费曼《量子力学与路径积分》2015年5月第1次印刷勘误说明

朗道集结号　2018年4月20日

勘误会不定期更新，请留意文件名后的版本号如：v1,v1.1等。详情请咨询微博、微信：朗道集结号（微信号：ldjjhwx），读者qq群：373454863，加群请注明：“朗道集结号”或“读者”，小编即群主。

版本号说明：v1表示对第一次印刷版本的勘误，如对同一次印刷版本发布过多次勘误，即用v1.1,v1.2,v1.3…表示，如果在第二次印刷前只发布过一次勘误，只用v1来表示。v2表示对第二次印刷版本的勘误，后面会附上对第一次印刷的勘误，在第 二次印刷中已将第一次印刷勘误改正了，所以请留意您手里的书的版权页下面的印次号，如“2018年6月第2次印刷”。

感谢热心读者书发来勘误。

小编寄语：世界上没有完全没有任何错误的书，发布勘误是出版社、编辑对读者认真负责的体现。编辑会尽最大可能减少错误，但遗憾的是无法消除所有错误，所以请读者理解，勘误是图书出版发行中的正常环节，是不断提升已出版图书质量的重要手段。



如果我们将两者放在一起, **一定**得到图 1–2(d) 中的分布 $P = P_1 + P_2$, 实验确实如此. 然而, 该分布莫名其妙地没有出现如曲线 (a) 的干涉结果 Ⅲ!

这里发生了什么变化呢? 当我们察看电子通过哪个孔时, 就能得到结果 $P = P_1 + P_2$, 当我们不观察时, 就得到不同的结果 $P = |\phi_1 + \phi_2|^2 \neq P_1 + P_2$.

实际上, 正是由于察看了电子才改变了它到达 x 的概率. 这怎么可能呢? 答案是: 为了察看电子, 我们使用了光, 可以预期光与电子的碰撞会改变电子的运动, 或者更确切地说, 改变了电子到达 x 的概率.

另一方面, 我们是否能使用较弱的光源而期望这种影响弱一点呢? 我们认为, 一个很弱以至可以忽视的干扰对分布肯定不会产生从 (a) 到 (d) 的有限小的改变. 但弱的光并不意味着弱的干扰. 光以能量为 $h\nu$ 或动量为 h/λ 的量子形式出现, 这里 ν 是频率, λ 是波长. 减弱光源意味着使用较少的光子. 因此, 我们也许会漏看了电子. 但是当我们确实看见一个电子时, 就意味着一个完整的光子被散射, 并且这个电子获得大约为 h/λ 的有限动量.

漏看的那些电子是根据干涉定律 (a) 分布的, 而我们真正看到的、因而是散射了一个光子的并到达 x 的那些电子具有 (d) 中的概率 $P = P_1 + P_2$. 因此, 在这种情况下, 净分布是 (a) 和 (d) 的加权平均. 在强的光线下, 几乎所有的电子都散射光时, 分布近似于 (d); 而在很弱的光线下, 散射极少时, 它更相似于 (a).

[9] 我们仍可认为, 既然光所携带的动量为 h/λ, 则用波长 λ 较长的光会产生较弱的效果. 但这有个限度, 若使用波长太长的光, 我们将不能区别光子是从孔 1 后面还是从孔 2 后面被散射; 因为波长为 λ 的光源用于空间定位时, 其精度不超过 λ 的数量级.

因此我们看到, 为测定电子通过哪个孔所设计的任何物理实验, 一定会产生 (否则就有佯谬) 强的干扰, 足以使分布从 (a) 变化到 (d).

海森伯第一个注意到这些, 并在他的测不准原理中作了陈述: 当时崭新的力学的一致性对所能进行的实验的精度要求有一个限制. 在我们的情形中, 该原理指出: 设计一种装置来测定电子通过什么样的孔, 并且足够精细, 使得电子的偏转不足以破坏干涉图形的企图一定不会成功. 显然量子力学的一致性要求它必须是一个普遍性的陈述, 包括物理世界中各种可用以测定电子通过哪个孔的手段. 物理世界不可能是半量子力学、半经典的. 对于测不准原理从未发现任何例外情况.

1–2　测不准原理

测不准原理可以陈述为: 一个过程如有两个以上的效果可供选择, 那么,

一旦决定了采用其中某个选择, 就破坏了各个可能选择之间的干涉. 海森伯测不准原理的论述最初并不是以这里所采用的形式给出的. 我们将中断这里的讨论, 专门用几段来讨论海森伯的原始论述.

在经典物理学中, 一个粒子可被描述为沿着一定的轨道运动, 并在任何特定的时刻具有精确的位置和速度. 这样一幅图像不会导出我们已知的作为量子力学特征的那些奇怪结果. 海森伯的测不准原理指出了上述经典概念的精确性受限制. 例如, 一个粒子既有确定位置又有确定动量的概念就有其局限性. 从经典角度来看, 一个真实体系 (即遵从量子力学的体系) 的位置和动量虽然不是确切的, 但只是未确定而已. 仔细测量能减小位置的不确定性, 而其他一些测量可以确定动量. 但是, 正如海森伯在测不准原理中所述的, 两者不 [10]
能同时精确地确定; 任何一个实验所涉及的动量不确定值和位置不确定值的乘积不小于数量级为 $\hbar$ 的一个数①. 在我们已经讨论的情况中, 物理学的内在一致性要求这样的结论也适合于其他用来决定电子究竟通过哪个孔的办法.

例 如果一个电子在通过一个孔后被偏转, 则其动量的竖直分量改变. 而且通过孔 1 后到达探测器 x 的一个电子与经孔 2 到达探测器 x 的一个电子相比, 其偏转大小是不同的, 因而有不同的动量变化. 设 B 处的屏不是刚性支撑, 而是可以自由上下移动的 (图 1–5). 通过某个孔的电子的动量的竖直分量的任一改变, 将伴随有屏动量的等量而反向的改变. 测量电子经过孔前、孔后屏的速度, 就能测出这个动量的改变. 令 δp 为通过孔 1 或孔 2 的电子之间动量

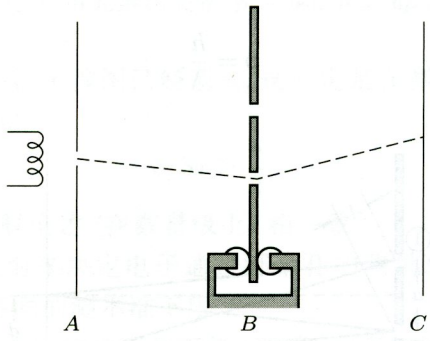


图 1–5 图 1–1 实验的另一种修正. 使屏 B 自由地作垂直运动. 如果电子通过孔 2 而到达探测器 (例如: $x = 0$), 则电子向上偏转, 而屏 B 将向下反冲. 对电子的每次穿行, 从静止的屏开始, 然后测量它是向上还是向下反冲来确定电子通过的那个孔. 然而根据海森伯测不准原理, 对屏 B 的这种精确的动量测量将与孔的垂直位置的准确了解相矛盾, 因此, 我们没有把握正确地建立两个孔的中线. 图 1–2(a) 中的 $P(x)$, 由于它在竖直方向上被模糊了一点, 因此它看起来像图 1–2(d)

① $\hbar = h/2\pi = 1.055 \times 10^{-27}$ erg· s, 其中 h 为普朗克常量.

改变的差值. 那么, 要确凿地测量一个特定的电子所经过的孔就需要用比 δp 更为精确的方法来测量屏的动量.

[11] 如果我们建立起这样的实验, 使得屏 B 动量的测量能达到所要求的精度, 那么, 由于我们能测定电子所通过的孔, 就一定能发现电子的最终分布是图 1–2(d) 的曲线. 干涉图形曲线 (a) 一定消失. 这是怎样发生的呢? 为便于理解, 我们指出, 欲知屏 C 上的分布曲线的结构就需要准确了解屏 B 上两孔的竖直位置. 因此, 我们不但要测量屏 B 的动量, 而且还一定要测量它的位置. 如果要建立干涉图形曲线 (a), 我们一定要知道 B 的竖直位置, 其精度大于 $d/2$, 这里 d 是曲线 (a) 的极大值之间的跨距. 设 B 的竖直位置的确定达不到这个精度, 则确定图 1–2(a) 中各点的竖直位置的精度不大于 $d/2$, 因为竖直标度的零点必须用屏 B 上的某些标称零点来调整. 任一高度 x 处的 P 值必须由 x 上下 $d/2$ 间隔内的所有 P 值的平均来得到. 显然, 干涉图形将被这个平均过程毁坏, 最终曲线相似于图 1–2(d).

在最初的实验中, 这种干涉图形是电子波动性的象征. 这个图像对任一种波动都是相同的, 因此我们可以借用光衍射理论中已经熟知的结果来得到孔的间隔 a, 屏 B 和屏 C 间的距离 l 以及光的波长 λ 和 d 之间的关系为

$$\frac{a}{l}=\frac{\lambda}{d}, \tag{1–4}$$

如图 1–6 所示. 在第三章中, 我们将会看到电子波的波长与电子的动量密切相关:

$$p=\frac{h}{\lambda}. \tag{1–5}$$

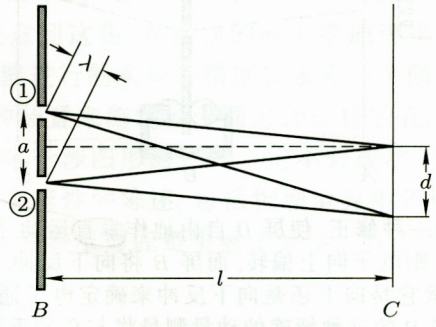


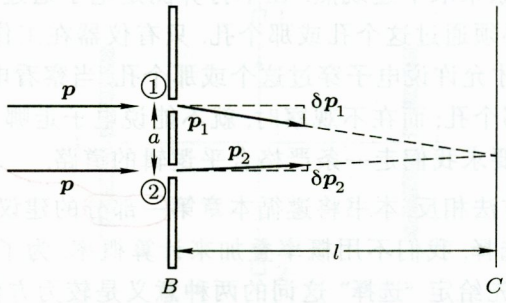
图 1–6 孔 1 和孔 2 处发出的相位相同的两束光, 如果它们从 B 至 C 所用的时间相同, 则它们到达屏 C 时, 将干涉相长. 这意味着, 通过两个孔的光束在屏的中心将发生衍射极大. 当屏 C 向下移动时, 在离中心足够远的距离 d 处将产生次极大; 对于到达这一点的光束来说, 来自孔 1 的光比来自孔 2 的光正好多走一个波长 λ

若 p 是单个电子的总动量 (假定所有电子具有相同的总动量), 那么对于 $l \gg a$, 有

$$\frac{\delta p}{p} \approx \frac{a}{l} \tag{1–6}$$

如图 1–7 所示. 由此得

$$d = \frac{h}{\delta p}. \tag{1–7}$$



[12]

图 1–7 一个电子通过屏 B 上一个孔, 其偏转实际上是动量改变 $\delta \boldsymbol{p}$. 这个改变相当于在近似垂直于初始动量矢量的方向上附加一个小的动量分量. 能量的改变可忽略不计. 对于小的偏转角, 总动量矢量近似地保持同样的数值, 那么, 偏转角可表示为一个良好的近似值 $|\delta \boldsymbol{p}|/|\boldsymbol{p}|$. 如果两个电子, 一个从孔 1 出发, 具有动量 $\boldsymbol{p}_1$, 另一个自孔 2 出发, 具有动量 $\boldsymbol{p}_2$, 两者到达屏 C 上的同一点, 则它们的偏转角一定近似相差值 a/l. 由于我们不能说明电子穿过哪一个孔, 因此穿过屏 B 时电子获得的动量垂直分量的不确定性一定等价于偏转角的不确定性, 由此给出关系 $|\boldsymbol{p}_1 - \boldsymbol{p}_2|/|\boldsymbol{p}| = |\delta \boldsymbol{p}|/|\boldsymbol{p}| = a/l$

[13]

因为在实验上我们发现, 干涉图已经消失, 这一定是在测定 B 位置时, 其不确定值 δx 大于 $d/2$. 因此,

$$\delta p \delta x \geqslant \frac{h}{2}, \tag{1–8}$$

它与测不准原理的一般论述 (在数量级上) 相一致.

对于前面用光散射来决定电子通过哪个孔的测量装置亦可做类似的分析. 这种分析能得到相同的测不准下限.

只考虑少数几个这样的实验并不能 “证明” 测不准原理, 而只不过是举例说明它. 它的证据有两类. 第一类, 至今尚无人发现任何一个实验方法能突破该测量限度; 第二类, 如果我们要保持物理学的一致性, 量子力学看来是需要它的, 并且量子力学定律的预言已经一次又一次地非常精确地被证实了.

1–3　干涉选择

两类选择　从物理观点来看, 两条路就是两个互相独立的选择, 但是, 概率为 $P_1 + P_2$ 的含义是错误的. 也就是说, 前提和导致这样一个结论的推理两者之一必定是错误的. 由于我们思想上的习惯势力很强, 许多物理学家发现, 否定这前提比否定这推理要方便得多. 为了避免易于使人陷入混乱的逻辑上的不一致, 物理学家采取下述观点: 在不打算测定电子通过哪个孔的时候, 人们就不能说电子必须通过这个孔或那个孔. 只有仪器在工作着以测定电子通过哪个孔的时候, 才允许说电子穿过这个或那个孔. 当察看电子时才会发现电子穿过这个孔或那个孔; 而在不观察时, 就不能说电子走哪一条路. 如果我们要描述自然, 它就要求我们走一条严格合乎逻辑的道路.

与这个思想方法相反, 本书将遵循本章第一部分的建议而否定其推理, 即对于各种可能的选择, 我们不用概率叠加来计算概率. 为了定义出新的规则, [14] 以便概率能合成, 先给定 "选择" 这词的两种意义是较为方便的. 该词的第一个意义是排斥的概念. 因此, 如果其中一个孔关闭或者能够清楚地决定所用的孔是哪一个的仪器处于工作状态时, 则孔 1 和孔 2 是**排斥选择**."选择" 的另一意义是合成或干涉的概念 (这里, 术语 "干涉" 与光学中的意义相同, 即相长干涉或相消干涉). 因此, 当 (1) 两孔开启和 (2) 不打算测定电子通过哪个孔时, 我们就说孔 1 和孔 2 表示电子的**干涉选择**. 当选择是这种干涉类型时, 概率定律一定成为方程 (1–1) 和 (1–2) 所给出的形式.

干涉选择的概念是量子力学全部内容的基础. 在某些情况下, 我们允许两种选择都存在. 在两孔实验中, 假设我们问, 电子到达某点 (例如在屏中心附近的 1 cm 范围内) 的概率, 我们的意思就是说, 如果幕上布着计数器 (当电子到达时, 这个或那个计数器会响应), 那么在 $x = 0$ 邻近 1 cm 内计数器响应的概率是多少. 在这里, 各种可能性就是电子通过某个孔而到达某个计数器的可能性. 两个孔表现为干涉选择, 而计数器是排斥选择. 因此, 我们首先对一个固定的 x 叠加 $\phi_1 + \phi_2$, 将其平方, 然后对 x 从 -1 cm 到 $+1$ cm 求出这些合成概率之和.

只要有一点经验, 就不难区别所采用的是哪一类选择. 例如, 假定有关选择的资料可资利用 (或不变其结果就可利用), 但这资料并没有被利用, 然而在这种情况下, 概率求和 (按普通含义) 一定在排斥选择上进行. 这些排斥选择是能够被那些资料分别加以区分的.

举例　当选择不可能被任一实验分辨时, 那一定是干涉的. 一个显著的例子是两个核作 90° 的散射 (例如在质心系统中), 如图 1–8 所示. 设 A 代表 α

显然, 下一步要做的是在源和孔 1 之间放置越来越多的屏, 并且在每个屏上钻很多很多的孔, 使之不留余地. 重复上述过程, 使电子路径的确定不断地精确, 直至最后得到一个很清楚的概念, 即所谓路径不过就是高度作为距离的特定函数, 也就是 $x(y)$. 我们仍可继续应用叠加原理, 直至对每条路径求得在所有概率幅路径上的积分.

现在可以更仔细地描绘电子的运动图像了, 我们不仅可以想象特别的空间路径 $x(y)$, 而且还能定出电子通过空间各点的具体时间 °. 就是说, 若给定了两个函数 $x(t)$ 和 $y(t)$, 则一个路径 (在两维情况下) 就定了. 于是我们有这样一种思想, 在某一路径 $x(t)$ 和 $y(t)$ 上定义一个概率幅, 所求的总概率幅就是所有可能路径上的概率幅的和或积分. 这种在所有的路径上积分或求和的概念, 可用数学上更为精确的方法定义, 我们将在第二章中给出.

[22] 第二章也论述了任一给定路径的概率幅公式. 一旦给出了这个公式, 就可以完备地论述非相对论性量子力学定律, 于是剩下的各种问题就是说明这些定律在许多有意义的特殊情况下的应用了.

1–5 一些遗留问题

我们将会发现, 在量子力学中, 概率幅 ϕ 是一个完全确定的方程 (薛定谔方程) 的解. ϕ 在 $t = 0$ 时的状态决定了它在后续时间中的状态. $|\phi|^2$ 作为一事件概率的解释是一个非决定性的解释, 它意味着实验结果不可能精确地预料. 值得注意的是, 这样的解释不会导致任何不一致. 海森伯、玻尔、玻恩、冯 · 纽曼和许多其他物理学家在许多特殊情况的分析都充分证实了它的正确性. 尽管这些分析很多, 但不出现不一致性这个事实却不完全是浅显的. 正是由于这个原因, 对于初学者来说, 量子力学显得有些神秘而困难. 引用更多的例证, 神秘性会逐步减小. 但是, 人们总会感到量子力学有点特殊, 这种感觉永远不会消失.

现在仍有几个尚待解决的解释性问题. 在它们完全被解决以前, 要陈述它们是非常困难的. 问题之一是要证明 ϕ 的概率解释是这个量的唯一的自洽解释. 我们和我们的测量仪器都是自然界的组成部分, 因此原则上讲, 可以用满足决定论方程的概率幅函数来描述. 为什么我们对于一个给定的实验得到某一肯定结果这事只能预言其概率呢? 不确定性由什么产生的呢? 几乎毫无疑问, 这是因为必须把单个原子的效应放大到这样一种程度, 使它们容易被宏观系统所观察. 这一点的细节已经只根据 $|\phi|^2$ 是概率的假定就作过分析了, 并且对该假定的自洽性也已作了说明. 如果我们能证明不可能作出任何别的自洽解释, 那将会是一件有意义的事°.

去参考那些书. 由于内容并不完整, 本书不能作为一本完善的量子力学教科书, 而只能作为一本入门书, 用来论述薛定谔方程、矩阵力学、量子力学应用的主题思想.

另一方面, 我们将不用过多的篇幅详细地讨论量子力学的各个方面, 也不讨论量子力学表述中所用的数学方法对其他物理分支的应用.

当过程明显地涉及更为复杂的粒子时, 如中子、质子、介子, 找到计算概率幅的精确方法是将来的问题. 也许当这未知的定律被发现时, 我们可能会怀疑自己是否真找到了计算概率幅的方法. 但是, 现在的情况看来与早期发现量子力学时的情况并不相似.

在 20 世纪 20 年代, 许多迹象表明, 经典力学的基本定理和概念是错误的, 即有许多佯谬. 可以证明, 普遍定律与所涉及的力的细节无关. 其中有些定律不成立. 例如, 在温度 T 时, 每个自由度有一份 kT 的能量, 一条谱线表示一个原子的一个自由度, 因此对比热的贡献是 R. 但是, 由于有大量光谱线而预期会得到很高比热的情况并没有出现.

今天, 我们已经能从概率幅叠加原理推导出来的任何普遍定律 (例如关于角动量的特征) 似乎是适用的. 但对细微的相互作用过程, 我们仍感到困惑. 我们认为, 在未来的理论中, 概率幅还会存在, 但其计算方法对于我们也许是陌生的.

第二章

量子力学的运动规律

[25]

本章打算完成在第一章就开始了的非相对论量子力学的论述. 前章已经提及, 每一轨道都有一个概率幅, 本章我们将要给出每一轨道的概率幅的形式. 为简单起见, 暂时我们仅限于讨论粒子作一维运动的情况. 因此, 粒子在任一时刻的位置由坐标 x (作为 t 的函数) 来给定. 这样, 路径的意义就是函数 $x(t)$.

[26]

如果一个粒子在初始时间 t_a 从点 x_a 出发, 在时刻 t_b 到达终点 x_b, 我们就说粒子从 a 到达 b, 并且函数 $x(t)$ 具有这样的性质: $x(t_a)=x_a$ 和 $x(t_b)=x_b$. 因此, 在量子力学中, 我们得到一个从点 a 到点 b 的概率幅, 通常称为° **传播子**(kernel), 也可以写成 $K(b,a)$. 它是端点 a、b 间所有轨道的贡献之和. 这正与经典力学的情况相反, 在经典力学中, a 和 b 之间只存在一个特定的轨道, 称为**经典轨道**, 记作 $\bar{x}(t)$. 在给出量子力学的规则以前, 我们先回顾一下经典力学中的情况.

2–1 经典作用量

在所有可能的路径中, 一条特定的路径 $\bar{x}(t)$ 由适当的条件决定, **最小作用量原理**是表示这条件的最精彩的方法之一. 也就是说, 存在某一个量 S, 对每条路径它都能被计算, 经典路径 $\bar{x}(t)$ 就是使 S 为最小值的那条. 实际上, 真正的条件为, S 仅是一个极值. 就是说, 如果这路径 $\bar{x}(t)$ 稍作改变, S 的值是一阶不变的.

