \mathcal{D}'x(u)}{\int \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \dot{x}^2 du \right\} \mathcal{D}'x(u)}.$$

我们将分母记为 $B(\bar{x})$, 于是式 (10-59) 中的路径积分是 $B(\bar{x})\langle e^{f[x(u)]}\rangle_{\bar{x}}$, 式中

$$f[x(u)] = -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} [V(x(u)) - V(\bar{x})] du. \quad (10-60)$$

如果我们用平均值的指数来代替指数的平均值, 即

$$\langle e^f \rangle \rightarrow e^{\langle f \rangle}, \quad (10-61)$$

那么我们知道误差为 f 的二阶量, 或更准确地说, 误差是 $\langle f \rangle^2$ 和 $\langle f^2 \rangle$ 之差的量级. 由式 (11-6), 我们会看到, 可以确定这个误差的符号, 即左边的大于右边的. 准确的和近似的配分函数是

$$Z = \int e^{-\beta V(\bar{x})} B(\bar{x}) \langle e^f \rangle_{\bar{x}} d\bar{x} \quad \text{和} \quad Z' = \int e^{-\beta V(\bar{x})} B(\bar{x}) e^{\langle f \rangle_{\bar{x}}} d\bar{x}.$$

于是, 我们可以获得 f 对每一个 \bar{x} 值的平均值, 即

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_{\bar{x}} &= \frac{1}{B(\bar{x})} \int \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \dot{x}^2 du \right\} \\ &\times \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} [V(x(u)) - V(\bar{x})] du \right] \mathcal{D}'x(u), \end{aligned} \quad (10-62)$$

我们首先变换路径变量 $y(u) = x(u) - \bar{x}$, 其中

$$y(0) = y(\beta\hbar) = Y \quad \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} y(u) du = 0. \quad (10-63)$$

于是,

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_{\bar{x}} &= \frac{1}{B(\bar{x})} \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \int \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \dot{y}^2 du \right\} \right. \\ &\quad \left. \times [V(\bar{x} + y(t)) - V(\bar{x})] \mathcal{D}'y(u) dt \right]. \end{aligned}$$

[284] 其次, 我们再定义某个有关但略有不同的路径积分

$$I(\bar{x}) = \int \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \dot{y}^2 du \right\} [V(\bar{x} + y(t)) - V(\bar{x})] \mathcal{D}'y(u), \quad (10-64)$$

其中 t 是 u 在 0 和 $\beta\hbar$ 之间某特别的值. 显然

$$\langle f \rangle_{\bar{x}} = \frac{1}{B(\bar{x})} \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} I(\bar{x}) dt \right].$$

并且, $B(\bar{x})$ 就是 $I(\bar{x})$, 在此特殊情况下 $[V(\bar{x} + y(t)) - V(\bar{x})] = 1$.

初看起来 $I(\bar{x})$ 是 t 的函数, 但是 $I(\bar{x})$ 与 t 无关. 利用下面的论述我们可以看出这一点. 假设积分中每一条路径不是长度有限的路径, 而是其周期为 $\beta\hbar$ 的周期路径中长为 $\beta\hbar$ 的一段, 如图 10-1 所示. 考虑全部这样路径组成的一族路径中的两个: 一个是 $y(u)$, 而另一个是 $y(u + t_1) = y_1(u)$, 如图 10-2 所示. $y(u)$ 在 $u = t_1$ 时刻到达的值是 $y(t_1)$, $y_1(u)$ 在其自变量为零时也达到这个值, 就是说, $y(t_1) = y_1(0)$. 而且, 对于任何其他点 t_i , 这族路径中必有一个类似函数 $y_i(u)$, 使 $y(t_i) = y_i(0)$ 成立, 并且所有这样的路径对下式都有相同的贡献:

$$\int_0^{\beta\hbar} \dot{y}^2(u) du.$$

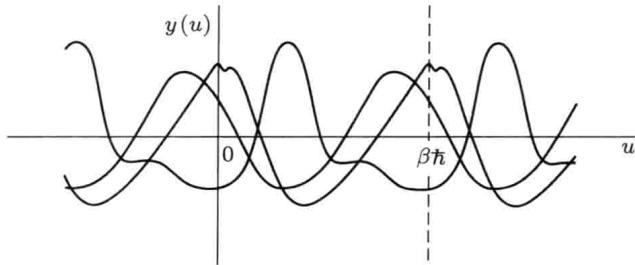


图 10-1 所有路径在 $u = \beta\hbar$ 时刻回到其初始值 ($u = 0$ 时刻的值), 可以认为它们是周期为 $\beta\hbar$ 的周期路径中 $\beta\hbar$ 长的一段

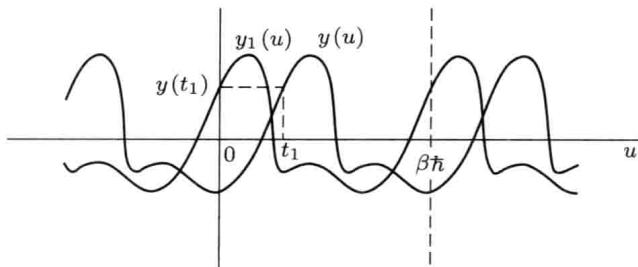


图 10-2 假设图 10-1 所示的“周期”路径之一 $y(u)$ 在 $u = t_1$ 时刻有值 $y(t_1)$. 于是所有“周期”路径的集合必然包含同样的路径, 它只是向左滑动了一段距离 t_1 , 即 $y(u + t_1)$, 它在 $u = 0$ 处有这个同样的值. 对所有这类路径平均的路径积分的结果必然与 u 轴上初始点的选择无关

当然, 所有这些叙述可用于路径积分中包含的每个路径. 这样我们看到, 在遍及全部路径 $y(u)$ 的路径积分中, 我们随意令 $t = 0$ 并没有损失什么, 这等于是说, 积分 $I(\bar{x})$ 与 t 无关.

问题 10-5 应用问题 10-2 所概述的方法以及式 (3-62) 证明

$$I(\bar{x}) = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \frac{m}{\beta \hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Y^2(6m/\beta \hbar^2)} [V(\bar{x} + Y) - V(\bar{x})] dY, \quad (10-65)$$

$$\langle f \rangle_{\bar{x}} = -\beta \sqrt{\frac{6m}{\pi \beta \hbar^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Y^2(6m/\beta \hbar^2)} V(\bar{x} + Y) dY + \beta V(\bar{x}).$$

若我们把这种近似的配分函数记为 Z' , 而把属于它的亥姆霍兹自由能记为 F' , 则 $Z' = e^{-\beta F'}$. 我们有

$$Z' = \int e^{-\beta V(\bar{x}) + \langle f \rangle_{\bar{x}}} B(\bar{x}) d\bar{x} \quad (10-66)$$

[285] 其中 $B(\bar{x})$ 是式 (10-46) 中计算过的积分. 于是我们可以写出

$$Z' = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \int e^{-\beta U(\bar{x})} d\bar{x}, \quad (10-67)$$

其中

$$U(\bar{x}) = \sqrt{\frac{6m}{\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2(6m/\beta\hbar^2)} V(\bar{x} + y) dy, \quad (10-68)$$

[286] 而项 $V(\bar{x})$ 已抵消掉了.

这些结果意味着我们可以用经典方式 [即用与式 (10-48) 类似的表达式] 计算近似自由能 F' , 并且只要我们用由式 (10-68) 定义的有效势 $U(\bar{x})$ 而不用 $V(\bar{x})$, 我们就会得到好的近似结果. 附带我们注意到, 有效势与温度相关.

此有效势是 $V(x)$ 以高斯形式对 \bar{x} 附近的点平均之后的平均值, 其中高斯权重函数的方均展宽 (即标准偏差) 是 $(\beta\hbar^2/12m)^{1/2}$, 而且, 如果我们继续跟踪上述近似中所包含的各种偏差, 就会发现, 近似自由能 F' 要超过真实自由能 F ; 其细节将在下一章式 (11-9) 及以下段落讨论.

问题 10-6 证明, 若将关系式 (10-68) 中的 V 作泰勒展开, 则它会变成式 (10-57) 中的“修正”势 (即那个等式指数的变量).

问题 10-7 把上述近似用于谐振子, 检验其是否成立, 谐振子自由能的精确值是

$$F_{\text{exact}} = kT \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \right). \quad (10-69)$$

用有效势 U 计算自由能的近似值. 证明,

$$U(x) = \frac{m\omega^2}{2} \left(x^2 + \frac{\beta\hbar^2}{12m} \right) \quad (10-70)$$

以及

$$F_{\text{approx}} = kT \left[\ln \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) + \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \right]. \quad (10-71)$$

对于各种频率值, 确定自由能或最好确定自由能与 kT 的比. 这一点提示我们, 例如, 对于比值 $\hbar\omega/kT$ 应当采用 1.0、2.0、4.0 等数. 证明, 正如所料, F' 大于 F , 并且当温度降低时, 误差变大. 注意, 即使我们离开经典区域还非常远 (例如, 当比值 $\hbar\omega/kT = 2$ 时, 系统处于基态的概率是 85%), 近似结果仍出乎预料地接近真实结果.

把这些结果与经典近似得到的结果进行比较, 经典近似中, 自由能是 $kT \ln(\hbar\omega/kT)$. 这些结果将显示 $2F/\hbar\omega$ 的这些值, 如下面的比较表所示:

$\hbar\omega/kT$	1.0	2.0	4.0
$2F_{\text{exact}}/\hbar\omega$	0.08265	0.8546	0.9908
$2F_{\text{approx}}/\hbar\omega$	0.08333	0.8598	1.0265
$2F_{\text{classical}}/\hbar\omega$	0.00000	0.6931	0.6931

[287]

10-4 多变量系统

当系统有几个变量时, 除了由于考虑对称性而引起的某些特殊问题以外, 从我们已经研究过的方法直接推广就可以获得描述系统的公式.

液氦 作为例子, 考虑寻找液氦的配分函数的问题. 设有 N 个全同原子, 每一个的质量为 m , 限制在某体积之内. 进一步设, 原子通过势 $V(r_{1,2})$ 两两相互作用. 这个势在大距离处是弱吸引, 而在近距离处是非常强的排斥. 适应上述想法, 我们可以把 $V(r)$ 想象为硬势, 即

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r > a \\ \infty & r < a \end{cases} \quad a = 2.7 \text{ \AA}. \quad (10-72)$$

这种系统的拉格朗日量有下述形式:

$$L = \frac{m}{2} \sum_i |\dot{x}_i|^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(r_{i,j}), \quad (10-73)$$

这意味着配分函数是

$$Z = \iint_{\mathbf{x}_i(0)}^{\mathbf{x}_i(\beta\hbar)} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \left[\frac{m}{2} \sum_i \int_0^{\beta\hbar} |\dot{\mathbf{x}}_i(u)|^2 du \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int_0^{\beta\hbar} V(|\mathbf{x}_i(u) - \mathbf{x}_j(u)|) du \right] \right\} \mathcal{D}^{3N} \mathbf{x}(u) d^3x(u) \mathbf{x}(0). \quad (10-74)$$

在这最后的表达式中, 符号 $\mathcal{D}^{3N} \mathbf{x}(u)$ 代表 $\mathcal{D}^3 \mathbf{x}_1(u) \mathcal{D}^3 \mathbf{x}_2(u) \cdots \mathcal{D}^3 \mathbf{x}_N(u)$. 类似地, $d^{3N} \mathbf{x}(0)$ 的含义是 $d^3 \mathbf{x}_1(0) d^3 \mathbf{x}_2(0) \cdots d^3 \mathbf{x}_N(0)$. 我们假设, 所有路径积分都取在符合条件: $\mathbf{x}_i(\beta\hbar) = \mathbf{x}_i(0)$ 的那些初始点 $\mathbf{x}_i(0)$ 和终止点 $\mathbf{x}_i(\beta\hbar)$ 之间.

[288] 我们在式 (10-74) 中已写出的形式实际上是不正确的. 上面所提到的对称性的某些性质会影响这一结果. 这个特征是全同粒子量子力学的重要性质之一. 在第一章中我们叙述过, 如果事件以两种不可分辨的方式发生, 那么两种方式对应的概率幅要相加. 特别是, 当我们处理不可分辨粒子时, 对于任何事件总有另一种方式也可以实现同样条件 (即两个粒子互相交换). 在此情况下, 对应于粒子已经交换和没有交换的概率幅必须相加. (这种相加规则适用于玻色子. 对于费米子, 由于粒子的奇置换所引起两种情况的概率幅应相减.) 普通的氦原子是质量数为 4 的同位素, 它包含 6 个粒子: 2 个质子, 2 个中子, 2 个电子. 这意味着氦原子是玻色子, 粒子交换的概率幅相加. (例如, 我们可以说, 玻色子遵从对称统计, 而费米粒子遵从反对称统计.)

为了看到这种概率幅的相加是怎样发生的, 至少对氦原子来说, 我们可以遵循下面这条路线: 在终态中, 原子相互间无法分辨. 这样, 尽管终了时刻所呈现出的原原子形可能与初始时刻的相同, 但某些原子的实体可能已经交换了.

例如, 我们把一个原子标记为 1, 它从位置 $x_1(0)$ 开始. 我们已经假设至少有某个原子在终了时处于同一位置. 即对于某个原子, $x(\beta\hbar)$ 等于 $x_1(0)$. 然而, 可能不是原子 1 终止于这个特定位置. 原子 1 可能跑到原子 2 的初始位置去了, 例如说 $x_2(0)$, 而同时原子 2 跑到原子 1 的初始位置. 即在终了位形中, 原子 1 和 2 可能交换了位置.

为了按最一般的方式描述这一情况, 让 Px_i 表示初始位于 x_i 的原子之间的某一置换. 于是, 例如在原子 1 和 2 交换而其他保持其原来位置的情况下, 我们应有

$$Px_1 = x_2, \quad Px_2 = x_1, \quad Px_3 = x_3, \dots, Px_N = x_N \dots \quad (10-75)$$

通常, 终态可以是初始态的任何置换:

$$x_j(\beta\hbar) = Px_i(0). \quad (10-76)$$

于是为了构造完整的概率幅, 概率幅的选择必须对所有 $N!$ 个可能的置换求和, 因为每个置换都代表一种可能性. 若我们对所有可能置换平均, 则归一化

是恰当的. 对于对称统计这样得到的规则表明, 式 (10-74) 必须换成

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_P \iint_{\mathbf{x}_i(0)}^{P\mathbf{x}_i(0)} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \left[\frac{m}{2} \sum_i \int_0^{\beta\hbar} |\dot{\mathbf{x}}_i(u)|^2 du \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int_0^{\beta\hbar} V(|\mathbf{x}_i(u) - \mathbf{x}_j(u)|) du \right] \right\} \mathcal{D}^{3N} \mathbf{x}(u) d^{3N} \mathbf{x}(0), \quad (10-77)$$
[289]

其中 \sum_P 意味着对所有置换 P 求和.

如果我们处理的是费米子, 例如有三个核子的氦同位素, 那么还必须包括一个额外的因子 ± 1 , 对偶次置换取正号, 对奇次置换取负号. 在结果中还应有某些另外的性质与原子自旋有关.

用下述方式可以详细推导出式 (10-77). 对于氦 4 原子, 两个原子从位置 a 和 b 出发到达位置 c 和 d 的量子力学概率幅是

$$K(c, a; d, b) + K(d, a; c, b) \quad (10-78)$$

(各种可能的终态的概率幅相加, 因为这些状态互相之间无法分辨). 在这个表达式中, $K(c, a; d, b)$ 是一个粒子由 a 到 c 而另一粒子由 b 到 d 的复合概率幅.

因为粒子是不可分辨的, 它们的对称性质意味着, 最终在点 c 和 d 找到两个粒子的概率幅必然是 c 和 d 的对称函数. 也就是波函数 $\psi(c, d)$ 必然是变量 \mathbf{x}_c 和 \mathbf{x}_d 的对称函数, 即

$$\psi(c, d) = \psi(d, c). \quad (10-79)$$

如果粒子是费米子, 那么波函数必须是这些位置的反对称函数.

包含多个粒子时, 这个规则可以直接推广, 即

$$\begin{aligned} \phi(1, 2, 3, \dots, N) &= \phi(1, 3, 2, \dots, N) \\ &= \phi(1, 2, 4, \dots, N) = \dots. \end{aligned} \quad (10-80)$$

这个一般规则的最简单陈述是波函数必须是对称的 (对于费米子, 必须是反对称的). 尽管薛定谔波动方程还有另一些解, 自然界中却只出现对称解与反对称解. 因此, 在式 (10-2) 定义配分函数的求和中, 我们不希望对哈密顿量的所有能量本征值求和 (这些值是解 $H\phi_n = E_n\phi_n$ 得到的), 而是只对波函数 ϕ_n 是对称函数的那些 E_n 求和. 式 (10-28) 所定义的密度矩阵 $\rho(x', x)$ 没有考虑所包含 N 个原子的统计性质. 我们怎样才能把这个和约化为只包括对称波函数的和?

为了达到这种约化, 我们使用下述技巧. 首先我们注意到, 如把所有变量置换, 再把所得的函数加在一起, 则由任何函数都可以构造出一个对称函数.

即对任何函数 $f(x_1, x_2)$ 组合 $f(x_1, x_2) + f(x_2, x_1)$ 就是一个对称函数。由此推出，对于任何波函数 $\phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ ，函数

$$\phi'(x_i) = \sum_P \phi(Px_i) \quad (10-81)$$

是对称的。而若 $\phi_n(x_i)$ 是薛定谔方程的解，则由式 (10-81) 定义的 $\phi'_n(x_i)$ 也是解，因为对于坐标交换哈密顿量是对称的，所以每一个交换形式 $\phi_n(Px)$ 是一个解，于是它们的和也是解。

某些能量本征值 E_n 有对称的本征函数 ϕ_n ，有些则没有。若 E_k 是没有对称解的薛定谔方程本征值，则和

$$\sum_P \phi_k(Px)$$

必然等于零，因为它若不等于零，它必然是能量为 E_k 的对称解。这个结论意味着式 (10-81) 定义的算符恰好选择了那些有对称波函数的解。所有其他的解都为零。若 $\phi_n(x)$ 是对称的，则 $\phi_n(Px)$ 等于它，因为置换 N 个原子有 $N!$ 种方式，所以我们有

$$\sum_P \phi_n(Px_i) \begin{cases} = N! \phi_n(x) & \text{若 } \phi_n \text{ 是对称的,} \\ = 0 & \text{若 } \phi_n \text{ 是不对称的.} \end{cases} \quad (10-82)$$

这些结果给出了上面问题的答案。现在我们可以从定义密度矩阵的和中选出适用于对称态的那些特定元。因此，

$$\begin{aligned} [291] \quad \sum_P \rho(Px', x) &= \sum_n^{\text{all}} \sum_P \phi_n(Px') \phi_n^*(x) e^{-\beta E_n} \\ &= N! \sum_n^{\text{sym}} \phi_n(x') \phi_n^*(x) e^{-\beta E_n} \\ &= N! \rho_{\text{sym}}(x', x). \end{aligned} \quad (10-83)$$

这就是在式 (10-77) 定义对称统计的配分函数时，我们置换所有粒子并除以 $N!$ 的原因。得到的配分函数相应于

$$\int \rho_{\text{sym}}(x_0, x_0) d^{3N} x_0 = Z_{\text{sym}} = \sum_n^{\text{sym}} e^{-\beta E_n}. \quad (10-84)$$

我们现在指出式 (10-77) 的某些特性。在高温时，我们将期望有配分函数的经典解，其中任何量子力学效应都不明显。我们暂时不管势的影响，而只考虑一个原子从其初始点运动到距离为 d 的另外某点带来的影响。在式 (10-77)

的路径积分中, 这是从初始点 $\mathbf{x}_i(0)$ 到置换后的位置 $P\mathbf{x}_i(0)$ 的运动, 并且这个特定置换对所有置换和的贡献正比于 $\exp(-md^2kT/2\hbar^2)$, 因而, 它随着温度的增加或原子间距离的增加减少. 因此, 除非原子异常紧密地聚在一起, 否则, 求和中只有一项是最重要的, 即把所有原子留在它们原来位置上的恒等置换, 与之相比, 求和中任何别的置换都是不重要的, 即使是最简单的两个原子间的交换. 若我们顾及势的影响, 在液态氦中, 势在距离原子中心 2.7 Å 的范围内急剧地增加, 那么没有哪个原子间距小于此值的位形是重要的.

因为只有恒等置换对求和作出有意义的贡献, 所以我们要考虑的问题就只有因子 $1/N!$ 了. 在经典热力学的早期, 人们已认识到, 当处理全同粒子时, 这个因子是方便的, 但是并没有完全理解其意义. 当研究几种不同原子的系统时, 它对化学常数的影响称为混合熵.

随着温度下降, 指数因子 $\exp(-md^2kT/2\hbar^2)$ 所引起的移到新的终了位置的不利影响越来越小. 这意味着, 在极低温度下, 有些新的项对各种置换的和变得重要了. 当然, 必须包括量子修正; 并且我们已经看到, 作为一阶近似, 把势 V 换成有效势 U , 就可以包括量子修正了. 随着温度降低, 大约在 2.3 K 或 2.4 K 附近, 液氦的比热开始稍有增加.

问题 10-8 液氦的密度是 0.17 g/cm^3 . 如果在某温度下微扰项开始在描述液氦性质中起重要作用, 试估计此温度的数量级.