量 S 由表达式

$$S=\int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x},x,t)\mathrm{d}t \tag{2–1}$$

$$A = \lim \left[h \sum_i f(x_i) \right]. \tag{2–18}$$

构造和式 我们可以按照类似的方法来定义对全部路径求和的概念. 首先, 选择全部路径的一个子集. 为做到这一点, 我们将时间这自变量分成宽为 ϵ 的各个区间, 于是在值 t_a 和 t_b 之间得到一系列间距为 ϵ 的 t_i 值, 在每一时刻 t_i, 选定某个特殊点 x_i. 将所有的点用折线连接起来, 就构造了一条路径. 对这种方式构造的全部路径定义一个求和是可能的, 办法是对 1 到 $N-1$ 之间 i 的所有 x_i 值取多重积分, 这里,

$$N\epsilon = t_b - t_a, \quad \epsilon = t_{i+1} - t_i, \tag{2–19}$$

$$t_0 = t_a, \quad t_N = t_b, \quad x_0 = x_a, \quad x_N = x_b.$$

[33]

得出的方程为

$$K(b,a) \sim \int \cdots \iint \phi[x(t)] \mathrm{d}x_1 \mathrm{d}x_2 \cdots \mathrm{d}x_{N-1}. \tag{2–20}$$

我们并不对 x_0 或 x_N 积分, 因为它们是固定的端点 x_a 和 x_b. 此式在形式上与方程 (2–17) 相当. 在目前情况下, 使 ϵ 更小就可得到更能代表 a 和 b 之间所有可能路径的完备集的表达式. 但是, 正如黎曼积分中的情况一样, 我们不能求这个过程的极限, 因为这个极限并不存在. 同前面一样, 必须提供一个依赖于 ϵ 的归一化因子.

遗憾的是, 定义这样一个归一化因子看来是个很困难的问题, 而且我们不知道在普遍情况下该如何去处理. 但是对那些已显出实际价值的情况, 我们能够给出其定义. 例如, 考虑式 (2–2) 给定的拉格朗日量的情况, 我们得出归一化因子为 A^{-N}, 这里

$$A = \left(\frac{2\pi \mathrm{i}\hbar\epsilon}{m} \right)^{1/2}. \tag{2–21}$$

以后我们将会看到 (例如节 4–1), 这个结果是怎样得到的. 有了这个因子, 极限就存在°, 可以写出

$$K(b,a) = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{A} \int \cdots \iint \mathrm{e}^{(\mathrm{i}/\hbar) S[b,a]} \frac{\mathrm{d}x_1}{A} \frac{\mathrm{d}x_2}{A} \cdots \frac{\mathrm{d}x_{N-1}}{A}, \tag{2–22}$$

其中

$$S[b,a] = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) \mathrm{d}t \tag{2–23}$$

是通过点 x_i 的轨道上的线积分, 在各点间取直线段, 如图 2–3 所示.

非相对论性

其次, 设时间的单位定义为 $\hbar/mc^2$. 如果时间间隔很长 $(t_b - t_a \gg \hbar/mc^2)$, 并且平均速度较小 $[x_b - x_a \ll c(t_b - t_a)]$, 证明: 除因子 $\exp[-(\mathrm{i}/\hbar)mc^2(t_b - t_a)]$ 外, 合成的传播子近似相同于一个自由粒子的传播子 [方程 (3–3) 给出]. 这里给出的概率幅和合成传播子的定义对于作一维运动的自由粒子的相对论理论是正确的. 该结果等价于这种情况下的狄拉克方程.

2–5 相继发生的事件

两个事件的规则 在这一节中, 我们要推出一个重要定律, 以便构成在时间上相继发生事件的概率幅. 设 t_c 为 t_a 与 t_b 之间的某时刻, 则沿 a 和 b 间任一路径的作用量可以写成

$$S[b,a] = S[b,c] + S[c,a]. \tag{2–28}$$

这可以从作用量按其定义是一个时间上的积分得出, 也可以由 L 不含比速度更高阶的对时间的导数这一事实得出. (如果不是这样, 我们就必须指明在 c 点的速度值, 甚至更高阶的导数值.) 利用定义传播子的式 (2–25), 可以写出

$$K(b,a) = \int_a^b \mathrm{e}^{(\mathrm{i}/\hbar)S[b,c]+(\mathrm{i}/\hbar)S[c,a]}\mathcal{D}x(t). \tag{2–29}$$

将任一路径分成两部分是可能的. 第一部分的端点为 x_a 和 $x_c = x(t_c)$, 第
[37] 二部分的端点为 x_c 和 x_b, 如图 2–5 所示. 可以先对从 a 到 c 的所有路径积分, 再对从 c 到 b 的所有路径积分, 最后, 对所有可能的 x_c 值积分. 在计算积分的第一步时, $S[b,c]$ 是常数, 因此, 结果可以写为

$$K(b,a) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_c^b \mathrm{e}^{(\mathrm{i}/\hbar)S[b,c]}K(c,a)\mathcal{D}x(t)\mathrm{d}x_c, \tag{2–30}$$

式中的积分不仅必须在 c 和 b 之间的路径上进行, 而且包括对可变端点 x_c 的积分. 第二步, 对具有任意值的某点 x_c 与点 b 之间的所有路径进行积分, 最后剩下的工作就是对所有可能的 x_c 值作积分. 因此,

$$K(b,a) = \int_{-\infty}^{\infty} K(b,c)K(c,a)\mathrm{d}x_c, \tag{2–31}$$

从方程 (2–22) 开始讨论也许更清楚些. 选择一个离散的时刻作为 t_c, 令 $t_c = t_k$ 和 $x_c = x_k$. 首先对 $i < k$ 的 x_i 进行所有的积分, 这将在积分中引进一个因子 $K(c,a)$. 其次, 再对 $i > k$ 的所有 x_i 积分, 这将引进因子 $K(b,c)$. 最后要做的工作是对 x_c 进行积分. 这个结果可写成式 (2–31).

第三章

用一些特例阐述概念

[41]

在这一章中, 我们将阐述支配某些特殊运动类型的传播子. 为了阐述关于量子力学定律支配下运动的某些物理直觉, 我们将探索数学结果的物理意义. 将引入波函数, 并描述它与传播子的关系. 这是将我们研究量子力学的方法与传统方法连系起来的第一步.

[42]

为了计算全部路径的和, 我们还将引入某些特殊的数学方法. 全部路径求和的概念在第二章中已用一个特定的计算方法描述过. 虽然那种方法可以阐明这个概念, 但它却是一个使用不便的研究工具. 本章将引入一个较简单的方法, 它在以后的工作中将会很有用.

这样, 本章有三个目的: 加深我们对量子力学原理的理解, 建立我们的方法与另一些方法之间的联系, 引入某些有用的数学方法.

3–1 自由粒子

路径积分 现在用第二章中描述的对全部路径求和的方法来计算自由粒子的传播子. 自由粒子的拉格朗日量是

$$L = m\frac{\dot{x}^2}{2}. \tag{3–1}$$

于是, 借助于式 (2–21)—(2–23), 自由粒子的传播子 (以下标 0 区分) 为

$$K_0(b,a) = \lim_{\epsilon\to 0}\left(\frac{m}{2\pi i\hbar\epsilon}\right)^{N/2} \times \int\cdots\int \exp\left\{\frac{im}{2\hbar\epsilon}\sum_{i=1}^{N}(x_i - x_{i-1})^2\right\} \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{N-1} \tag{3–2}$$

因为 $m(x/t)^2/2$ 是自由粒子的经典能量, 此式意味着:

$$\text{能量} = \hbar\omega. \tag{3–15}$$

像动量与波长之间的关系一样, 对于任何可由经典物理充分描述的仪器, 式 (3–15) 成立; 并且像前一关系一样, 它也可以由更一般的论述得到.

参看式 (3–11), 端点时间 t_b 的任何变化都会引起传播子的迅速振荡. 得到的频率是

$$\omega = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial S_{\mathrm{cl}}}{\partial t}. \tag{3–16}$$

量 $-\partial S_{\mathrm{cl}}/\partial t$ 的经典解释是能量 E (参看问题 2–5). 于是

$$\omega = \frac{E}{\hbar}. \tag{3–17}$$

这样, 用下述规则便把动量和能量的概念推广到量子力学中了: [47]

1. 如果概率幅正比于 $\exp(\mathrm{i}kx)$, 则说粒子的动量为 $\hbar k$.

2. 如果概率幅有确定的频率, 随时间变化正比于 $\exp(-\mathrm{i}\omega t)$, 则说其能量是 $\hbar\omega$.

刚才我们已经证明, 在经典极限, 这个规则与能量和动量的定义一致.

问题 3–2 用代入法证明, 只要 t_b 大于 t_a, 自由粒子传播子 $K_0(b,a)$ 满足微分方程

$$\frac{\partial K_0(b,a)}{\partial t_b} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\partial^2 K_0(b,a)}{\partial x_b^2}. \tag{3–18}$$

3–2 通过狭缝的衍射°

假想的实验 我们可以用另一个更为复杂的例子进一步来研究量子力学的物理解释以及它与经典力学的关系. 假设一个粒子在 $t=0$ 时离开原点, 间隔时间 T 之后, 我们在一定点 X 处发现了它. 按经典观点, 我们应该说, 此粒子具有速度 $V = X/T$. 这意味着, 如果粒子自由地继续前进一段时间 t', 则它应该又移动一段距离 $x' = Vt'$. 为了用量子力学观点分析这点, 我们试图解决下面的问题:

在 $t=0$, 粒子从原点 $x=0$ 出发. 在一段时间 T 以后, 假定知道粒子在 $X-b$ 至 $X+b$ 之间. 我们问: 又一段时间 t' 之后, 发现粒子从 x' 移到 X 处的概率是多少? 可以认为, 在 $T+t'$ 时, 粒子到达位置 x' 的净概率幅是由原点到终点的各轨道贡献之和, 只要那些轨道在 T 时刻位于 $X-b$ 至 $X+b$ 之间.

我们过一会儿再来计算这个问题，现在需要先议论一下这儿考虑的实验是哪种类型的实验. 我们如何能够知道粒子在 $X-b$ 和 $X+b$ 之间通过? 一个
[48] 办法是在时刻 T 对粒子作一次观察，看它是否在 $X\pm b$ 之间通过. 这或许是一种最自然的方式，但是，由于粒子与观察仪器之间的复杂相互作用，这种方法往往难于详细分析，而有一个另外的实验方法则较为容易分析.

我们假设，比如说用非常强的光，在时刻 T 观察 x 轴上除了 $X\pm b$ 区间之外的每一处. 如果我们发现了粒子，我们便停止实验. 我们只考虑那些情况，其中除$\pm b$ 区域之外的其余区域经过彻底考察，证明没有粒子. 即排斥了所有那些通过距 X 为 $\pm b$ 的界限之外的轨道. 实验情况如图 3–3 所示. 于是概率幅可以写为

$$\psi(x')=\int_{-b}^{b}K(x+x',T+t';X+y,T)K(X+y,T;0,0)\mathrm{d}y. \tag{3–19}$$

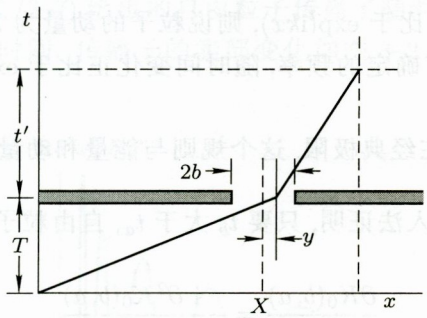


图 3–3　一个在 $t=0$ 时刻从 $x=0$ 出发的粒子，限定于 $t=T$ 时刻通过 $X-b$ 到 $X+b$ 之间. 我们希望计算出 t' 秒之后 (即在 $t=T+t'$ 时) 在某点 x 发现这个粒子的概率. 按照经典定律，粒子必将在 $(X-b)(1+t'/T)$ 和 $(X+b)(1+t'/T)$ 之间，即在原来狭缝的直线的延长线之间. 然而，量子力学定律表明，这样的粒子出现在这种经典界限之外的概率不为零.

我们不可能仅仅应用自由粒子运动定律来研究这个问题，因为实际上粒子受狭缝约束. 因此，我们把这个问题分成两个相继的自由粒子运动. 第一个是粒子在 $t=0$ 时从 $x=0$ 出发而在 $t=T$ 时到达 $x=X+y$ 点，其中 $|y|\leqslant b$. 第二个是粒子由 $t=T$ 时的 $X+y$ 点到 $t=T+t'$ 时的 x 点. 总概率幅是这样两种自由粒子传播子乘积的积分，如式 (3–19) 所示

[49] 此式是按照相继事件概率幅的组合规则写出的. 第一个事件是粒子从原点跑到狭缝. 第二个事件是粒子由狭缝前进到 x' 点. 狭缝有一定的宽度，而经过狭缝的每个元间隔的通道都是沿完整路径行进的一种可能方式. 这样，我们必须对狭缝的宽度积分. 所有不通过狭缝的粒子都被俘获而从实验中清除；这种粒子的概率幅是不予考虑的. 所有通过狭缝的粒子像自由粒子一样运动，

些项, 概率幅的表达式就变成

$$\psi(x') = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar}}\left(T + t' + it'T\frac{\hbar}{mb^2}\right)^{-1/2} \times \exp\left\{\frac{im}{2\hbar}\left(\frac{x'^2}{t'} + V^2T\right) + \frac{(m^2/2\hbar^2t'^2)(x' - Vt')^2}{(im/\hbar)(1/t' + 1/T) - 1/b^2}\right\}. \quad (3\text{–}27)$$

我们首先考虑粒子到达 x 轴各个点的相对概率. 这个概率正比于概率幅绝对值的平方. 幅角为虚数的指数函数的绝对值等于 1. 于是, 通过有理化式 (3–27) 中的第二个因子和后一指数的分母, 我们得到

$$P(x')\mathrm{d}x = \frac{m}{2\pi\hbar T}\frac{b}{\Delta x}\exp\left[\frac{-(x' - Vt')^2}{(\Delta x)^2}\right]\mathrm{d}x, \quad (3\text{–}28)$$

其中我们已经用了替换

$$(\Delta x)^2 = b^2\left(1 + \frac{t'}{T}\right) + \frac{t'^2\hbar^2}{m^2b^2} = b_1^2 + \frac{t'^2\hbar^2}{m^2b^2}. \quad (3\text{–}29)$$

正如我们所期望的, 概率分布呈现出以式 (3–23) 的点 $x_1' = Vt'$ 为中心的 [52]
高斯曲线. 然而, 分布的延展 Δx 大于所预期的式 (3–23) 的 b_1. 这点可用下述方式解释. 假设 a_1 和 a_2 是两个独立的无规变量, 它们与其平均值的方均根偏差分别是 α_1 和 α_2. 那么, 若 $a_3 = a_1 + a_2$, 则 a_3 与其平均值的方均根偏差是 $\alpha_3 = (\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^{1/2}$. 现在, 特定分布的方均根偏差是分布延展或分布宽度的量度. 事实上, 对于高斯分布 $\exp(-x^2/2b^2)$, 方均根是 b.

于是, 在目前情况下我们发现, 量子力学系统表现为似乎它还有一个额外的无规变量 x_2, 这个 x_2 的方均根偏差是

$$\Delta x_2 = \frac{\hbar t'}{mb}. \quad (3\text{–}30)$$

有物理意义的正是这个额外偏差 Δx_2 (或展宽), 而不是那个表面上看来是额外的变量 x_2. 由于其中包含了常数 $\hbar$, 很清楚, 从性质上讲, 这一项是量子力学的, 这项对于质量小的粒子和狭缝很窄的情况都是重要的.

这样, 量子力学告诉我们, 小粒子通过狭缝后, 其位置不确定. 这个不确定量 Δx_2 正比于从所通过的狭缝到下一个观察点的时间间隔 t'. 如果我们引入经典速度概念, 则可以说, 通过狭缝会引起速度不确定, 其大小为

$$\delta v = \frac{\hbar}{mb}. \quad (3\text{–}31)$$

我们可以取狭缝宽度参数 $2b$ 为粒子通过这个狭缝时位置不确定性的度量. 若把这个不确定记为 δx, 并把乘积 mv 记作 p, 则式 (3–31) 变为

$$\delta p\delta x = 2\hbar. \quad (3\text{–}32)$$

如果跨过狭缝有许多个波长 (即狭缝很宽), 则形成的干涉图样十分尖锐, 运动近似是经典的. 但若狭缝非常窄, 甚至不能包含一个完整的波长. 那么, 就不再有任何能产生干涉的振荡, 速度的信息也失去了. 这样, 在狭缝宽度趋于零的极限情况下, 粒子的各种速度都是同样可能的.

3–4 波函数 [57]

通过紧随着粒子运动的方式, 我们已经得到了它到达某一特定时空点的概率幅. 然而, 对以前的运动不进行任何特殊的讨论, 而只考虑到达一个特定地点的概率幅常常是很有用的. 这样, 我们可以说, $\psi(x,t)$ 是由过去某种状态 (也许未明确指出) 到达 (x,t) 的总概率幅. 这样的概率幅与我们已经研究过的有同样的概率特性; 即于时刻 t 在 x 点发现粒子的概率是 $|\psi(x,t)|^2$. 我们将这类概率幅称为波函数. 它与我们以前研究过的概率幅之间的差别只是符号不同而已. 人们常听到一种说法: 系统处于 ψ 态. 这就是 "系统可用波函数 ψ 描述" 的另一种说法.

因此, 传播子 $K(x_b,t_b;x_a,t_a)=\psi(x_b,t_b)$ 实际上是一种波函数, 是达到 (x_b,t_b) 的概率幅. 特别是, 记号 $K(x_b,t_b;x_a,t_a)$ 给了我们更多的信息: 这个概率幅是粒子来源于 (x_a,t_a) 那种特殊情况下的概率幅. 也许 (x_a,t_a) 这个信息与问题无关, 保留其标记没有意义. 于是, 我们只使用波函数记号 $\psi(x_b,t_b)$.

因为波函数是一个概率幅, 它服从时间上相继事件概率幅的组合规律. 于是, 由式 (2–31) 对所有点 (x_a,t_a) 成立可见, 波函数满足积分方程

$$\psi(x_b,t_b)=\int_{-\infty}^{\infty}K(x_b,t_b;x_c,t_c)\psi(x_c,t_c)\mathrm{d}x_c. \tag{3–42}$$

这个结果可以用物理语言叙述如下. 到达 (x_b,t_b) 点的总概率幅 [即 $\psi(x_b,t_b)$] 是到达 (x_c,t_c) 点的总概率幅 [即 $\psi(x_c,t_c)$] 乘以由点③跑到点②的概率幅 [即 $K(x_b,t_b;x_c,t_c)$], 再对 x_c 的所有可能值求和或积分. 这意味着, 粒子全部过去历史的影响可以用一个函数来表示. 若我们忘了我们所知的粒子的一切, 但只要知道它在某个别时刻的波函数, 我们就能计算那一时刻以后粒子可能发生的一切. 历史对世界将来的所有影响可以由单个巨大的波函数得到.

问题 3–4 假若一个自由粒子在 $t=0$ 时刻具有确定的动量 (即波函数为 $C\mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar}$). 借助于式 (3–3) 和式 (3-42) 证明: 在以后某时刻, 这个粒子仍有同一固定的动量 (即波函数通过函数 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar}$ 与 x 相关), 并且随时间的变化正比于 $\mathrm{e}^{(-\mathrm{i}p^2/2m\hbar)t}$. 这意味着粒子有确定的能量 $p^2/(2m)$. [58]

这个路径积分与经典路径无关, 所以传播子可写为

$$K(b,a)=\mathrm{e}^{(\mathrm{i}/\hbar)S_{\mathrm{cl}}[b,a]}\int_0^0\left(\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}[a(t)\dot{y}^2+b(t)\dot{y}y+c(t)y^2]\mathrm{d}t\right\}\right)\mathcal{D}y(t). \tag{3–50}$$

因为所有路径 $y(t)$ 都始于并终于 $y=0$ 的点, 所以在端点, 路径积分只能是时间的函数. 这意味着, 传播子可写为

$$K(b,a)=\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S_{\mathrm{cl}}[b,a]\right)F(t_b,t_a), \tag{3–51}$$

于是 K 被确定到只差一个 t_b 和 t_a 的函数. 特别是, 它与空间变量 x_b 和 x_a 的依赖关系完全计算出来了. 应该看到, 传播子与线性项系数 $d(t)$ 和 $e(t)$ 以及剩下的系数 $f(t)$ 之间的依赖关系也完全算出来了.

看来这是路径积分的各种方法的特征; 大量的处理工作可用某些一般方法完成, 但是常有一些相乘的因子不能完全确定. 必须用解的某些其他已知性质来确定它, 比如用式 (2–31) 来确定.

[61] 值得注意, 对于 S 是二次型的情形, 近似表达式 $K\sim\exp(\mathrm{i}S_{\mathrm{cl}}/\hbar)$ 是精确成立的.

问题 3–6 由于自由粒子拉格朗日量是二次型的, 证明 (问题 2–1)

$$K(b,a)=F(t_b,t_a)\exp\frac{\mathrm{i}m(x_b-x_a)^2}{2\hbar(t_b-t_a)}, \tag{3–52}$$

并用论述来证明 F 只可能与时间的差值有关 $F(t_b-t_a)$.