乍一看, 人们不会期望复杂的原子交换总是重要的. 原子每次移到其相邻位置时, 都必须计及包含了间距的指数因子. 若我们称这个因子为 y , 则当 r 个原子移到邻近点时, 必然包含 y^r 因子. 并且因为在任何温度下, y 一定小于 1, 所以当 r 大时, y^r 变得很小. 我们一定会想到, 当 r 接近每 cm^3 液氦约 10^{22} 个原子的某适当部分时, 像 y^r 那样因子的贡献必然是无限小. 然而, 这种看法没有考虑到下述事实; 对于 r 个原子间的置换, 有 $r!$ 个可能置换数, 而这个数目是巨大的. 于是, 一个特定置换虽然权重很小, 但涉及的数目很大, 后者的影响抵消了前者.

描述液氦过程中出现的另一个问题与所涉及的置换的类型有关. 任何置换都可以描述为一些环, 如 1-4、4-7、7-6、6-1 是一个环. 是长环重要还是短环重要? 细致的估计表明, 在中等温度时, 只有两个原子之间的简单交换是重要的. 然后, 随着温度的下降, 三原子环变重要了, 然后是四原子环也变重要了等等. 但是突然地, 在某临界温度, 特长长度 L 的环的小数值 y^L 被其极大的数目补偿. 在此温度下, 重要的环变得非常长, 几乎包括了容器内的所有原子. 在这一点, 比热与温度曲线呈现出不连续性. 在此温度以下, 液体氦的性质异

常奇怪。它能毫无阻碍地低速流过非常细的管子。它会激起无限的导热性等等。这些奇异特性是量子力学现象，具体讲，它是原子互换引起的各种可能的概率幅之间构成干涉的结果。定量地，要分析恰在此相变温度时比热性质的细节，现在还不具备非常坚实的基础。但是这个相变的定性原因是清楚的^①。

[293] 对于费米子，比如 He^3 ，与式 (10-77) 类似的公式也容易写出。然而，在液 He^3 情况中，势的影响很难以精确方式进行定量计算。其原因是，某环对置换和的贡献是正还是负，取决于此环长度 L 中原子数目是奇数还是偶数。在低温下，例如 $L = 51$ 和 $L = 52$ 的环，其贡献几乎相等但符号相反，因此它们几乎抵消。计算这些项之差是必要的，而这就要求非常细致地分别计算每一项。一个交叉级数由一些数值缓慢减少的大项组成，当无法得到每一项的精确解析式时，要求出这个交叉级数之和是非常困难的。

这个问题也许能有所进展，如果可能把描述费米系统的数学排成与正项求和相当的方式。某些这类方案已经尝试过了，但是所得到的一些项太难于计算了，甚至定性地估计也不行。

对于相距 1\AA 左右的分子，我们已经看到，只有当温度低到绝对几度时，交换（非恒等置换）效应才是重要的。与此相对比，我们考虑固态金属中电子的表现。由于电子质量比分子质量小得很多，因此电子的临界温度也就比分子的高得很多，在室温下，只有用包含了电子环置换的交换效应的方程才可能精确描述金属中的电子。按这个观点，室温对电子来说已经是很低温度了。交换效应的重要性占了支配地位，或者换句话说，电子气是简并的。当然，电子按库仑定律相互作用，这种相互作用是相当强的。但是因为库仑引力的影响是长程的，所以它们倾向于被平均掉。一个好的近似是把电子运动看成是互相独立的，当然，每个电子都是在同一周期变化的势中运动，这个势是由原子核阵列的以及相邻电子在各位置的平均值产生的。研究忽略相互作用的理想费米子气体，我们可以了解到有关金属电子的若干性质。

[294] 然而，显然我们不能充分了解，因为在绝对温标几度之下才发生的金属超导电性仍然是一个谜。这种现象，至少在某些金属中涉及某些与原子缓慢振动有关的相互作用。我们如此断言的理由是，同种金属的两种不同同位素的相变温度取决于原子质量。如果这种相变只是与电子之间的相互作用有关的问题，或者是与电子和理想化的固定原子点阵的相互作用有关的问题，那么同位素的质量就不应该是重要的。这种把原子固定的理想化的作法必定是不正确的。但是原子的运动如何使某些金属的比热产生突然的跃变？并使低于此温度的

^① 在下面文献里可以找到用此观点对液氦配分函数的更详细的讨论。R. P. 费曼, *Phys., Rev.*, Vol.91, p. 1291 (1953).

电传导没有电阻? 巴丁 - 库珀 - 施里弗^①第一次以令人信服的方式回答了这些问题. 在他们的分析中, 路径积分方法没有起作用, 事实上, 路径积分法从未对简并的费米子系统提供过有用的结果.

普朗克黑体辐射定律 任何相互作用振子的配分函数都是容易得到的. 这种系统等价于一系列频率为 ω_i 的独立振子. 然而, 独立系统自由能 F 的值是每个单独系统 F 值之和, 我们直接从式 (10-2) 的和中找出后者是

$$kT \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \right).$$

这给出线性系统的自由能为

$$\begin{aligned} F &= kT \sum_i \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega_i}{2kT} \right) \\ &= kT \sum_i \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) + \sum_i \frac{1}{2}\hbar\omega_i. \end{aligned} \quad (10-85)$$

此表达式中最后一项是系统的基态能量.

对于体积为 V 的盒子中的电磁场, 模是由波数矢量 \mathbf{K} 确定的, 每个 \mathbf{K} 有两个模. 略去零点能. 于是计算出单位体积的电磁场自由能是

$$\frac{F}{V} = kT \int 2 \ln(1 - e^{-\hbar Kc/kT}) \frac{d^3 \mathbf{K}}{(2\pi)^3}, \quad (10-86)$$

内能 U 是 βF 对 β 的偏导数, 它变成 (令 $\omega = Kc$)

$$\frac{U}{V} = 2 \int \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \frac{d^3 \mathbf{K}}{(2\pi)^3}. \quad (10-87)$$

\mathbf{K} 空间体积元可以写为

$$d^3 \mathbf{K} = 4\pi K^2 dK = 4\pi \frac{\omega^2}{c^3} d\omega. \quad (10-88)$$

这意味着, 在频率从 ω 到 $\omega + d\omega$ 的范围内, 电磁场的能量是

$$\frac{2 \cdot 4\pi}{(2\pi c)^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega. \quad (10-89)$$

这就是著名的由普朗克发现的黑体辐射定律. 它是人们第一个发现的真正定量的量子力学结果, 并且曾是发现许多新量子力学定律的第一步.

另一个早期的量子力学成就是爱因斯坦和德拜解释了固体比热随温度的变化关系. 这也可以由式 (10-85) 得到, 不过现在振子是第八章中描述过的晶

^① J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schriffer, *Phys. Rev.*, Vol. 106, p. 162, 1957, 以及 Vol. 108, p. 1175, 1957.

体的简正模. 例如, 像式 (10-8) 那样 (去掉零点能), 这种晶体单位体积的热能是

$$\frac{U}{V} = \sum_{3p} \int \frac{\hbar\omega(\mathbf{K})}{e^{\hbar\omega(\mathbf{K})/kT} - 1} \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}, \quad (10-90)$$

其中 $\omega(\mathbf{K})$ 是波矢 \mathbf{K} 的声子的频率. 在晶体中, 这是一个多值函数 (若一个元晶胞中有 p 个原子, 则对应于每个 \mathbf{K} 便有 $3p$ 个 ω). 因此, 我们必须对每个 \mathbf{K} 遍及每个可能的 ω 值求和. \mathbf{K} 的积分只遍及适于晶体的有限范围. 对于光子, 每个 \mathbf{K} 有两个模, 其频率都是 $\omega = kc$, 于是求和给出因子 2, 并且得到式 (10-87), 现在对 \mathbf{K} 的积分趋于无穷大.

爱因斯坦和德拜用各种近似方法研究式 (10-90) 的结果, 很好地解释了比热曲线的主要特点, 特别是比热在低温时的性质, 它直接与经典力学预期的结果相抵触. 现在, 若把声子谱 $\omega(\mathbf{K})$ 的更完全的知识引进式 (10-90), 则会完全令人满意地描述固体比热中由原子的内部振动引起的那一部分.

[296]

10-5 关于推导方法的若干说明

本章前部所展现的统计力学尚有许多有待改进之处. 发现系统处于能态 E 的概率正比于 $\exp(-E/kT)$ 的规律是一基本定律. 推导它的过程, 通常是考虑复杂系统在许多相当长的时间间隔内的相互作用. 但是这件事本身就存在问题.

如同第二章中所表明的那样, 本书中的物理讨论一开始就是用路径积分技术来定义量子力学定律. 正如一个新奇的问题一样, 让我们取一种观点: 认为这就是基本定律. 于是, 若一个系统的量子力学性质由这种路径积分定义了, 则最终会发现, 它的统计性质可以用配分函数 Z 表示. 正如式 (10-77) 所表明的那样, 这个函数可以用显然非常类似和紧密相关的形式的路径积分定义. 推导这个结果时还需要注意波动方程, 存在定态和本征值以及我们已提到的长时期相互作用的论述; 所有这些导致用能级 E_n 表示的配分函数 (10-2). 最后, 我们进行反方向的论述, 以产生 Z 的路径积分公式. 对于平衡系统, 直接从描述与时间有关运动的路径积分出发, 有没有什么办法能推导出表示 Z 的路径积分呢? 我们能够找到一条完全避免提及能级的捷径吗? 即使这是可能的, 我们仍不知道如何去做.

有人可能要问: 为什么要竭力去做这件事? 这有点像要证明, 你可以反绑双手去游泳. 毕竟你知道有能级. 力图避免提及它们的唯一理由应该是, 这样做可以更深刻地理解物理过程, 或能够逐渐形成可能是更有效的统计力学方法. 至少解决这个问题是有意思的.

类似的探索激励人们得到了著名的变分原理, 它允许直接由路径积分公式计算系统的最低能级 (而不是间接地通过薛定谔方程). 用这个方法得到的结果将在第十一章描述. 这样, 这个明显学究式问题的结果还有点用处, 就像某些趣事一样.

但是如果愿意, 我们可以假设, 我们的愿望不过是对经典物理方法中有一种学院式的关切而激发出来的, 这个愿望是要找一个获得解的特殊过程. 假设有一个系统服从最小作用量原理, 作用量定义为

$$S = \frac{m}{2} \int \dot{x}^2(t) dt - \frac{k}{2} \int x(t)x(t+a) dt, \quad (10-91)$$

所以运动方程是

$$m\ddot{x}(t) = -\frac{k}{2}[x(t+a) + x(t-a)]. \quad (10-92)$$

这里, 我们制造了一种稀奇古怪的情形, 其中一粒子受一个力驱使, 此力取决于此粒子过去某时刻和将来某时刻坐标的平均值. 方程 (10-92) 有指数增长的解, 但是让我们假定, 只允许那些在遥远的过去和遥远的将来 x 都保持有限的运动. 显然有可能, 若作用量定律叙述为对于所有受约束 (当 $t \rightarrow \pm\infty$ 时 $\delta x \rightarrow 0$) 的路径变分 δx , 有 $\delta S = 0$, 则终于会排除我们希望不考虑的那些解.

对于这种系统, 有可能定义一个守恒能量的表达式, 因为系统运动方程与时间无关. (没有任何简单的哈密顿量会给出这个运动方程.) 大概这种系统具有一些性质, 它允许系统 (比如说) 被气体分子扰动, 并因此达到热平衡. 我们可能会问: 一个在温度 T 处于平衡的系统服从运动方程 (10-92) 和在无限远处的适当边界条件, 怎样描述此系统各个量的平均值? 或许这个问题是不定的, 或许只在这个特殊情况下它才容易解, 因为运动方程是线性的. 但是, 这些评论的目的是要了解, 经典统计力学公式系统是否确实必需要有哈密顿量和动量变量存在, 或者说, 是否有范围更大的一类力学系统可以分析, 这些系统的运动方程最直接地由最小作用量原理导出, 即使那个作用量包含了比系统粒子的瞬时位置和瞬速度更多的量.

这个问题是一个更有意义的问题的经典类似, 后一问题是, 我们如何从一个力学系统量子力学定律的路径积分公式直接前进到同一系统处于平衡的统计力学定律的路径积分公式?

问题 10-9 证明下述表达式

[298]

$$E(t) = \frac{m}{2}\dot{x}^2(t) + \frac{k}{2}x(t)x(t+a) - \frac{k}{2} \int_t^{t+a} x(t'-a)\dot{x}(t') dt' \quad (10-93)$$

为运动方程 (10-92) 确定了一个守恒的能量.

[297]

一般对于任何不显含时间的作用量泛函(即在 $t \rightarrow t+$ 常数的变换下它不变), 像 S , 在时刻 T 有一个能量表达式 $E(T)$, 它是守恒的. 可以用下述办法求出它, 即在所有路径从 $x(t)$ 变到 $x[t + \eta(t)]$ 的条件下求作用量 S 的一阶变化, 式中当 $t > T$ 时 $\eta(t) = -\epsilon/2$, 当 $t < T$ 时 $\eta(t) = +\epsilon/2$, 而 ϵ 是常数, 则对于无穷小的 ϵ , δS 为 $\epsilon E(T)$.

问题 10-10 讨论一粒子处于恒磁场中的统计力学路径积分表述问题.

第十一章

变分法

这一章, 我们讨论根据变分原理来求某些路径积分近似值的方法. 首先, [300] 我们用一些例子来说明这个方法. 然后, 我们讨论一些此法行之有效的问题.

11-1 极小值原理

假设我们想求出一个系统的自由能 F 的值. 由式 (10-4) 定义的系统配分函数

$$Z = e^{-\beta F} \quad (11-1)$$

开始, 可以把它用路径积分表示.

在式 (10-30) 中, 配分函数曾表示为密度矩阵 $\rho(x, x)$ 的积分. 之后, 在节 10-2, 建立了 $\rho(x, x)$ 的传播子表示. 只要把“时间”变量 u 当作虚量, 我们可写出

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{x_a}^{x_a} e^{S/\hbar} \mathcal{D}x(u) dx_a. \quad (11-2)$$

在节 10-3, 对于某些特殊情形, 我们阐述了微扰技术, 以便求出确定配分函数的路径积分的值. 现在我们要描述另一种技术, 它可以应用于 S 是实的那些情况. 通常, 在没有磁场和自旋的情形下 S 是实的.

在本章的其余部分, 我们假设所选的单位使得 \hbar 的值是 1. 每当必须包括 \hbar , 以便从符号上显示出某一结果的量子力学特点时, 直接检查量纲, 就可以把 \hbar 包括进该结果中.

我们假设, 可以找到满足下面两个条件的另一个 S' . 第一, S' 相当简单, 像 $\int e^{S'} \mathcal{D}x(u)$ 或 $\int G e^{S'} \mathcal{D}x(u)$ 那样的表达式对于简单的泛函 G 可以计算出来.

第二, 积分 $\int e^S \mathcal{D}x(u)$ 和 $\int e^{S'} \mathcal{D}x(u)$ 的重要路径是类似的, 即当 S 和 S' 小的时候, 它们是相似的. 现在假设 F' 是与 S' 相联系的自由能. 即

$$e^{-\beta F'} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{x_a}^{x_a} e^{S'} \mathcal{D}x(u) dx_a, \quad (11-3)$$

于是

$$\frac{\iint e^S \mathcal{D}x(u) dx_a}{\iint e^{S'} \mathcal{D}x(u) dx_a} = e^{-\beta(F - F')}. \quad (11-4)$$

[301] 由于 $e^S = e^{S-S'} e^{S'}$, 因此可以把式 (11-4) 写为

$$\frac{\iint e^{S-S'} e^{S'} \mathcal{D}x(u) dx_a}{\iint e^{S'} \mathcal{D}x(u) dx_a} = e^{-\beta(F - F')}. \quad (11-5)$$

这只不过是说, $\exp[-\beta(F - F')]$ 是 $\exp(S - S')$ 的平均值, 此平均值对所有路径具有同样的起点和终点, 并且每个路径的权重是 $e^{S'}$. 在求平均的过程中, 包括了 x_a 的所有可能值.

现在继续进行下去的一个方法是假设 $S - S'$ 很小, 因此 $F - F'$ 也很小, 再把两边它们各自的指数函数展开到一次幂. 这个方法是否可行有点令人怀疑, 因为当 β 相当大时, $\beta(F - F')$ 并不很小. 然而, 与高阶项比较表明, 无论如何这是 $F - F'$ 的合理近似.

用下述方式可以进行更为严格和有力的论证. 当 x 无规则变化时, $\exp(x)$ 的平均值总是大于或等于 x 平均值的指数, 只要 x 是实数, 并且求平均过程所用的权重是正的. 即

$$\langle e^x \rangle \geq e^{\langle x \rangle}, \quad (11-6)$$

其中 $\langle x \rangle$ 是 x 的加权平均值. 得到这个结论的理由是 e^x 的曲线是向上凹的 (如图 11-1 所示), 因此当我们沿此曲线放置一些质点 (权重) 时, 这些质点的重心在曲线上面. 这个重心的竖直高度是这些质点的竖直位置的平均值 $\langle e^x \rangle$, 它大于 $e^{\langle x \rangle}$, 重心的横坐标是平均值 $\langle x \rangle$, 曲线 e^x 在 $\langle x \rangle$ 点的纵坐标是 $e^{\langle x \rangle}$.

[302] 在式 (11-5) 左边, 我们对带有正权重 $e^{S'}$ 的路径取 $\exp(S - S')$ 的平均值, 式中 S' 和 S 是实数. 于是由式 (11-6), 它不小于量 $\exp\langle S - S' \rangle$, 式中 $\langle S - S' \rangle$ 是 $S - S'$ 带同样权重 $e^{S'}$ 的平均值. 即

$$\langle S - S' \rangle = \frac{\iint (S - S') e^{S'} \mathcal{D}x(u) dx_a}{\iint e^{S'} \mathcal{D}x(u) dx_a}. \quad (11-7)$$

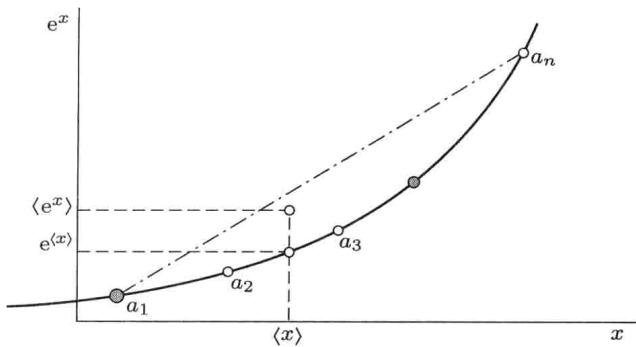


图 11-1 我们假设权重因子 a_i 是正的，并把它们看成是沿绳子分布的不同质点。由于曲线 e^x 是向上凹的， x 加权平均值的指数 $e^{(x)}$ 必然低于其指数的加权平均 $\langle e^x \rangle$. $e^{(x)}$ 的值一定被曲线穿过，而这些质点的重心 $\langle e^x \rangle$ 一定位于曲线的上面

于是我们有

$$e^{-\beta(F-F')} \geq e^{\langle S-S' \rangle}. \quad (11-8)$$

这个结果意味着

$$F \leq F' - \frac{1}{\beta} \langle S - S' \rangle. \quad (11-9)$$

于是我们的最后结果是

$$F \leq F' - \delta, \quad (11-10)$$

其中

$$\delta = \frac{1}{\beta} \frac{\iint (S - S') e^{S'} \mathcal{D}x(u) dx_a}{\iint e^{S'} \mathcal{D}x(u) dx_a}. \quad (11-11)$$

非常巧的是这里也有最小原理。它表示，如果我们用各种“作用量” S' 计算 $F - \delta$ ，那么计算得到的结果越小，就越接近真实自由能 F ^①。当然，当 $S' = S$ 时，便能确实得到自由能 F ；但是我们可以猜测，如果 S 和 S' 在某种意义上差到一级小量，则 $F' - \delta$ 与 F 的偏差一定是二级小量。

如果只能猜到 S' 的一个合理的普遍形式，而某些参数仍不确定，则可以让这些参数待定而计算出 $F' - \delta$ 。于是可用的最小 $F' - \delta$ 就是 F 的最好近似。即“最好”的参数值就是那些使 $F' - \delta$ 极小的参数值，“最好”的含义就是结果 $F' - \delta$ 与真实 F 偏差最少。

可用同样的极小值原理寻找系统的最低能态 E_0 的近似值。回顾

[303]

^① 这里再次值得强调，无论 S 还是 S' 都不是正常物理意义上的作用量泛函，因为它们都是把虚变量 u 当做“时间”变量使用而定义的。然而这些泛函进行路径积分的步骤与以前使用的真实物理作用量相同。

$$Z = e^{-\beta F} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}. \quad (11-12)$$

当系统的温度越来越低时, 即当 β 越来越大时, 包含较高能量值的项在上面的级数中就越来越不重要. 最后, Z 的级数中最最重要的项就是最小能量项 $e^{-\beta E_0}$, 即

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} Z = e^{-\beta E_0}. \quad (11-13)$$

我们可以直接用 E_0 代替 F , 重复前一段阐述的过程. 定义 E'_0 为包含新作用量 S' 路径积分的结果, 最后推导出 (作为大 β 极限下的近似)

$$E_0 \leq E'_0 - \delta. \quad (11-14)$$

用这种技术求 E_0 的近似值时, 我们的任务比求自由能 F 还要稍许简单. 特别是我们可以不考虑路径的始、末点相同这一特点. 为了理解这个问题, 我们建议回到式 (10-28), 并指出, 当 β 变大时, 密度矩阵 $\rho(x', x)$ 也是零阶项居支配地位, 且趋近于 $\phi_0(x')\phi_0^*(x)e^{-\beta E_0}$, 这样, 与 x' 和 x 有关系的项归结成一个相乘因子, 但它并不影响函数的指数性质. 而用这个技术求 E_0 值时起根本作用的正是这个指数性质.

11-2 变分法的应用

作为应用上述变分法计算配分函数的一个例子, 考虑一个粒子约束在一维中运动的情况. 使用第十章阐述的方法, 可以把这个粒子的作用量写成

$$S = - \int_0^\beta \left[\frac{m}{2} \dot{x}^2(u) + V(x(u)) \right] du. \quad (11-15)$$

因此, 对于大的 β 值, 配分函数是

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{x_a}^{x_a} \exp \left\{ - \int_0^\beta \left[\frac{m}{2} \dot{x}^2(u) + V(x(u)) \right] du \right\} \mathcal{D}x(u) dx_a. \quad (11-16)$$

[304] 这个路径积分遍及那些能回到开始出发点的路径; 在此路径积分之后, 再进一步完成对所有可能的出发点的积分.

在节 10-2 中我们曾考虑过同样的问题, 并指出如何用检验法推导出其经典近似. 在高温的经典极限情况下 (即当 kT 值比 \hbar 高很多时), $\beta\hbar$ 的值是如此小, 以致远离 x_a 点的路径没有贡献. 这样, 可以用常数值 $V(x_a)$ 代替势, 路径积分只贡献一个常数, 如式 (10-48) 所表明的那样, 给出

$$Z_{\text{经典}} = e^{-\beta F_{\text{经典}}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta V(x)} dx. \quad (11-17)$$

在第十章, 通过在路径的平均值附近展开势, 并使用此展开式的二阶以下项, 曾得到上述经典结果的一个量子力学修正. 然后, 再使用由特殊平均过程得出的势 U , 还曾得到更大的改进. 根据本章的观点, 我们看到, 那个方法是变分法的特殊应用. 为弄清楚这点, 我们将用本章的记号和概念回顾其关键步骤.

因此, 我们希望找到一个适当的试探函数 $W(\bar{x})$, 其中 \bar{x} 是路径的平均位置, 由下式定义

$$\bar{x} = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta x(u) du. \quad (11-18)$$

沿着任何特定路径, 这个代换的势是常数, 因此, 沿着这个路径, 作用量的新形式变成

$$S'[x(u)] = -\frac{m}{2} \int_0^\beta \dot{x}^2(u) du - \beta W(\bar{x}). \quad (11-19)$$

用这个更一般的形式, 可以计算 F' 和 $\langle S - S' \rangle$.

沿着这个步骤继续进行, 用式 (11-14). 代入这个表达式, 我们有

$$\delta = \frac{- \iint \left[\frac{1}{\beta} \int_0^\beta V(x(u')) du' - W(\bar{x}) \right] e^{S'[x(u)]} \mathcal{D}x(u) dx_a}{\iint e^{S'[x(u)]} \mathcal{D}x(u) dx_a}. \quad (11-20)$$

式中

$$e^{S'[x(u)]} = \exp \left\{ -\frac{m}{2} \int_0^\beta \dot{x}^2(u) du \right\} \exp \{-\beta W(\bar{x})\}. \quad [305]$$

应该记得, 在式 (11-20) 路径积分中所使用的路径是那些初末点相同的路径, 并且和式 (11-16) 中一样, 要进一步完成对所有端点 x_a 的积分.

注意, δ 的分子十分类似于式 (10-63) 中引入的项 $I(\bar{x})$, 只要我们仍限定路径有特殊的平均值 \bar{x} , 并且在后一步计算中求出对 \bar{x} 所有可能值的积分. 用讨论 $I(\bar{x})$ 所用的同样论述可见, δ 的分子与 u' 无关. 我们可用第十章的方法计算分子和分母的路径积分, 并从式 (10-65) 得到答案. 记得

$$Y = x_a - \bar{x}. \quad (11-21)$$

因分母只是出现在分子中表达式的一种特殊形式, 故结果是

$$\delta = \frac{- \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} [V(x_a) - W(\bar{x})] e^{\sigma(x_a, \bar{x})} d\bar{x} dx_a}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\sigma(x_a, \bar{x})} d\bar{x} dx_a}. \quad (11-22)$$

式中

$$e^{\sigma(x_a, \bar{x})} = \exp \left\{ -\frac{6m}{\beta} (x_a - \bar{x})^2 \right\} \exp\{-\beta W(\bar{x})\}.$$

容易求出上式分母中 x_a 的积分为 $(\beta\pi/6m)^{1/2}$. 进而, 在分子中包含因子 $W(\bar{x})$ 对这项的积分得到同样的相乘因子. 这对于将来的工作很方便, 只要我们完成分子中那个特定积分, 并用下面定义的函数 $\overline{V(\bar{x})}$ 进一步简化所得的表达式:

$$\overline{V(\bar{x})} = \sqrt{\frac{6m}{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} V(x_a) \exp \left\{ -\frac{6m}{\beta} (x_a - \bar{x})^2 \right\} dx_a. \quad (11-23)$$

$\overline{V(\bar{x})}$ 的形式揭示了我们所引入的量子力学效应. 这个函数是 $V(x_a)$ 带有高斯型权重函数加权平均的结果, 就像式 (10-68) 中定义的函数 $U(x_a)$ 一样, 并且高斯型展宽也是 $(\beta\hbar^2/12m)^{1/2}$. 对于 2K 时的氦原子, 这个展宽大约是 0.7Å. 然而, 在室温下, 它只有原子直径 2.7Å 的大约百分之二. 现在可将 δ 值写为

$$\delta = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [W(\bar{x}) - \overline{V(\bar{x})}] e^{-\beta W(\bar{x})} d\bar{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(\bar{x})} d\bar{x}}. \quad (11-24)$$

下一步是根据 $F' - \delta$ 要取极小值的条件来计算 $W(\bar{x})$, 如式 (11-10) 所表明的那样. F' 定义为

$$\begin{aligned} e^{-\beta F'} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{x_a}^{x_a} e^{S'} Dx(u) dx_a \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{x_a}^{x_a} \exp \left\{ -\frac{m}{2} \int_0^\beta \dot{x}^2 du - \beta W(\bar{x}) \right\} Dx(u) dx_a \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(\bar{x})} \int_{\bar{x} \text{ 固定}} \exp \left\{ -\frac{m}{2} \int_0^\beta \dot{x}^2 du \right\} D'x(u) d\bar{x} dx_a. \end{aligned} \quad (11-25)$$

这个路径积分是简单的 (见式 (11-17)), 已知其值是 $\sqrt{m/2\pi\beta}$, 所以得到

$$e^{-\beta F'} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(\bar{x})} d\bar{x}. \quad (11-26)$$

下一步是找出 $W(\bar{x})$ 的最佳选择, 要求我们确定函数 $W(\bar{x})$ 的小变化对 $F' - \delta$ 值的影响, 并令这个影响等于零. 于是假设把 W 换成

$$W \rightarrow W(\bar{x}) + \eta(\bar{x}), \quad (11-27)$$

我们由式 (11-26) 发现, F' 的变分为

$$\partial F' = \frac{\int \eta(\bar{x}) e^{-\beta W(\bar{x})} d\bar{x}}{\int e^{-\beta W(\bar{x})} d\bar{x}}, \quad (11-28)$$

而由式 (11-24), δ 的变分是

$$\begin{aligned} \partial\delta = & \frac{\int \left\{ \eta(\bar{x}) - \beta\eta(\bar{x}) [W(\bar{x}) - \bar{V}(\bar{x})] \right\} e^{-\beta W(\bar{x})} d\bar{x}}{\int e^{-\beta W(\bar{x})} d\bar{x}} \\ & + \frac{\int [W(\bar{x}) - \bar{V}(\bar{x})] e^{-\beta W(\bar{x})} d\bar{x} \int \beta\eta(\bar{x}) e^{-\beta W(\bar{x})} d\bar{x}}{\left(\int e^{-\beta W(\bar{x})} d\bar{x} \right)^2}. \end{aligned} \quad (11-29)$$

要式 (11-10) 右边取稳定值, 不过是要求

[307]

$$\partial F' - \partial\delta = 0, \quad (11-30)$$

只要我们取

$$W(\bar{x}) = \bar{V}(\bar{x}), \quad (11-31)$$

条件 (11-30) 便会满足. 而条件 (11-31) 又意味着, δ 是零, 而 F' 具有与式 (11-17) 所定义经典自由能同样的形式. 然而在 F' 的定义中的势已经换成 $\bar{V}(\bar{x})$. 即

$$e^{-\beta F} \geq \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\bar{V}(\bar{x})} d\bar{x}, \quad (11-32)$$

其中有效经典势 $\bar{V}(\bar{x})$ 由式 (11-23) 给出. 对于大 β 值, 自由能基本上与最低能级 E_0 相同; 这样, 我们可以把式 (11-32) 解释为它提供了 E_0 的一个近似值. 这表明, 变分法得到的结果与第十章中得到并在式 (10-67) 和式 (10-68) 中表示的结果相同.

11-3 标准变分原理

量子力学中有一个标准变分原理, 称为瑞利 – 里茨 (Rayleigh-Ritz) 方法, 其内容为: 如果 H 为系统的哈密顿量, E_0 是其最低能量值, 那么如 f 代表任意函数, 就有

$$E_0 \leq \frac{\int f^* H f d\Gamma}{\int f^* f d\Gamma}. \quad (11-33)$$

这个原理有广泛的应用, 并且很容易证明. 若把函数 f 展开成哈密顿量的本

征函数 ϕ_n 的级数, 即若 $f = \sum_n a_n \phi_n$, 则显然有

$$\frac{\int f^* H f d\Gamma}{\int f^* f d\Gamma} = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2}. \quad (11-34)$$

[308] 这表达式的右边是带有正权重 $|a_n|^2$ 的能量平均值, 因此它大于 (或等于) 最低能量 E_0 . 式 (11-14) 表示的原理具有类似于式 (11-14) 表示的特点. 事实上, 式 (11-33) 是式 (11-14) 的一个特殊情形. (更确切一些, 我们应说此结论只限于哈密顿量 H 是由不含任何磁场的拉格朗日量推出来的情况. 在此限制下, 上述结论才成立.) 为了看出这两个式子之间的关系, 我们将考虑下述例子: 设作用量 S 与拉格朗日量

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \quad (11-35)$$

有关, 其中 $V(x)$ 与 t 无关. (否则, 当然找不到确定能级!) 我们将只限于单变量 x 的情形, 不过可直接推得普遍情形. 注意, 如果拉格朗日量包含 $\dot{x}A$ 项, 例如拉格朗日量表示在磁场中运动的一个粒子, 则式 (11-33) 仍旧成立. 然而作用量 S 是复的. 在此情况下, 我们怀疑式 (11-14) (或此式的某种简单修正) 仍会成立. 然而这点没有证明. 因此, 现在我们只限于讨论没有磁场的情形. 于是在 β 值很大的极限情况下, 有

$$e^{-\beta E_0} \approx \int \exp \left\{ -\frac{m}{2} \int_0^\beta \dot{x}^2(u) du - \int_0^\beta V(x(u)) du \right\} \mathcal{D}x(u). \quad (11-36)$$

现在设我们所用的试探作用量 S' 的形式为

$$S' = -\frac{m}{2} \int_0^\beta \dot{x}^2(u) du - \int_0^\beta V'(x(u)) du, \quad (11-37)$$

它包含某个另外的势 $V'(x)$. 这意味着

$$S - S' = \int_0^\beta [V'(x(u)) - V(x(u))] du \quad (11-38)$$

或

$$\delta = \frac{\int \frac{1}{\beta} \int_0^\beta [V'(x(u)) - V(x(u))] du e^{S'} \mathcal{D}x(u)}{\int e^{S'} \mathcal{D}x(u)}. \quad (11-39)$$

如果我们用这种方式定义一个与路径 $x(u)$ 有关的任意函数的平均值, 那么我们会发现, 此值几乎与 u 无关, 只要 u 与 0 和 β 均不太接近. 因此, 作为一个相

当好的近似值, 我们可以写

$$\delta = \frac{\int [V'(x(\check{u})) - V(x(\check{u}))] e^{S'} \mathcal{D}x(u)}{\int e^{S'} \mathcal{D}x(u)} = \langle V'(x(\check{u})) - V(x(\check{u})) \rangle. \quad (11-40)$$

其中 \check{u} 是 u 在 0 和 β 之间某“代表性”的值. 按照第二章中给出的方法, 我们可以计算这个路径积分, 只要我们假设已经知道属于 S' 的本征函数 ϕ'_n 和本征值 E'_n . 若路径由 x_a 跑到 x_b (比如说), 我们便得到。
[309]

$$\langle f[x(\check{u})] \rangle = \frac{\sum_{m,n} e^{-(\beta-\check{u})E'_m} \phi'_m(x_b) f_{mn} e^{-\check{u}E'_n} \phi'^*_n(x_a)}{\sum_n e^{-\beta E'_n} \phi'_n(x_b) \phi'^*_n(x_a)}, \quad (11-41)$$

其中

$$f_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi'^*_m(x) f(x) \phi'_n(x) dx. \quad (11-42)$$

但是, 当 β 趋近无穷大, 并且 \check{u} 也同样变大 (比如说 $\check{u} = \beta/2$) 时, 与包含最低能量项 E'_0 的指数相比, 所有较高能量的指数都可忽略. 因此, 在此极限情况下, 有

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle f \rangle = f_{00}. \quad (11-43)$$

这个结果可以写为

$$\delta = \int_{-\infty}^{\infty} \phi'^*_0(x) V'(x) \phi'_0(x) dx - \int_{-\infty}^{\infty} \phi'^*_0(x) V(x) \phi'_0(x) dx. \quad (11-44)$$

当然, 我们必须从 E'_0 中减去这个值. 然而, 若 H' 是与 S' 有关的哈密顿量, 也就是, 若

$$H' = \frac{p^2}{2m} + V'(x), \quad (11-45)$$

则

$$H' \phi'_0(x) = E'_0 \phi'_0(x), \quad (11-46)$$

于是

$$E'_0 - \delta = \int \phi'^*_0 H' \phi'_0 dx + \int \phi'^*_0 V \phi'_0 dx - \int \phi'^*_0 V' \phi'_0 dx. \quad (11-47)$$

但是真实哈密顿量可以写为

$$H = \frac{p^2}{2m} + V = \frac{p^2}{2m} + V' + V - V' = H' + V - V' \quad (11-48)$$

而这意味着

$$E_0 \leq \int \phi_0'^*(x) H \phi_0'(x) dx, \quad (11-49)$$

[310]

其中 $\phi_0'(x)$ 是归一化的, 并且是对应于式 (11-45) 给出哈密顿量最低能态的波函数. 我们要指出, 式 (11-49) 中给出的这个最低能级估计只是通过波函数 $\phi_0'(x)$ 包含了任意势 $V'(x)$. 因为这个势是任意的, 所以这个波函数 $\phi_0'(x)$ 也是任意的. 因此, 我们可以不用选择任意势, 再由它找到波函数, 然后继续去计算式 (11-49); 而可以直接选择波函数本身, 只计算式 (11-49) 而不必过多考虑这个任意波函数所属的势. 这样, 在这个过程中取变分的函数就是波函数 $\phi_0'(x)$ 而不是势函数 $V'(x)$. 于是我们发现, 这个结果不过是式 (11-33) 结果的另一种说明方式.

如果在方程 (11-14) 中描述的那些概念起作用的场合, 只是类似于本例中给出的这一类问题, 那么就不值得这么费劲地讨论了. 但是有许多复杂得多的积分能用式 (11-14), 在使用时 (至少就目前我们能说的) 不太容易转换成式 (11-33). 我们将在下一节来描述一个这样的例子.

11-4 极性晶体中的慢电子^①

我们想象一个电子在极性晶体 (例如氯化钠) 中运动, 这个电子与并非严格固定的离子相互作用. 这样, 这个电子引起它周围晶格的变形, 并且当电子来回运动时, 形变区随之运动. 这个电子与其形变区一起被称为极化子.

[311] 晶格形变的一个后果是电子的能量降低. 而且因为当电子运动时, 离子一定要运动以调整形变, 所以电子的有效惯量 (或用流行的词, 就是极化子质量) 要高于假定晶格由严格固定点组成时所得到的电子质量. 用量子力学分析这种极化子的精确的运动是异常复杂的. 我们得做一些近似, 但要证明在实际情形中采用这些近似是合理的又可能是十分困难的. 尽管如此, 我们还是会得到一些物理学家曾研究过的一个理想化的问题^②. 这些问题所以被研究, 不仅由于它可能与电子和晶体的真实运动联系起来, 而且还由于它代表一个粒子与场相互作用的最简单例子. 路径积分变分法解这个理想化的问题非常成功.

首先, 我们注意到, 即使在晶体中离子严格固定, 电子仍在非常复杂的势中运动. 在此情况下, 可以证明, 电子薛定谔方程的解具有特征波数 k . 一般地,

^① R. P. Feynman, Slow Electrons in a Polar Crystal, *Phys. Rev.*, Vol. 97, p. 660, 1955.

^② 例如, H. Fröhlich 发表在 *Advanc. Phys.*, Vol. 3, p.325, 1954 的文章以及这篇文章所给出的其他工作.

这些解的能级是波数的非常复杂的函数。尽管如此，我们仍假设，能量 E 与波数 \mathbf{k} 之间的关系是二次型的，即

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (11-50)$$

其中 m 是常数（不一定是真空中的电子质量）。其次，我们注意到，电子施于晶格上的力是排斥负离子而吸引正离子的。把这些离子的运动看成为一系列谐振子，并应用第八章中的方法就可以分析这些离子的运动。不过我们将假设，我们需要的谐振子模只是具有高频的那些模，而且其中带相反符号电荷的离子反向运动。这样每个模的频率 $\omega_{\mathbf{k}}$ 确实取决于这个模的波数 \mathbf{k} 。然而我们将略去这个关系而设 ω 是常数。

我们的课题是找出以波数 \mathbf{k} 为特征的形变所产生的电力，再找出电子的相互作用（通过此力）。这里，我们略去原子的结构，并把晶体物质直接当做携带有极化波的连续电介质处理。如果 \mathbf{P} 是极化矢量，用纵波形式写出

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{k}}{k} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (11-51)$$

那么，离子电荷密度是

$$\rho(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P} = -i k a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (11-52)$$

要是用 $\phi(\mathbf{r})$ 表示势，我们有

$$\nabla^2 \phi = -4\pi \rho(\mathbf{r}). \quad (11-53)$$

这样，若 $q_{\mathbf{k}}$ 是第 \mathbf{k} 个纵向行波的波幅，则极化 $a_{\mathbf{k}}$ 正比于 $q_{\mathbf{k}}$ ，而极化波与电子之间的相互作用正比于项 $(q_{\mathbf{k}}/k)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ 对所有 \mathbf{k} 值的和。

因为电子的能量和动量的关系式为 $E = p^2/2m$ ，所以我们可以把整个系统的拉格朗日量写为 [312]

$$L = \frac{1}{2} |\dot{\mathbf{x}}|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\dot{q}_{\mathbf{k}}^2 - q_{\mathbf{k}}^2) - \left(\frac{2\sqrt{2}\pi\alpha}{V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} q_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}. \quad (11-54)$$

此式的头一项是刚性晶格中电子的能量，其中 \mathbf{x} 是它的位置。第二项表示单有极化振子的拉格朗日量，其中假设，所有极化波的频率相同，第 \mathbf{k} 个模的坐标是 $q_{\mathbf{k}}$ 。后一项是电子与晶格振动之间相互作用的拉格朗日量，此表达式中的 V 是晶体的体积，而 α 是一常数。为了以后公式书写简化，我们已把它写为无量纲形式。即选择能量、长度和时间的标度使得不仅有 \hbar ，而且还有谐

振子的公共频率 ω 和电子质量 m 全都等于 1. 于是耦合常数 α 是无量纲的比值

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) e^2, \quad (11-55)$$

其中 ϵ 和 ϵ_∞ 分别是静介电常数和高频介电常数. 在典型情况下, 例如 NaCl 晶体, α 值大约是 5. 我们要计算的能量值以 $\hbar\omega$ 为单位.

现在我们可以通过完全解谐振子的运动来研究电子的量子力学运动. 例如, 电子开始位于 \mathbf{x}_a 振子处于基态而终了电子位于 \mathbf{x}_b 振子仍处于基态的概率幅是

$$G_{0,0}(b, a) = \int e^{iS} \mathcal{D}\mathbf{x}(t), \quad (11-56)$$

其中我们已经用了第八章的结果 (8.138), 而

$$S = \frac{1}{2} \int_0^T |\dot{\mathbf{x}}|^2 dt + \int \int_0^T \int_0^T \frac{\sqrt{2}\pi\alpha}{k^2} e^{ik \cdot \mathbf{x}(t)} e^{-ik \cdot \mathbf{x}(s)} e^{-i|t-s|} ds dt \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (11-57)$$

如果完成对波数 k 的积分, 我们发现

$$S = \frac{1}{2} \int_0^T |\dot{\mathbf{x}}|^2 dt + \frac{\alpha}{\sqrt{8}} \int_0^T \int_0^T \frac{e^{-i|t-s|}}{|\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|} ds dt. \quad (11-58)$$

[313] $G_{00}(b, a)$ 这个量将与电子的初始和终了位置 $\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b$ 有关, 还与我们所考虑的时间间隔 T 有关. 因为这个函数是一个传播子, 所以把它看成是时间间隔 T 的函数时, 它就是薛定谔方程的解. 因此我们认识到, 它将在指数中包含频率, 这些频率正比于能级 E_n . 这些能级中最低的一个正是我们目前要找的.