问题 3–7 关于 F 的进一步的信息可以由式 (2–31) 表示的性质获得. 首先注意, 问题 3–6 的结果意味着 $F(t_b-t_a)$ 可以写成 $F(t)$, 其中 t 是时间间隔 t_b-t_a. 通过在式 (3–52) 中应用这种形式的 F, 再代入式 (2–31), 用 $F(t)$ 和 $F(s)$ 表示 $F(t+s)$, 其中 $t=t_b-t_c, s=t_c-t_a$. 证明, 若将 F 写为

$$F(t)=\sqrt{\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\hbar t}}f(t), \tag{3–53}$$

则新函数 $f(t)$ 必然满足

$$f(t+s)=f(t)f(s). \tag{3–54}$$

这意味着, $f(t)$ 必定具有下述形式:

$$f(t)=\exp(at), \tag{3–55}$$

其中 a 可以是复数, 即 $a=\alpha+\mathrm{i}\beta$. 由我们至此所建立的原则出发, 很难得到关于函数 $f(t)$ 的进一步的信息. 然而, 按式 (2–21) 中的定义而特殊选定的归一化常数 A 意味着, 近似到 ϵ 的第一阶有 $f(\epsilon)=1$. 这相应于在式 (3–55) 中令 a 等于零. $F(t)$ 的结果与式 (3–3) 一致.

由这个例子清楚地看出, 路径积分的一些重要性质可以容易地得出, 即使被积函数可能是个复杂函数. 只要被积函数是一个仅包含二阶以下路径变量的指数函数, 完全的解便可以求得, 可能只差某个相乘因子. 这点不论变量数目多少都是成立的. 例如, 形如下式的路径积分

$$\int_a^b\int_c^d\cdots\int_k^l \exp\{E[x(t),y(t),\cdots,z(t)]\}\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}y(t)\cdots\mathcal{D}z(t) \tag{3–56}$$

就包含 $\exp(E_{\mathrm{cl}})$ 作为它的重要因子, 其中 E_{cl} 是受边界条件约束的 E 的极值. [62]
唯一的限制是, E 是 x、y 等变量的二次函数. 剩下的因子是路径端点时间的函数. 对于我们将要研究的大多数路径积分, 重要的信息包含在指数项中而不在后面的因子中. 事实上, 在大多数情形中, 我们甚至发现, 没有必要去求出后面的这个因子. 在后面各章中, 会经常应用这种解路径积分的方法.

3–6 势场中的运动

一个简单应用是经典极限情形, 其中作用量 S 比普朗克常量 $\hbar$ 大得多. 正如我们已经指出过的那样, 对这种情形, 传播子 K 近似地正比于 $\exp(\mathrm{i}S_{\mathrm{cl}}/\hbar)$. 现在我们可以偏重于数学观点来看这个近似的根据. 只有那些十分接近经典路径 $\bar{x}(t)$ 的路径才是重要的, 于是我们做替换 $x(t)=\bar{x}(t)+y(t)$. 现在若粒子通过势 $V(x)$, 我们可以写

$$V(x)=V(\bar{x}+y)=V(\bar{x})+yV'(\bar{x})+\frac{y^2}{2}V''(\bar{x})+\frac{y^3}{6}V'''(\bar{x})+\cdots, \tag{3–57}$$

其中撇表示对 x 微商, 而所有微商都是沿经典路径 $\bar{x}$ 求值. 只有 y 值小的路径才是重要的, 假设 V 是足够光滑的函数, 以致我们可以略去 y^3 和更高阶的项. 这就是说, 我们假设与保留的项相比, y^3V''' 和所有高阶项可以忽略.

在此假设下, 被积函数可以表示为 y 的二次型. 事实上, 因为 $\bar{x}$ 使 S 取极值, 所以可写成 $S=S_{\mathrm{cl}}+y$ 的二阶项. 在此结果中, 重要的项是 $\exp(\mathrm{i}S_{\mathrm{cl}}/\hbar)$, 当然, 其中 S_{cl} 只包含沿经典路径的势 $V(\bar{x})$. 剩下对 y 的积分从零到零, 并且是式 (3–50) 中最后一个因子的形式. 它提供一个光滑函数作为 $\exp(\mathrm{i}S_{\mathrm{cl}}/\hbar)$ 的因子.

3–7　多变量系统[①]

假设一系统有几个自由度. 这种系统的传播子可由式 (3–25) 的形式表示, 这时, 其中的符号 $x(t)$ 表示几个坐标而不只是一个.

我们取一个在三维空间中运动的粒子作为第一个例子. 路径由给定的三个函数 $x(t)$、$y(t)$ 和 $z(t)$ 确定. 举例来说, 自由粒子的作用量是

$$\frac{m}{2}\int_{t_a}^{t_b}[\dot{x}(t)^2+\dot{y}(t)^2+\dot{z}(t)^2]\mathrm{d}t.$$

在时刻 t_a 由某点 (x_a,y_a,z_a) 出发, 在 t_b 时刻到达终点 (x_b,y_b,z_b) 的传播子是

$$\begin{aligned}&K(x_b,y_b,z_b,t_b;x_a,y_a,z_a,t_a)\\&=\int_a^b\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\frac{m}{2}[\dot{x}^2(t)+\dot{y}^2(t)+\dot{z}^2(t)]\mathrm{d}t\right\}\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}y(t)\mathcal{D}z(t).\end{aligned}\quad(3\text{–}69)$$

微分写作 $\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}y(t)\mathcal{D}z(t)$. 若把时间分成许多小间隔 ϵ, 在时刻 t_i 的位置由三个变量 x_i,y_i,z_i 给定, 而遍及所有变量 $\mathrm{d}x_i$、$\mathrm{d}y_i$、$\mathrm{d}z_i$ (对于每个 i) 的积分像式 (2–22) 一样表示. (更一般地, 若我们在 S 维空间中用矢量 $\boldsymbol{x}$ 表示位置, 则每一点的微分是体积元 $\mathrm{d}^s\boldsymbol{x}_i$, 并且对每一个 i, 我们可以把它们的乘积写作 $\mathcal{D}^s\boldsymbol{x}$.)

[66]

若应用定义方程 (2–22), 则在每个时间间隔中, 对每个变量必然包括归一化常数 A [式 (2–21)]. 这样, 如果整个时间间隔分成每步长为 ϵ 的 N 步, 那么积分中必然包含因子 A^{-3N}.

包括几个变量的另一种情形是两个相互作用的系统. 假设一个系统由质量为 m 的粒子组成, 其坐标为 x, 而另一个系统由质量为 M 的粒子组成, 其坐标为 X. 假设这两个系统通过势 $V(x,X)$ 相互作用. 于是, 所得到的作用量是

$$S[x(t),X(t)]=\int_{t_a}^{t_b}\left[\frac{m}{2}\dot{x}^2+\frac{M}{2}\dot{X}^2-V(x,X)\right]\mathrm{d}t,\quad(3\text{–}70)$$

因此, 传播子是

$$K(x_b,X_b,t_b;x_a,X_a,t_a)=\int_a^b\int_a^b\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S[x(t),X(t)]\right\}\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}X(t)\quad(3\text{–}71)$$

人们可以理解这是式 (2–25) 在数学上的推广. 这样, 人们可以考虑在某个抽象的二维坐标 (x,X) 空间中一点的运动. 然而, 更容易理解的是在物理上把它想象为表示两个分离的粒子的运动, 它们的坐标分别是 x 和 X. 于是, K 是

① R. P. Feynman, Space-time Approach to Non-relativistic Quantum Mechanics, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 20, no. 2, p. 371, 1948.

质量为 m 的粒子从时空点 (x_a, t_a) 到达 (x_b, t_b) 而质量为 M 的粒子从 (X_a, t_a) 到达 (X_b, t_b) 的概率幅. 因此, 传播子是两个粒子在它们各自端点之间的所有可能路径上的概率幅之和. 对于任何一个特定的路径组合 [即 $x(t)$ 和 $X(t)$ 都被指定了], 概率幅是 $\exp(\mathrm{i}S/\hbar)$, 其中 S 是式 (3–70) 定义的作用量. 数学上, 概率幅是两个独立函数 $x(t)$ 和 $X(t)$ 的泛函, 而积分遍及两个可变函数.

3–8 可分离系统

假设我们有一种情形, 其中有两个粒子都在一维或多维空间中运动. 令矢量 $\boldsymbol{x}$ 和矢量 $\boldsymbol{X}$ 分别表示两个粒子的坐标, 正像上一节那样, 只不过现在我们将图像扩充到三维空间. 可能有这样的情况, 所得到的作用量可以分成两部分:

$$S[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{X}] = S_x[\boldsymbol{x}] + S_X[\boldsymbol{X}], \tag{3–72}$$

其中 S_x 只包含路径 $\boldsymbol{x}(t)$, 而 S_X 只包含路径 $\boldsymbol{X}(t)$. 这就是两个粒子没有相互作用的情形.

在这种情况下, 传播子变成了两因子的乘积:

$$\begin{aligned} &K(\boldsymbol{x}_b, \boldsymbol{X}_b, t_b; \boldsymbol{x}_a, \boldsymbol{X}_a, t_a) \\ &= \int_a^b \int_a^b \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[S_x[\boldsymbol{x}] + S_X[\boldsymbol{X}]]\right\} \mathcal{D}^3\boldsymbol{x}(t)\mathcal{D}^3\boldsymbol{X}(t) \\ &= \int_a^b \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S_x[\boldsymbol{x}]\right\} \mathcal{D}^3\boldsymbol{x}(t) \int_a^b \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S_X[\boldsymbol{X}]\right\} \mathcal{D}^3\boldsymbol{X}(t) \\ &= K_x(x_b, t_b; x_a, t_a) K_X(\boldsymbol{X}_b, t_b; \boldsymbol{X}_a, t_a), \end{aligned} \tag{3–73}$$

其中 K_x 是只有坐标为 $\boldsymbol{x}$ 的粒子存在时算得的概率幅, K_X 的定义类似. 因此, 在包含两个独立的不相互作用系统的情形中, 包括两个系统的一个事件的传播子是两个独立传播子的乘积. 这些传播子是每个粒子在全部事件中进行其本身那部分事件所得到的.

在包含几个粒子的情形, 通过与相应传播子类似的直接方式来定义波函数 $\psi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{X}, \cdots, t)$. 把它解释为: 在时刻 t, 一个粒子在点 $\boldsymbol{x}$ 处, 另一个在点 $\boldsymbol{X}$ 处等等的概率幅. 波函数的模方是下述情形的概率, 即在点 $\boldsymbol{x}$ 处单位体积有一个粒子, 而在点 $\boldsymbol{X}$ 处单位体积有另一粒子等等. 在一维情况下成立的式 (3–42) 可以直接推广:

$$\begin{aligned} &\psi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{X}, \cdots, t) = \\ &\iint \cdots K(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{X}, \cdots, t; \boldsymbol{x}', \boldsymbol{X}', \cdots, t')\psi(\boldsymbol{x}', \boldsymbol{X}', \cdots, t')\mathrm{d}^3\boldsymbol{x}'\mathrm{d}^3\boldsymbol{X}' \cdots \end{aligned} \tag{3–74}$$

3–11 用傅里叶级数对路径积分求值

考虑谐振子问题中的路径积分 (问题 3–8); 它就是

$$K(b,a)=\int_a^b\left(\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\left[\frac{m}{2}(\dot{x}^2-\omega^2x^2)\mathrm{d}t\right]\right\}\right)\mathcal{D}x(t). \tag{3–83}$$

利用节 3–5 中的方法, 这个路径积分可以约化成两个函数的乘积, 就像在问题 3–8 中一样. 这两个函数中比较重要的一个与谐振子的经典轨道有关, 由式 (3–59) 给出. 剩下的那个函数只与时间间隔有关, 已在式 (3–60) 中写出来了. 后一函数还可写为

$$F(T)=\int_0^0\left\{\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^T\frac{m}{2}(\dot{y}^2-\omega^2y^2)\mathrm{d}t\right]\right\}\mathcal{D}y(t). \tag{3–84}$$

我们将用一种新方法来解它, 至少到只差一个与 ω 无关的因子, 并以此作为处 [72]
理路径积分的另一种方式的例证. 因为所有路径 $y(t)$ 都从 $t=0$ 时刻的 0 点跑到 $t=T$ 时刻的 0 点, 于是, 这种路径可以写为有基本周期 T 的傅里叶正弦级数. 这样,

$$y(t)=\sum_n a_n\sin\frac{n\pi t}{T}. \tag{3–85}$$

因此, 在任何特定时刻 t, 都可以把路径当成系数 a_n 的函数而不作为 y 的函数. 这是一个线性变换, 其变换行列式 J 是个常数, 显然与 ω、m、$\hbar$ 无关.

当然, 可以直接求 J 的值. 然而, 这里我们避开对 J 求值的问题, 办法是把所有与 ω 无关的因子 (包括 J) 都归并成一个常数因子. 我们总可以在结束时恢复这个正确的因子, 因为我们知道, $\omega=0$ 时, 它的值是 $F(T)=\sqrt{m/2\pi\mathrm{i}\hbar T}$ (一个自由粒子).

作用量的积分可以用傅里叶级数 (3–85) 写出来. 这样, 动能项变成

$$\begin{aligned}\frac{m}{2}\int_0^T\dot{y}^2\mathrm{d}t&=\frac{m}{2}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{n\pi}{T}\frac{m\pi}{T}a_na_m\int_0^T\cos\frac{n\pi t}{T}\cos\frac{m\pi t}{T}\mathrm{d}t\\&=\frac{m}{2}\frac{T}{2}\sum_n\left(\frac{n\pi}{T}\right)^2a_n^2;\end{aligned} \tag{3–86}$$

类似地, 势能项是

$$\frac{m\omega^2}{2}\int_0^T y^2\mathrm{d}t=\frac{m\omega^2}{2}\frac{T}{2}\sum_n a_n^2. \tag{3–87}$$

4–1 薛定谔方程

微分方程形式 我们可以建立微分方程的原因是关系式 (4–1) 对于点 a、b、c 的任何值都是正确的. 例如: 时刻 t_b 可以只比 t_c 大一段无限小的时间 ϵ. 这就使我们可以把一个时刻路径积分的值与其稍后时刻的值联系起来. 用这种方式, 我们就能获得路径积分的微分方程.

[77] 我们已经发现, 作为式 (4–1) 的一个推论, 我们可以定义一个波函数. 而且我们知道, 等式

$$\psi(x_b,t_b)=\int_{-\infty}^{\infty}K(x_b,t_b;x_a,t_a)\psi(x_a,t_a)\mathrm{d}x_a, \tag{4–2}$$

借助于 t_a 时刻的波函数给出 t_b 时刻的波函数. 为了获得所寻找的微分方程, 我们将这个关系应用于一种特殊情况, 其中时刻 t_b 仅与时刻 t_a 差一无限小间隔 ϵ. 传播子 $K(2,1)$ 正比于 t_a 到 t_b 间隔的作用量与 $\mathrm{i}/\hbar$ 的乘积的指数. 对于短间隔 ϵ, 作用量近似等于 ϵ 乘以这段间隔的拉格朗日量. 于是, 使用与式 (2–34) 相同的近似, 我们有

$$\psi(x,t+\epsilon)=\frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\epsilon L\left(\frac{x-y}{\epsilon},\frac{x+y}{2}\right)\right\}\psi(y,t)\mathrm{d}y. \tag{4–3}$$

我们将把它用于粒子在一维势 $V(x,t)$ 中运动的特殊情况, 这时, $L=m\dot{x}^2/2-V(x,t)$. 在这种情况, 式 (4–3) 变成

$$\begin{aligned}\psi(x,t+\epsilon)=\frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty}&\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{m(x-y)^2}{2\epsilon}\right\}\\&\times\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\epsilon V\left(\frac{x+y}{2},t\right)\right\}\psi(y,t)\mathrm{d}y.\end{aligned} \tag{4–4}$$

量 $(x-y)^2/\epsilon$ 出现在第一个因子的指数中, 显然, 如果 y 与 x 之差不可忽略, 则这个量很大, 当 y 变化时, 指数函数非常迅速地振荡. 当这个因子迅速振荡时, 对 y 的积分给出一个非常小的值 (由于其他因子的光滑性质). 仅当 y 接近 x 时 (这时指数变化较缓慢), 我们才得到重要的贡献. 由于这个原因, 我们做代换 $y=x+\eta$, 预期只有 η 很小时才出现对积分的显著贡献. 我们得到

$$\begin{aligned}\psi(x,t+\epsilon)=\frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty}&\exp\left\{\frac{\mathrm{i}m\eta^2}{2\hbar\epsilon}\right\}\\&\times\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\epsilon V\left(x+\frac{\eta}{2},t\right)\right\}\psi(x+\eta,t)\mathrm{d}\eta.\end{aligned} \tag{4–5}$$

当 η 是 $\sqrt{\epsilon\hbar/m}$ 量级时, 第一个指数的相位改变为一弧度的量级, 因此, 积分的大部分贡献来源于这个量级的 η 值.

给出了几个例子便可以描述算符的含义. 例如, 算符 x 的意思是用 x 乘, 算符 x^2 的意思是用 x^2 乘, 算符 $V(x)$ (x 的某个函数) 的意思是用 $V(x)$ 乘, 算符 $\partial/\partial x$ 的意思是对 x 做偏微商 $\partial\psi/\partial x$ 等等.

若 A 和 B 都是算符, 则算符 AB 的意思是, 我们先用 B 作用, 再用 A 作用, 即 $AB\psi$ 的意思是 $A(B\psi)$. 于是, 例如算符 $x(\partial/\partial x)$ 的意思是 x 乘以 $\partial\psi/\partial x$. 另一方面, 算符 $(\partial/\partial x)x$ 的意思是对 $x\psi$ 取 x 的偏微商, 即

$$\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = x\frac{\partial\psi}{\partial x} + \psi.$$

我们看到, 在一般情况下, 算符 AB 与算符 BA 并不相等.

我们进一步提出一个规则, 即 $A+B$ 作用在 ψ 上得出 $A\psi + B\psi$, 并用这规则定义算符 $A+B$. 例如, 上面的方程可以写为算符方程:

$$\frac{\partial}{\partial x}x = x\frac{\partial}{\partial x} + 1, \tag{4–21}$$

其含义是: 对任意函数 f 有 $(\partial/\partial x)xf = x(\partial/\partial x)f + f$.

问题 4–4 证明

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}x = x\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2\frac{\partial}{\partial x}, \tag{4–22}$$

因此, 对于式 (4–15) 中的 H 有

$$Hx - xH = -\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial}{\partial x}. \tag{4–23}$$

表述 表示

在传统的量子力学公式中大量使用这些算子符号.

传播子的薛定谔方程 把 $K(b,a)$ 想象成变量 b 的函数, 因为它是一个特殊的波函数 (即对应于从 a 开始的粒子的波函数), 我们看到, K 必须也满足薛定谔方程. 这样, 对于式 (4–15) 描述的情况 ($t_b > t_a$), [81]

$$\frac{\partial}{\partial t_b}K(b,a) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_b^2}K(b,a) + V(b)K(b,a)\right]. \tag{4–24}$$

一般, 我们有

$$\frac{\partial}{\partial t_b}K(b,a) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H_bK(b,a), \quad \text{当 } t_b > t_a, \tag{4–25}$$

其中算符 H_b 只作用在变量 b 上.

问题 4–5 使用关系

$$K(b,a) = \int_{-\infty}^{\infty} K(b,c)K(c,a)\mathrm{d}x_c \tag{4–26}$$

(两次分部积分). 若 f 和 g 在无穷远处降到零, 则积出部分等于零, 所以式 (4-30) 成立. 具有式 (4–30) 给出的性质的算符称为**厄米算符**. 在量子力学的所有情形中, 哈密顿量都是厄米算符. 对于比上面所考虑的更复杂的情况, 遍及一维变量 x 的积分变成遍及所有系统变量的积分 (或求和).

若令 f 和 g 都等于 $\psi(x,t)$ 则得

$$\int (H\psi)^*\psi \mathrm{d}x = \int \psi^*(H\psi)\mathrm{d}x, \tag{4–32}$$

若 ψ 满足波动方程 (4–14), 则上式变为

$$\int \frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi \mathrm{d}x + \int \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}\mathrm{d}x = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\int \psi^*\psi \mathrm{d}x\right) = 0. \tag{4–33}$$

这就是说, $\int \psi^*\psi \mathrm{d}x$ 是一个与时间无关的常数. 这点容易解释. 若 ψ 是适当归一化的, 则 $\psi^*\psi$ 是在 x 处找到粒子的概率; 于是, 这个积分是在任何地方找到粒子的概率, 它是一定的 (即是 1), 并且是常数. 当然, 就其相关的波动方 [83]
程而言, ψ 可以乘以任意常数, 并且仍然是一个解. 则 $\psi^*\psi$ 乘以这个常数的模方, 积分是这个常数模方.

$\psi\psi^*$ 的积分是常数, 对于我们定义 $\psi\psi^*$ 为概率幅具有根本性的意义. 用传播子的概念讲, 这意思是, 若在 t_a 时刻 f 是波函数, 则在 t_b 时刻它有同样的模方积分. 即若

$$\psi(b) = \int_{-\infty}^{\infty} K(b,a)f(a)\mathrm{d}x_a, \tag{4–34}$$

则

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(b)\psi(b)\mathrm{d}x_b = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(a)f(a)\mathrm{d}x_a \tag{4–35}$$

或者

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} K^*(b;x'_a,t_a)K(b;x_a,t_a)f^*(x'_a)f(x_a)\mathrm{d}x_a\mathrm{d}x'_a\mathrm{d}x_b$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x_a)f(x_a)\mathrm{d}x_a. \tag{4–36}$$

由于对任何 f, 上式都成立, 我们必须有

$$\int_{-\infty}^{\infty} K^*(b;x'_a,t_a)K(b;x_a,t_a)\mathrm{d}x_b = \delta(x'_a - x_a). \tag{4–37}$$

这就是说, 为了把 ψ 解释为概率幅, 传播子必须满足式 (4–37). 我们已经用薛定谔方程推出了这点. 直接用定义 K 的路径积分来证明这点及其他性质 [例如式 (4–38) 和问题 4–7] 比通过微分方程来证明可能更好些. 当然, 这样做

是可能的, 但证明过程不会像推导这样基本的关系那样简单和灵巧. 人们可以用如下步骤证明式 (4–37): 可以直接从表示 $\exp(\mathrm{i}\varepsilon L/\hbar)$ 得到小间隔 $t_b = t_a + \epsilon$ 的式 (4–37). 再由归纳法, 就得到完全的式 (4–37). 利用路径积分处理量子力学问题的不利之处是, 事实上, 涉及 ψ^* 或 K^* 的关系本身不是浅显的.