正如我们已经解释过的, 在阐述变分原理时, 我们并不关心实时间间隔 T 的传播子. 我们需要的是像在式 (11-8) 中当 β 值大时出现的量. 按照导致式 (11-58) 的全部步骤容易证明, 对于虚值时间变量 β , 所得到的传播子的形式为

$$K(b, a) = \int e^S \mathcal{D}\mathbf{x}(t), \quad (11-59)$$

其中变量 t 从 0 变到 β , 并且

$$S = -\frac{1}{2} \int_0^\beta |\dot{\mathbf{x}}|^2 dt + \frac{\alpha}{\sqrt{8}} \int_0^\beta \int_0^\beta \frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|} ds dt. \quad (11-60)$$

这个结果恰恰是在式 (11-58) 中用虚值 $-it$ 代替 t (前面记为 $-iu$) 可以期望得到的结果. 其渐近性质为, 当 β 值大时, 这个传播子变成与 $\exp(-E_0\beta)$ 成正比的量.

现在我们把变分原理用于一个相对复杂的路径积分. 下面我们必须选择某个简单的作用量 S' , 它大致近似于真实作用量 S , 然后寻找 E' 和 δ .

我们注意到, 在式 (11-60) 中, 所考虑的粒子^① 在任何特定时刻由于反作用而与它在过去某时刻的位置“相互作用”, 这个反作用反比于上述两个时刻之间粒子运动的距离, 并且它随时间差异指数式衰减. 其原因是, 由电子过去在晶格中引起的扰动需用一段时间才能衰减完. 即离子“弛豫”需要用一段时间, 而在这段弛豫时期里, 电子仍“感受”到过去的扰动.

我们将试用一个有上述这同样性质的作用量 S' , 只是不用其中涉及的距离反比耦合定律, 我们让吸引势的几何形状为抛物线井. 当距离 $|\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|$ 经常变得异常大时, 这不是一个好近似. 然而, 因为在指数时间因子迫使相互作用衰减之前, 只有一段有限的时间可利用, 所以这个大差值不会对积分有什么重要贡献. 于是我们试用

$$S' = -\frac{1}{2} \int_0^\beta |\dot{\mathbf{x}}|^2 dt - \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta |\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|^2 e^{-w|t-s|} ds dt. \quad (11-61)$$

常数 C 度量了电子与以前产生的扰动之间相互吸引的强度. 我们取它为可调参数. 而且我们可以不很困难地使指数截断定律中包含这个可调参数 ω , 它可以不是 1. 用这个额外参数可以部分弥补我们已引入的缺陷, 即由于用抛物线效应代替距离反比效应所引起的缺陷.[在这种考虑中, 我们还注意到, 把额外的参数加到抛物线项 $|\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|^2$ 中不会带来新的自由度, 因为在计算 E'_0 的公式时这种项会去掉.] 以后在计算中, 我们将调整可变参数 C 和 w , 以使 E'_0 极小.

因为我们已取作用量 S' 为二次型, 所以得到的全部路径积分都容易用第二章描述的方法完成.

比较式 (11-60) 和式 (11-61) 发现,

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{1}{\beta} \langle S - S' \rangle \\ &= \frac{\alpha}{\sqrt{8}\beta} \int_0^\beta \int_0^\beta \left\langle \frac{1}{|\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|} \right\rangle e^{-|t-s|} ds dt \\ &\quad + \frac{C}{2\beta} \int_0^\beta \int_0^\beta \langle |\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|^2 \rangle e^{-w|t-s|} ds dt \\ &\equiv A + B. \end{aligned} \quad (11-62)$$

我们将集中精力于此式右边第一项 A . 在此项中, 可以用傅里叶变换表示 $|\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|^{-1}$. 事实上, 这一项是包含在式 (11-57) 和 (11-58) 中间一步里

^① 尽管式 (11-60) 中的 t 不是真实时间, 而是积分变量, 把它想象成时间仍是有用的, 就像在节 10-2 中所做的那样.

的傅里叶变换的结果. 于是我们有

$$\frac{1}{|\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|} = \int \frac{4\pi}{k^2} \exp\{\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot [\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)]\} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (11-63)$$

因此, 我们需要研究

$$\langle \exp\{\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot [\mathbf{x}(\tau) - \mathbf{x}(\sigma)]\} \rangle = \frac{\int \exp\{\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot [\mathbf{x}(\tau) - \mathbf{x}(\sigma)]\} e^{S'} \mathcal{D}\mathbf{x}(t)}{\int e^{S'} \mathcal{D}\mathbf{x}(t)}. \quad (11-64)$$

[315] 分子中积分为下述积分

$$I = \int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^\beta |\dot{\mathbf{x}}|^2 dt - \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta |\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|^2 e^{-w|t-s|} ds dt + \int_0^\beta \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{x}(t) dt \right\} \mathcal{D}\mathbf{x}(t) \quad (11-65)$$

的特例, 其中

$$\mathbf{f}(t) = i\mathbf{k}\delta(t - \tau) - i\mathbf{k}\delta(t - \sigma). \quad (11-66)$$

我们计算式 (11-65), 将只考虑它与 \mathbf{f} 和 \mathbf{k} 的关系, 而不管在式 (11-64) 中要去掉的归一化因子. 顺便注意到, 式 (11-65) 中三个直角分量分离了, 我们只需考虑标量情形. 积分的方法与第二章中为高斯型路径积分引进的方法相同. 于是作代换 $X(t) = \bar{X}(t) + Y(t)$, 式中 $\bar{X}(t)$ 是使指数成为极大的特殊函数. 现在积分变量是 $Y(t)$. 因为指数是 $X(t)$ 的二次函数, 并且 $\bar{X}(t)$ 使它成为极大, 所以它只含 $Y(t)$ 的二次项; 于是可以把含 $Y(t)$ 的项当成与 f 无关的项而分离, 它积分后成为不重要的常数 (只与 T 有关). 因此, 不管这些常数, 有

$$I = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^\beta \dot{\bar{X}}^2(t) dt - \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta [\bar{X}(t) - \bar{X}(s)]^2 e^{-w|t-s|} ds dt + \int_0^\beta f(t) \bar{X}(t) dt \right\}, \quad (11-67)$$

其中 $\bar{X}(t)$ 是使此表达式极小的函数 [为了方便, 它应满足的边界条件为: 当时间间隔是 0 或 T 时, $\bar{X}(0) = \bar{X}(\beta) = 0$. 这变分问题给出积分方程

$$\frac{d^2 \bar{X}(t)}{dt^2} = 2C \int_0^\beta [\bar{X}(t) - \bar{X}(s)] e^{-w|t-s|} ds - f(t). \quad (11-68)$$

用式 (11-68), 式 (11-67) 可简化为

$$I = \exp \left\{ \frac{1}{2} \int_0^\beta f(t) \bar{X}(t) dt \right\}. \quad (11-69)$$

我们只需解方程 (11-68), 再将结果代入式 (11-69). 为此, 我们定义

$$Z(t) = \frac{w}{2} \int_0^\beta \bar{X}(s) e^{-w|t-s|} ds, \quad (11-70)$$

于是

$$\frac{d^2 Z(t)}{dt^2} = w^2 [Z(t) - \bar{X}(t)], \quad [316] \quad (11-71)$$

而式 (11-68) 变成

$$\frac{d^2 \bar{X}(t)}{dt^2} = \frac{4C}{w} [\bar{X}(t) - Z(t)] - f(t), \quad (11-72)$$

这个方程是容易分离并求解的. 解 $\bar{X}(t)$ 代入式 (11-69), 对于式 (11-66) 的情形, 给出

$$\begin{aligned} I &= \exp\{ik[\bar{X}(\tau) - \bar{X}(\sigma)]\} \\ &= \exp\left\{-\frac{2C}{v^3 w} k^2 (1 - e^{-v|\tau-\sigma|}) - \frac{w^2}{2v^2} k^2 |\tau - \sigma|\right\}, \end{aligned} \quad (11-73)$$

其中我们已经作了下列代换:

$$v^2 = w^2 + \frac{4C}{w} \quad (11-74)$$

这个结果已经正确归一化, 因为对于 $k = 0$ 它也是成立的. 把式 (11-73) 代入式 (11-63), 得到 \mathbf{k} 的简单高斯型积分, 于是代入 A 得 ($\beta \rightarrow \infty$)

$$A = \alpha \frac{v}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \left[w^2 \tau + \frac{v^2 - w^2}{v} (1 - e^{-v\tau}) \right]^{-1/2} e^{-\tau} d\tau. \quad (11-75)$$

为了找出 B , 我们需要求 $\langle |\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|^2 \rangle$. 相对于 \mathbf{k} 展开式 (11-73) 两边, 取 k^2 以下的阶, 就可以得到 $\langle |\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(s)|^2 \rangle$ 因此,

$$\frac{1}{3} \langle |\mathbf{x}(\tau) - \mathbf{x}(\sigma)|^2 \rangle = \frac{4C}{v^3 w} (1 - e^{-v|\tau-\sigma|}) + \frac{w^2}{v^2} |\tau - \sigma|. \quad (11-76)$$

现在容易完成 B 中积分, 并且表达式简化为

$$B = \frac{3C}{vw} = \frac{3}{4} \frac{v^2 - w^2}{v}. \quad (11-77)$$

最后, 我们需要求属于作用量 S' 的能量 E'_0 . 注意, 类似于式 (11-2) 和 (11-13) 有

$$e^{-\beta E'_0} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{x_a}^{x_a} e^{S'} \mathcal{D}x(u) dx_a.$$

两边对 C 求导数, 立即发现,

$$\frac{dE'_0}{dC} = \frac{B}{C}, \quad (11-78)$$

于是根据式 (11-77) 和式 (11-74), 积分给出 (因为当 $C = 0$ 时, $E'_0 = 0$)

$$E'_0 = \frac{3}{2}(v - w). \quad (11-79)$$

当 $C = 0$ 时, $E'_0 = 0$ (自由粒子). 我们终于得到能量表达式

$$E_0 \leq \frac{3}{2}(v - w) - A - B = \frac{3}{4} \frac{(v - w)^2}{v} - A, \quad (11-80)$$

其中 A 由式 (11-75) 给出. 可以把量 v 和 w 看成是两个参数, 它们可以分别改变, 以便得到 E 的极小值.

不巧, 不可能以严密的形式完成 A 的积分, 于是需要数值积分才能完全确定 E_0 . 不过在几种极限情况下可以得到近似表达式. 大 α 的情况对应于大 v . 选择 $w = 0$, 就导致积分

$$A = \alpha \left(\frac{v}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty (1 - e^{-v\tau})^{-1/2} e^{-\tau} d\tau = \alpha \frac{\Gamma(1/v)}{v^{1/2} \Gamma(1/2 + 1/v)} \quad (11-81)$$

以及 $E'_0 = 3v/4$. 这相当于使用了式 (11-37) 中固定的谐振子束缚势. 对于大 v , 可以略去 $e^{-v\tau}$, 于是 $A = \alpha(v/\pi)^{1/2}$. 当 $\alpha < 5.8$ 而 $w = 0$ 时, 式 (11-80) 没有极小, 除非 $v = 0$; 所以对于 α 的全部物理区域, $w = 0$ 的情形不能给出单个表示. 虽然有这些缺点, 式 (11-81) 的结果相对简单, 并且相当精确. 对于 $\alpha > 6$, 只有相当大的 v 值才是重要的, 下述渐近公式 (当 $v > 4$ 时, 误差为百分之一) 是方便的:

$$A = \alpha \left(\frac{v}{\pi} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{2 \ln 2}{v} \right). \quad (11-82)$$

然而, 弗罗利克 (Fröhlich) 把 $\alpha = 6$ 处的不连续性看成是一个严重的缺点, 用我们现在的方法可以避免这个缺点. 为此, 我们选择 w 不等于零.

让我们仅对小 α 和 w 不等于零的情况研究式 (11-80). 当 v 与 w 接近时会出现极小. 所以我们写 $v = (1 + \epsilon)w$, 考虑 ϵ 很小, 并在式 (11-75) 中把根号函数展开. 这给出

$$A = \alpha \frac{v}{w} \left[1 - \epsilon \int_0^\infty \tau^{-3/2} (1 - e^{-w\tau}) e^{-\tau} \frac{d\tau}{w\pi^{1/2}} + \dots \right]. \quad (11-83)$$

[318] 这个积分为

$$A = \alpha + \alpha \epsilon (1 - P),$$

其中

$$P \equiv (2/w)[(1 + w)^{1/2} - 1]. \quad (11-84)$$

式 (11-80) 的问题在这种近似程度下, 对应于求下式极小

$$E_0 = \frac{3}{4}w\epsilon^2 - \alpha - \alpha\epsilon(1 - P) \quad (11-85)$$

亦即

$$\epsilon = \frac{2\alpha(1 - P)}{3w}, \quad (11-86)$$

因为已设 ϵ 是小的, 所以上式仅对小 ϵ 成立. 所得到的能量是

$$E_0 = -\alpha - \frac{\alpha^2(1 - P)^2}{3w}. \quad (11-87)$$

因此, 甚至对于小 α , 我们的方法也给出一个修正. 当 $w = 3$ 时, 它最小, 此时给出

$$E_0 = -\alpha - \frac{\alpha^2}{81} = -\alpha - 1.23 \left(\frac{\alpha}{10}\right)^2. \quad (11-88)$$

它对于 w 的选择不灵敏. 例如, 当 $w = 1$ 时, 式中 1.23 仅降为 0.98. 李和皮尼斯 (Pines)^① 的方法给出近似到这一阶的精确结果 (11-88). 哈加 (Haga)^② 把微扰展开进行到二阶项, 他证明, $(\alpha/10)^2$ 项的精确系数应该是 1.26, 因此, 对于小 α , 我们的变分法相当精确.

α 很大的极为相反情况对应于大 v , 正如我们将看到的, w 接近于 1. 因为 $v \gg w$, 所以在一级近似下, 式 (11-75) 中积分化为式 (11-81), 我们可以使用其渐近式. 考虑到 $w/v \ll 1$, 把式 (11-75) 根号函数展开, 可以得到使用 w 的又一个近似. 进而, 略去 e^{-vt} . 用这种方式得到

$$E_0 = \frac{3}{4} \frac{(v-w)^2}{v} - \alpha \left(\frac{v}{\pi}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{2 \ln 2}{v} - \frac{w^2}{2v}\right). \quad (11-89)$$

在大 v 近似下, 当 $w = 1$ 而 $v = (4\alpha^2/9\pi) - (4 \ln 2 - 1)$ 时, 上式为极小. 于是我们找到^③

$$E_0 = -\frac{\alpha^2}{3\pi} - 3 \ln 2 - \frac{3}{4} = -0.1061\alpha^2 - 2.829 \quad (11-90)$$

这个近似值不是 E 的上限, 遗憾的是进一步近似到 $1/\alpha^2$ 阶的项可能是正的.

在这个方法的基础上, 舒尔茨 (Schultz)^④ 完成了详细的数值工作. 使用数字计算机, 舒尔茨对 n 个不同的 α 值计算了使 E 极小的 v 和 w 的值. 他也求

① T. -D. Lee 和 D. Pines, Interaction of a Nonrelativistic Particle with a Scalar Field with Application to Slow Electrons in Polar Crystals, *Phys. Rev.*, vol. 92, pp. 883–889, 1953.

② E. Haga, 关于 Slow Electrons in a Polar Crystal 的评论, *Prog. Theoret. Phys. (Kyoto)*, vol. 11, pp. 449–460, 1954.

③ S. I. Pekar 在极化子理论 (*Zh. Ekspерим. i Teор. Fiz.*, vol. 19, pp. 796–806, 1949) 中已经证明, 当 α 大时, E_0 趋向于 $-0.1088\alpha^2$.

④ T. D. Schultz, Slow Electrons in Polar Crystals: Self-Energy, Mass, and Mobility, *Phys. Rev.*, vol. 116, pp. 526–543, 1959.

出了 E_0 , 并把它与由另外 n 个理论可能得到的值进行了比较. 具体讲, 他用李及洛 (Low) 和皮尼斯 (E_{llp})^①, 李和皮尼斯 (E_{lp})^②, 格罗斯 (Gross) (E_g)^③, 佩卡 (Pekar)^④, 博戈留波夫 (Bogoliubov)^⑤ 和泰亚布利科夫 (Tyablikov)^⑥ (E_{pbt}) 的理论计算了自能.

表 11-1 中列出了对不同 α 的 v 和 w 的结果, 还有费曼理论给出的能量 (E_f) 与其他理论导出能量的比较, 此表摘自舒尔茨的文章. 在此表中, 已假设 ω 和 \hbar 都等于 1. 注意, 对于所有 α 值, E_f 值均低于其他相应的能量值.

表 11-1

α	3.00	5.00	7.00	9.00	11.00
v	3.44	4.02	5.81	9.85	15.5
w	2.55	2.13	1.60	1.28	1.15
E_f	-3.1333	-5.4401	-8.1127	-11.486	-15.710
E_{llp}	-3.0000	-5.0000	-7.0000	-9.000	
E_{lp}	-3.10	-5.30	-7.58	-9.95	-12.41
E_g	-3.09	-5.24	-7.43	-9.65	-11.88
E_{pbt}			-6.83	-10.31	-14.7

① T. -D. Lee, F. E. Low, and D. Pines, The Motion of Slow Electrons in a Polar Crystal. *Phys. Rev.*, vol. 90, pp. 297–302, 1953.

② 同上.

③ E. P. Gross, Small Oscillation Theory of the Interaction of a Particle and Scalar Field, *Phys. Rev.*, vol. 100, pp. 1571–1578, 1955.

④ S. I. Pekar, “Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle,” Akademie-Verlag, Berlin, 1954.

⑤ N. N. Bogoliubov, On a New Form of the Adiabatic Theory of Disturbances in the Problem of Interaction of Particles with a Quantum Field, *Ukrainskii Matematicheskii Zhurnal*, vol. 2, no. 2, pp. 3–24, 1950.

⑥ S. V. Tyablikov, An Adiabatic Form of Excitation Theory in the Problem of Exchange Effects of a Particle with the Quantum Field, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, vol. 21, pp. 377–388, 1951.

第十二章

有关概率的其他问题

在前几章中, 我们已经看到如何用路径积分处理一些量子力学问题, 按其物理性质来讲, 这些问题是一些概率问题. 我们还用路径积分方法分析了统计力学的某些方面, 其中统计力学函数的概率性质使路径积分技术特别有效. 我们可以沿着这个思路进一步讨论广泛的概率问题, 其中路径积分方法会有特殊价值的应用.

[322]

本章的目的是研究几个这种概率问题, 它们可分为两类. 首先我们讨论将路径积分的概念直接应用到经典概率问题 (12-1 节—12-6 节). 这点与前面各章十分不同, 前几章全都是将其应用于量子力学的. 其次, 我们将处理既涉及概率又涉及量子力学的问题 (12-7 节—12-10 节). 在这一章内, 我们不可能详细处理这些内容. 我们仅仅用一些例子概述. 如何能提出某些问题, 从而启发读者去实践路径积分方法的一些应用.

路径积分的主要直接应用对象是概率问题, 原因是用路径积分能够直接处理路径或函数的概率的记号. 为了弄清楚这一点, 我们从一些熟知的概率概念^①用于离散事件开始, 再逐步过渡到连续变量.

12-1 随机脉冲

开始, 我们考虑只有一个离散变量的典型概率问题. 我们处理一特定情形, 其中一系列离散事件在随机时刻出现, 例如, 宇宙线打到探测器上, 或雨滴落到某特定区域的地面上. 我们知道, 粒子在随机时刻落下, 但是在任何较长

^① Harold Cramér, "Mathematical Methods of Statistics," Princeton University Press, Princeton, N. J., 1951. 我们采用通常概率理论的理解.

的时间 T 内, 我们期望能观察到 $\bar{n} = T\mu$ 个粒子. 换句话说, μ 是平均计数率.

当然在任何实际测量中, 所记录到的准确的粒子 n 一般不会等于期待的数. 但是我们可以直接提问: 当所期望的粒子数是 \bar{n} 时, 在一段时间内观察到特定粒子数 n 的概率是多少? 它由泊松分布给出:

$$P_n = \frac{\bar{n}^n}{n! \exp(-\bar{n})} \quad (12-1)$$

[323]

另一方面, 我们可以提出另一类概率问题. 例如, 我们可以问: 从粒子的一次撞击到下一次撞击的时间间隔恰恰等于某特定时间 t 的概率是多少? 实际上, 对由这种方式提出的问题没有正确的答案. 如果我们问的是时间间隔等于或大于 t 的概率, 那么可以给出答案 [它是 $\exp(-\mu t)$], 即我们可以回答关于 t 落到一定区间中的问题. 这样, 如果我们关心的是特定值, 那么我们必须给定一无限小区间, 并提出问题: 时间间隔落到 t 周围 dt 区间之中的概率 (无限小) 是什么? 这个答案可以写成

$$P(t)dt = \mu \exp(-\mu t)dt. \quad (12-2)$$

于是我们建立了连续变量的概率分布的概念: $P(t)$ 是间隔等于 t 的单位时间区间的概率. 如果变量 x 位于 x 周围区间 dx 中的概率是 $P(x)dx$, 那么我们把 x 的概率分布写为 $P(x)$. 容易将此推广到两个变量, 并把 x 和 y 的分布概率写成 $P(x, y)dxdy$. 其含义是, 在 xy 平面的区域 R 内发现, 变量 x 和 y 的概率由 $\int_R P(x, y)dxdy$ 给出.

我们希望进一步推广概率的概念. 我们不仅要考虑单个变量的分布, 而且还要考虑整个曲线的分布, 即我们希望构造概率函数或泛函, 它使我们可以回答下述问题: 获得某物理现象一段特定历史的概率是多少? 例如, 某电阻上的电压或商品的价格, 或者在两个变量情况下、某种形状海面的概率作为经度和纬度函数等等. 于是, 我们需考虑函数的概率.