用 $K(c,a)$ 乘以式 (4–37) 再对 x_c 积分, 可以证明:

$$\int_{-\infty}^{\infty} K^*(b,c)K(b,a)dx_b = K(c,a), \tag{4–38}$$

[84] 其中 $t_b > t_c > t_a$. 将其与 $\int K(b,c)K(c,a)\mathrm{d}x_c = K(b,a)$ 比较. 我们可用下述方式描述第二个关系: 由 t_a 时刻出发, $K(c,a)$ 给出了其后时刻 t_c 的概率幅. 若我们希望得到更后时刻 t_b 的概率幅, 则可以用传播子 $K(b,c)$ 来做到这点. 另一方面, 若已知 t_b 时的概率幅, 我们希望**回头**去找较早时刻 $t_c(< t_b)$ 的概率幅, 则可以按照式 (4–38) 用函数 $K^*(b,c)$ 来找到它. 因此, 我们可以说, $K^*(b,c)$ 消除了 $K(c,b)$ 的作用.

问题 4–7　证明: $\int K^*(b,a)K(b,c)\mathrm{d}x_b = K^*(c,a)$, 其中 $t_b > t_c > t_a$.

4–2　与时间无关的哈密顿量

有确定能量的定态　哈密顿量 H 与时间无关的特殊情况在实际中是很重要的. 这相应于作用量 S 不显含与时间有关项的情形; 即例如势 $\boldsymbol{A}$ 和 V 中不含 t. 在这种情况, 传播子不可能与绝对时间有关, 而只是时间间隔 $t_b - t_a$ 的函数. 由于这个事实, 波函数是时间的周期函数.

研究微分方程最容易看出有些什么结果. 由薛定谔方程 (4–14) 出发, 我们试探 $\psi = \phi(x)f(t)$ 形式的特解, 这是一个只含时间的函数乘以一个只含位置的函数. 将其代入薛定谔方程, 得

$$\phi(x)f'(t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[H\phi(x)]f(t) \tag{4–39}$$

或

$$\frac{f'(t)}{f(t)} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{H\phi(x)}{\phi(x)}. \tag{4–40}$$

此式左边与 x 无关, 而右边与 t 无关. 若它们始终相等, 则两边无论与变量 t 或变量 x 都无关. 亦即每边都必须是常数. 我们称这个常数为 $-(\mathrm{i}/\hbar)E$. 于是 $f' = -(\mathrm{i}/\hbar)Ef$ 或 $f = f_0\exp(-\mathrm{i}Et/\hbar)$, 并乘上一个任意常数因子. 这样, 此特解有下述形式:

$$\psi(x,t) = \phi(x)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)Et}, \tag{4–41}$$

其中 $\phi(x)$ 满足

$$H\phi = E\phi. \tag{4–42}$$

也就是说, 对这个特解, 波函数以确定频率振荡. 可见, 波函数振荡的频率在经典物理中相应于能量. 所以我们可以说, 当波函数是这种特别形式时, 状态有确定能量 E. 对于 E 的每一个值, 都必须找出不同的特定函数 $\phi(x)$ [方程 (4–42) 的一个解]. [85]

一个粒子在 x 处的概率是该处波函数 $\psi(x)$ 的模方, 即 $|\psi(x)|^2$. 由于式 (4–41), 这等于 $|\phi(x)|^2$, 并且与时间无关. 即在任何地方找到粒子的概率与时间无关. 在这种情况下, 我们说系统处于稳定态, 所谓稳定是指概率作为时间的函数不发生变化.

这个情况与测不准原理多少有点联系; 对于我们精确知道能量 E 的情况, 必然完全不能确定时间. 这与下述思想一致, 处于特定状态中的原子的性质绝对与时间无关, 所以在任何时刻我们都可以得到同样结果.

假设 E_1 是一个可能的能量, 对于它, 方程 (4–42) 有解 $\phi_1(x)$; E_2 是另一个能量值, 对于它, 方程 (4–42) 有另一个解 $\phi_2(x)$. 这样, 我们知道了薛定谔方程的两个特解, 即

$$\psi_1(x,t) = \phi_1(x)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_1 t}$$

和

$$\psi_2(x,t) = \phi_2(x)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_2 t}. \tag{4–43}$$

因为薛定谔方程是线性的, 显然, 若 ψ 是它的解, 则 $c\psi$ 也是它的解. 并且, 若 ψ_1 是它的解, ψ_2 又是它的解, 则 ψ_1 与 ψ_2 的和也是它的一个解. 显然, 函数

$$\psi(x,t) = c_1\phi_1(x)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_1 t} + c_2\phi_2(x)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_2 t} \tag{4–44}$$

也是薛定谔方程的解.

事实上, 可以证明: 若知道了 E 的所有可能值及其相应的函数 $\phi(x)$, 则方程 (4–14) 的任何解 $\psi(x,t)$ 都可以写成这些有确定能量特解的线性组合.

正如我们在节 4–1 中证明过的, 在任何地方, 粒子的总概率是常数. 无论 c_1 和 c_2 是什么值, 这一点总是正确的, 因此, 应用 $\psi(x,t)$ 的式 (4–44), 我们有

$$\begin{aligned}\int \psi^*\psi \mathrm{d}x = {} & c_1^* c_1 \int \phi_1^*\phi_1 \mathrm{d}x + c_1^* c_2 \mathrm{e}^{+(\mathrm{i}/\hbar)(E_1-E_2)t} \int \phi_1^*\phi_2 \mathrm{d}x \\ & + c_1 c_2^* \mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)(E_1-E_2)t} \int \phi_1\phi_2^* \mathrm{d}x + c_2^* c_2 \int \phi_2^*\phi_2 \mathrm{d}x.\end{aligned} \tag{4–45}$$

因为它们给出的结果必定为常数, 因此, 对于 c_1 和 c_2 的所有可能的选择, 时间 [86]

变量项 (即包括 $\exp[\pm(\mathrm{i}/\hbar)(E_1-E_2)t]$ 的项) 必须为零. 这意味着,

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_1^*(x)\phi_2(x)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\phi_1(x)\phi_2^*(x)\mathrm{d}x=0. \tag{4-46}$$

任何两个函数 $f(x)$ 和 $g(x)$ 只要满足 $\int f^*(x)g(x)\mathrm{d}x=0$, 我们说它们是正交的. 这样, 式 (4-46) 说明: 能量不同的两个状态是正交的.

后面我们将研究诸如 $\int f^*(x)g(x)\mathrm{d}x$ 等表达式的含义, 并将看到, 式 (4-46) 记述了下述事实: 若已知一个粒子有能量 E_1 [因此波函数为 $\psi_1=\exp(-\mathrm{i}E_1t/\hbar)\phi_1$], 则发现它有另一不同能量 E_2 [即波函数为 $\psi_2=\exp(-\mathrm{i}E_2t/\hbar)\phi_2$] 的概率幅必然是零.

黑体 提示:

问题 4-8 由 H 是厄米的这一事实证明, E 是实数.[在式 (4-30) 中选 $f=g=\phi$.]

问题 4-9 由 H 是厄米的这一事实证明, 式 (4-46) 成立.[在式 (4-30) 中选 $f=\phi_2, g=\phi_1$.]

定态函数的线性组合 假设相应于一组能级 E_n 的函数不仅是正交的, 而且也是归一化的, 即其模方遍及所有 x 的积分等于 1. 于是我们将有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_n^*(x)\phi_m(x)\mathrm{d}x=\delta_{nm}, \tag{4-47}$$

其中 δ_{nm} 是克罗内克 δ 符号, 它的定义为: 当 $n\neq m$ 时, $\delta_{nm}=0$; 而当 $n=m$ 时, $\delta_{nm}=1$. 许多函数可以表示为这种 $\phi_n(x)$ 的线性组合. 特别是, 可以作为波函数的任何函数都能够如此表示. 即

$$f(x)=\sum_{n=1}^{\infty}a_n\phi_n(x). \tag{4-48}$$

系数 a_n 容易得到, 用 $\phi_m^*(x)$ 乘方程 (4-48) 两边再遍及全部 x 积分, 即得

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_m^*(x)f(x)\mathrm{d}x=\sum_{n=1}^{\infty}a_n\int_{-\infty}^{\infty}\phi_m^*(x)\phi_n(x)\mathrm{d}x=a_m \tag{4-49}$$

这样,

$$a_n=\int_{-\infty}^{\infty}\phi_n^*(x)f(x)\mathrm{d}x. \tag{4-50}$$

[87] 于是, 我们有恒等式

$$f(x)=\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x)\int_{-\infty}^{\infty}\phi_n^*(y)f(y)\mathrm{d}y$$
$$=\int_{-\infty}^{\infty}\left[\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x)\phi_n^*(y)\right]f(y)\mathrm{d}y. \tag{4–51}$$

利用狄拉克 δ 函数, 这表明

$$\delta(x-y)=\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x)\phi_n^*(y). \tag{4–52}$$

可以用这些函数 $\phi_n(x)$ 和能量值 E_n 表示传播子 $K(b,a)$. 我们通过下述考虑来做这件事. 让我们提出问题: 若已知 $f(x)$ 是时刻 t_a 的波函数, 那么时刻 t_b 的波函数是什么呢? 在任何时刻 t 都可以把它写为

$$\psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_nt}\phi_n(x), \tag{4–53}$$

因为它是薛定谔方程的解, 并且任意解都可以写成这种形式. 但是在时刻 t_a, 我们有

$$f(x)=\psi(x,t_a)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_nt_a}\phi_n(x)=\sum_{n=1}^{\infty}a_n\phi_n(x), \tag{4–54}$$

因为我们总可以用式 (4–48) 的形式表示 $f(x)$, 所以我们得到

$$c_n=a_n\mathrm{e}^{+(\mathrm{i}/\hbar)E_nt_a}. \tag{4–55}$$

代入式 (4–53), 有

$$\psi(x,t_b)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_nt_b}\phi_n(x)=\sum_{n=1}^{\infty}a_n\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_n(t_b-t_a)}\phi_n(x). \tag{4–56}$$

对于系数 a_n, 应用式 (4–50), 得

$$\psi(x,t_b)=\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_n(t_b-t_a)}\int_{-\infty}^{\infty}\phi_n^*(y)f(y)\mathrm{d}y$$
$$=\int_{-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x)\phi_n^*(y)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_n(t_b-t_a)}f(y)\mathrm{d}y. \tag{4–57}$$

最后这个式子用时刻 t_a 的波函数 $f(x)$ 完全决定了时刻 t_b 的波函数. 以前我们曾用下式表示过这一关系:

$$\psi(x,t_b)=\int_{-\infty}^{\infty}K(x,t_b;y,t_a)f(y)\mathrm{d}y. \tag{4–58}$$

[88] 将上式与式 (4–57) 比较, 我们最终得到了定义传播子 $K(b,a)$ 的表达式:

$$K(x_b,t_b;x_a,t_a)=\begin{cases}\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x_b)\phi_n^*(x_a)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_n(t_b-t_a)} & \text{当 } t_b>t_a\\ 0 & \text{当 } t_b<t_a\end{cases} \tag{4–59}$$

使 $K(b,a)$ 的这个表达式变换成更方便的表示式是非常有用的. 所谓更方便的表示式是指完全用微分方程 (4–42) 的解来表示传播子, 而后者本来是一个路径积分.

问题 4–10 证明式 (4–59) 中定义的 $K(b,a)$ 满足薛定谔方程.

问题 4–11 对于三维自由粒子, 证明: 解

$$\phi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{x})=\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}/\hbar)\cdot\boldsymbol{x}} \tag{4–60}$$

具有能量 $E_{\boldsymbol{p}}=p^2/2m$. 把矢量 $\boldsymbol{p}$ 看作下标 n 并注意到正交性. 即, 只要 $\boldsymbol{p}\neq\boldsymbol{p}'$, 便有

$$\int\phi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{x})\phi_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{x})\mathrm{d}^3\boldsymbol{x}=0,\quad \text{即使 } E_{\boldsymbol{p}}=E_{\boldsymbol{p}'}. \tag{4–61}$$

因此, 自由粒子传播子必然是

$$K_0(\boldsymbol{x}_b,t_b;\boldsymbol{x}_a,t_a)=\sum_{\boldsymbol{p}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}/\hbar)\cdot(\boldsymbol{x}_b-\boldsymbol{x}_a)}\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)(p^2/2m)(t_b-t_a)}. \tag{4–62}$$

因为 $\boldsymbol{p}$ 是分布在一个连续区域中的, 所以遍及 "记号"$\boldsymbol{p}$ 的求和实际上等价于遍及 $\boldsymbol{p}$ 的所有值的积分, 即

$$\sum_{\boldsymbol{p}}(\quad)=\int(\quad)\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{4–63}$$

这样, 我们找到了由下式给出的自由粒子传播子:

$$K_0(\boldsymbol{x}_b,t_b;\boldsymbol{x}_a,t_a)=\int\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}/\hbar)\cdot(\boldsymbol{x}_b-\boldsymbol{x}_a)}\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)(p^2/2m)(t_b-t_a)}\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{4–64}$$

[89] **问题 4–12** 通过配平方来完成积分 (4–64). 证明会得到自由粒子传播子的形式 [即式 (3–3) 的三维形式].

4–3 自由粒子波函数的归一化

像问题 4–11 中那样给出的自由粒子传播子的推导方法是不能令人满意的, 有两个互相有关的理由. 第一, 如果状态处于一个连续区域中 (如对于自

中归一化, 只要 $k = 2\pi n/L$, 其中 n 是整数 (正数、负数或零). 由此直接得出我们的规则.

在三维空间, 我们可以看到, 使用在三个方向上边长各为 L_x、L_y、L_z 的矩形箱子会有什么结果. 让我们使用周期性边界条件, 即在一个面上各点的波函数的大小和一阶导数分别等于对面相应点上波函数的大小和一阶导数. 归一化的自由粒子波函数是

$$\sqrt{\frac{1}{L_x}}\exp(\mathrm{i}k_x x)\sqrt{\frac{1}{L_y}}\exp(\mathrm{i}k_y y)\sqrt{\frac{1}{L_z}}\exp(\mathrm{i}k_z z)=\frac{1}{\sqrt{V}}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}), \tag{4–72}$$

其中 $V=L_xL_yL_z$ 是箱子的体积; k_x、k_y、k_z 的允许值分别是 $2\pi n_x/L_x$、$2\pi n_y/L_y$、
[93] $2\pi n_z/L_z$, 式中 n_x、n_y、n_z 都是整数. 进而, k_x 在 $\mathrm{d}k_x$ 范围内、k_y 在 $\mathrm{d}k_y$ 范围内、k_z 在 $\mathrm{d}k_z$ 范围内解的数目是

$$\frac{\mathrm{d}k_x}{2\pi}L_x\frac{\mathrm{d}k_y}{2\pi}L_y\frac{\mathrm{d}k_z}{2\pi}L_z=\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}V. \tag{4–73}$$

即在体积 V 中, 归一化的平面波为 $\sqrt{1/V}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})$. 在区域 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}$ ($\boldsymbol{k}$ 空间中的微分体积) 中的状态数是 $V\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}/(2\pi)^3$.

让我们把这些用于问题 4–11, 再回顾节 3–1 阐述过的动量与波数的关系 $p=\hbar k$. 在式 (4–64) 中必须做两点变化. 第一, 因为过去用的波函数是 $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}/\hbar)$, 而这里用的是 $\sqrt{1/V}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}/\hbar)$, 所以当两个波函数相乘时, 会包含另外一个因子 $1/V$. 第二, 必须用 $V\int(\quad)\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}/(2\pi\hbar)^3$ 代替符号 $\sum_{\boldsymbol{p}}(\quad)$, 这就证明了节 4–2 的做法是合理的, 也证明了问题 4–11 中给出的结果.

注意, 因子 V 最后抵消了, 实际上它们也必须是这样, 因为当 $V\to\infty$ 时, 传播子 $K(b,a)$ 必定与箱子的大小无关.

关于数学严格性的一些评注 看到计算的最后结果, 体积 V 被抵消了, 读者可能有一个或两个反应. 一个可能是: 怎么那么巧! 它如应该那样地被抵消了, 以使箱壁没有影响? 另一个也许是: 为什么要用这种复杂的 "不干净" 又不严格的方式来做这件事? 加了箱壁, 它又没有带来什么差别, 等等; 所有这些本来可以做得远为细致一些; 严格的数学论证并不需要箱壁; 等等. 有什么反应取决于你注意的是物理还是数学. 关于物理学中数学严格性的地位问题, 数学家和物理学家之间有许多误解. 因此, 这里议论一下每种方法 (箱归一化或数学严格方法) 的价值或许是适宜的.

当然, 有一个比较不值一提的论点: 哪个方法最容易为人熟悉, 也就是哪一个需要的新知识最少. 以前, 大多数物理学家已经看到过关于如何在箱子中计算状态的论述.

要它有限. 我们可以用飞行时间技术测量这个粒子的动量; 即我们可以观察粒子在时间 $t=T$ 内移动 (假设没有任何力) 的距离. 若位置是 y, 则速度是 y/T, 动量是 $p=my/T$. 动量测量的误差为 $\pm mb/T$, 只要 T 足够大, 就能使这误差小到符合要求.

我们来分析按这个实验决定的动量概率 $P(p)$. 动量在 p 和 $p+dp$ 之间的 [97]
概率 $P(p)\mathrm{d}p$ 是下面这一情况发生的概率 $P(y)\mathrm{d}y$, 即若所有影响粒子的势突然消失则在时间 T 之后会在点 y 和 $y+\mathrm{d}y$ 之间发现粒子的概率. 当然, 这就要求我们用 $p=my/T$ 把 p 与 y 联系起来. 设粒子在 $t=0$ 时的波函数由 $f(x)$ 给出, 我们的问题是要找出直接用 $f(x)$ 表示的 $P(p)$.

粒子在时间 $t=T$ 内到达 y 点的概率幅是

$$\psi(y,T)=\int_{-\infty}^{\infty}K_0(y,T;x,0)f(x)\mathrm{d}x. \tag{5–1}$$

用自由粒子传播子 K_0 (3.3 式) 代入后, 这个表达式变成

$$\psi(y,T)=\left(\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\hbar T}\right)^{1/2}\times\exp\left\{\frac{\mathrm{i}my^2}{2\hbar T}\right\}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{\frac{\mathrm{i}m(-2yx+x^2)}{2\hbar T}\right\}f(x)\mathrm{d}x. \tag{5–2}$$

这个概率幅的模方给出粒子在 y 和 $y+\mathrm{d}y$ 之间的概率. 按照我们的定义, 在 $T\to\infty$ 极限, 这与粒子的动量在 p 与 $p+\mathrm{d}p$ 之间的概率恒等.

$$\begin{aligned}P(y)\mathrm{d}y&=\frac{m\mathrm{d}y}{2\pi\hbar T}\left|\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{\frac{\mathrm{i}m(-2yx+x^2)}{2\hbar T}\right\}f(x)\mathrm{d}x\right|^2\\&=P(p)\mathrm{d}p\qquad\text{当 }T\to\infty.\end{aligned} \tag{5–3}$$

再代入 $p=my/T$, 并取 $T\to\infty$ 的极限, 结果是

$$P(p)\mathrm{d}p=\frac{\mathrm{d}p}{2\pi\hbar}\left|\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{\frac{-\mathrm{i}px}{\hbar}+\frac{\mathrm{i}mx^2}{2\hbar T}\right\}f(x)\mathrm{d}x\right|^2. \tag{5–4}$$

我们早已假定, 开始时粒子应限制在原点附近 $\pm b$ 的区域内. 这意味着, 对于绝对值大于 b 的 x, 初始波函数 $f(x)$ 降到零. 现在随着 T 变大, 量 $\mathrm{i}mb^2/2\hbar T$ 变到小得可以忽略的程度. 因为绝对值大于 b 的 x 对积分 (5–4) 没有贡献, 概率 $P(p)\mathrm{d}p$ 近似为 $\mathrm{d}p/2\pi\hbar$ 乘以下面概率幅的模方 ① [98]

$$\phi(p)=\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{\frac{-\mathrm{i}px}{\hbar}\right\}f(x)\mathrm{d}x. \tag{5–5}$$

① 许多作者愿意把因子 $1/2\pi\hbar$ 说成是在 $\phi(p)$ 的定义中的一部分, 在那儿, 它表示为 $1/\sqrt{2\pi\hbar}$. 然而, 按照节 4–3 中的叙述, 我们乐于把它写成我们已经用过的形式, 并记住, 对于每一维空间, 动量的微分元总包括因子 $1/2\pi\hbar$. 例如, 三维动量空间中动量的微分元是 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}/(2\pi\hbar)^3$.

这个结果° 的另一种解释由图 5–1 给出, 并由图 5–2 进一步展开.

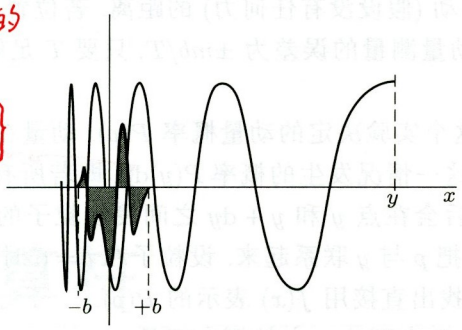


图 5–1　自由飞行粒子在时间间隔 T 内到达位置 y 的概率幅由两个函数的乘积决定. 第一个是粒子从某个位置 x 开始的概率幅 $f(x)$, 如图中阴影曲线所示. 第二个从 x 跑到 y 的概率幅是自由粒子传播子 $K(y,T;x,0)$, 如图中波长缓慢变化的正弦波所示. (其中我们把最终位置 y 当作这个函数的原点, 因为 x 是我们的变量.) 若与 $f(x)$ 是非零的距离 $-b$ 到 $+b$ 相比较, 点 y 距原点很远, 则这个波的波长近似为常数. 波的近似形式为 $\exp[(-\mathrm{i}/\hbar)(my/T)x]$. 这两个函数乘在一起并对 x 积分, 便获得最后到达的概率幅. 因为在相同时间 T 内, 所有粒子都飞行近似相等的距离 y(还假设 $y \gg b$), 所以, 这个最终的概率幅等价于粒子有动量 $p = my/T$ 的概率幅

式 (5–5) 给出的动量概率幅的表达式适用于一维情况. 容易将这个定义推广到三维情形, 这时动量概率幅是

[100]

$$\phi(\boldsymbol{p}) = \int \exp\left\{\frac{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}}{\hbar}\right\} f(\boldsymbol{x})\mathrm{d}^3\boldsymbol{x}, \tag{5–6}$$

其中, 假定波函数 $f(\boldsymbol{x})$ 在三维坐标空间的所有点上有定义. 这是 $t = 0$ 时粒子具有动量 $\boldsymbol{p}$ 的概率幅. (注意, 在 $t = T$ 时它**没有**定义. 时间间隔 T 是测量装置的一部分, 它可以改变而不影响动量概率幅.) 这个概率幅的模方乘以动量微分元, 就给出了动量 $\boldsymbol{p}$ 在三维动量空间间隔 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}/(2\pi\hbar)^3$ 内的概率.

我们已经分析了以飞行时间技术为基础的动量测量. 然而, 这种分析也适用于其他技术. 分析测量动量的任何技术都会给出同样的动量概率幅. 假定测量同一个量 (动量) 有两种方法 (或技术), 若其中之一给出的结果与另一个不同, 则我们必须解释为什么这个或另一个仪器出错了. 因此, 如果同意飞行时间技术是测量动量的适当方法, 那么, 只要系统处于 $f(x)$ 态, 任何其他测量动量的仪器必须给出同样的动量分布结果 $P(p)\mathrm{d}p$. 任何测量动量仪器的结果分析都会给出动量 p 的概率幅的相同表示 $\phi(p)$, 顶多可能差一个无关紧要的常数相位 [即 δ 为常数的因子 $\exp(\mathrm{i}\delta)$]. 作为一例, 考虑下面的问题.

问题 5–1　考虑任何一个设计得用经典近似方法来测量动量的实验装置,

这两个积分中的第一个是狄拉克 δ 函数的积分表示, 具体地讲, 它是 $2\pi\hbar\delta(E_b - E_a)$. 第二个积分的形式为

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}\mathrm{d}\tau. \tag{5–15}$$

这后一积分在量子力学问题中经常出现. 若 ω 是实数, 则积分不收敛. 为了完成现在的计算, 我们把 ω 换成复数 $\omega + \mathrm{i}\epsilon$. 当 ω 和 ϵ 都是实数时, 积分的值为 $\mathrm{i}/(\omega + \mathrm{i}\epsilon)$.

现在一个可能的办法是, 取这个因子当 ϵ 趋近于零时的极限, 并把结果直接解释成 i/ω. 然而, 在将来的工作中, 这种解释会导致不正确 (或说不完全) 的结果. 我们正在计算的这个函数是传播子, 在将来的工作中, 常常要遍及 ω 的值或与之相当的变量对它 (乘以某其他函数) 积分. 如果从表达式中去掉 ϵ, 那么这种积分在 $\omega = 0$ 处会有极点, 我们将完全不知如何办.

在这种极点处只取积分的主要部分是不正确的, 它将导致错误的结果. 具体地讲, 这种结果意味着: 对这个传播子作逆变换, 不会返回去给出从之开始的原来坐标表象的传播子. 此变换结果与正确的传播子的差别在于, 对小于零
[104] 的时间值, 此变换结果不会等于零. 由这个积分获得正确结果的一个方法是, 把这个极点放到实轴上方一无限小距离处. 只要把 ϵ 留在表达式中就可以做到这点.

若我们使这个表示有理化

$$\frac{\mathrm{i}}{\omega + \mathrm{i}\epsilon} = \frac{\mathrm{i}(\omega - \mathrm{i}\epsilon)}{\omega^2 + \epsilon^2} = \frac{\mathrm{i}\omega}{\omega^2 + \epsilon^2} + \frac{\epsilon}{\omega^2 + \epsilon^2}, \tag{5–16}$$

则我们可以把右边的第一项解释为 i/ω, 并且在以后涉及这一项的积分中使用其主要部分. 第二项在 ϵ 趋近零时变成 $\pi\delta(\omega)$, 并且在以后的积分中必须把它解释成这样. 这就是说, 如果希望用更精确的数学定义, 那么应该用 P. P. $(\mathrm{i}/\omega) + \pi\delta(\omega)$ 代替 $\mathrm{i}/(\omega + \mathrm{i}\epsilon)$. 这意味着

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}\mathrm{d}\tau &= \lim_{\epsilon\to 0+} \frac{\mathrm{i}}{\omega + \mathrm{i}\epsilon} \\ &= \mathrm{P.P.}\left(\frac{\mathrm{i}}{\omega}\right) + \pi\delta(\omega).\end{aligned} \tag{5–17}$$

(结果见附录 (A.7) 式) 在所有包含 ϵ 的表示式中都隐含着应取 $\epsilon \to 0$ 时的极限.

回过头来计算传播子, 我们用 $(E_b - p_a^2/2m)/\hbar$ 代替 ω 发现,

$$k_0(\boldsymbol{p}_b, E_b; \boldsymbol{p}_a, E_a) = \frac{(2\pi\hbar)^4\delta^3(\boldsymbol{p}_b - \boldsymbol{p}_a)\delta(E_b - E_a)\mathrm{i}\hbar}{E_a - p_a^2/2m + \mathrm{i}\epsilon}. \tag{5–18}$$

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

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

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

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

问题 5–10 设量 A 相应于位置的 x 坐标. 证明, 当函数 $G_A(x,x')$ 取为 [115]

$$G_x(x,x')=x\delta(x-x')\delta'(y-y')\delta'(z-z') \tag{5–51}$$

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

$$\mathcal{X}f(x)=xf(x). \tag{5–52}$$

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

$$\mathcal{A}\chi_{a,b,c,\cdots}(x)=a\chi_{a,b,c,\cdots}(x). \tag{5–53}$$

问题 5–11 证明上式成立.

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

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

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

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

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

确实成立, 因为 a 和 b 只是数. 同时还有

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

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

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

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

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

$$\mathcal{A}\chi = a\chi \qquad \mathcal{B}\chi = b\chi \qquad \mathcal{C}\chi = c\chi \qquad \cdots . \tag{5–56}$$

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

$$\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial\chi}{\partial x} = a\chi, \quad \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial\chi}{\partial y} = b\chi, \quad \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial\chi}{\partial z} = c\chi, \tag{5–57}$$

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

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

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

我们首先注意到, $\phi_n(x)$ 是只要系统在点 x, 它就处于状态 n 的概率幅. 因此, 根据前一节 (参看节 5–2) 的讨论, $\phi_n^*(x)$ 是只要系统在点 x, 它就处于状态 n 的概率幅. 现在, 我们用这种方式解释式 (5–58). 在 t_a 时刻从位置 x_a 出发而在时刻 t_b 跑到位置 x_b 的概率幅是所有可能情况的和. 现在这些可能情况将

[117] 分成各种跃迁可能发生的能量状态. 因此, 我们必须对各个状态 n 的下列几项之积求和:

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

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

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

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

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

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

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

$$F(t_c)=\int_{-\infty}^{\infty}K_0(b,c)V(x_c,t_c)K_0(c,a)\mathrm{d}x_c, \tag{6–10}$$

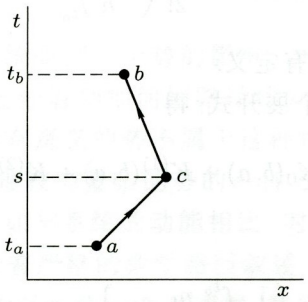


图 6–1 粒子由 a 开始, 自由运动到 c. 在此, 它受势 $V[x(s),s]=V_c$ 作用 (或说散射). 之后, 又自由运动到 b. 这样运动的概率幅由式 (6–10) 给出. 若这个概率幅对点 c 的所有可能位置积分, 则结果是微扰展开式的一阶项

把此式代入式 (6–8), 给出 $[V(c)=V(x_c,t_c)]$

$$K^{(1)}(b,a)=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\int_{-\infty}^{\infty}K_0(b,c)V(c)K_0(c,a)\mathrm{d}x_c\mathrm{d}t_c, \tag{6–11}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[125]

$$\int_{t_a}^{t_b}\int_{t_a}^{t_b} V[x(s),s]V[x(s'),s']\mathrm{d}s'\mathrm{d}s = \left\{\int_{t_a}^{t_b}\int_{s}^{t_b} + \int_{t_a}^{t_b}\int_{t_a}^{s}\right\} V[x(s),s]V[x(s'),s']\mathrm{d}s'\mathrm{d}s. \tag{6–15}$$

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

$$\int_{t_a}^{t_b}\int_{s'}^{t_b} V[x(s),s]V[x(s'),s']\mathrm{d}s\mathrm{d}s'. \tag{6–16}$$

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

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

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

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

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

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

其中我们已经用 $\boldsymbol{x}_c$ 表示从原点到点 c 的矢量, $\mathrm{d}^3\boldsymbol{x}_c$ 表示矢量 $\boldsymbol{x}_c$ 所有分量微分的乘积. 对 t_c 的积分给出 (参看附录, 方程(A-5))

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

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

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

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

其中 $\boldsymbol{i}_a$ 和 $\boldsymbol{i}_b$ 分别是 $-\boldsymbol{x}_a$ 和 $\boldsymbol{x}_b$ 方向上的单位矢量 (即 $\boldsymbol{i}_a=-\boldsymbol{x}_a/r_a$), 我们已经使用了下述事实带来的近似, 即 r_a 远大于势不能忽略的任何 $|\boldsymbol{x}_c|$ 的值. 只有在指数因子中才有必要保留 $|\boldsymbol{x}_c|$ 的一阶项, 因为这个因子对于相位的小的相对变化相当敏感. 这里我们需要 [132]

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

利用这些近似, 传播子可写为

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

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

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

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

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

相位对 r_b 的微商产生点 b 处的波数

$$k = \frac{m}{\hbar}\frac{r_a + r_b}{T}, \tag{6–35}$$

它意味着动量的大小是 mu [参看式 (3–12)].

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

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

$$\boldsymbol{p}_a = mu\boldsymbol{i}_a, \tag{6–36}$$

$$\boldsymbol{p}_b = mu\boldsymbol{i}_b. \tag{6–37}$$

这样, 式 (6–33) 可写为

$$K^{(1)}(b,a) \approx -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left(\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\hbar}\right)^{5/2}\frac{u}{T^{1/2}r_a r_b}\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{mu^2}{2}T\right\}$$

$$\times\int\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}_a - \boldsymbol{p}_b)\cdot\boldsymbol{x}_c\right\}V(\boldsymbol{x}_c)\mathrm{d}^3\boldsymbol{x}_c. \tag{6–38}$$

交换的负值

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

$$v(\check{\boldsymbol{p}}) = \int \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\check{\boldsymbol{p}}/\hbar)\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}. \tag{6–39}$$

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

因此,

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

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

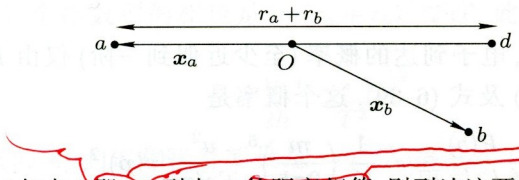


图 6-7 如果点 d 与点 b(即 r_b) 到点 O 的距离相等, 则到达这两点电子数的差 (或比) 只可能与散射现象有关. 若点 d 处于未散射电子的直线上, 则到达点 b 的电子数与 (好像没有散射源似的) 到达点 d 的电子数之比是散射到点 b 的概率

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

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

[136]

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

比较式 (6-42) 和式 (6-43), 我们看到, 单位立体角的截面是

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2|v(\breve{\boldsymbol{p}})|^2. \tag{6-44}$$

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

必须强调, 这种有效靶的概念纯粹是经典的, 并且便于记录散射概率. 它与原子尺度之间没有任何直接的关系, 也不可设想散射机构是恰好局限在这

[137]

个面积内. 例如, 人们所希望在靶后按经典方式发现的阴影并不按经典意义

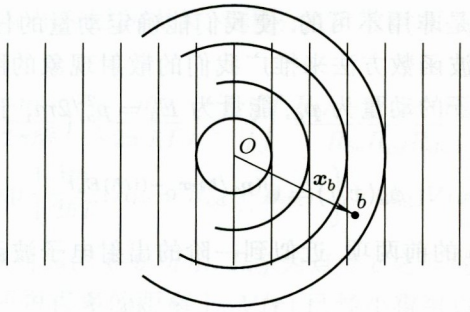


图 6–10　以等价波表示的电子束向着 O 处的原子核运动. 此束中的最强的一部分不受影响地运动, 仍是动量为 $\boldsymbol{p}_a$ 的平面波. 此束的一小部分在原子核处散射, 以球面波形式离开 O 点运动. 于是, 在原子核 O 的距离为 $\boldsymbol{x}_b$ 的某点 b 处, 电子波总强度 (电子数) 分成两部分. 第一部分是平面波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}_a/\hbar)\cdot\boldsymbol{x}_b}$ 给出的未散射束. 第二部分是球面波形式的散射波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}(p/\hbar)r_b}/r_b$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

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

$$V(\boldsymbol{x},t)=U(\boldsymbol{x})\cos\omega t. \tag{6–65}$$

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

[144]

6–5　与时间有关的微扰及跃迁概率幅

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

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

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

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

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

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

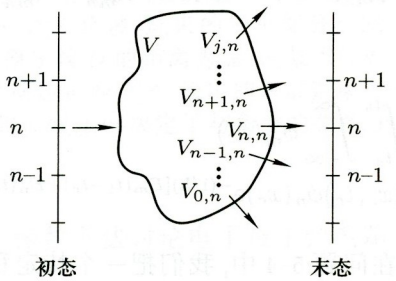


图 6–11 初始处于第 n 个能级的系统受势 V 影响, V 可以把系统 "散射" 进它所有可能的状态. 例如散射进第 m 个态的概率幅正比于 V_{mn} 特别是在时间间隔 $\mathrm{d}t$ 内, 系统从状态 n 散射到状态 m 的概率幅是 $-(\mathrm{i}/\hbar)V_{mn}(t)\mathrm{d}t$

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

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

$$\lambda_{mn}^{(2)} = \left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2 \int_{t_a}^{t_b} \left[\int_{t_a}^{t_c} \sum_j \mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_m(t_b-t_c)} V_{mj}(t_c) \times \mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_j(t_c-t_d)} V_{jn}(t_d) \mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_n(t_d-t_a)} \mathrm{d}t_d\right] \mathrm{d}t_c. \tag{6–74}$$

问题 6–18 推导并解释积分方程

$$\lambda_{mn}(t_b, t_a) = \delta_{mn}\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_m(t_b-t_a)} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b} \mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_m(t_b-t_c)} \sum_j V_{mj}(t_c)\lambda_{jn}(t_c, t_a)\mathrm{d}t_c. \tag{6–75}$$

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

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

给出这个结果的直接物理解释. 然后直接从薛定谔方程推出这一结果.

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

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

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

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

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

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

n 跃迁到 m 的概率幅是

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

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

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

在时间间隔 T 内的跃迁概率便是

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

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

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

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

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

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

方法是, 从态 n 到某特定态 m 的单位时间的跃迁概率是

$$\frac{\mathrm{d}P(n\to m)}{\mathrm{d}t}=\frac{2\pi\delta(E_n-E_m)|M_{n\to m}|^2}{\hbar}. \tag{6–87}$$

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

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

$$V_{mn}=\frac{1}{V}\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{p}_b/\hbar)\cdot\boldsymbol{x}}V(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}_a/\hbar)\cdot\boldsymbol{x}}\mathrm{d}^3\boldsymbol{x}=\frac{1}{V}v(\breve{\boldsymbol{p}}), \tag{6–88}$$

式中 $\breve{\boldsymbol{p}}=\boldsymbol{p}_a-\boldsymbol{p}_b$ 散射过程中能量守恒, 所以 $p_a^2/2m=p_b^2/2m$. 这意味着动量 $\boldsymbol{p}_a$ 和 $\boldsymbol{p}_b$ 的大小相同. 我们令它们等于 p, 即 $|\boldsymbol{p}_b|=|\boldsymbol{p}_a|=p$. 按照通常写微分动量元的惯例, 其动量在动量空间的体积元 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_b$ 中的状态数是 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_b/(2\pi\hbar)^3=Vp^2\mathrm{d}p\mathrm{d}\Omega/(2\pi\hbar)^3$, 式中 $\mathrm{d}\Omega$ 是包含动量 $\boldsymbol{p}_b$ 的立体角元. 能量区域的元 $\mathrm{d}E$ 与动量空间的元有联系, 其关系为 [152]

$$\mathrm{d}E=\mathrm{d}\frac{p^2}{2m}=\frac{p\mathrm{d}p}{m}. \tag{6–89}$$

于是粒子飞入立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 内的动量状态的密度是

$$\rho(E)=mp\mathrm{d}\Omega\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{6–90}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}=\frac{mp}{(2\pi\hbar^2)^2}\frac{\mathrm{d}\Omega}{V}|v(\breve{\boldsymbol{p}})|^2. \tag{6–91}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\sigma u_a}{V}. \tag{6–92}$$

因此, 我们得到了关于截面的结果

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2|v(\check{\boldsymbol{p}})|^2, \tag{6–93}$$

这恰是我们在式 (6–44) 中得到的结果.

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

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

[153]

$$\frac{\mathrm{d}P(n\to m)}{\mathrm{d}t}=\frac{2\pi}{\hbar}|M_{n\to m}|^2[\delta(E_m-E_n-\hbar\omega)+\delta(E_m-E_n+\hbar\omega)]. \tag{6–94}$$

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

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

$$P(1\to 2)=|V_{12}|^2|\phi(\omega_0)|^2/\hbar^2, \tag{6–95}$$

只要 $g(t)$ 可用其傅里叶变换

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

表示, 并且 $\omega_0=(E_1-E_2)/\hbar$.

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

$$\phi(\omega)=\int_{-T}^{T}g(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t \tag{6–97}$$

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

高阶项 考虑微扰展开中的二阶项是有意义的. 在一些问题中, 对于所感兴趣的特定态 n 和 m 有 $V_{mn}=0$, 这时二阶项特别重要. 设我们正好有这样问题, 再设还有另一些态 $j\neq n$, 对它们, $V_{jn}\neq 0$. 一阶项是零, 并且只要 $m\neq n$, 零阶项同样是零. 所以跃迁概率幅计算中的最低阶项是二阶项. [154]

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

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

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

$$M_{n\to m}=\sum_j\frac{V_{mj}V_{jn}}{E_j-E_n}.\tag{6–99}$$

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

另一方面, 在某些情况下, 可能有这样的情况, 即可能有到另外某个连续态的一阶跃迁 (例如, 一原子核可能以多种方式衰变). 在这种情况下, 式 (6–99) 中的求和是没有意义的; 因为我们必须确定在接近极点处如何办. 正是 [155]

计算状态能量的改变 在计算跃迁概率幅的过程中, 我们只考虑了 $m \neq n$ 的那些状态. 现在我们把注意力转移到 $m = n$ 的项. 考虑微扰展开式中的零阶项和一阶项, 则有 [159]

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

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

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

$$\Delta E_n = V_{nn}. \tag{6–113}$$

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

加上微扰展开的二阶项, 跃迁元为

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

现在假设没有简并. 先考虑级数二阶项中 $j = n$ 的项. 对这个特定项的积分恰是 $T^2/2$. 对于 $j \neq n$ 项的积分同样容易完成, 其结果是 [160]

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

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

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

为求其值, 需要计算积分

$$\langle\chi|V[x(t),t]|\psi\rangle_{S_0}=\iiint_{x_a}^{x_b}\chi^*(x_b)V[x(t),t]\mathrm{e}^{\mathrm{i}S_0/\hbar}\psi(x_a)\mathcal{D}x(t)\mathrm{d}x_a\mathrm{d}x_b. \tag{7–9}$$

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

$$\langle\chi|V[x(t),t]|\psi\rangle_{S_0}=\iiint\chi^*(x_b)K_0(b,c)V(c)K_0(c,a)\psi(x_a)\mathrm{d}x_c\mathrm{d}x_a\mathrm{d}x_b. \tag{7–10}$$

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

可以使用式 (3–42) 来缩短我们的记号; 方法与前面缩短式 (6–23) 的记号成式 (6–25) 中的形式的方法一致. 定义函数 $\psi(x_c,t_c)$ 为 [168]

$$\psi(x_c,t_c)=\int_{-\infty}^{\infty}K_0(c,a)\psi(x_a)\mathrm{d}x_a, \tag{7–11}$$

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

$$\chi^*(x_c,t_c)=\int_{-\infty}^{\infty}\chi^*(x_b)K_0(b,c)\mathrm{d}x_b, \tag{7–12}$$

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

用这些新的波函数, 微扰展开式中的一阶项可以简化为

$$\left\langle\chi\left|\int_{t_a}^{t_b}V[x(t),t]\mathrm{d}t\right|\psi\right\rangle_{S_0}=\int_{t_a}^{t_b}\int_{-\infty}^{\infty}\chi^*(x_c)V(c)\psi(x_c)\mathrm{d}x_c\mathrm{d}t_c. \tag{7–13}$$

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

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

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

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

上式中被积函数本身也是一个跃迁元, 可写为

$$\langle\chi|V[x(t),t]V[x(s),s]|\psi\rangle=\iint\chi^*(c)V(c)K_0(c,d)V(d)\psi(d)\mathrm{d}x_d\mathrm{d}x_c, \tag{7–15}$$

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

[169] 这样, 微扰展开式中的二阶项变成

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2\hbar^2}\left\langle\chi\left|\int_{t_a}^{t_b}V[x(t),t]\mathrm{d}t\int_{t_a}^{t_b}V[x(s),s]\mathrm{d}s\right|\psi\right\rangle_{S_0}\\&=\frac{1}{2\hbar^2}\iint\chi^*(c)V(c)K_0(c,d)V(d)\psi(d)\mathrm{d}x_d\mathrm{d}t_d\mathrm{d}x_c\mathrm{d}t_c.\end{aligned} \tag{7–16}$$

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

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

$$\sigma=\frac{-1}{M\omega\sin\omega T}\int_{t_a}^{t_b}\int_{t_a}^{t}g(x(t),t)g(x(s),s)\sin\omega(t_b-t)\sin\omega(s-t_a)\mathrm{d}s\mathrm{d}t, \tag{7–17}$$

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

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

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

于是问题的困难部分化为寻找

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

是时间 s 的函数.