我们将用下述方式记下它. 观察到函数 $f(t)$ 的概率是泛函 $P[f(t)]$. 但是我们必须小心记住, 仅当我们定义了寻找特定曲线的区域之后, 与这种概率相联系的问题才有意义. 就像上面例子中必须问的问题是: 在区间 dt 内找到时间间隔的概率是多少? 因此现在我们必须问: 在或多或少受到限制的某类函数中发现某函数的概率是多少? 例如, 一类曲线在我们考虑的全部时间内限制于值 a 和 b 之间, 从其中找出某曲线的概率是多少? 若我们称这类曲线子集为类 A , 则我们问: 在类 A 中找到 $f(t)$ 的概率是多少? 我们把答案写成路径积分

$$\int_A P[f(t)] \mathcal{D}f(t), \quad (12-3)$$

[324]

其中积分遍及类 A 中所有函数.

实际上, 这个表达式可以想象为与几个不同变量的概率函数类似. 如果我们想象, 通过取 t_1, t_2, \dots 等值把时间分成离散的间隔 (正如我们在第二章中头一次定义路径积分时所做的那样), 那么, 在这些特定时刻的函数值 $f(t_1), f(t_2), \dots = f_1, f_2, \dots$ 与多变量分布函数的变量类似. 于是观察到某特定曲线的概率可想象为一组特定值 f_1, f_2, \dots 在区域 df_1, df_2, \dots 中的概率, 即 $P(f_1, f_2, \dots) df_1 df_2 \dots$.

如果这时我们取极限, 令离散的时间间隔数目变为无限大, 那么我们就会得到, 连续曲线 $f(t)$ 在区域 $\mathcal{D}f(t)$ 中的概率为式 (12-3) 中路径积分的被积函数. 本章以后几节所要研究的正是这种概率概念和这种概率泛函.

12-2 特征函数

继续采用在路径概率泛函和比较传统的变量概率函数之间的类比是有益的. 有许多概念 (例如平均值) 是两种方法共有的. 用通常的具有离散值的量的概率分布, 因而观察到特定数 n 的概率是 P_n , 这时平均值是

$$\sum_{n=1}^{\infty} n P_n = \bar{n}. \quad (12-4)$$

对于连续分布变量, 它变成

$$\int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx = \bar{x}, \quad (12-5)$$

按类比方式, 泛函 $Q[f(t)]$ 的平均值写为

$$\frac{\int Q[f(t)] P[f(t)] \mathcal{D}f(t)}{\int P[f(t)] \mathcal{D}f(t)} = \langle Q \rangle. \quad (12-6)$$

在上述最后一个等式中, 像在第七章中一样, 我们已经在分母中写出一个路径积分, 以便提醒我们自己, 我们总是面临着归一化问题. 原则上, 可以先求出分布函数的路径积分, 令它等于 1, 从而求出其归一化常数. 然而, 在许多实际情况中, 更方便的办法是让函数不经过归一化的过程, 而在表达式的分数线上下直接抵消掉一些实际极难于求值的因子.

正像函数的平均值可以用路径积分记号表示一样, 函数在某特定时刻 (比

如 $t = a$ 的方均值也可以用路径积分记号表示. 即

$$\langle [f(a)]^2 \rangle = \frac{\int [f(a)]^2 P[f(t)] \mathcal{D}f(t)}{\int P[f(t)] \mathcal{D}f(t)}, \quad (12-7)$$

因为它不过是一个特殊的泛函.

最重要的函数平均值之一 [像用式 (12-5) 所计算的] 是 $\exp(ikx)$ 的平均值, 称为特征函数, 它是

$$\begin{aligned} \phi(k) &= \langle \exp(ikx) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx) P(x) dx. \end{aligned} \quad (12-8)$$

有时也称其为动量产生函数. 它不过是 $P(x)$ 的傅里叶变换; 它对计算各种分布特征是一个特别有用的函数, 因为知道了它就等价于知道了分布函数本身. 它们之间这种等价性可由下式看出:

$$P(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx) \phi(k) dk. \quad (12-9)$$

它通过逆变换由特征函数求得概率分布函数.

取特征函数的导数可以确定分布函数的某些重要参数. 例如 x 的平均值是

$$\langle x \rangle = -i \left. \frac{d\phi(k)}{dk} \right|_{k=0}. \quad (12-10)$$

[326] 此式容易证明, 将式 (12-8) 两边对 k 微商再令 $k = 0$ 即可. 事实上, 存在一系列关系式:

$$\phi(0) = 1, \phi'(0) = i\langle x \rangle, \quad \phi''(0) = -\langle x^2 \rangle \dots \quad (12-11)$$

当然, 下一步是把特征函数的概念推广到泛函分布的情形. 再一次回到我们的离散时间间隔图像, 我们可以建立这种特征函数的数学定义. 然后再应用传播子 $\exp(ik_1 f_1) \times \exp(ik_2 f_2) \dots$ 来完成大量变数的概率函数的傅里叶变换. 我们令时间间隔数趋于无限大, 上述传播子就变成

$$\exp \left[i \int k(t) f(t) dt \right].$$

这样, 它就是我们为了建立特征泛函, 而希望求平均值的那个泛函. 应用式 (12-6), 我们得到

$$\phi[k(t)] = \frac{\int \exp \left[i \int k(t) f(t) dt \right] P[f(t)] \mathcal{D}f(t)}{\int P[f(t)] \mathcal{D}f(t)}. \quad (12-12)$$

这个特征泛函也有一些重要的特殊性质. 例如, $\Phi(0) = 1$, 在特定时刻 $t = a$ 计算的函数 $f(t)$ 的平均值是

$$\langle f(a) \rangle = -i \frac{\delta}{\delta k(a)} \Phi[k(t)] \Big|_{k(t)=0} \quad (12-13)$$

其中我们已经应用了节 7-2 所描述的泛函求导技术.

原则上, 可以对路径积分进行逆傅里叶变换, 并且把概率泛函写成

$$P[f(t)] = \int \exp \left[-i \int k(t)f(t)dt \right] \Phi[k(t)] Dk(t), \quad (12-14)$$

当然, 现在路径积分在 k 函数的空间中进行.

为了以后解释的需要, 我们可以指出, 如果函数 $f(t)$ 不是未定的, 而是确切知道为某特定函数 $F(t)$, 即除了 $f(t) = F(t)$, 对其他一切 $f(t)$ 都有 $P[f(t)] = 0$, 那么这个特征函数是

$$\Phi[k(t)] = \exp \left[i \int k(t)F(t)dt \right]. \quad (12-15)$$

12-3 噪声

[327]

我们将把至此已经阐述的概念应用于一个特殊的例子, 并且在此过程中再阐述几个概念. 让我们考虑一种情形, 其中我们正计算某种短脉冲, 这些脉冲或许是宇宙线撞击在盖革计数器上产生的, 也许是某电阻中的热噪声脉冲. 在这些情况下, 这些脉冲不再直接是能量的离散窄峰信号, 而表示为电压的上升和下降. 因此, 细微观察与这样一个脉冲相联系的实际电压变化过程, 应该能表明, 对于一个在 $t = 0$ 时刻发生的脉冲, 它具有 $g(t)$ 形状. 这样, 若脉冲在 t_0 时刻发生, 则电压曲线的形状应是 $g(t - t_0)$.

现在, 假定我们在一段时间 T 内进行计数实验, 在此期间, 一些脉冲的中心在 t_1, t_2, \dots, t_n 时刻出现. 全部实验的完整电压变化过程应该是 $\sum_{j=1}^n g(t - t_j)$. 因为我们知道, 当所有事件出现时, 概率函数应该就是确定事件的表示, 所以应用式 (12-15), 相应的特征函数变成

$$\Phi[k(t)] = \exp \left\{ i \sum_{j=1}^n \int k(t)g(t - t_j)dt \right\}. \quad (12-16)$$

但现在假定我们打算确定, 在进行实验之前找到电压的某特定时间过程的概率. 在此情形下, 我们允许几个事件以均匀概率在整个时间间隔内随机分

布. 即一个事件在时间间隔 dt 内发生的概率为 dt/T . 在此情况下, 特征函数变成

$$\begin{aligned}\Phi[k(t)] &= \int_0^T \cdots \int_0^T \int_0^T \exp \left\{ i \sum_{j=1}^n \int k(t) g(t - t_j) dt \right\} \frac{dt_1}{T} \frac{dt_2}{T} \cdots \frac{dt_n}{T} \\ &= \left(\int_0^T e^{i \int k(t+s) g(t) dt} \frac{ds}{T} \right)^n.\end{aligned}\quad (12-17)$$

我们把括号中的表达式记为 A , 把这个结果写成 A^n .

[328] 如果在此时间间隔内这些事件的数目以某种方式分布, 以致可用泊松分布, 即每个事件是否发生与其他任何事件发生的时间无关, 并且发生率 μ 为常数, 它就是单位时间内发生该事件的期望值, 于是在时间间隔 T 内可期待该事件发生数为 $\mu T = \bar{n}$. 特征函数是

$$\Phi[k(t)] = \sum_n A^n \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}. \quad (12-18)$$

此式右边的和是某指数函数的展开式, 于是这个特征函数可写成

$$\begin{aligned}\Phi[k(t)] &= \exp[-(1-A)\bar{n}] \\ &= \exp \left[-\mu T \left(1 - \int_0^T \exp \left\{ i \int k(t+s) g(t) dt \right\} \frac{ds}{T} \right) \right] \\ &= \exp \left[-\mu \int_0^T \left(1 - \exp \left\{ i \int k(t+s) g(t) dt \right\} \right) ds \right].\end{aligned}\quad (12-19)$$

这样, 我们可以确定许多不同情形的特征函数. 下面我们继续讨论在各种近似条件下的这个结果.

我们设想, 脉冲变得很弱, 而单位时间可期待的脉冲数 μ 变得很大. 在此情况下, $g(t)$ 是小量, 于是可以把 $\exp \left[i \int k(t+s) g(t) dt \right]$ 展成幂级数, 并且可以把特征函数近似表示为

$$\begin{aligned}&\exp \left[i \mu \int_0^T \int_0^T k(t+s) g(t) dt ds \right] \\ &= \exp \left[i \mu G \int_0^T k(t) dt \right],\end{aligned}\quad (12-20)$$

其中我们已经使用了代换 $G = \int g(t) dt$, 它是脉冲的面积. 这意味着, $\Phi[k(t)]$ 具有 (12-15) 的形式, 并且 $F(t) = \mu G$ (一个与 t 无关的常数). 这等于说, $f(t)$ 一

定是 μG , 或换句话说, 观察到函数 $f(t) = \mu G$ 的概率是 1, 而观察到其他任何 $f(t)$ 的概率都是零. 这就是说, 大量堆积的小脉冲产生一个几乎稳定的直流电压, 其值等于每秒脉冲数 μ 乘以每个脉冲所提供的平均电压 G . 下面, 我们要得到一个较高阶近似, 从而研究这个近似为直流电压的涨落, 即不规则之处.

式 (12-20) 是描述式 (12-19) 里特征泛函中指数

$$\exp \left[i \int k(t+s)g(t)dt \right]$$

的一阶近似. 现在设我们求到下一阶近似, 包括二阶项, 即

$$-\frac{\mu}{2} \iint k(t)g(t+s)dt \int k(t')g(t'+s)dt' ds. \quad (12-21)$$

[329]

为简化这个表达式, 我们定义一个函数

$$\lambda(\tau) = \int g(t)g(t+\tau)dt, \quad (12-22)$$

它度量了两个相邻脉冲间的重叠. 将式 (12-22) 代入, 二阶项约化为

$$-\frac{\mu}{2} \int_0^T \int_0^T k(t)k(t')\lambda(t-t')dt dt'. \quad (12-23)$$

把一阶项和二阶项都包括进来, 特征泛函是

$$\Phi[k(t)] = e^{i\mu G \int k(t)dt} e^{-(\mu/2) \iint k(t)k(t')\lambda(t-t')dt dt'}. \quad (12-24)$$

此表示式的第一个因子是常数平均项, 如果我们考虑电压脉冲, 可以称其为直流项, 如果愿意, 我们可以平移 $f(t)$ 的原点而略去这个项, 而集中注意力于围绕着它的变化. 即我们总是可以平移 $f(t)$ 的原点而去掉因子 $\exp \left[i \int k(t)F(t)dt \right]$ [即令 $f(t) = F(t) + f'(t)$, 再研究 $f'(t)$ 的概率分布和它的特征泛函]. 如果我们这样改变了原点, 那么我们就研究电压在直流项附近的涨落.

这里要指出式 (12-24) 有一个特别的近似, 它常常够用了. 一般, $\lambda(\tau)$ 是 τ 的窄函数. 脉冲形状 $g(t)$ 的上升、下降有一定的宽度, 所以若两个脉冲之间隔开的距离非常远, 则其重叠面积等于零. 换个说法, 当 τ 变大时, $\lambda(\tau)$ 迅速趋近于零. 作为其结果, 当 $\lambda(\tau)$ 充分窄时, 式 (12-24) 中的第二项可以近似为

$$\exp \left\{ -\frac{q}{2} \int [k(t)]^2 dt \right\}, \quad (12-25)$$

其中我们已经使用代换 $q = \mu \int_{-\infty}^{\infty} \lambda(\tau) d\tau$. 上式等价于概率分布

$$P[f(t)] = \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \int [f(t)]^2 dt \right\}. \quad (12-26)$$

像我们这儿所描述的一类涨落常常称为高斯噪声.

[330] 近年来在通讯理论中, 人们已经广泛研究了描述噪声函数的分布泛函的特性. 已经确定并求出了噪声谱的一些特性. 在本节和下一节我们将进行类似的讨论; 下节我们要处理高斯噪声.

现在再给出一个例子, 以便进一步表明, 怎样建立特征泛函. 我们考虑一些脉冲, 它们出现的时刻是随机的, 并且全都具有特定的形状, 比如说是 $u(t)$, 但是每个脉冲有不同的高度, 于是一个典型的脉冲可写为 $au(t)$. 我们允许高度 a 可正可负. 这样, 现在我们假定脉冲时间选择为随机间隔的时刻 t_j , 并且其高度随机地取正值或负值 a_j . 得到的函数是

$$f(t) = \sum_j a_j u(t - t_j). \quad (12-27)$$

如果我们首先不管事件的随机性质, 我们就得到一个等价于式 (12-16) 的特征泛函为

$$\Phi[k(t)] = \exp \left[i \sum_{j=1}^n a_j \int k(t) u(t - t_j) dt \right]. \quad (12-28)$$

其次, 如果包括所假设的脉冲高度的随机性质, 并且把第 j 个脉冲获得特定高度 a_j 在区域 da_j 中的概率记为 $p(a_j)da_j$, 那么这个特征泛函变成

$$\begin{aligned} \Phi[k(t)] &= \iint \cdots \exp \left[i \sum_j a_j \int k(t) u(t - t_j) dt \right] \\ &\cdot p(a_1)da_1 p(a_2)da_2 \cdots p(a_n)da_n. \end{aligned} \quad (12-29)$$

当然, 对于每一个 a_j 值, 这些概率函数中相应的一个都与其特征函数 (即动量产生函数) 有关. 设这个函数为 $W[\omega]$, 并定义它为

$$W[\omega] = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega a) p(a) da. \quad (12-30)$$

于是 Φ 的表达式可写为

$$\Phi[k(t)] = \prod_j W \left[\int k(t) u(t - t_j) dt \right]. \quad (12-31)$$

现在我们可以像在推导式(12-17)时所做的那样继续下去,并引入下述概念:脉冲发生的精确时间是随机分布的,有一个在 $0 \leq t \leq T$ 的整个区间均匀分布的函数。若我们假定在这段时间内准确地有 n 个脉冲,则特征泛函变成

$$\Phi[k(t)] = \left(\frac{\gamma[k(t)]}{T} \right)^n, \quad (12-32)$$

其中

$$\gamma[k(t)] = \int W \left[\int k(t)u(t-s)dt \right] ds. \quad (12-33)$$

如果像推导式(12-18)时那样,我们再假设脉冲发生时间的分布适合泊松分布的假定。那么我们必然要把式(12-32)的表达式乘以因子 $\bar{n}^n \exp(-\bar{n})/n!$,与以前一样,其中 $\bar{n} = \mu T$ 是时间间隔 T 中可期待发生的事件数。于是对 n 求和,得

$$\begin{aligned} \Phi[k(t)] &= \exp[-\mu(T - \gamma[k(t)])] \\ &= \exp \left(-\mu \int \left\{ 1 - W \left[\int k(t)u(t-s)dt \right] \right\} ds \right). \end{aligned} \quad (12-34)$$

作为此结果的一个特例,我们假设脉冲的形状特别窄。事实上,我们是假定可以用 δ 函数作为脉冲形状函数的近似,即 $u(t) = \delta(t)$ 。于是特征泛函为

$$\Phi[k(t)] = \exp \left(-\mu \int \{1 - W[k(s)]\} ds \right). \quad (12-35)$$

下一步,我们假设高度分布是高斯型的,平均值为零,方均根的值为 σ ;换句话说,是下式给出的普通正态分布:

$$p(a)da = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left(-\frac{a^2}{2\sigma^2} \right) da. \quad (12-36)$$

在此情况下,特征函数 $W(\omega)$ 变成

$$W[\omega] = \exp \left(-\frac{\sigma^2}{2} \omega^2 \right), \quad (12-37)$$

而 Φ 的结果是

$$\Phi[k(t)] = \exp \left[-\mu \int \left(1 - \exp \left\{ -\frac{\sigma^2}{2} [k(s)]^2 \right\} \right) ds \right]. \quad (12-38)$$

于是,我们又一次发现,可以推导出适合我们假设条件的特征泛函 $\Phi[k(t)]$ 。在这个推导的任何一步中,把它约化成二次型的近似都可以成立。例如,在刚

刚描述的情况下, 小的方均根值 σ 对应于弱信号. 同时如果在某一时间间隔内到达信号的期待数并不小, 那么式 (12-38) 可以十分好地近似为

$$\Phi[k(t)] = \exp \left\{ -\frac{\mu\sigma^2}{2} \int [k(t)]^2 dt \right\}. \quad (12-39)$$

像这样的分布称为白噪声.

12-4 高斯噪声

在许多情况下都会出现其特征泛函是高斯型的一类分布, 这节我们将讨论之.

我们已经处理过高斯型概率分布, 即某确定函数平方的指数. 上节我们假设随机脉冲是泊松分布, 由此引进指数项的二阶近似, 从而得到这种高斯泛函, 尽管如此, 还是值得指出, 实际上, 一些物理过程的性质使它们看来像是如此分布的. 在传统的概率理论中, 正态(或高斯)分布适合于一些物理现象, 这是因为综合了大量随机出现的独立事件的结果. 这是概率理论^①的中心极限定理 (central-limit theorem) 的结论. 同样的结论适用于分布泛函, 从而可得出下述事实: 研究物理现象时有许多重要情况具有高斯分布. 为了进一步讨论, 我们在这儿把最一般形式的高斯特征泛函写成

$$\Phi[k(t)] = e^{i \int k(t) F(t) dt} e^{-(1/2) \iint k(t) k(t') A(t, t') dt dt'}. \quad (12-40)$$

此表达式中的第一个因子可以通过平移定义 $f(t)$ 的原点而去掉, 正像我们在推导直流项附近电压涨落的分布时所讨论的那样. 于是我们可以定义 $f' = f - F(t)$. 下面我们还指出, 如果我们所描述的系统的性质与时间绝对值无关, 那么传播子 $A(t, t')$ 必然具有形式 $A(t - t')$.

[333] 在实际物理情形里, 这个特殊的函数 A 可以用某一小段实验状况的机理来确定, 也可用特定一段现实以一种方式近似确定, 这段现实的性质非常类似于我们所研究的分布函数. 在前面给出噪声谱的推导过程中, 我们已经有了这种近似的一个例子. 其中 $A(t, t') = \mu\lambda(t - t')$. 在上述两种情形中, 使用这个函数所得的系统的性质的理论是一样的, 只要特征泛函 Φ 可以恰当地用二次型或高斯型 (12-40) 近似.

当然, 因为在前面各章里, 我们已经费了相当多时间以各种方式运用高斯泛函, 所以到现在, 我们已知道如何处理它们了. 在这种特殊情况下, i 的出现不同于典型量子力学中的情形. 它意味着, 函数在节 7-4 中是实的, 在这儿却

^① 同前面 p. 253 的注释.

是虚的。然而，这儿并不需要任何数学方面的评论；只不过要认识有某些差别，并为了解结果细节中的这些差别做准备。

相应于特征泛函 (12-40) 的概率分布是

$$P[f(t)] = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \iint [f(t) - F(t)][f(t') - F(t')]B(t, t')dt dt' \right\}, \quad (12-41)$$

现在这儿的函数 $B(t, t')$ 是与 $A(t, t')$ 互逆的传播子。即函数 A 和 B 的关系是

$$\int A(t, \tau)B(\tau, s)d\tau = \delta(t - s). \quad (12-42)$$

问题 12-1 证明上式。

用第七章中介绍的方法，从特征泛函可以计算这个分布的全部参数。

现在，我们将更详细地研究与时间无关的高斯噪声的某些物理特性，即我们要研究的分布的特征泛函是

$$\Phi[k(t)] = \exp \left[-\frac{1}{2} \iint k(t)k(t')A(t - t')dt dt' \right]. \quad (12-43)$$

函数 $A(\tau)$ 称为关联函数。式 (12-43) 意味着，观察到特定噪声函数 $f(t)$ 的概率是

$$P[f(t)] = \exp \left[-\frac{1}{2} \iint f(t)f(t')B(t - t')dt dt' \right]. \quad (12-44)$$

出现在上式后面的函数 B 是关联函数 A 的逆。亦即 $\int A(t - s) \cdot B(s)ds = \delta(t)$ ，或者说，如果

$$\mathcal{P}(\omega) = \int A(\tau) \exp(i\omega\tau)d\tau \quad (12-45)$$

是 $A(\tau)$ 的傅里叶变换，则 $B(\tau)$ 的傅里叶变换是 $1/\mathcal{P}(\omega)$ 。

[334]

我们将由计算这个分布函数的一些性质开始。我们先证明，此噪声信号的平均值等于零。这是因为，像在式 (12-13) 中一样，此噪声函数在特定时刻 $t = a$ 的平均值是

$$\langle f(a) \rangle = -i \frac{\delta \Phi}{\delta k(a)}. \quad (12-46)$$

在此表达式中，式 (12-43) 中的泛函 Φ 的导数由下式给出（参看节 7-2）：

$$\frac{\delta \Phi}{\delta k(a)} = \left[- \int k(t)A(t - a)dt \right] \Phi, \quad (12-47)$$

如果对特定函数 $k(t) = 0$ 求它的值，那么它变成零。

其次, 我们计算此噪声函数平方的平均, 或更好一点, 计算在时刻 a 和 b 的两个噪声函数乘积的期望值, 称为噪声的关联函数. 把式 (12-12) 两边微商两次, 得

$$\begin{aligned}\langle f(a)f(b) \rangle &= \frac{-\delta^2 \Phi}{\delta k(a)\delta k(b)} \\ &= A(b-a)\Phi - \left[\int k(t)A(t-a)dt \right] \left[\int k(t')A(t'-b)dt' \right] \Phi,\end{aligned}\quad (12-48)$$

如果对函数 $k(t) = 0$ 求值, 它就是 $A(b-a)$. 这就是把 A 叫做关联函数的原因.

12-5 噪声谱

噪声分布最有用的特性是噪声的功率谱 (参看问题 6-26), 它定义为噪声函数的傅里叶变换平方的平均值, 即

$$\phi(\omega) = \int f(t) \exp(i\omega t) dt \quad (12-49)$$

的方均值. 应用以前的结果, 我们可以计算它

$$\begin{aligned}\langle |\phi(\omega)|^2 \rangle &= \left\langle \int f(a) \exp(i\omega a) da \int f(b) \exp(-i\omega b) db \right\rangle \\ &= \iint \langle f(a)f(b) \rangle \exp[i\omega(a-b)] dadb \\ &= \iint A(b-a) \exp[i\omega(a-b)] dadb \\ &= \int \mathcal{P}(\omega) da.\end{aligned}\quad (12-50)$$

[335] 其中我们已经使用了函数 $\mathcal{P}(\omega)$, 它是关联函数 A 的傅里叶变换 [参看式 (12-45)].

如果我们完成式 (12-50) 最后一步所确定的积分, 当然会所得结果为无限大. 因此, 我们现在企图算出的方均值只对某有限时间间隔才有定义. 如果取单位时间间隔, 那么我们可以说, 每秒平均功率是

$$\text{每秒平均 } |\phi(\omega)|^2 = \mathcal{P}(\omega). \quad (12-51)$$

我们可将这些一般结果中的某些部分应用于许多小脉冲引起的噪声的特例. 此问题中的关联函数是式 (12-22) 中引入的 $\mu\lambda(\tau)$, 即

$$A(\tau) = \mu \int g(t)g(t+\tau) dt. \quad (12-52)$$

这意味着, 功率函数(实际上称其为功率谱, 因为它是按频率定义的)是

$$\mathcal{P}(\omega) = \mu \int g(t)g(t+\tau) \exp(i\omega\tau) dt = \mu|\gamma(\omega)|^2, \quad (12-53)$$

其中 $\gamma(\omega)$ 是脉冲函数 $g(t)$ 的傅里叶变换. 我们可以更直接地解释此问题的这个简单结果如下. 如果脉冲在时刻 t_i 发生, 那么 $f(t) = \sum_i g(t-t_i)$, 其傅里叶变换是 $\phi(\omega) = \sum_i \gamma(\omega) \exp(i\omega t_i)$. 这样, $\phi(\omega)$ 的方均值为

$$\langle |\phi(\omega)|^2 \rangle = \left\langle \sum_{i,j} |\gamma(\omega)|^2 \exp[i\omega(t_i - t_j)] \right\rangle. \quad (12-54)$$

但是, 因为时刻 t_i 是随机的, 并且 $i \neq j$ 时它与 t_j 无关, 于是 $\exp[i\omega(t_i - t_j)]$ 的平均值等于零, 所以全部 $i \neq j$ 的项都平均掉了, 只剩下 $i = j$ 的项. 每一项是 $|\gamma(\omega)|^2$, 并且它们共有 μT 项; 因此 $|\phi(\omega)|^2$ 的每秒平均值是 $\mu|\gamma(\omega)|^2$.

在特殊情况下, 特征函数可以由式(12-25)的白噪声特征来近似, 此时函数 $A(t-t') = \delta(t-t')$ 乘以一个常数. 这意味着, $\mathcal{P}(\omega)$ 与 ω 无关, 在所有频率处每单位频率区间的“功率”[每秒 $|\phi(\omega)|^2$ 平均]相同.

如果, 不是给出概率分布 $f(t)$, 而是直接给出其傅里叶变换式 $\phi(\omega)$, 并且不是用 $k(t)$ 给出特征泛函, 而是用其傅里叶变换式 $K(\omega)$

$$K(\omega) = \int k(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (12-55)$$

那么, 我们可以非常方便地描述这些分布. 使用这些函数, 对应于式(12-43)噪声分布特征泛函是 [直接把式(12-55)的逆变换式代入式(12-43)]

$$\Phi = \exp \left[-\frac{1}{2} \iint |K(\omega)|^2 \mathcal{P}(\omega) \frac{d\omega}{2\pi} \right]. \quad (12-56)$$

对应于式(12-26)的概率泛函是

$$P = \exp \left[-\frac{1}{2} \iint \frac{|\phi(\omega)|^2}{\mathcal{P}(\omega)} \frac{d\omega}{2\pi} \right]. \quad (12-57)$$

我们可以用下述方式非常直接地从式(12-56)推出式(12-57)的结果. 注意

$$\exp \left[i \int k(t)f(t)dt \right] = \exp \left[i \int K^*(\omega)\phi(\omega) \frac{d\omega}{2\pi} \right], \quad (12-58)$$

因而式(12-14)隐含着

$$P = \int \Phi \exp \left[-i \int K^*(\omega)\phi(\omega) \frac{d\omega}{2\pi} \right] DK(\omega). \quad (12-59)$$

现在如果我们想象 ω 的可能值是离散的, 其分开的间隔为无限小 $2\pi\Delta$, 那么式 (12-56) 和式 (12-57) 指数中的积分可以用黎曼和代替, 路径积分变成

$$P = \prod_{\omega} \int \exp \left[-\frac{\Delta}{2} |K(\omega)|^2 \mathcal{P}(\omega) - i\Delta K^*(\omega) \phi(\omega) \right] dK(\omega). \quad (12-60)$$

每个 ω 值的积分可以分别做出 (用配方法), 得

$$P = \prod_{\omega} \exp \left[\frac{-\frac{\Delta}{2} |\phi(\omega)|^2}{\mathcal{P}(\omega)} \right]. \quad (12-61)$$

乘在一起就得到式 (12-57). 显然, 在一个频率处发生的事与在另外频率处发生的事无关, 而在频率 ω 处的信号强度 $\phi(\omega)$ 是高斯型分布, 它的平均平方正比于 $\mathcal{P}(\omega)$.

[337] 12-6 布朗运动

一般来说, 路径积分确实无助于解决其他方法不可能解决的问题. 尽管如此, 那些与我们一道学习至此并且现在熟悉了路径积分的人们会发现, 当将它应用于概率问题时, 它的表达式的形式和逻辑都非常简单而直接.

例如, 在布朗运动理论中, 我们可以有一个线性系统, 比如说, 一个由涨落力 $f(t)$ 控制的阻尼谐振子. 设此振子的质量等于 1, 我们必须要解

$$\ddot{x}(t) + \gamma \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = f(t), \quad (12-62)$$

其中 $x(t)$ 是振子的坐标. 如果不知道函数 $f(t)$, 而只知道其概率分布 $P_f[f(t)]$, 那么各种响应 $x(t)$ 的概率分布 $P_x[x(t)]$ 如何? 方程 (12-62) 将 x 与 f 联系起来了; 即对应于每一个 $f(t)$ 有一个 $x(t)$. 因此, 给定 x 的概率与对应 f 的概率相同, 或

$$P_x[x(t)] \mathcal{D}x(t) = P_f[f(t)] \mathcal{D}f(t), \quad (12-63)$$

其中 $x(t)$ 通过式 (12-62) 与 $f(t)$ 有关. 一般来说, 我们必须非常小心地建立 $\mathcal{D}x(t)$ 与 $\mathcal{D}f(t)$ 之间的关系. 因为还有类似于“体积”元之间的系数行列式存在, 但是当 $f(t)$ 与 $x(t)$ 是线性关系 (如上面那样) 时, 这个“系数行列式”是一个常数; 于是, 像通常进行路径积分时所做的那样, 如果我们确信最终能归一化我们的答案, 那么我们有

$$P_x[x(t)] = \text{常数 } P_f[\ddot{x}(t) + \gamma \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t)], \quad (12-64)$$

它给出一个形式解. 若 P_f 是高斯型的, 则 P_x 也是, 此时可以用许多方法解决问题, 最明显的是用傅里叶级数方法, 只要 ω_0^2 和 γ 与时间无关.

无论如何可以提出许多问题, 用式 (12-64) 作为出发点可以解决或部分解决它们. 我们将考察一个特殊的例子. 一个快粒子穿过物质时, 由于它在核旁经过, 其速度有一些小而明确的改变. 穿过厚度 T 之后, 它在距原点 (其原来的直线路径延长) D 处出现并在偏转角 θ 方向上运动的概率多大? [见图 (12-1).]

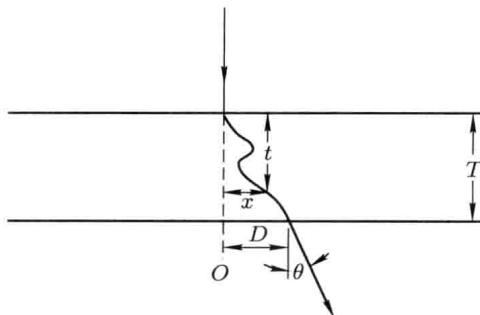


图 12-1 一个快粒子垂直入射到厚 T 的物质片上. 由于与物质中大量原子核的相互作用, 在通过厚度 t (平行于原运动方向测量) 之后, 它偏离原来轨迹 (延长线) x . 最后, 它在距 O 点 (如果不偏转, 它应该由此点出现) D 处从片中出来, 并且在与其原运动方向成 θ 角的方向上运动

我们假定, 相互作用不会引起粒子的纵向速度的可测量到的损失, 并且粒子所穿过的物质是均匀的, 进而假设, θ 总是小的, 粒子的运动是大量碰撞的结果, 每一次碰撞影响不大. 我们假设, 在无穷小厚度 dt 内碰撞的期待次数是 μdt , 而每次碰撞使粒子偏转的角是 Δ , 它由概率分布 $p(\Delta)d\Delta$ 决定. 再假定, 这个概率分布导致 Δ 的方均值由下式给出:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta = \sigma^2, \quad (12-65)$$

并且我们将使用代换 $\mu\sigma^2 = R$.

我们将只限于注意射入二维平面的运动, 此平面包含了粒子原来的路径, 在与此垂直平面内的运动会遵以类似规则, 并且可以认为两个平面内的运动互相关. 将用 t 度量穿进物质片的深度, 用 θ 表示在我们所考虑的平面内运动的瞬时方向, 用 x 度量粒子偏离其原运动路径延长线的位置, 如图 12-1 所示. 这些参数之间的关系是 $dx = \theta dt$, 即 $\dot{x} = \theta$.

假设偏角 θ 突然出现, 于是 $\dot{\theta} = f(t)$, 式中 $f(t)$ 是一组随机间隔开的 δ 函数, 具有随机的高度. 这意味着 $\ddot{x}(t) = f(t)$, 并且 $P_f[f(t)]$ 的特征泛函是

$$\Phi[k(t)] = \exp \left(-\mu \int \{1 - W[k(s)]\} ds \right), \quad (12-66)$$

[339]

其中

$$W[\omega] = \int p(\Delta) \exp(i\omega\Delta) d\Delta. \quad (12-67)$$

注意, 已经设 Δ 的平均值是零, 也假定偏转本身很小. 现在如果展开 $G(\omega) = \exp(i\omega\Delta)$,

$$W[\omega] = \int p(\Delta) \left(1 + i\omega\Delta - \frac{\omega^2}{2}\Delta^2 + \dots \right) d\Delta, \quad (12-68)$$

并只使用 Δ 的二阶项, 得到 $W[\omega] = 1 - \omega^2\sigma^2/2$, 那么有

$$\Phi[k(t)] = \exp \left(-\frac{1}{2}R \int [k(s)]^2 ds \right). \quad (12-69)$$

这又隐含着

$$P_f[f(t)] = \exp \left(-\frac{1}{2R} \int [f(t)]^2 dt \right). \quad (12-70)$$

因此,

$$P_x[x(t)] = \text{常数} \exp \left\{ -\frac{1}{2R} \int_0^T [\ddot{x}(t)]^2 dt \right\}. \quad (12-71)$$

我们希望求出概率分布 $p(D, \theta)$, 在假设粒子进入时的初始条件为 $x(0) = 0$ 和 $\dot{x}(0) = 0$ 的前提下, $P(D, \theta)$ 会给出粒子在位移 D 处出现、并以偏角 θ 运动的概率. 我们不去注意粒子在物质内部的确切路径, 而只注意在 $x(T) = D$ 和 $\dot{x}(T) = \theta$ 条件下出现的粒子. 这样, 我们把这个概率分布用对全部路径的积分表示为

$$P(D, \theta) = \int \exp \left(-\frac{1}{2R} \int_0^T \ddot{x}^2(t) dt \right) Dx(t), \quad (12-72)$$

其中已假定此积分包含的路径满足端点条件. 用节 3-5 的方法可以完成这个积分. 此积分是高斯型的, 并且在下述路径上它变为一个极值:

$$\frac{d^4 \bar{x}}{dt^4} = 0. \quad (12-73)$$

[340] 此方程的满足我们所假设的边界条件的解是

$$x(t) = (3D - \theta T) \left(\frac{t}{T} \right)^2 + (\theta T - 2D) \left(\frac{t}{T} \right)^3. \quad (12-74)$$

在式 (12-72) 指数函数的被积函数中使用这个路径, 我们发现,

$$\frac{1}{2R} \int_0^T \ddot{x}^2(t) dt = \frac{6}{RT^3} \left(D - \frac{\theta T}{2} \right)^2 + \frac{\theta^2}{2RT}, \quad (12-75)$$

这意味着, 我们所求的概率分布是

$$P(D, \theta) = \text{常数} \cdot \exp \left[-\frac{6}{RT^3} \left(D - \frac{\theta T}{2} \right)^2 - \frac{\theta^2}{2RT} \right]. \quad (12-76)$$

在一些实际情况中, 我们实在可以不注意粒子偏离我们所规定的原点的精确线性距离, 但是得注意粒子离开物质片时的偏角. 给定了全面的分布函数式 (12-76), 要想求只对角度的分布函数是简单的, 只要将式 (12-76) 对所有 D 值积分. 其结果是 $\exp(-\theta^2/2RT)$. 这正是所期望的结果, 因为我们已经假设, 偏角的方均值 (应该如所要求的那样) 在单位厚度中为 R , 所以对应于总厚度 T 的这个值应是 RT .

下面假定我们只注意在特定角 θ 方向上运动的粒子, 并且考虑那些粒子中出现位置为 D 的粒子分布函数. 我们发现, 在 $D = \theta T/2$ 处概率分布有极大值. 如果要求最终偏角 θ 以平滑方式成为厚度的线性函数, 从零开始直到其最后的值, 那么 $D = \theta T/2$ 应是所期待的位置. 在此情况下, 穿过物质片偏角的平均值是 $\theta/2$.

问题 12-2 证明, 概率函数 $P(D, \theta)dDd\theta$ 所要求的归一化常数是

$$\text{常数} = \sqrt{\frac{6}{\pi RT^3}} \sqrt{\frac{1}{2\pi RT}}. \quad (12-77)$$

12-7 量子力学

[341]

在这一节和下几节, 我们希望考察如何系统地阐述量子力学中的统计问题. 量子力学从本性上就涉及概率, 因为甚至一个已知状态, 也隐含着在其他态中发现它的概率. 除此之外, 还可能有许多外在的不确定性. 例如, 我们可能并不确切知道一个状态, 而可能只知道此状态有一定概率是这样、又有一定概率是那样, 这种情形类似于一种经典力学情形, 其中不知道初始条件, 而只知道有一个初始概率分布条件. 我们已经处理了统计力学的这类情况 (参看第十章), 不过那是非常特殊的情形, 其中能量为 E 的状态具有概率 $\exp(-E/kT)$. 本节我们将处理更一般的问题.

在给定外力 $f(t)$ 的条件下, 我们能再一次得到量子力学系统的性质, 但是若此势是不确定的, 只有一个概率分布 $P[f(t)]Df(t)$, 我们能说些什么呢? 我们是否需要对每个 $f(t)$ 去解决问题, 然后再平均, 是否有某种办法能在 $f(t)$ 取平均之后把解决问题的公式写出来? (我们希望有这种办法, 因为常有这种情形, 与在广泛的条件范围内寻找原始问题的一般解比较起来, 取平均之后解统

计问题事实上要容易得多.) 本节我们将找出这种公式. 然后, 我们将继续讨论受扰动量子力学系统的情形, 此扰动不仅来自经典系统, 而且也来自其他量子力学系统, 后者本身也有统计不确定性.

本章的主要目的是表明, 这些和另一些问题的公式怎样写出. 我们将不详细处理解决特殊问题的方法. 描述它们仅仅是为了帮助我们理解所要达到的一般公式.

首先, 我们希望讨论量子力学系统中与布朗运动类似的运动. 即我们将假设, 一个量子力学系统的未受扰动作用量是 $S[x(t)]$, 在一个外力 $f(t)$ 影响下, 它的作用量变成^①

$$S_f[x(t)] = S[x(t)] + \int x(t)f(t)dt. \quad (12-78)$$

[342] 如果我们问: 系统在某初始时刻 t_a 从位置 $x(t_a) = x_a$ 出发, 于终了时刻 t_b 到达位置 x_b 的概率是什么? 那么, 答案是概率幅的平方 $|K(x_b, t_b; x_a, t_a)|^2$. 或者, 若我们再指定初始状态是用波函数 $\psi(x)$ 描述的态, 终态是用波函数 $\chi(x)$ 描述的态, 则从 ψ 跃迁到 χ 的概率是

$$\begin{aligned} & P[\chi(x); \psi(x)] \\ &= \left| \iint \chi^*(x_b) K(x_b, t_b; x_a, t_a) \psi(x_a) dx_b dx_a \right|^2 \\ &= \iiint \chi^*(x_b) \chi(x'_b) K(x_b, t_b; x_a, t_a) K^*(x'_b, t_b; x'_a, t_a) \psi(x_a) \psi^*(x'_a) \\ &\quad \times dx_b dx'_b dx_a dx'_a. \end{aligned} \quad (12-79)$$

显然, 只要我们可以求出

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) K^*(x'_b, t_b; x'_a, t_a), \quad (12-80)$$

则所有式 (12-79) 一类问题都可以求解. 式 (12-80) 中第一个因子包含了路径积分 $\int e^{iS[x(t)]} \mathcal{D}x(t)$, 而第二个复共轭因子^②是 $\int e^{-iS[x(t)]} \mathcal{D}x(t)$. 每个积分的路径具有合理的端点. 在写出式 (12-80) 的乘积时, 我们把第二个积分中的路径变量记做 $x'(t)$, 并且可以把式 (12-80) 表示为双重路径积分:

$$\iint e^{iS[x(t)] - iS[x'(t)]} \mathcal{D}x(t) \mathcal{D}x'(t). \quad (12-81)$$

^① 我们这里的全部工作都假定只有一个坐标 x . 但任何人都可以立即推广到几个坐标 x_i 的情况 (一组力 f_i), 也可以推广到作用量里 $f(t)$ 的系数不是简单的 x , 而是某个更复杂的算符的情形.

^② 我们假定, $S[x(t)]$ 是实的, 并且此处我们的单位是定义得使 $\hbar = 1$, 像第十一章那样.

把此积分对各个端点求和便得所求之概率.