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

$$F[x(t)] \to F(\cdots, x_i, x_{i+1}, \cdots). \tag{7–21}$$

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

$$\frac{\delta F}{\delta x(s)} \to \frac{1}{\epsilon}\frac{\partial F}{\partial x_i}. \tag{7–22}$$

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

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

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

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

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

人们还可以使用微分概念. 恰如我们可以写

$$\mathrm{d}f = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}\mathrm{d}x_i,$$

我们也可以写下任何泛函数的一阶变分

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta x(s)}\delta x(s)\mathrm{d}s, \tag{7–24}$$

其中 $\delta x(s)$ 是路径在 $x(s)$ 处的微分变化.

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

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

其中偏导数取 $t=s$ 处的值.

问题 7–2 如果 $F[x]=x(t)$, 证明: [172]

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

问题 7–3 证明

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

的泛函导数由下式给出:

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

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

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

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

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

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

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

$$\left\langle\frac{\delta F}{\delta x(s)}\right\rangle_S=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle F\frac{\delta S}{\delta x(s)}\right\rangle_S. \tag{7–30}$$

这个普遍关系有许多重要的推论.

用 (7–30) 式作为出发点来定义量子力学的定律是可能的. 可以反过来推导出 (比如说) (7–6) 式. 如果要求做某种量子力学的推广, 那么可以假设这种推广包括在 $\exp(\mathrm{i}S/\hbar)$ 项中的作用量 S 里, 或者也许由像式 (7–30) 那样的形式 [173]

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

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

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

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

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

其中已经去掉了积出的部分.

问题 7–4 讨论为什么积出的部分消失了.

结果是

$$\left\langle \frac{\partial F}{\partial x_k} \right\rangle_S = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \left\langle F \frac{\partial S}{\partial x_k} \right\rangle_S, \tag{7–33}$$

它与式 (7–30) 具有相同的内容.

最好把这个关系式写成微分形式

$$\langle \delta F \rangle_S = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \langle F \delta S \rangle_S, \tag{7–34}$$

因为这时不需要标出 F 和 S 所依赖的特定变量.

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

[174]

7–3 某些特殊泛函的跃迁元

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

设粒子路径上的作用量由下式给出:

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

在每个路径加上小的变化 $\delta x(t)$, 结果 (到一阶) 是

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

使用式 (7–34), 有

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

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

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

若选择特定时刻 t_k, 和以前一样, 令 x_k 是相应的路径位置, 则

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

应用式 (7–33), 得

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

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

若在式 (7–37) 中选一个特定函数 $F=1$, 则 $\delta F=0$, 并且有 [175]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\left\langle m\frac{x_{k+1}-x_k}{\epsilon}x_k\right\rangle-\left\langle x_km\frac{x_k-x_{k-1}}{\epsilon}\right\rangle=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\langle 1\rangle .\tag{7–45}$$

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

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

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

$$\left\langle x_km\frac{x_k-x_{k-1}}{\epsilon}\right\rangle\tag{7–46}$$

和

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

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

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

换个方式, 可以把它写为

$$\left\langle\left(\frac{x_{k+1}-x_k}{\epsilon}\right)^2\right\rangle=-\frac{\hbar}{\mathrm{i}m\epsilon}\langle 1\rangle .\tag{7–49}$$

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

若对一个短时间间隔 Δt, 定义平均速度为 (比如说) $[x(t+\Delta t)-x(t)]/\Delta t$, [177]
则其 "平均" 平方值是 $-\hbar/(\mathrm{i}m\Delta t)$. 即对一个短时间间隔的速度 "平均" 平方值是有限的, 但当间隔变得越来越短时, 它变得越来越大.

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

问题 7–6 对在三维空间 (x,y,z) 中运动的粒子, 证明 [178]

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

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

把动能的跃迁元简单地写为

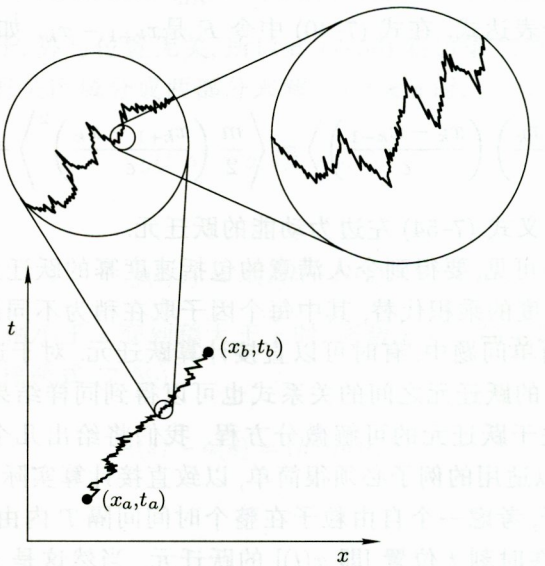


图 7–1 量子力学粒子的典型路径在小范围内是高度无规的, 如草图中所示. 因此, 尽管平均速度是确定的, 方均速度却在任何点都不存在. 换句话说, 路径是不可微的

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

$$\frac{\partial^2 g}{\partial s^2} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}m}\delta(s-t)\langle 1\rangle, \tag{7–63}$$

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

$$\langle x(t)x(s)\rangle = \begin{cases} \left[\overline{x}(t)\overline{x}(s) + \dfrac{\hbar}{\mathrm{i}m}\dfrac{t(T-s)}{T}\right]\langle 1\rangle & \text{当 } t<s, \\ \left[\overline{x}(t)\overline{x}(s) + \dfrac{\hbar}{\mathrm{i}m}\dfrac{s(T-t)}{T}\right]\langle 1\rangle & \text{当 } t>s. \end{cases} \tag{7–64}$$

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

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

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

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

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

$$\langle x(t)x(s)\rangle = g(t,s) = [\overline{x}(t)\overline{x}(s) + G(t,s)]\langle 1\rangle. \tag{7–65}$$

则

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

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

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

其中 G 和 $\overline{x}$ 是某种函数.]

7–5 跃迁元与算符记号

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

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

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

$$F = m\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon}. \tag{7–72}$$

于是我们有

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

式 (7–73) 右边可以写作

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

现在使用波动方程, 并由问题 4-3, 有 [185]

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

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

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

$$\int \chi^*\ (x,t+\epsilon)x\psi(x,t+\epsilon)\mathrm{d}x = \int \chi^*(x,t)x\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

$$-\frac{\mathrm{i}\epsilon}{\hbar}\left[\int \chi^*(x,t)x[H\psi(x,t)]\mathrm{d}x - \int [H\chi(x,t)]^* x\psi(x,t)\mathrm{d}x\right]. \tag{7–77}$$

因此,

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

$$\langle\chi|m\dot{x}|\psi\rangle = -\frac{\mathrm{i}m}{\hbar}\int \chi^*(xH - Hx)\psi\mathrm{d}x. \tag{7–78}$$

这与下式相同:

$$-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}m\int \chi^*\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial\psi}{\partial x}\mathrm{d}x = \int \chi^*\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial\psi}{\partial x}\mathrm{d}x, \tag{7–79}$$

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

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

是 χ 和 ψ 的动量表象, 则可以证明:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\chi^*(x)\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty}\chi^*(p)p\psi(p)\frac{\mathrm{d}p}{2\pi\hbar}. \tag{7–81}$$

问题 7–11 证明这一点.

研究此关系的另一个方式如下. 考虑下式给出的跃迁概率幅:

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

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

$$x_a = x'_a - \Delta. \tag{7–83}$$

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

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

第八章

谐振子

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

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

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

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

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

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

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

所以我们找到 [202]

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

这些结果可以与由式 (8–7) 和 (8–8) 给出的波动方程的解相比较.

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

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

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

$$\psi(x)=\sum_n \psi_n\phi_n(x),\quad \chi(x)=\sum_n \chi_n\phi_n(x). \tag{8–23}$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\chi^*(x_b)K(x_b,T;x_a,0)\psi(x_a)\mathrm{d}x_a\mathrm{d}x_b=\sum_n \chi_n^*\psi_n\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_nT}. \tag{8–24}$$

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

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

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

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

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

由这个结果证明: $E_n=\hbar\omega[n+(1/2)]$, 以及 [203]

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

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

综合式 (8–31) 和 (8–32), 我们可以把拉格朗日量写为

$$L=\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\dot{q}_j^2-\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}v_{jk}q_jq_k. \tag{8–34}$$

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

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

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

$$\ddot{\bar{q}}_j(t)=-\sum_{k=1}^{n}v_{jk}\bar{q}_k(t) \tag{8–36}$$

[205]

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

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

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

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

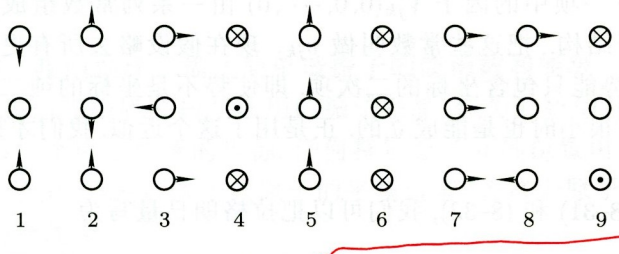


图 8–1 CO_2 分子的简正模. 符号 ⊙ 表示由低平面向外运动, 而 ⊗ 表示向里运动. 模 1 到 4 是周期运动; 模 5 到 7 是连续平动; 模 8 和 9 是连续转动

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

$$q_j(t) = a_j \cos \omega t. \tag{8–37}$$

将其代入式 (8–36), 给出

$$\omega^2 a_j = \sum_{k=1}^{n} v_{jk} a_k. \tag{8–38}$$

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

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

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

$$\sum_{j=1}^{n} a_{j\alpha}^2 = 1. \tag{8–40}$$

解经典运动方程 设位移 q 以频率 ω 周期变化. 于是我们必须解 [214]

$$-\omega^2 q_j(t) = \nu^2[q_{j+1}(t) - 2q_j(t) + q_{j-1}(t)]. \tag{8–70}$$

可以把这组方程写成行列式. 而且事实上可以用数学理论来解如此得到的行列式方程. 不过这只是意味着可以直接解此方程, 并且用那种方式更容易些.

我们将只在 $\sqrt{-1}$ 意义下使用符号 i, 而不用它做角标. 解有下述形式:

$$q_j(t) = \mathrm{Re}\{A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(Kj-\omega t)}\} = \mathrm{Re}\{a_j\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\}, \tag{8–71}$$

其中 β 是取离散值的常数. 将其代入式 (8–70) 便可证明它是解. 频率由下式给出:

$$\omega^2 = -\nu^2[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}K} - 2 + \mathrm{e}^{\mathrm{i}K}] = 4\nu^2 \sin^2\frac{K}{2}. \tag{8–72}$$

此式用 K 给出了 ω 的值, 但并不是所有 K 值都是允许的. 周期边界条件意味着 $K = 2\pi\alpha/N$, 式中 α 是整数 $(0, 1, 2, \cdots, N-1)$.$\alpha = 0$ 的情况恰是平移, 如果需要可以去掉它. 而且, $\alpha' = N + \alpha$ 给出的情况与 α 给出的情况是相同的. 于是对任何特定选择的 α, 我们有频率

$$\omega_\alpha = 2\nu\left|\sin\frac{\pi\alpha}{N}\right|, \tag{8–73}$$

第 j 个坐标在此频率的振幅是

$$a_{j\alpha} = A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi\alpha j/N}. \tag{8–74}$$

上述方程中确定的常数 $a_{j\alpha}$ 是复数. 组合 α 和 $-\alpha$ (或者说是 α 与 $N-\alpha$) 的解可以使其变成实数. 然而让它们保留复数形式更为方便. 但将正负 α 值都考虑是方便的, 例如, 若 N 是奇数, 则考虑 α 从 $(-1/2)(N-1)$ 到 $(1/2)(N-1)$ 的区域, 而不是从 0 到 $N-1$ 的区域.

在链中原子的相对位移与 α 的大小有关. 图 8–3 表示了两种 α 值的情况: 一种是 α 值很小, 另一种是 $\alpha = N/2$.

尽管各个常数 $a_{j\alpha}$ 的相对大小由式 (8–74) 确定, 而其绝对大小取决于常数 A, 仍是任意的. 我们用类似于式 (8–48) 的归一化方程来确定它们. 这样来选择 A, 使 [215]

$$\sum_{j=1}^{N} a_{j\alpha}^* a_{j\beta} = \delta_{\alpha\beta} \tag{8–75}$$

成立, 这意味着

$$A = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{8–76}$$

而逆变换是

$$u(x)=\int_{-\infty}^{\infty}U(k)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\frac{\mathrm{d}k}{2\pi}. \tag{8–96}$$

[220] 于是新的简正坐标是 $U(k)$, 它与从前的简正坐标 $Q(k)$ 的关系为

$$U(k)=\frac{L}{\sqrt{mN}}Q(k). \tag{8–97}$$

借助于式 (8–92) 可以得到用 $u(x,t)$ 表示的动能为

$$\text{K. E.}=\frac{\rho}{2}\int_0^L\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2\mathrm{d}x. \tag{8–98}$$

为确定完全用新变量表示的位能, 我们必须把两个相邻原子位移的差表示成位置的连续函数. 应用连续近似, 我们可以写下

$$q_{j+1}-q_j=\sqrt{m}[u(x_{j+1},t)-u(x_j,t)]\approx\sqrt{m}d\frac{\partial u}{\partial x}. \tag{8–99}$$

这意味着势能是

$$V=\frac{\nu^2}{2}\frac{N}{L}\int_0^L md^2\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2\mathrm{d}x=\frac{\rho c^2}{2}\int_0^L\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2\mathrm{d}x. \tag{8–100}$$

在上式中, 我们已经使用了常数 $c=\nu d$. 实际上这个常数是弹性的度量. 我们可以用下述方式从物理上定义它: 设我们把原子线拉长, 它原来长 L, 现在伸长一部分, 比率为 ϵ, 即新长度为 $L(1+\epsilon)$. (我们考虑静态伸长, 不是振动.) 这意味着, 我们使每一对原子间的距离变为 $d(1+\epsilon)$, 而不是 d. 于是相邻原子位移的差为

$$q_{j+1}-q_j=\epsilon d\sqrt{m}. \tag{8–101}$$

应用式 (8–66), 这意味着, 此拉伸带给弦的势能是

$$V=\frac{\nu^2}{2}\epsilon^2d^2mN=\frac{\rho c^2}{2}\epsilon^2L. \tag{8–102}$$

因此, 在小 ϵ 的极限情况下, 拉伸弦所需的力是

$$\frac{\partial V}{\partial(\epsilon L)}=\rho c^2\epsilon. \tag{8–103}$$

[221] 上式给出弦中的应力, 而应变 (单位长度伸长) 当然是 ϵ. 这样, 我们有

$$\frac{\text{应力}}{\text{应变}}=\rho c^2=\text{弹性常数}. \tag{8–104}$$

这个结果表明, 这个能量正比于弦长, 而表面上看, 当间距 d 趋近于零时, 这个能量没有极限. 即连续介质的基态能量为无限大. 当然, 真实物质的能量是有限的.

不测量总能量而测量超过基态能量的那部分能量是非常方便的. 对此有两点理由: (1) 实际上, 基态能量是不知道的, 在所研究的物理问题中通常意义不大. 例如, 实际的基态能量包括与原子相联系的电子的全部能量. (2) 当仅处理只有长波激发的问题时, 连续近似非常有用, 它对激发能量给出的结果却不成立, 因为它忽略了间距 d (即将 d 处理为 0). 因此, 我们要想使用连续近似, 就一定要避开必须计算基态能量的问题.

8–7 三维晶体 [224]

在真实的三维晶体和我们已经考虑过的一维例子之间没有原则差别. 然而, 在三维情况详细计算各种模的频率往往要困难得多. 可以得到一些用波数 $\boldsymbol{k}$ 表示的结果, $\boldsymbol{k}$ 现在是矢量, 其分量为 k_x、k_y、k_z. 用这些分量写出频率一般是非常复杂的. 由于可能有各种极化 (振动方向), 对于每个 $\boldsymbol{k}$ 值, 解的数目多于 1. 而且实际晶体常常不是由等间距排列的原子组成的阵列, 而是单胞的阵列, 每个单胞由一群按某种特征几何排列的原子组成. 如果在这种单胞中有几个 (例如 p 个) 原子 (这个例子可以用一维近似作例证说明), 那么对于每个 $\boldsymbol{k}$ 值就有 $3p$ 个频率.

在三维晶体中, 我们仍能利用连续近似得到一些好处. 在这个近似中, 晶体的真实点阵结构一般表现为在不同方向上有某种性质不同. (例如, 各向异性的可压缩性). 点阵的对称性由弹性常数的对称性来反映. 而且基本的模具有振动方向 (极化方向), 它们不一定是平行于或垂直于波的传播方向.

对目前的讨论, 我们将假设, 我们涉及的物质在所有方向上的弹性常数相同. (一般讲, 对任何晶体, 甚至对称性与立方晶体一样的晶体, 这个假定都不一定对.) 于是有纵波和横波两类. 这两类波的速度不同, 我们将用符号 c_L 表示纵波速度, 用 c_T 表示横波速度. 每个 $\boldsymbol{k}$ 对应着三个模. 其中之一具有频率 $\omega_L = c_L k$ (式中 k 是 $\boldsymbol{k}$ 的绝对大小). 根据假设, 没有方向效应, 所以频率只是波数绝对大小的函数, 并不取决于波数的特定分量. 有两个横模 (即原子运动方向垂直于波的运动方向的模), 它们的频率都是 $\omega_T = c_T k$.

每一个单个的模, 而且包括每一个单个极化方向, 其性质都像一个独立的振子.

设我们处理的晶体体积为 V. 让我们计算波数位于 k 空间内以 $\boldsymbol{k}$ 点为心的体积元 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{k} = \mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y \mathrm{d}k_z$ 内的模的数目. 设晶体为长方体, 其边长为 [225]

L_x、L_y、L_z. 使用一维例子中得到的结果看到, k_x 的离散值间距为 $2\pi/L_x$. 于是在长为 $\mathrm{d}k_x$ 的区域内有 $\mathrm{d}k_xL_x/2\pi$ 个离散的 k_x 值. 把同样的论述用于其他方向, 我们发现, 在间隔 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}$ 内包含离散 $\boldsymbol{k}$ 值的数目是

$$\frac{\mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z}{(2\pi)^3}L_xL_yL_z=\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}V. \tag{8–117}$$

对于任何形状的晶体可以得到同样的结果 (在大晶体的极限情况).

对于一般情形, 正如我们叙述过的, 模频率 $\omega_{\boldsymbol{k}}$ 是 $\boldsymbol{k}$ 的非常复杂的函数, 有几个分支 (即对应于同一个 $\boldsymbol{k}$ 有多个值), 不过确定了它是经典物理的问题; 于是, 描述基本模的简正坐标和这些模中振动的形式都是已知的. 那时, 量子力学问题就简化为解一组简单的振子, 并容易计算出所有性质. 每个模的激发叫做声子的激发.

作为非常简单的特例, 我们将考虑各向同性固体中的纵模振动 (即声波, 特别是纵声波). 如在一维例子中所做的一样, 我们可以从晶体原子是分隔开的情况入手, 然后过渡到长波极限 (即采用连续近似).

完整的解题过程将显示出全部色散效应、复分支和横波. 这是非常有意义的课题. 然而, 为了得到正确的量子力学连续近似形式, 并不需要完成所有的步骤; 可以直接利用经典物理的若干结果. 由离散分隔的质量点开始过渡到长波极限, 整个程序在量子力学中和在经典物理中一样都是成立的和有用的. 拉格朗日量有相同的形式, 只要加一项限制, 即只要势能可以相当好地表示为位移的二次函数. 量子力学方法与经典方法的结果相似, 因为这个程序只是由各种线性变换组成的, 例如, 按照一定的近似 (如连续近似) 变换到简正坐标. 这些变换和近似在量子力学中可以做得和经典物理中一样精确.