如果有力 $f(t)$ 作用, 则应该在式 (12-81) 中用 $S_f[x(t)]$ 代替 $S[x(t)]$, 而此表达式变成

$$\iint e^{i\{S[x(t)]-S[x'(t)]+\int x(t)f(t)dt-\int x'(t)f(t)dt\}} \mathcal{D}x(t)\mathcal{D}x'(t). \quad (12-82)$$

不过现在假定力只是按概率意义为已知的, 即我们只知道力为 $f(t)$ 的概率是 $P_f[f(t)]\mathcal{D}f(t)$. 于是要计算从 ψ 到 χ 的概率, 就要先对每个 $f(t)$ 计算式 (12-79), 再对所有 $f(t)$ 取平均, 取平均中, 每个 $f(t)$ 有权重 $P_f[f(t)]\mathcal{D}f(t)$. 这样, 得

$$\begin{aligned} & P[\chi(x); \psi(x)] \\ &= \iiint \chi^*(x_b)\chi(x'_b)J(x_b, x'_b; x_a, x'_a)\psi(x_a)\psi^*(x'_a)dx_bdx'_b dx_a dx'_a, \end{aligned} \quad (12-83)$$

其中 J 是式 (12-82) 对所有 $f(t)$ 按权重 $P_f[f(t)]\mathcal{D}f(t)$ 平均的结果; 即

$$\begin{aligned} & J(x_b, x'_b; x_a, x'_a) \\ &= \iiint e^{i\{S[x(t)]-S[x'(t)]\}} e^{i\int [x(t)-x'(t)]f(t)dt} P_f[f(t)]\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}x'(t)\mathcal{D}f(t), \end{aligned} \quad (12-84)$$

其中积分是在合理的端点 $x(t_a) = x_a, x'(t_a) = x'_a, x(t_b) = x_b, x'(t_b) = x'_b$ 之间进行的. 实际上, 这种先选择端点, 再按照取决于问题的波函数分布对各个端点值进行积分, 就是 J 对于不同端点条件的和, 以后我们不再考虑这一点, 在讨论 J 时似乎已经有了概率一样, 而让读者记住, 这里还有一点工作没做完. 这样, 我们就可以集中精力于主要特点, 即计算一个双重路径积分, 它是计算 J 所必需的.

用这种形式, 我们可以清楚地算出对 $f(t)$ 的积分, 并且看出, 为了找到平均以后的概率, 我们必需计算下列双重路径积分:

$$J = \iint e^{i\{S[x(t)]-S[x'(t)]\}} \Phi[x(t)-x'(t)]\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}x'(t), \quad (12-85)$$

其中 $\Phi[k(t)]$ 是属于概率分布 P_f 的生成泛函, 于是

$$\Phi[k(t)] = \int e^{i\int k(t)f(t)dt} P_f[f(t)]\mathcal{D}f(t). \quad (12-86)$$

这样, 式 (12-85) 回答了我们的问题: 把答案表示成平均以后成立的形式. 它包括计算上述双重路径积分. 当然, 如何求它是另一个问题, 不过本书所讨论的一些方法可能是有用的. 在这两节, 我们只讨论如何把各种问题明确表述出来.

作为应用式 (12-85) 的一个例子, 设 $f(t)$ 是高斯噪声, 其平均值为零, 关联函数为 $A(t, t')$, 如式 (12-46) 中一样. 我们必须计算

$$J = \iint e^{i\{S[x(t)] - S[x'(t)]\}} \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \iint [x(t) - x'(t)][x(t') - x'(t')] A(t, t') dt dt' \right\} \mathcal{D}x(t) \mathcal{D}x'(t). \quad (12-87)$$

由于至少在这个新的因子中, x 和 x' 只呈现二次项, 因此以前对二次型讨论过的某些方法可能有用. 当然, 如果 $S[x]$ 本身是二次型, 对应于谐振子, 那么, 用节 3-5 的方法可以精确求出这个路径积分.

12-8 影响泛函

现在我们希望讨论某量子力学系统的性质, 其广义坐标记为 x , 它与另一系统相互作用, 后者坐标记为 X ^①. 我们假设, 要做的全部测量都只对系统 x 进行, 而对系统 X 不进行任何直接测量. 例如, 我们可能关心, 原子因为位于电磁场中并且可能辐射而引起的各种跃迁是如何进行的. 我们只打算研究原子, 而不直接测量由其发射的光. 这样, x 是原子坐标, 而 X 是场坐标. 如果我们用另一种方式研究它, 即如果我们只观察与原子有关的光(发射、吸收或散射), 而全不探求直接涉及原子变量的任何量, 那么, 我们也可以用现在的分析, 只要让 X 为原子的坐标, 而让 x 为电磁场坐标. 例如, 若我们要研究光折射率的理论, 则 x 仍是场变量, 而 X 是光所通过那块物质的变量. 再举另一个例子, 设我们要研究的是晶体中的电子(或液体中的离子)的性质, 测量分析只直接涉及电荷的位置, 而不管晶体材料. 例如, 我们可能想了解在某种环境中产生的电流(电子速度), 但是不打算考虑所产生的声子数目的相互关系. 这样, x 是电子坐标, 而 X 是晶体物质的所有其他坐标.

令 $S[x(t)]$ 是系统 x 的作用量; $S_0[X(t)]$ 是只有环境系统时的作用量; $S_{\text{int}}[x(t), X(t)]$ 是环境系统 X 和所关心的系统 x 之间相互作用的作用量. 联合系统的作用量是 $S[x(t)] + S_0[X(t)] + S_{\text{int}}[x(t), X(t)]$, 可以从双重路径积分计算出涉及联合系统的任何事件的概率. 这个双重路径积分是式 (12-81) 的一个明显的推广形式, 现在把它写为

$$[345] \quad J = \iiint \exp \{i(S[x(t)] - S[x'(t)] + S_0[X(t)] - S_0[X'(t)] + S_{\text{int}}[x(t), X(t)] - S_{\text{int}}[x'(t), X'(t)])\} \mathcal{D}x(t) \mathcal{D}X(t) \mathcal{D}x'(t) \mathcal{D}X'(t). \quad (12-88)$$

^① X 代表任意数目的坐标, 一般地, 这另一个系统可能非常复杂. 我们将只用一个变量 X , 但这样做基本上不影响一般性.

但是, 如果对 X 我们不需要测量, 只需要研究与 $x(t)$ 的关系, 那么, 我们可以把答案的形式写为

$$J = \iint e^{i\{S[x(t)] - S[x'(t)]\}} F[x(t), x'(t)] Dx(t) Dx'(t), \quad (12-89)$$

其中泛函 $F[x(t), x'(t)]$ 我们称为影响泛函. 它是两个函数 $x(t)$ 和 $x'(t)$ 的泛函, 对于这个具体问题, 它由下式给出:

$$\begin{aligned} F[x(t), x'(t)] = & \sum_{\text{final}} \iint \exp\{i(S_0[X(t)] - S_0[X'(t)]) \\ & + S_{\text{int}}[x(t), X(t)] - S_{\text{int}}[x'(t), X'(t)]\} DX(t) DX'(t). \end{aligned} \quad (12-90)$$

求和意味着我们对 X 的所有可能终态求和; 因为我们对 X 不进行任何测量, 环境的所有终态都是可能的. 因此, 我们必须把所有概率 [即式 (12-88) 中的 J 函数] 加在一起. 例如, 在坐标表象中, \sum_{final} 就意味着, 在我们不再关心相互作用之后的某一终了时刻 t_b , 我们必须取 $X(t_b) = X'(t_b) = X_b$, 并对所有的 X_b 积分.

总的来说, 可以用类似于式 (12-89) 中的双重路径积分来讨论一个系统在任何环境中的性质, 该式中的 F 是环境的一种性质, 也就是环境对系统的“影响”. 它综合了所有与 $x(t)$ 有关的环境. 只要它们恰好导致相同的泛函 F , 则在物理上可以用完全不同的方式构成两种可能的不同的环境条件 (如 A 和 B). 于是就系统 x 的性质来说, 它们是不可区分的.

这个 F 有点类似于在按经典方式分离相互作用系统性质时所使用的“外力”. 只要我们假定知道了环境所产生的力 (作为时间的函数), 我们就可以只分析 x 的运动. 这些只涉及 x 的牛顿运动方程与式 (12-89) 大致相似, 而式 (12-90) 则对应于计算给定环境所产生的力. 对 x 产生同样力的两个不同环境是等价的. 实际上, 这种类似只是近似的, 因为 F 包括了环境的全部影响, 其中还有由于 x 的反作用引起的环境性质变化. 在经典类似中, F 应该对应于: 不仅知道力是时间的什么函数, 而且知道对于物体的每个可能的运动 $x(t)$ 力应该是什么样. 当然, 对于给定的环境系统, 力一般与 $x(t)$ 的运动有关, 因为环境系统要受到它本身与所讨论的系统 x 的相互作用的影响.

因此, 导致我们去研究影响泛函的性质. 我们将只列出几条规则, 并给出它们是如何推出的某些有关提示.

规则 1.

$$F[x(t), x'(t)] = F^*[x'(t), x(t)], \quad (12-91)$$

其中星号的意义是复共轭.

规则 2. 如果当 t 大于某个值 t_c 时, 令自变函数 $x(t)$ 和 $x'(t)$ 相等, 则当 $t > t_c$ 时, F 与 $x(t)$ 的实际值无关.

规则 3. 如果 F_i 是特定环境 i 的影响泛函, 但实际是什么环境我们并不知道, 只知道环境 i 的概率是 w_i , 则有效 (对于一切概率计算来说) 影响泛函是

$$F = \sum_i w_i F_i. \quad (12-92)$$

规则 4. 如果系统 x 同时与两个外部系统 A 和 B 相互作用, A 和 B 之间没有直接相互作用, 并且在初始条件里它们之间没有关系, 那么

$$F = F_A \cdot F_B, \quad (12-93)$$

其中 F_A 是 A 单独与 x 相互作用时的影响泛函, 而 F_B 是 B 单独与 x 相互作用时的影响泛函.

规则 5. 如果影响泛函 F 可以用下式相当好地近似:

$$F[x(t), x'(t)] = \exp \left\{ i \int [x(t) - x'(t)] f(t) dt \right\}, \quad (12-94)$$

则系统 x 的性质像是处在经典力 $f(t)$ 作用下, 其相互作用作用量为 $\int x(t)f(t)dt$. 若它有形式 $F[x(t), x'(t)] = \Phi[x(t) - x'(t)]$, 式中 $\Phi[k(t)]$ 是任何泛函, 则此环境等价于一经典环境, 不过力 $f(t)$ 是不定的. [Φ 是 $f(t)$ 的分布的特征泛函.]

[347] 显然, 直接从式 (12-90) 就得到规则 1. 这个表达式也能解释规则 2, 不过要用远为精细的方式. 注意, 对于有任何确定作用量 $S_D(X)$ 和任何给定初始态的任何系统, 都有

$$\sum_{\text{final}} \iint e^{i\{S_D[X(t)] - S_D[X'(t)]\}} \mathcal{D}X(t) \mathcal{D}X'(t) = 1. \quad (12-95)$$

这是因为上述积分并对终态求和 \sum_{final} 所得结果等价于

$$\int K(X_b, t_b; x_a, t_a) K^*(X_b, t_b; X'_a, t_a) dX_b = \delta(X_a - X'_a). \quad (12-96)$$

于是, 若初态波函数是 $\psi(X_a)$, 则像式 (12-79) 中所做的那样, 我们应乘以 $\psi(X_a)\psi^*(X'_a)$ 再积分, 得

$$\int \delta(X_a - X'_a) \psi(X_a) \psi^*(X'_a) dX_a dX'_a = \int |\psi(X)|^2 dX = 1. \quad (12-97)$$

现在注意, 如果在式 (12-90) 中, 对于一个已知的在全部时间内都固定的 $x(t)$, 我们令 $x'(t) = x(t)$, 则我们有像式 (12-95) 那样的表达式, 其中有效 (并且是确定的) 作用量是

$$S_D[X(t)] = S_0[X(t)] + S_{\text{int}}[x(t), X(t)]$$

以及

$$S_D[X'(t)] = S_0[X'(t)] + S_{\text{int}}[x(t), X'(t)],$$

正如所求, 只要 $x'(t) = x(t)$. 所以 $F[x(t), x(t)] = 1$.

在时间间隔 $t_c \leq t \leq t_b$ 内做同样论述, 使用与式 (12-96) 类似的关系 (不过要用 t_c, X_c 替换 t_a, X_a) 表明, 若当 $t > t_c$ 时 $x'(t) = x(t)$, 则当 $t > t_c$ 时 F 对 $x(t)$ 的依赖关系消失, 因为当 $t > t_c$ 时, 式 (12-96) 右边与 $x(t)$ 无关.

规则 3 是下述事实的明显结果, 即概率由各个环境的 J 相加之后的结果确定.

规则 4 的条件意味着, 进入式 (12-90) 的作用量是 $S_{0A}[X_A(t)] + S_{\text{int}A}[x(t), X_A(t)] + S_{0B}[X_B(t)] + S_{\text{int}B}[x(t), X_B(t)]$, 并且只要初态本身是波函数的乘积, 和的指数就变成了乘积, 积分 F 也变成了乘积. 弄清楚这些, 由式 (12-90) 显然可得到规则 4.

规则 5 不过是式 (12-82) 和式 (12-85) 中所表示结果的文字叙述.

这些是影响泛函的一些一般性质. 应用它们的计算涉及作出适用于式 (12-89) 的路径积分的各种各样的方法. 我们将讨论某些重要的影响泛函来结束这一节.

正因为高斯概率分布和高斯噪声分布是简单的又是重要的, 所以高斯影响泛函也是特别重要的, 所谓高斯影响泛函是指它与 $x(t), x'(t)$ 的关系是二次型的指数.

[348]

首先, 如果环境是一组处于其基态 (或在一给定的温度) 的谐振子, 它们与所研究的系统 x 线性耦合, 那么计算式 (12-90) 表明, F 是高斯型的. 而高斯影响泛函, 也像高斯概率一样, 在相当广泛的一类情况中是好的近似, 即在那些情况中, 这种效应是非常大量的影响产生的, 而其中每个效应又很小. 例如, 考虑一个原子, 它与环境气体中大量原子的每一个都有很弱的相互作用. 一个原子 A 的影响非常小, 因此, 其影响泛函 F_A 与 1 只稍有差别. 然而, 援引规则 4, 完整的 F 是许多这种因子的乘积, 它变成 (几乎) 每个小贡献之和的指数. 把这个贡献展开到每个原子的相互作用的一阶和二阶, 便导致高斯影响泛函.

这个结论的一个应用是, 置于空腔谐振器中的一块金属, 它对谐振器的作用可用一个阻抗函数以一种简单线性可加的方式表示, 虽然金属中的大量电子的性能是十分复杂的. 金属 (X) 对空腔谐振器 (x) 的影响泛函几乎是高斯

型, 按这种近似, 这个金属等价于某一组谐振子, 它们应产生同样的影响泛函. 仅包含 $x(t)$ 和 $x'(t)$ 一次项的最普遍的指数泛函是

$$F[x(t), x'(t)] = \exp \left\{ i \int x(t)f(t)dt - i \int x'(t)g(t)dt \right\}, \quad (12-98)$$

其中 $f(t)$ 和 $g(t)$ 是任意复函数. 然而, 如果上式是影响泛函, 那么, 这两个函数必须满足上述五个规则的条件. 规则 1 要求 $g(t) = f^*(t)$, 规则 2 要求 $g(t) = f(t)$, 因此, g 和 f 相等, 并且 f 是实的. 这样, 根据规则 5. 最一般的线性泛函等价于经典外势作用量.

不需要进一步讨论这个简单情形, 因为只要把 $-x(t)f(t)$ 加到无扰动问题的哈密顿量中, 就完全可以分析它了. 如果指数中二次项和线性项都有, 那么这个线性项可以作为因子提出来. 这样, 通过规则 4 我们可以说, 它是一个经典力加上一个纯二次项的泛函的效应.

仅包含自变量二次项的最普遍指数泛函形式为

$$\begin{aligned} [349] \quad F[x(t), x'(t)] \\ &= \exp \left\{ - \int_0^T \int_0^t [\alpha(t, t')x(t)x(t') + \beta(t, t')x'(t)x'(t')] \right. \\ &\quad \left. + \gamma(t, t')x(t)x'(t') + \delta(t, t')x'(t)x(t')] dt' dt \right\}, \end{aligned} \quad (12-99)$$

其中 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 是任意复函数^①. 对 t 和 t' 的积分遍及全部有关的时间区域, 不过我们总是取 $t > t'$. 当然, 这样做并不损失一般性, 但却便于以后的分析. 为了使它成为令人满意的影响泛函, 根据规则 1, 我们必须有

$$\beta(t, t') = \alpha^*(t, t') \quad (12-100)$$

和

$$\gamma(t, t') = \delta^*(t, t'). \quad (12-101)$$

规则 2 给了我们大量信息. 当 $t > t_c$ 时, 令 $x(t) = x'(t)$, 并假定 $t > t_c$ 和 $t' < t_c$, 表达式 [它是式 (12-99) 中积分的一部分] 为

$$\begin{aligned} &- \int_{t_c}^T \int_0^{t_c} [\alpha(t, t')x(t)x(t') + \beta(t, t')x(t)x'(t')] \\ &\quad + \gamma(t, t')x(t)x'(t') + \delta(t, t')x(t)x(t')] dt' dt, \end{aligned} \quad (12-102)$$

^① 只有 $t > t'$ 时, 这些函数才有定义.

当 $t > t_c$, 以及对于任意函数 $x(t')$, 它必然与 $x(t)$ 无关, 而当 $t' < t_c$ 时, 与 $x'(t')$ 无关. 这要求 (只要 $t > t_c, t' < t_c$) 有

$$\delta(t, t') = -\alpha(t, t'), \quad \gamma(t, t') = -\beta(t, t'). \quad (12-103)$$

但是因为 t_c 是任意的, 所以式 (12-103) 必然对所有的 t 和 t' 成立 (仍然有限制 $t > t'$).

所以最一般的高斯影响泛函只与一个复函数 $\alpha(t, t')$ 有关, 其形式为

$$F[x(t), x'(t)] \quad (12-104)$$

$$= \exp \left\{ - \int_0^T \int_0^t [\alpha(t, t')x(t') - \alpha^*(t, t')x'(t')] [x(t) - x'(t)] dt' dt \right\}.$$

在 $\alpha(t, t')$ 是实函数 [比如说是 $A(t, t')$] 的情形下, 此泛函等价于式 (12-87) 的指 [350] 数部分, 并且我们得到类似于经典噪声微扰的情形. 一般在量子力学中, α 是复的. 一个重要的特殊情形是

$$\alpha(t, t') = \alpha(t - t'),$$

它只取决于时间差 $t - t'$. 于是我们处理的环境系统是平均性质与绝对时间无关的系统.

为了帮助理解式 (12-104) 的某些性质, 我们将寻找, 在 α 非常小的情况下, x 系统在时间间隔 T 内从能级跃迁到另外某一正交能级 m 的概率, 于是我们可以使用微扰论. 展开式 (12-104) 中的 F , 首项是 1, 由于状态是正交的, 它不给出任何结果. 下一项是 α 的线性项, 它有四部分. 其中之一是 $- \int_0^T \int_0^t \alpha(t, t')x(t)x(t')dt'dt$. 把它作为 F 代入式 (12-89), 并按式 (12-83), 令 $\psi = \phi_n$ 而 $\chi = \phi_m$, 计算出这个结果, 则可以看出, 对 $x(t)$ 和 $x'(t)$ 的积分是两个因子的乘积. 因子之一是对 $x(t)$ 积分, 包含

$$\int e^{iS[x]} \left[- \int_0^T \int_0^t \alpha(t, t')x(t)x(t')dt'dt \right] Dx(t),$$

它是跃迁元 (参看第四章)

$$\begin{aligned} & \left\langle m \left| - \int_0^T \int_0^t \alpha(t, t')x(t)x(t')dt'dt \right| n \right\rangle \\ & = - \int_0^T \int_0^t \alpha(t, t') \langle m | x(t)x(t') | n \rangle dt'dt. \end{aligned} \quad (12-105)$$

对 $x'(t)$ 的积分恰是 $\int e^{-iS[x']} \mathcal{D}x'$, 它是跃迁元 $\langle m|1|n\rangle$ 的复共轭. 用类似方式分析其他项, 总跃迁概率是

$$\begin{aligned} P(n \rightarrow m) = & \int_0^T \int_0^t [-\alpha(t, t') \langle m|x(t)x(t')|n\rangle \langle m|1|n\rangle^* \\ & + \alpha(t, t') \langle m|x(t)|n\rangle^* \langle m|x(t')|n\rangle \\ & + \alpha^*(t, t') \langle m|x(t)|n\rangle \langle m|x(t')|n\rangle^* \\ & - \alpha^*(t, t') \langle m|1|n\rangle \langle m|x(t)x(t')|n\rangle^*] dt' dt. \end{aligned} \quad (12-106)$$

如果 m 和 n 是正交的, $\langle m|1|n\rangle = 0$. 如果 $S[x]$ 来自对应状态 k 有能级 E_k 的常哈密顿量, 那么有

$$\langle m|x(t)|n\rangle = x_{mn} e^{i(E_m - E_n)t}. \quad (12-107)$$

[351] 式 (12-106) 只剩下最后两项, 并且它们互为复共轭, 于是

$$P(n \rightarrow m) = 2|x_{mn}|^2 \operatorname{Re} \left\{ \int_0^T \int_0^t \alpha(t, t') e^{-i(E_m - E_n)(t-t')} dt' dt \right\}. \quad (12-108)$$

问题 12-3 对于 $m = n$, 证明 $P(m \rightarrow m) = 1 - \sum_n P(m \rightarrow n)$ 正如概率守恒所要求的一样.

在时间均匀环境的情形, $\alpha(t, t') = \alpha(t - t')$. 若我们定义傅里叶变换

$$a(\omega) = \int_0^\infty \alpha(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (12-109)$$

[对于 $t < 0$, $\alpha(t)$ 没有定义.] 因为式 (12-108) 中的 $P(n \rightarrow m)$ 正比于积分所延展的时间间隔, 所以我们可以定义每秒跃迁率, 并找到跃迁概率为

$$\text{每秒 } P(n \rightarrow m) = 2|x_{mn}|^2 a_R(E_m - E_n), \quad (12-110)$$

其中我们已经把 $a(\omega)$ 分成实部和虚部:

$$a(\omega) = a_R(\omega) + i a_I(\omega). \quad (12-111)$$

我们可以看到, 对于高斯噪声影响下的经典力的扰动, $\alpha(\tau)$ 是实的 [参看式 (12-87)], 而 $a(\omega)$ 的实部是在式 (12-50) 中所定义的噪声的功率谱函数. 于是, 对这种经典噪声系统,

$$a_R(\omega) = a_R(-\omega), \quad (12-112)$$

用一级微扰, 有

$$n \rightarrow m \text{ 的跃迁率} = m \rightarrow n \text{ 的跃迁率}, \quad (12-113)$$

并且这两个跃迁率都正比于在此跃迁频率处的功率 $\mathcal{P}(\omega)$. 于是, 经典力引起向上跃迁概率等于它引起向下跃迁的概率.

另一个有意思的例子是环境不能以任何合理的概率供给能量的情况. 例如, 可能环境开始处于基态, 或处于绝对零度. 我们将称这种环境为“冷”环境. 对于这种情况, 系统 x 跃迁到能量较高 ($E_m > E_n$) 的状态是不大可能的, 因此, 对这些冷环境系统,

$$a_R(\omega) = 0 \quad \text{当 } \omega > 0, \quad (12-114)$$

用一级微扰, 有

$$\text{当 } E_m > E_n, \quad n \rightarrow m \text{ 的跃迁率} = 0. \quad (12-115)$$

因为任何 $a(\omega)$ 都可以写成一个和, 即式 (12-112) 中表示的类型加上式 (12-114) 表示的类型, 所以容易看出, 任何时间无关的高斯泛函等价于一个系统, 此系统处于某冷环境中, 受到高斯表达式描述的涨落经典力的作用. 这个结论来源于规则 4 以及下述事实, 即任何两个高斯函数的乘积也是高斯型数. 如果一个环境对系统的相互作用以式 (12-87) 中的方式表示成 $A_1(t, t')$, 而另一个环境的相互作用表示成 $A_2(t, t')$, 那么在总的高斯泛函中, 总的相互作用项是 $A_1 + A_2$.

12-9 谐振子的影响泛函

下面我们给出一个例子, 用以表明, 对于由一个谐振子组成的环境, 如何由式 (12-90) 得出 F . 谐振子坐标为 X , 处于基态, 通过相互作用 $S_{\text{int}}[x(t), X(t)] = C \int x(t)X(t)dt$ 与 x 线性耦合. 假设, 此振子的质量为 1, 频率为 ω_0 , 于是

$$S_0[X(t)] = \frac{1}{2} \int [\dot{X}^2(t) - \omega_0^2 X^2(t)]dt. \quad (12-116)$$

所以

$$\begin{aligned} F[x(t), x(t')] \\ = \sum_m \iint \exp \left\{ i \int \left[\frac{1}{2} \dot{X}^2(t) - \frac{1}{2} \omega_0^2 X^2(t) + C x(t)X(t) \right] dt \right\} \end{aligned}$$

$$\exp \left\{ -i \int \left[\frac{1}{2} \dot{X}'^2(t) - \frac{1}{2} \omega_0^2 X'^2(t) + Cx'(t)X'(t) \right] dt \right\} \\ \times \mathcal{D}X(t)\mathcal{D}X'(t), \quad (12-117)$$

其中 m 是终态, 而初态是基态. 显然, 对 X 的积分是高斯型的. 事实上, 我们曾经做过它, 因为它正好是节 8-9 对于受迫谐振子得到的跃迁概率幅 G_{m0} . 当时记为 $f(t)$ 的力函数现在是 $Cx(t)$ ^①. 因此, 当 $n = 0$ 时, 式 (8-145) 给出

$$G_{m0} = \frac{(i\beta^*)^m}{\sqrt{m!}} G_{00}, \quad (12-118)$$

[353]

其中 G_{00} 由式 (8-138) 给出, 而在式 (8-143) 中用 $Cx(t)$ 代替 $f(t)$ 给出 β^* . 同样, 对 X' 的积分是一个类似表示的复共轭, 不过这次是用 $Cx'(t)$ 代替 $f(t)$. 我们用一撇来区别这个代换所得的值. 于是, 在式 (12-117) 中, 对终态求和, 给出

$$F[x, x'] = \sum_m G_{m0} G'_{m0}^* = \sum_m \frac{(i\beta^*)^m}{\sqrt{m!}} G_{00} \frac{(-i\beta')^m}{\sqrt{m!}} G'_{00}^* = G_{00} G'_{00}^* e^{\beta^* \beta'}. \quad (12-119)$$

正如所期望的那样, 由式 (8-138) 和 (8-143) 的代换, 得到式 (12-104) 形式的 F , 不过其中

$$\alpha(t, t') = \frac{C^2}{2\omega_0} e^{-i\omega_0(t-t')}. \quad (12-120)$$

例如, 式 (12-104) 中的 xx' 项直接来源于指数中的 $\beta^* \beta'$, 因为按式 (8-143), 这个乘积是

① 读者也可以把式 (12-117) 看成

$$F[x(t), x'(t)] = \iiint K(X_b, t_b; X_a, t_a) K'^*(X_b, t_b; X'_a, t_a) \cdot \\ \phi_0(X_a) \phi_0^*(X'_a) dX_a dX'_a dX_b,$$

其中 K 是 $f(t) = Cx(t)$ 时的受迫谐振子的传播子 [式 (3-66)], K' 则是 $f(t) = Cx'(t)$ 时的. $\phi_0(X)$ 是振子基态波函数. 于是所有变量 X_a, X'_a, X_b 都以一种简单的高斯形式出现, 并可直接积分. 这样, 我们会发现它很容易用于有限温度的情形. 这时状态 n 是初态, 其概率正比于 $\exp(-\beta E_n)$, 因此按照规则 3, 由上式得到 F , 不过波函数 $\phi_0(X_a) \phi_0^*(X'_a)$ 要替换为

$$\text{常数 } \sum_n \phi_n(X_a) \phi_n^*(X'_a) e^{-\beta E_n},$$

即由问题 10-1 中得出的密度矩阵 $\rho(X_a, X'_a)$ 来代替. 这个积分也是高斯型的.

$$\begin{aligned} & \frac{C^2}{2\omega_0} \left[\int_0^T x(t) e^{i\omega_0 t} dt \right] \left[\int_0^T x'(t') e^{-i\omega_0 t'} dt' \right] \\ &= \frac{C^2}{2\omega_0} \int_0^T \int_0^t [x(t)x'(t') e^{i\omega_0(t-t')} + x'(t)x(t') e^{-i\omega_0(t-t')}] dt' dt. \end{aligned} \quad (12-121)$$

因此, 式 (12-109) 中定义的量 $a(\omega)$ 是 [参看式 (5-17) 和附录]

[354]

$$a(\omega) = \frac{C^2}{2\omega_0} \int_0^\infty e^{-i\omega_0\tau} e^{-i\omega\tau} d\tau = \frac{C^2}{2\omega_0} \left[-iP.P. \frac{1}{\omega_0 + \omega} + \pi\delta(\omega_0 + \omega) \right], \quad (12-122)$$

于是 $a(\omega)$ 的实部是

$$a_R(\omega) = \frac{\pi C^2}{2\omega_0} \delta(\omega_0 + \omega). \quad (12-123)$$

对于正 ω , 它是零. 正如所期望的那样, 有一个式 (12-114) 所描述的“冷环境”.

如果许多不同频率的独立振子都起作用, 那么根据规则 4, 它们的 $a_R(\omega)$ 函数相加, 于是任何冷系统 (在高斯近似下) 等价于连续基态振子集合. 其理由是, 任何负 ω 的函数 $a_R(\omega)$ 可以由形式为 (12-123) 的 δ 函数构成.

另一个有意思的例子是, 有限温度时环境与振子的相互作用. 如果温度是 T , 初态是 n , 相对概率是 $e^{-E_n/kT}$. 在此情况下, 绝对概率为

$$w_n = e^{-n\hbar\omega_0/kT} / (1 - e^{-\hbar\omega_0/kT}). \quad (12-124)$$

如果初态是 n , 则影响泛函应该是

$$F_n = \sum_m G_{mn} G'_{mn}^* \quad (12-125)$$

而不是 (12-119) 形式. 应用规则 3, 将这些项分别乘以其相应的概率 w_n 再相加, 最后 F 为

$$F = \sum_{m,n} G_{mn} G'_{mn}^* e^{-n\hbar\omega_0/kT} / (1 - e^{-\hbar\omega_0/kT}). \quad (12-126)$$

直接由式 (8-145) 得到这个和是困难的, 不过, 它是

$$F = G_{00} G'_{00}^* e^{\beta^* \beta'} \exp \left\{ - \frac{(\beta - \beta')(\beta^* - \beta'^*)}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1} \right\} \quad (12-127)$$

代替式 (12-123), 由此得到的 $a_R(\omega)$ 是

$$a_R(\omega) = \frac{\pi C^2}{2\omega_0} \left[\frac{e^{\hbar\omega_0/kT}}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1} \delta(\omega_0 + \omega) + \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1} \delta(\omega_0 - \omega) \right], \quad (12-128)$$

许多振子的这种表达式的和就构成了环境. 现在向高能级或向低能级 ($\omega < 0$) 跃迁都是可能的.

[355] 注意, 若 $\omega > 0$, 则第一个 δ 函数等于零, 然而若 $\omega < 0$, 则第二个 δ 函数等于零, 于是的确有,

$$a_R(-|\omega|) = e^{\hbar|\omega|/kT} a_R(+|\omega|). \quad (12-129)$$

这个确定的关系意味着, 在微扰论中, 当 $E_n > E_m$ 时, 有 [应用式 (12-110)]

$$\frac{\text{每秒向上跃迁的概率 } (m \rightarrow n)}{\text{每秒向下跃迁的概率 } (n \rightarrow m)} = e^{-(E_n - E_m)/kT}. \quad (12-130)$$

这样, 如果系统 x 以相对概率 $e^{-E_n/kT}$ 占据 n 态, 那么, 对于由环境弱扰动造成的向上跃迁和向下跃迁的净差数将为零, 从而此系统将处于统计平衡状态. 这正是我们根据统计平衡定律所期望的. 在温度为 T 时能产生二次型影响泛函的任何环境都具有式 (12-129) 的性质.

若 x 系统是一个原子, 而环境是温度为 T 的电磁场, 它们相互作用, 则 $a_R(\omega)$ 由类似式 (12-128) 的表达式对场的各种频率 ω_0 的所有模积分给出. 可以把它分成冷环境 (12-123) 加上噪声外势:

$$a_R(\omega) = \frac{\pi C^2}{2\omega_0} \left[\delta(\omega_0 + \omega) + \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1} [\delta(\omega_0 + \omega) + \delta(\omega_0 - \omega)] \right]. \quad (12-131)$$

第一项只产生向低能级的跃迁, 称为自发发射. 第二项产生向上跃迁和向下跃迁的概率相同, 称为受激发射或受激吸收. 我们说, 此跃迁是外势噪声激发的, 在频率 ω 处, 噪声的方均强度随温度按 $1/(e^{\hbar\omega/kT} - 1)$ 变化. 这正是爱因斯坦第一次讨论黑体辐射定律的公式. 正如我们在这里所看到的, 在温度 T 时能给出二次型影响泛函的任何环境 (我们说这是一个线性响应的环境), 都可以用同样方式处理. 许多人已经把爱因斯坦的论述推广到其他系统, 例如, 一个温度为 T 的电阻内的电压涨落噪声. 第一项度量以某种单向方式由系统 x 取走能量的速率. 它度量环境引起的耗散量 (例如, 金属的电阻或电磁场的辐射阻抗). 于是我们可以说, 在温度 T , 事物的性质好像除了这个耗散之外, 还有一个由环境产生的噪声信号, 它在每个频率处的平均平方正比于此频率的耗散

$1/(e^{\hbar\omega/kT} - 1)$. 此即称为耗散涨落理论.

我们不可能在这儿进一步探求这一课题^①.

12-10 结论

显然, 在路径积分对概率理论的这些应用中, 如果被积函数是高斯型的, 那么我们就可以大量地应用这个技术. 但是, 这些问题正好都是一些用其他方法也可以解决的问题, 不一定要用路径积分. 人们可以有理由怀疑路径积分有无实际用途. 对此我们只能够说, 如果问题不是高斯型的, 则至少可以用路径积分研究它并将其公式化, 而且我们可以期望, 某一天在改善了分析技术以后, 用路径积分可以做更多的事情. 用路径积分可以得到结果, 而用更传统的简单方法不能得到的唯一例子是第十一章中讨论的变分原理. 我们希望, 这些方法的进一步研究会得到更多这类结果.

然而, 现在值得指出的是, 路径积分方法使一个问题的各种表述方式之间可以迅速地相互转换, 并且常常清楚而迅速地得到关于某个关系式的提示, 而用更通常的方式推导它会要慢一些.

至于对量子力学的应用, 由于一种严重的欠缺, 路径积分处境最惨. 它们不容许用简单易懂的方式讨论自旋算符及其他类似算符. 路径积分的最大用途是处理那些只有坐标及其共轭动量就足够了的系统. 然而, 自旋是真实量子力学系统的一个简单而必不可少的组成部分. 对半整数自旋的电子找不到一个简单好用的表示, 这是一个重大的局限. 如果把概率幅和其他一些量看成为四元量, 而不是通常的复量, 那么路径积分也可处理自旋问题. 但是缺少这些量之间的对易关系仍是一个严重的麻烦.

不过, 路径积分的许多结果和公式可以用另一数学系统 [一种有序 (order) 算符计算]^② 来重新表示. 用这种形式可以找到与前面章节类似的结果, 但是包含不对易变量的更普遍表达式 (仅仅不知道第十一章特定问题如何推广). 例如, 这一章所讨论的影响泛函必然会使读者感到惊奇, 即环境不与坐标 x 耦合而与不对易的算子如自旋耦合是一个重要而有意义的推广. 这种事不可能用

[357]

^① 这个影响泛函的问题在下述文献中详细地讨论了: R. P. Feynman 和 F. L. Vernon, Jr., *The Theory of a General Quantum System Interacting with a Linear Dissipative System*, *Ann. Phys.* (N. Y.), vol. 24, pp. 118–173, 1963, 以及 W. H. Wells, *Quantum Formalism Adapted to Radiation in a Coherent Field*, *Ann. Phys.* (N. Y.), vol. 12, pp. 1–40, 1961. 关于对极子迁移计算的应用参看: R. P. Feynman, R. W. Hellwarth, C. K. Iddings, 和 P. M. Platzmann, *Mobility of Slow Electrons in a Polar Crystal*, *Phys. Rev.*, vol. 127, pp. 1004–1017, 1962.

^② R. P. Feynman, *An Operator Calculus Having Applications in Quantum Electrodynamics*, *Phys. Rev.*, vol. 84, pp. 108–128, 1951.

路径积分表述方式方便地表示出来, 却可以很容易地用紧密相关的算符计算法表示.

努力扩展路径积分方法, 以便越过它目前的局限, 仍旧是值得探索的, 因为尽管有其局限性, 这个技术仍有极大价值, 即它帮助人们从直观上就能把物理理解与数学分析联系起来.

附录

[359]

一些有用的定积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ax^2+bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{-a}} e^{-b^2/4a} \quad (\text{A-1})$$

当 $\operatorname{Re}\{a\} \leq 0$ 但 $a \neq 0$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{a(x_1-x)^2} e^{b(x_2-x)^2} dx = \sqrt{\frac{-\pi}{a+b}} \exp\left\{\frac{ab}{a+b}(x_1-x_2)^2\right\} \quad (\text{A-2})$$

当 $\operatorname{Re}\{a+b\} \leq 0$ 但 $a+b \neq 0$

$$\int_0^{\infty} \exp\left\{\frac{ia}{x^2} + ibx^2\right\} dx = \sqrt{\frac{i\pi}{4b}} \exp\{i2\sqrt{ab}\} \quad (\text{A-3})$$

当 a, b 为正实数

$$\int_0^T \exp\left\{\frac{ia}{T-\tau} + \frac{ib}{\tau}\right\} \frac{d\tau}{\sqrt{(T-\tau)\tau^3}} = \sqrt{\frac{i\pi}{bT}} \exp\left\{\frac{i}{T}(\sqrt{a} + \sqrt{b})^2\right\} \quad (\text{A-4})$$

当 a, b 为正实数

$$\begin{aligned} & \int_0^T \exp\left\{\frac{ia}{T-\tau} + \frac{ib}{\tau}\right\} \frac{d\tau}{[\sqrt{(T-\tau)\tau}]^3} \\ &= \sqrt{\frac{i\pi}{T^3}} \frac{\sqrt{a} + \sqrt{b}}{\sqrt{ab}} \exp\left\{\frac{i}{T}(\sqrt{a} + \sqrt{b})^2\right\} \end{aligned} \quad (\text{A-5})$$

当 a, b 为正实数

$$\int_0^{\pi/2} e^{q \sin x} \sin(2x) dx = \frac{2}{q^2} [(q-1)e^q + 1] \quad (\text{A-6})$$

[360]

$$\left. \begin{aligned} & \int_0^\pi e^{p \cos x} \sin(p \sin x) \sin(ax) dx \\ & \int_0^\pi e^{p \cos x} \cos(p \sin x) \cos(ax) dx \end{aligned} \right\} = \frac{\pi p^a}{2a!} \quad (A-7)$$

$$\int_0^\infty e^{-\lambda x^m} x^k dx = \frac{1}{m} \lambda^{-(k+1)/m} \Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right) \quad (A-8)$$

当 $k > -1, \lambda > 0, m > 0$

$$\int_{-\infty}^\infty e^{i\omega t} dt = 2\pi\delta(\omega) \quad (A-9)$$

$$\int_0^\infty e^{i\omega t} dt = \pi\delta_+(\omega) = \pi\delta(\omega) + P.P. \left(\frac{i}{\omega} \right) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \frac{i}{\omega + i\epsilon} \quad (A-10)$$

$$\int f(\mathbf{k}) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \quad [\text{参看节 4-3}] \quad (A-11)$$

$$\int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^t f(t, s) ds dt = \int_{t_a}^{t_b} \int_t^{t_b} f(s, t) ds dt \quad (A-12)$$

[361]

注释

这些注释是由编者添加的, 是对原著内容的延伸、说明或更新. 相关的注释在正文中用符号^①标记.

通篇: 这本书通常不区分“概率”, “相对(即没有归一化)概率”, “概率密度”. “ $\times \times$ 幅”的情况类似.

第 3 页: 在这本书中, 两个事件的次序用 a (初始)到 b (终结)标记; 三个事件的次序用 a 到 c 到 b 标记; 四个事件的次序用 a 到 d 到 c 到 b 标记; 如此等等. 这种中间事件的插入表示已多次证明了它的价值(参看第 21 页^②和第 126 页).

第 3 页: “这个特殊的实验从未有人这样做过.”这个叙述在原版发表的(1965)年代是确实的. 自那之后, 值得关注的实验过程可以从下述出版物看到:

Claus Jönsson, “Elektroneninterferenzen an mehreren künstlich hergestellten Feinspalten,” *Zeitschrift für Physik* **161** (1961) 454–474. Translated as “Electron diffraction at multiple slits,” *American Journal of Physics* **42** (1974) 3–11. (Wave-like properties of electrons.)

^① 所有页码均为本书页边方括号中的页码.

A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, T. Kawasaki, and H. Ezawa, “Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern,” *American Journal of Physics* **57** (1989) 117–120. (Simultaneous wave-like and particle-like properties of electrons.)

Movies of the above experiments are at <[http://www.hqrdr.hitachi.co.jp/
em/doubleslit.cfm](http://www.hqrdr.hitachi.co.jp/em/doubleslit.cfm)>.

R. Gähler and A. Zeilinger, “Wave-optical experiments with very cold neutrons,” *American Journal of Physics* **59** (1991) 316–324. (Wave-like properties of neutrons.)

Olaf Nairz, Markus Arndt, and Anton Zeilinger, “Quantum interference experiments with large molecules,” *American Journal of Physics* **71** (2003) 319–325. (Wave-like properties of C₆₀). [362]

Michael S. Chapman, David E. Pritchard, *et al.*, “Photon scattering from atoms in an atom interferometer: Coherence lost and regained,” *Physical Review Letters* **75** (1995) 3783–3787. (Observing atoms as they pass through the double slits, as discussed on page 7 of this book.)

E. Buks, R. Schuster, M. Heiblum, D. Mahalu, and V. Umansky, “De-phasing in electron interference by a ‘which-path’ detector,” *Nature* **391** (1998) 871–874. (More on observing electrons, as or after they pass through the double slits.)

Paul R. Berman, editor, *Atom Interferometry* (Academic Press, San Diego, 1997).

Helmut Rauch and Samuel A. Werner, *Neutron Interferometry: Lessons in Experimental Quantum Mechanics* (Oxford University Press, New York, 2000).

第 21 页: 在推广到时间的时候, 想象这些孔被一些闸门 (图 1–9) 覆盖 (它们仅在特定的时间段打开), 有助于我们的思考. 这样, 一个路径被特定地描述为“在时间段 t₁₇ 通过孔 E₂, 然后在时间段 t₂₉ 通过孔 D₃”, 等等. 在屏被彻底钻通的极限情形, 闸门永远打开.

第 22 页: 费曼这次预言错了, 事实上, 其他自洽解释是可能的. 其中之一是德布罗意 – 博姆公式, 见:

David Bohm and B. J. Hiley, *The Undivided Universe: An Ontological*