[226] 由经典物理推导方程的步骤如下. 设 $u(\boldsymbol{r},t)$ 表示粒子的位移, 粒子的平衡位置是 $\boldsymbol{r}$. 假设我们研究的是长波区域, 因此连续近似是适用的. 平面波模最容易用下式给出的傅里叶变换描述:

$$\boldsymbol{U}(\boldsymbol{k},t)=\iiint_V \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}, \tag{8–118}$$

其中 $\boldsymbol{r}$ 是空间矢量, 其分量为 x、y、z. 各个模的简正坐标取决于 $\boldsymbol{U}$ 的方向和矢量 $\boldsymbol{k}$ 方向之间的关系. 即矢量 $\boldsymbol{U}$ 的坐标 $U_x(\boldsymbol{k},t)$ 不一定表示简正模. 对于各向同性物质, 特定 $\boldsymbol{k}$ 的三个模有如下简正坐标:

$$U_0(\boldsymbol{k},t)=\frac{\boldsymbol{k}}{k}\cdot\boldsymbol{U}(\boldsymbol{k},t) \tag{8–119}$$

(即 $\boldsymbol{U}$ 在 $\boldsymbol{k}$ 方向上的分量) 以及

$$U_1(\boldsymbol{k},t)=\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{U}(\boldsymbol{k},t), \tag{8–120}$$

$$U_2(\boldsymbol{k},t)=\boldsymbol{e}_2\cdot\boldsymbol{U}(\boldsymbol{k},t), \tag{8–121}$$

其中 $\boldsymbol{e}_1$ 和 $\boldsymbol{e}_2$ 是两个既垂直于 $\boldsymbol{k}$ 又互相垂直的单位矢量. 在目前的研究中, 我们将只注意动能和势能中由式 (8–119) 给出的纵模部分, 即忽略横振动.

使用经典物理的结果, 纵模的拉格朗日量可以写为

$$L=\frac{\rho}{2}\iiint_{-\infty}^{\infty}\left[\left|\frac{\partial U_0(\boldsymbol{k},t)}{\partial t}\right|^2-c^2k^2|U_0(\boldsymbol{k},t)|^2\right]\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}. \tag{8–122}$$

其中我们已经引入了声速 $c=\omega/k$, 它是传播方向的函数. 这是一维例子的直接推广. 用原变量 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)$ 表示, 这个拉格朗日量为

$$L=\frac{\rho}{2}\iiint_V\left[\left(\frac{\partial\boldsymbol{u}}{\partial t}\right)^2-c^2(\nabla\cdot\boldsymbol{u})^2\right]\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}. \tag{8–123}$$

这个式子右边第一项是动能, 由一半质量乘以速度的平方给出. 第二项是压缩能, 由 $\nabla\cdot\boldsymbol{u}$ 给出; 后者是压缩形变. 这里没有包括垂直形变能, 因为我们没有考虑横向弹性波.

拉格朗日量相对于 $\boldsymbol{u}$ 的变分产生经典运动方程: [227]

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{u}}{\partial t^2}=\nabla(\nabla\cdot\boldsymbol{u}). \tag{8–124}$$

若我们定义压缩形变函数等于 $\boldsymbol{u}$ 的散度:

$$\phi(\boldsymbol{r},t)=\nabla\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t), \tag{8–125}$$

于是我们有

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}=\nabla^2\phi, \tag{8–126}$$

这是经典波动方程.

应用传播子 $\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ 对式 (8–124) 进行傅里叶变换, 再取平行于 $\boldsymbol{k}$ 的分量, 得

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2U_0(\boldsymbol{k},t)}{\partial t^2}=-k^2U_0(\boldsymbol{k},t). \tag{8–127}$$

这是单个谐振子的方程, 它表明, $U_0(\boldsymbol{k},t)$ 确实是简正坐标.

由式 (8–123) 给出的拉格朗日量容易得到量子力学结果. 此问题中模的能级为高出基态 $n\hbar(kc)$ 的能级. 让我们找出由一固定的初始坐标组 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},0)$ 到给定的终了坐标组 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},T)$ 的概率幅:

$$\begin{aligned}&K[\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},T),T;\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},0),0]\\&=\int\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\rho}{2}\int_0^T\iiint_V\left[\left(\frac{\partial\boldsymbol{u}}{\partial t}\right)^2-c^2(\nabla\cdot\boldsymbol{u})^2\right]\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\mathrm{d}t\right\}\mathcal{D}^3\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t).\end{aligned} \tag{8–128}$$

类比猜到了①. 在这种情况里, 有一个很精彩的猜测: 当我们全部完成量子力学的推导后, 场的模就会是量子化的振子. 实际上, 这种例子剩下的不多. 现在所有情况几乎都已经计算出来了.

量子力学中还存在另一类场方程, 本质上不同于上面描述的方程. 其中一个例子是麦克斯韦电磁方程组, 它是一组线性场方程. 这些方程导出一个波动方程, 它与我们所阐述过的声波方程类似, 然而有不同的极化条件. 正如风琴管中有驻波 (或模) 一样, 一个空腔中的电磁场可以用基本振动模来经典地描述. 一个自然的推论是, 如果把量子化的意义看成每个模可能有高于基态的能级 $n\hbar\omega$ 等等, 则这些振动也是量子化的. 这是量子电磁理论的基本假设. 它不能由物质的薛定谔方程严格推导出来, 因为电磁场不能理解为原子介质的长波近似. 现在我们认为根本没有任何特殊介质, 而无条件地承认麦克斯韦方程成立. 我们干脆假设它仍应按上述简单直接的方式量子化. 我们将在第九章更详细地讨论这个例子.

已经证明这个关于电磁场量子化的假设与迄今所完成的所有实验一致, 尽管还有某些理论困难. 这些困难是与此方案推广到波长极短的模有关的. 若
[231] 积分进行到波长为零的区域, 则有各种各样的效应会导致积分发散. 相应的困难实际上在振动晶体中并不出现, 因为若我们希望分析极短波长区域, 即波长已与原子间距不相上下的区域, 我们必须抛弃连续近似. 因此, 在晶体情况下我们发现, 在任何有限体积内模的数目是有限的, 而在电磁场情形, 任何体积内模的数目都是无限多的.

当场中各种各样的模激发时, 我们说出现了什么 "东西", 在不同情形下它的名字亦不同. 对于声音或晶体振动, 我们称它们为**声子**; 对于电磁场, 称其为**光子**; 在介子场论中, 称其为**介子**等等. 甚至电子也可以表示为一个场的激发, 不过它属于一类非常不同于已经讨论过的场. 我们称它为费米场; 其粒子服从不相容原理, 其拉格朗日量的量子化并不是表示为谐振子的集合, 而是采用了另外的方法. 量子化为谐振子模的场称为玻色场; 相应的粒子服从玻色统计, 即对称统计. 这种统计的含义是: 如果有两个粒子, 一个波数为 $\boldsymbol{k}_1$, 另一个是 $\boldsymbol{k}_2$, 就只有一个状态; 也就是, 并不存在这样的新状态, 其中一个粒子的波数为 $\boldsymbol{k}_2$, 第二个粒子的波数为 $\boldsymbol{k}_1$. 因为场仅有一种状态: 其 $\boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{k}_2$ 模各激发到第一能级. 其能量为 $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$, 而下面的问题是毫无意义的: 交换之后, 哪一个激发是属于哪一个粒子的? 在下一章, 针对电磁场光子的情况, 我们将更详细地讨论这点.

① M. S. Plesset, On the Classical Model of Nuclear Fission, *Am. J. Phys.*, Vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 1941.

问题 8–7 一般认为, 当零自旋中性粒子 (如中性 π 介子) 自由时, 可以用 $\phi(\boldsymbol{r},t)$ 场表示它, 其拉格朗日量为

$$L=\int\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial t}\right)^2-c^2|\nabla\phi|^2+\frac{\mu^2c^4}{\hbar^2}\phi\right]\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}, \tag{8–133}$$

其中 μ 是某个常数. 证明: 这个场的量子化状态相应于波 $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$, 其中激发能是

$$\hbar\omega=\sqrt{\hbar^2k^2c^2+\mu^2c^4}. \tag{8–134}$$

若把 $\hbar\boldsymbol{k}=\boldsymbol{p}$ 看成每个激发的动量, 其能量是

$$E=\sqrt{|\boldsymbol{p}|^2c^2+\mu^2c^4}. \tag{8–135}$$

这是具有动量 $\boldsymbol{p}$ 和质量 μ 的粒子的能量的相对论公式. **注意:** 当 p^2 很小时, 上式近似为 $E=\mu c^2+p^2/2\mu+\cdots$, 即成为: 静能量 μc^2 加上动能 $p^2/2\mu$.

如果一系统的模 $\boldsymbol{k}_1$ 激发到第二量子能级, $\boldsymbol{k}_2$ 到第一能级等等, 那么我们 [232]
把这种状态解释为系统处于包含两个动量为 $\hbar\boldsymbol{k}_1$ 的粒子、一个动量为 $\hbar\boldsymbol{k}_2$ 的粒子等等的状态. 认为基态是没有什么粒子存在的状态, 称为真空态. 场振子的激发和退激相应于粒子的产生和湮没, 这就是相对论量子场论中表述这类过程的方式.

8–9 受迫谐振子

在这一章里, 我们已经处理了简谐振子, 以及可以约化为这种振子集合的系统. 但振子是自由的, 不与其他任何系统作用. 如果我们希望处理这种线性系统在其他系统的相互作用下, 或者受外力驱动下, 那么就必须进一步发展我们的分析. 这种系统的例子包括: 在变化的外场中的多原子分子、碰撞的多原子分子、晶体中有电子通过并激发振子模以及模与外场的其他相互作用. 我们不讨论一般相互作用问题, 而只讨论原子系统和电荷与电磁场相互作用的典型例子. 下一章我们将讨论一般相互作用问题. 其他情况可以通过直接类比来分析.

这些问题包括两方面: (1) 场分解成一些独立振子; (2) 每个振子与外势或其他系统相互作用. 本章到此已经彻底地研究了分解成振子的问题.

为制定这类问题的完整机制, 只剩下分析单个振子在外势扰动下的性质. 我们将把这部分内容并入下章讨论.

在这一节中, 我们回头来研究简谐振子, 不过现在它与某个外势或微扰线性地耦合. 这个系统的拉格朗日量由

$$L = \frac{M}{2}\dot{x}^2 - \frac{M\omega^2}{2}x^2 + f(t)x \tag{8–136}$$

给出, 其中 $f(t)$ 是外力. 为了方便, 我们假设只在一定时间间隔 T 内 (从 $t=0$ 到 $t=T$) 加上这个力, 因此, 振子在初始时刻 $t=0$ 和终了时刻 $t=T$ 都是自由的. 在问题 3–11 中, 我们已经完全解决了这个问题, 得到了振子 $t=0$ 时刻从点 x_a 出发, 在 $t=T$ 时刻跑到点 x_b 的概率幅. 但为了目前的应用. 更方便的是同时还要找到振子初始时刻 $t=0$ 处于 n 态、而在终了时刻 $t=T$ 在 m 态中发现它的概率幅 G_{mn}. 这个表象常常比坐标表象更为方便.

[233]

在节 8–1 中, 我们确定了自由谐振子的波函数 $\phi_n(x)$, 在问题 3–11 中, 我们求出了描述受迫谐振子运动的传播子. 这就是说, 通过直接代入下式就可以确定概率幅 G_{mn}:

$$G_{mn} = \mathrm{e}^{(\mathrm{i}/\hbar)E_mT}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\phi_m(x_b)K(x_b,T;x_a,0)\phi_n(x_a)\mathrm{d}x_a\mathrm{d}x_b. \tag{8–137}$$

对于 $m=n=0$ 的情形, 这个积分是高斯型的, 求值过程有些冗长, 但其中并无任何特殊困难. 结果是[o]

$$G_{00} = \exp\left\{-\frac{1}{2\hbar M\omega}\int_0^T\int_0^t f(t)f(s)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(t-s)}\mathrm{d}s\mathrm{d}t\right\}. \tag{8–138}$$

若 m 和 n 不等于 0, 则积分多少更复杂一些. 然而, 我们可以使用在问题 8–1 中用过的同类技巧. 我们将求出受迫谐振子从 ψ 态跑到 χ 态的概率幅, 其中的两个态已经在问题 8–1 中定义了. 这个概率幅是

$$\begin{aligned}F(b,a) &= \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}G_{mn}\psi_m^*(b)\psi_n(a)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)E_mT}\\ &= \exp\left\{-\frac{M\omega}{4\hbar}(b^2+a^2)\right\}\\ &\quad\times\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}G_{mn}\frac{b^m a^n}{\sqrt{m!n!}}\left(\frac{M\omega}{2\hbar}\right)^{(m+n)/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(m+1/2)\omega T},\end{aligned} \tag{8–139}$$

其中 M 是粒子质量[参看式 (8–28)]. 若我们可以算出 $F(b,a)$, 则可以将 F 乘以 $\exp[(M\omega/4\hbar)(a^2+b^2)]$ 而得到 G_{mn}, 并将所得表达式展开成 a 和 b 的幂级

如果没有电荷与电流密度, 方程组是容易解的. 由式 (9–2)、(9–8)、(9–9) 可见,

[238]
$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = -\nabla^2 \phi = 4\pi\rho. \tag{9–10}$$

如果 $\rho = 0$, 则上式意味着 $\phi = 0$ 以及 $\boldsymbol{E} = -(1/c)(\partial \boldsymbol{A}/\partial t)$. 在式 (9–5) 中, $\boldsymbol{j} = 0$, 再注意到 $\nabla \times (\nabla \times \boldsymbol{A}) = \nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{A}) - \nabla^2 \boldsymbol{A}$, 于是

$$\nabla^2 \boldsymbol{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{A}}{\partial t^2} = 0. \tag{9–11}$$

这样, $\boldsymbol{A}$ 的每个分量满足一个波动方程.

如果用平面行波展开 $\boldsymbol{A}$, 即

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}(t) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{9–12}$$

那么振幅 $\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}$ 的方程是 $\ddot{\boldsymbol{a}}_{\boldsymbol{k}} = -c^2 k^2 \boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}$, 这意味着, $\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}$ 在每一个 $\boldsymbol{a}$ 方向的分量都是具有频率 $\omega = kc$ 的简谐振子. 实际上, $\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}$ 只有两个独立的横波; 它在 $\boldsymbol{k}$ 方向上的分量必须是零. 这是式 (9–8) 的结果, 式 (9–8) 可以重写为

$$\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}} = 0. \tag{9–13}$$

这样, 真空中的场等价于自由谐振子集合, 对应于每一个 $\boldsymbol{k}$ 值有两个横波.

问题 9–1 证明: 这个平面波解的 $\boldsymbol{E}, \boldsymbol{B}, \boldsymbol{k}$ 互相垂直.

存在电荷与电流时的解 我们将再一次用平面波展开 $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ 的解以及电流密度和电荷密度, 即

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) &= \sqrt{4\pi}c \int \boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}(t) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}, \\
\phi(\boldsymbol{r}, t) &= \int \phi_{\boldsymbol{k}}(t) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}, \\
\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t) &= \int \boldsymbol{j}_{\boldsymbol{k}}(t) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3}, \\
\rho(\boldsymbol{r}, t) &= \int \rho_{\boldsymbol{k}}(t) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}.
\end{aligned} \tag{9–14}$$

问题 9–2 解释: 为什么相应于时刻 t 位于 $\boldsymbol{x}(t) = (x(t), y(t), z(t))$ 的单电荷 e 的电荷密度是

$$\rho(\boldsymbol{r}, t) = e\delta(r_x - x(t))\delta(r_y - y(t))\delta(r_z - z(t)) = e\delta^3(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{x}(t)),$$

[239] 证明:

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, 这总是通过当坐标变分 δq 时求在 $\delta s = 0$ 条件下的极值 s_{cl} 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 $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ 的一阶变分, 要求 $\delta s = 0$.

因为用变量 $\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}$ 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

$$\begin{aligned} S_3 &= \frac{1}{2}\iint\left[\left|\dot{\boldsymbol{a}}_{\boldsymbol{k}} + \mathrm{i}\boldsymbol{k}\frac{\phi_{\boldsymbol{k}}}{\sqrt{4\pi}}\right|^2 - c^2|\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}|^2\right]\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\mathrm{d}t}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{1}{2}\iint\left[|\phi_{\boldsymbol{k}}|^2\frac{k^2}{4\pi} + \dot{\boldsymbol{a}}^*_{\boldsymbol{k}}\cdot\dot{\boldsymbol{a}}_{\boldsymbol{k}} - k^2c^2\boldsymbol{a}^*_{\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}\right]\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\mathrm{d}t}{(2\pi)^3}, \end{aligned} \tag{9–27}$$

而 S_2 变成

$$S_2 = -\iint[\rho_{-\boldsymbol{k}}\phi_{\boldsymbol{k}} - \sqrt{4\pi}\boldsymbol{j}_{-\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}]\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\mathrm{d}t}{(2\pi)^3}. \tag{9–28}$$

代入 $\phi_{\boldsymbol{k}} = 4\pi\rho_{\boldsymbol{k}}/k^2$, 将 S_2 和 S_3 中含 $\phi_{\boldsymbol{k}}$ 的项相加, 给出

$$S_c = -\frac{4\pi}{2}\iint\frac{\rho_{\boldsymbol{k}}\rho_{-\boldsymbol{k}}}{k^2}\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\mathrm{d}t}{(2\pi)^3} = -\frac{1}{2}\int\sum_i\sum_j\frac{e_ie_j}{|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j|}\mathrm{d}t, \tag{9–29}$$

上式已使用了式 (9–16) 以及 $\int(4\pi/k^2)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}/(2\pi)^3 = 1/r$. 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:

$$S_{\mathrm{mat}} = S_1 + S_c = \int\sum_i\left(\frac{m_i}{2}\dot{\boldsymbol{x}}_i^2 - \frac{1}{2}\sum_j\frac{e_ie_j}{|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j|}\right)\mathrm{d}t, \tag{9–30}$$

并写为 $S = S_{\mathrm{mat}} + S_{\mathrm{int}} + S_{\mathrm{rad}}$. 这样, 我们把电磁场的作用量 S_2 分成两部分; [242]
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

$$S_{\mathrm{rad}} = \frac{1}{2}\iint(\dot{a}^*_{1,\boldsymbol{k}}\dot{a}_{1,\boldsymbol{k}} - k^2c^2a^*_{1,\boldsymbol{k}}a_{1,\boldsymbol{k}} + \dot{a}^*_{2,\boldsymbol{k}}\dot{a}_{2,\boldsymbol{k}} - k^2c^2a^*_{2,\boldsymbol{k}}a_{2,\boldsymbol{k}})\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\mathrm{d}t}{(2\pi)^3}, \tag{9–31}$$

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

$$S_{\mathrm{int}} = \sqrt{4\pi}\iint(j_{1,-\boldsymbol{k}}a_{1,\boldsymbol{k}} + j_{2,-\boldsymbol{k}}a_{2,\boldsymbol{k}})\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\mathrm{d}t}{(2\pi)^3}. \tag{9–32}$$

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

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

$$\psi(x,y)=f(x)g(y), \tag{9–36}$$

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

$$\psi(x,y)=g(x)f(y), \tag{9–37}$$

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 [244]

$$\psi(x,y)=f(x)g(y)+g(x)f(y) \tag{9–38}$$

(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:

$$\psi(x,y)=f(x)g(y)-g(x)f(y). \tag{9–39}$$

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; 这样的光子相应于 $n=2$ 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

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
[245] 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

$$E = \sum_j n_j \hbar\omega_j \tag{9–40}$$

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 $\hbar/m_{\mathrm{p}}c \approx 2\times10^{-14}\mathrm{cm}$.

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

是 $\int \Phi_0^* \bar{a}_{1,\boldsymbol{k}} \bar{a}_{1,\boldsymbol{k}}^* \Phi_0 \mathrm{d}\bar{a}$, 即 $\bar{a}_{1,\boldsymbol{k}} \bar{a}_{1,\boldsymbol{k}}^*$ 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

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

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:

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

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 $\psi_N(\boldsymbol{x})$, 式中 $\boldsymbol{x}$ 表示原子的全部粒子的 $\boldsymbol{x}_i$. 辐射的状态可以用给定全为整数的 $n_{1,\boldsymbol{k}}$ 和 $n_{2,\boldsymbol{k}}$ 的值来确定. 组合系统的能级是

$$E = E_N + \sum_{\boldsymbol{k}} (n_{1,\boldsymbol{k}} + n_{2,\boldsymbol{k}})\hbar kc. \tag{9–45}$$

这个态的波函数是一个乘积:

$$\Psi = \psi_N(\boldsymbol{x})\Phi(n_{1,\boldsymbol{k}}, n_{2,\boldsymbol{k}}), \tag{9–46}$$

此 $\Phi(n_{1,\boldsymbol{k}}, n_{2,\boldsymbol{k}})$ 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 $n_{1,\boldsymbol{k}}$ 和 $n_{2,\boldsymbol{k}}$ 都等于零). 这波函数为

$$\Psi_a = \psi_M(\boldsymbol{x})\Phi_0, \tag{9–47}$$

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 $\hbar\boldsymbol{q}$ 极化为 1. 按照问题 9–8, 单有辐射的波函数是 $\bar{a}_{1,\boldsymbol{q}}^* \Phi_0$; 完

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
[262] 率幅必须用完全有效作用量 $S'_{\mathrm{mat}} = S_{\mathrm{mat}} + I$ 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. 回顾其中心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

$$S = S_1[\boldsymbol{x}] + S_2[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{A}, \phi] + S_3[\boldsymbol{A}, \phi] \tag{9–97}$$

的系统, 其中 $S_1[\boldsymbol{x}]$ 是只有物质时的作用量; $S_2[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{A}, \phi]$ 是物质与场相互作用的作用量; $S_3[\boldsymbol{A}, \phi]$ 是只有场时的作用量; 而 $\boldsymbol{x}$ 表示物质的所有坐标; 用 $\boldsymbol{A}$ 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:

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

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 (即由场的基态到基态), 并把这个条件缩写为 *gnd-gnd*. 然后我们将考虑先对 $\boldsymbol{x}$ 积分, 再对 $\boldsymbol{A}$ 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 $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ 积分, 而把对 $\boldsymbol{x}$ 的积分留作后一步.

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

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

[263] 其中 ρ 和 $\boldsymbol{j}$ 是电荷密度和电流密度, 它们只与 $\boldsymbol{x}$ 有关. 然后对 $\boldsymbol{A}$ 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

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

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. [268]

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_n 的状态 (这次设它不简并) 的概率是

$$p_n=\frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E_n}, \tag{10–1}$$

其中 $\beta=1/kT$. 这意味着

$$Z=\sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}. \tag{10–2}$$

[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.

一维谐

问题 10–1 证明, 由谐振子组成系统的密度矩阵的表达式为

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

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

$$\overline{x} = \frac{1}{\beta\hbar}\int_0^{\beta\hbar} x(u)\mathrm{d}u, \tag{10–50}$$

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

$$Z = \int\!\!\int_{x_a}^{x_a} \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar}\left[\frac{m}{2}\dot{x}^2(u) + V(x(u))\right]\mathrm{d}u\right\}\mathcal{D}'x(u)\mathrm{d}\overline{x}. \tag{10–51}$$

[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 $\overline{x}$ 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 $\overline{x}$ 点附近的泰勒级数展开式发现,

$$\int_0^{\beta\hbar} V(x(u))\mathrm{d}u = \beta\hbar V(\overline{x}) + \int_0^{\beta\hbar}(x(u)-\overline{x})V'(\overline{x})\mathrm{d}u + \frac{1}{2}\int_0^{\beta\hbar}(x(u)-\overline{x})^2V''(\overline{x})\mathrm{d}u + \cdots. \tag{10–52}$$

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

$$Z \approx \int \mathrm{e}^{-\beta V(\overline{x})} \times \int_{x_a}^{x_a} \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar}\left[\frac{m}{2}\dot{x}^2(u) + \frac{1}{2}(x(u)-\overline{x})^2V''(\overline{x})\right]\mathrm{d}u\right\}\mathcal{D}'x(u)\mathrm{d}\overline{x}. \tag{10–53}$$

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

$$\frac{1}{\beta\hbar}\int_0^{\beta\hbar}(x(u)-\overline{x})\mathrm{d}u = 0.$$

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

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

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, 对势能的修正是

$$\frac{\beta^2\hbar^2}{24}\sum_i \frac{1}{m_i}\nabla_i^2 V. \tag{10–58}$$

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, 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:

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

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:

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

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 $\exp\left\{-(m/2\hbar)\int\dot{x}^2\mathrm{d}u\right\}$) 平均为 [283]

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

问题 10–5 应用问题 10–2 所概述的方法以及式 (3–62) 证明

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

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

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 $Z' = \mathrm{e}^{-\beta F'}$. 我们有

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

[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

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

其中

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

[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 $(\beta\hbar^2/12m)^{\frac{1}{2}}$, 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

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

用有效势 U 计算自由能的近似值. 证明,

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

以及

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

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

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r > a \\ \infty & r < a \end{cases} \qquad a = 2.7\text{Å}. \tag{10–72}$$

这种系统的拉格朗日量有下述形式:

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

这意味着配分函数是

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

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

其中 $\omega(\boldsymbol{K})$ 是波矢 $\boldsymbol{K}$ 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 $\boldsymbol{K}$ 便有 $3p$ 个 ω). 因此, 我们必须对每个 $\boldsymbol{K}$ 遍及每个可能的 ω 值求和. $\boldsymbol{K}$ 的积分只遍及适于晶体的有限范围. 对于光子, 每个 $\boldsymbol{K}$ 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 $\boldsymbol{K}$ 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 $\omega(\boldsymbol{K})$ 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.

第二, 积分 $\int \mathrm{e}^{S}\mathcal{D}x(u)$ 和 $\int \mathrm{e}^{S'}\mathcal{D}x(u)$ 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

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

于是

$$\frac{\iint \mathrm{e}^{S}\mathcal{D}x(u)\mathrm{d}x_a}{\iint \mathrm{e}^{S'}\mathcal{D}x(u)\mathrm{d}x_a} = \mathrm{e}^{-\beta(F-F')}. \tag{11–4}$$

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

$$\frac{\iint \mathrm{e}^{S-S'}\mathrm{e}^{S'}\mathcal{D}x(u)\mathrm{d}x_a}{\iint \mathrm{e}^{S'}\mathcal{D}x(u)\mathrm{d}x_a} = \mathrm{e}^{-\beta(F-F')}. \tag{11–5}$$

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 $\mathrm{e}^{S'}$. 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

$$\langle \mathrm{e}^{x} \rangle \geqslant \mathrm{e}^{\langle x \rangle}, \tag{11–6}$$

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 $\langle \mathrm{e}^{x} \rangle$, 它大于 $\mathrm{e}^{\langle x \rangle}$, 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 $\mathrm{e}^{\langle x \rangle}$.

[302] 在式 (11-5) 左边, 我们对带有正权重 $\mathrm{e}^{S'}$ 的路径取 $\exp(S-S')$ 的平值, 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 $\mathrm{e}^{S'}$ 的平均值. 即

$$\langle S-S' \rangle = \frac{\iint (S-S')\mathrm{e}^{S'}\mathcal{D}x(u)\mathrm{d}x_a}{\iint \mathrm{e}^{S'}\mathcal{D}x(u)\mathrm{d}x_a}. \tag{11–7}$$

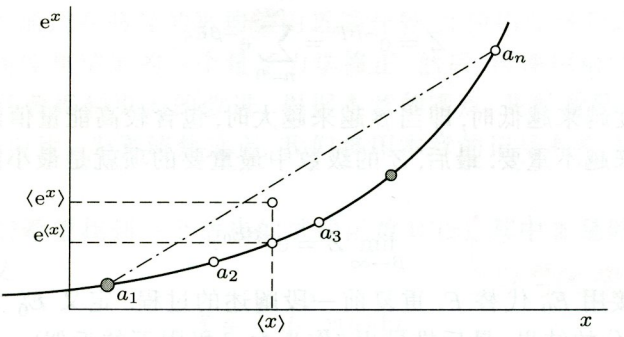


图 11–1 我们假设权重因子 a_i 是正的, 并把它们看成是沿绳子分布的不同质点. 由于曲线 e^x 是向上凹的, x 加权平均值的指数 $e^{\langle x \rangle}$ 必然低于其指数的加权平均 $\langle e^x \rangle$. $e^{\langle x \rangle}$ 的值一定被曲线穿过, 而这些质点的重心 $\langle e^x \rangle$ 一定位于曲线的上面

于是我们有

$$e^{-\beta(F-F')} \geqslant e^{\langle S-S' \rangle}. \tag{11–8}$$

这个结果意味着

$$F \leqslant F' - \frac{1}{\beta}\langle S - S' \rangle. \tag{11–9}$$

于是我们的最后结果是

$$F \leqslant F' - \delta, \tag{11–10}$$

其中

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

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下的作用量泛函, 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.

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

$$\bar{x} = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta x(u)\mathrm{d}u. \tag{11–18}$$

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

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

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

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

式中 [305]

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

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

$$Y = x_a - \bar{x}. \tag{11–21}$$

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

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

式中

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

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 $W(\overline{x})$ 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 $\overline{V(\overline{x})}$ 进一步简化所得的表达式:

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

$\overline{V(\overline{x})}$ 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

[306]

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

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

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

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

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

下一步是找出 $W(\overline{x})$ 的最佳选择, 要求我们确定函数 $W(\overline{x})$ 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

$$W\to W(\overline{x})+\eta(\overline{x}), \tag{11-27}$$

我们由式 (11–26) 发现, F' 的变分为

$$\partial F'=\frac{\displaystyle\int\eta(\overline{x})\mathrm{e}^{-\beta W(\overline{x})}\mathrm{d}\overline{x}}{\displaystyle\int\mathrm{e}^{-\beta W(\overline{x})}\mathrm{d}\overline{x}}, \tag{11-28}$$

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

$$\frac{\int f^*Hf\mathrm{d}\Gamma}{\int f^*f\mathrm{d}\Gamma}=\frac{\sum_n|a_n|^2E_n}{\sum_n|a_n|^2}. \tag{11-34}$$

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
[308] 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

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

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

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

现在设我们所用的试探作用量 S' 的形式为

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

它包含某个另外的势 $V'(x)$. 这意味着

$$S-S'=\int_0^\beta[V'(x(u))-V(x(u))]\mathrm{d}u \tag{11-38}$$

或

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

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

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 $\boldsymbol{k}$ 之间的关系是二次型的, 即

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}, \tag{11–50}$$

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 $\omega_{\boldsymbol{k}}$ 确实取决于这个模的波数 $\boldsymbol{k}$. 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 $\boldsymbol{k}$ 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 $\boldsymbol{P}$ 是极化矢量, 用纵波形式写出

$$\boldsymbol{P}=\frac{\boldsymbol{k}}{k}a_{\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{11–51}$$

那么, 离子电荷密度是

$$\rho(\boldsymbol{r})=-\nabla\cdot\boldsymbol{P}=-\mathrm{i}ka_{\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{11–52}$$

要是用 $\phi(\boldsymbol{r})$ 表示势, 我们有

$$\nabla^2\phi=-4\pi\rho(\boldsymbol{r}). \tag{11–53}$$

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

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

此式的头一项是刚性晶格中电子的能量, 其中 $\boldsymbol{x}$ 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 $\boldsymbol{k}$ 个模的坐标是 $q_{\boldsymbol{k}}$. 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

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 $|\boldsymbol{x}(t)-\boldsymbol{x}(s)|$ 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 [314]

$$S'=-\frac{1}{2}\int_0^\beta|\dot{\boldsymbol{x}}|^2\mathrm{d}t-\frac{C}{2}\int_0^\beta\int_0^\beta|\boldsymbol{x}(t)-\boldsymbol{x}(s)|^2\mathrm{e}^{-w|t-s|}\mathrm{d}s\mathrm{d}t. \tag{11–61}$$

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 w, 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 $|\boldsymbol{x}(t)-\boldsymbol{x}(s)|^2$ 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,

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

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 $|\boldsymbol{x}(t)-\boldsymbol{x}(s)|^{-1}$. 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

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

因此, 我们需要研究

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

[315] 分子中积分为下述积分

$$I=\int\exp\left\{-\frac{1}{2}\int_0^\beta|\dot{\boldsymbol{x}}|^2\mathrm{d}t-\frac{C}{2}\int_0^\beta\int_0^\beta|\boldsymbol{x}(t)-\boldsymbol{x}(s)|^2\mathrm{e}^{-w|t-s|}\mathrm{d}s\mathrm{d}t+\int_0^\beta\boldsymbol{f}(t)\cdot\boldsymbol{x}(t)\mathrm{d}t\right\}\mathcal{D}\boldsymbol{x}(t) \tag{11–65}$$

的特例, 其中

$$\boldsymbol{f}(t)=\mathrm{i}\boldsymbol{k}\delta(t-\tau)-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\delta(t-\sigma). \tag{11–66}$$

我们计算式 (11–65), 将只考虑它与 $\boldsymbol{f}$ 和 $\boldsymbol{k}$ 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 $X(t)=\overline{X}(t)+Y(t)$, 式中 $\overline{X}(t)$ 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 $\overline{X}(t)$ 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

$$I=\exp\left\{-\frac{1}{2}\int_0^\beta\dot{\overline{X}}^2(t)\mathrm{d}t-\frac{C}{2}\int_0^\beta\int_0^\beta[\overline{X}(t)-\overline{X}(s)]^2\mathrm{e}^{-w|t-s|}\mathrm{d}s\mathrm{d}t+\int_0^\beta f(t)\overline{X}(t)\mathrm{d}t\right\}, \tag{11–67}$$

其中 $\overline{X}(t)$ 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, $\overline{X}(0)=\overline{X}(\beta)=0$. 这变分问题给出积分方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\overline{X}(t)}{\mathrm{d}t^2}=2C\int_0^\beta[\overline{X}(t)-\overline{X}(s)]\mathrm{e}^{-w|t-s|}\mathrm{d}s-f(t). \tag{11–68}$$

用式 (11–68), 式 (11–67) 可简化为

$$I=\exp\left\{\frac{1}{2}\int_0^\beta f(t)\overline{X}(t)\mathrm{d}t\right\}. \tag{11–69}$$

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

$$Z(t)=\frac{w}{2}\int_0^\beta \overline{X}(s)\mathrm{e}^{-w|t-s|}\mathrm{d}s, \tag{11–70}$$

于是 [316]

$$\frac{\mathrm{d}^2Z(t)}{\mathrm{d}t^2}=w^2[Z(t)-\overline{X}(t)], \tag{11–71}$$

而式 (11–68) 变成

$$\frac{\mathrm{d}^2\overline{X}(t)}{\mathrm{d}t^2}=\frac{4C}{w}[\overline{X}(t)-Z(t)]-f(t), \tag{11–72}$$

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

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

其中我们已经作了下列代换:

$$v^2=w^2+\frac{4C}{w} \tag{11–74}$$

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 $\boldsymbol{k}$ 的简单高斯型积分, 于是代入 A 得 ($\beta\to\infty$)

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

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

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

现在容易完成 B 中积分, 并且表达式简化为

$$B=\frac{3C}{vw}=\frac{3}{4}\frac{v^2-w^2}{v}. \tag{11–77}$$

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

$$\mathrm{e}^{-\beta E_0'}=\lim_{\beta\to\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{x_a}^{x_a}\mathrm{e}^{S'}\mathcal{D}x(u)\mathrm{d}x_a.$$

两边对 C 求导数, 立即发现, [317]

$$\frac{\mathrm{d}E_0'}{\mathrm{d}C}=\frac{B}{C}, \tag{11–78}$$

于是根据式 (11–77) 和式 (11–74), 积分给出 (因为当 $C=0$ 时, $E_0'=0$)

$$E_0'=\frac{3}{2}(v-w). \tag{11–79}$$

当 $C=0$ 时, $E_0'=0$ (自由粒子). 我们终于得到能量表达式

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

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

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

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 $\mathrm{e}^{-v\tau}$, 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:

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

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

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

[318] 这个积分为

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

其中 因而

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

式 (11–80) 的问题在这种近似程度下, 对应于求下式极小

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

亦即

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

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

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

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

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

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 $\mathrm{e}^{-v\tau}$. 用这种方式得到

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

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] [319]

$$E_0 = -\frac{\alpha^2}{3\pi} - 3\ln 2 - \frac{3}{4} = -0.1061\alpha^2 - 2.829 \tag{11–90}$$

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. Eksperim. i Teor. 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数 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:

[323]

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

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 $\mathrm{d}t$ 区间之中的概率 (无限小) 是什么? 这个答案可以写成

$$P(t)\mathrm{d}t=\mu\exp(-\mu t)\mathrm{d}t. \tag{12-2}$$

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 $\mathrm{d}x$ 中的概率是 $P(x)\mathrm{d}x$, 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 $P(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y$. 其含义是, 在 xy 平面的区域 R 内发现, 变量 x 和 y 的概率由 $\int_R P(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y$ 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 $\mathrm{d}t$ 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

[324]

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

如 $t=a$) 的方均值也可以用路径积分记号表示. 即

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

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 $\exp(\mathrm{i}kx)$ 的平均值, 称为特征函数, 它是

$$\begin{aligned} \phi(k) &= \langle \exp(\mathrm{i}kx) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\mathrm{i}kx) P(x) \mathrm{d}x. \end{aligned} \tag{12-8}$$

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:

$$P(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\mathrm{i}kx) \phi(k) \mathrm{d}k. \tag{12-9}$$

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

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

[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:

$$\phi(0) = 1, \phi'(0) = \mathrm{i}\langle x \rangle, \quad \phi''(0) = -\langle x^2 \rangle \cdots. \tag{12-11}$$

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 $\exp(\mathrm{i}k_1 f_1) \times \exp(\mathrm{i}k_2 f_2) \cdots$ 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

$$\exp\left[\mathrm{i} \int k(t) f(t) \mathrm{d}t\right].$$

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

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

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

$$\langle f(a)\rangle = -\mathrm{i}\,\frac{\delta}{\delta k(a)}\Phi[k(t)]\bigg|_{k(t)=0} \tag{12–13}$$

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

$$P[f(t)] = \int \exp\left[-\mathrm{i}\int k(t)f(t)\mathrm{d}t\right]\Phi[k(t)]\mathcal{D}k(t), \tag{12–14}$$

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

$$\Phi[k(t)] = \exp\left[\mathrm{i}\int k(t)F(t)\mathrm{d}t\right]. \tag{12–15}$$

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. 在这些情况中, 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、$\cdots$、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

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

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

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

$$\exp\left[\mathrm{i}\int k(t+s)g(t)\mathrm{d}t\right]$$

的一阶近似. 现在设我们求到下一阶近似, 包括二阶项, 即

$$-\frac{\mu}{2}\iint k(t)g(t+s)\mathrm{d}t\int k(t')g(t'+s)\mathrm{d}t'\mathrm{d}s. \tag{12–21}$$

[329]

为简化这个表达式, 我们定义一个函数

$$\lambda(\tau)=\int g(t)g(t+\tau)\mathrm{d}t, \tag{12–22}$$

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

$$-\frac{\mu}{2}\int_0^T\int_0^T k(t)k(t')\lambda(t-t')\mathrm{d}t\mathrm{d}t'. \tag{12–23}$$

把一阶项和二阶项都包括进来, 特征泛函是

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

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 $\exp\left[\mathrm{i}\int k(t)F(t)\mathrm{d}t\right]$ [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

$$\exp\left\{-\frac{q}{2}\int[k(t)]^2\mathrm{d}t\right\}, \tag{12–25}$$

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

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

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

$$f(t)=\sum_{j=1}^{n}a_ju(t-t_j). \tag{12–27}$$

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

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

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 $\mathrm{d}a_j$ 中的概率记为 $p(a_j)\mathrm{d}a_j$, 那么这个特征泛函变成

$$\Phi[k(t)]=\iint\cdots\exp\left[\mathrm{i}\sum_j a_j\int k(t)u(t-t_j)\mathrm{d}t\right]p(a_1)\mathrm{d}a_1p(a_2)\mathrm{d}a_2\cdots p(a_n)\mathrm{d}a_n. \tag{12–29}$$

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

$$W[\omega]=\int_{-\infty}^{\infty}\exp(\mathrm{i}\omega a)p(a)\mathrm{d}a. \tag{12–30}$$

于是 Φ 的表达式可写为

$$\Phi[k(t)]=\prod_j W\left[\int k(t)u(t-t_j)\mathrm{d}t\right]. \tag{12–31}$$

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

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

每个 ω 值的积分可以分别做出 (用配方法), 得

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

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

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

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

$$P_x[x(t)]\mathcal{D}x(t)=P_f[f(t)]\mathcal{D}f(t), \tag{12–63}$$

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

$$P_x[x(t)]=\text{常数}\ P_f[\ddot{x}(t)+\gamma\dot{x}(t)+\omega_0^2x(t)], \tag{12–64}$$

其中

$$W[\omega]=\int p(\Delta)\exp(\mathrm{i}\omega\Delta)\mathrm{d}\Delta. \tag{12–67}$$

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 $G(\omega)=\exp(\mathrm{i}\omega\Delta)$,

$$W[\omega]=\int p(\Delta)\left(1+\mathrm{i}\omega\Delta-\frac{\omega^2}{2}\Delta^2+\cdots\right)\mathrm{d}\Delta, \tag{12–68}$$

并只使用 Δ 的二阶项, 得到 $W[\omega]=1-\omega^2\sigma^2/2$, 那么有

$$\Phi[k(t)]=\exp\left(-\frac{1}{2}R\int[k(s)]^2\mathrm{d}s\right). \tag{12–69}$$

这又隐含着

$$P_f[f(t)]=\exp\left(-\frac{1}{2R}\int[f(t)]^2\mathrm{d}t\right). \tag{12–70}$$

因此,

$$P_x[x(t)]=\text{常数}\exp\left\{-\frac{1}{2R}\int_0^T[\ddot{x}(t)]^2\mathrm{d}t\right\}. \tag{12–71}$$

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

$$P(D,\theta)=\int\exp\left(-\frac{1}{2R}\int_0^T\ddot{x}^2(t)\mathrm{d}t\right)\mathcal{D}x(t), \tag{12–72}$$

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:

$$\frac{\mathrm{d}^4\overline{x}}{\mathrm{d}t^4}=0. \tag{12–73}$$

[340] 此方程的满足我们所假设的边界条件的解是

上加横线

$$\overline{x}(t)=(3D-\theta T)\left(\frac{t}{T}\right)^2+(\theta T-2D)\left(\frac{t}{T}\right)^3. \tag{12–74}$$

在式 (12–72) 指数函数的被积函数中使用这个路径, 我们发现,

$$\frac{1}{2R}\int_0^T\ddot{\overline{x}}^2(t)\mathrm{d}t=\frac{6}{RT^3}\left(D-\frac{\theta T}{2}\right)^2+\frac{\theta^2}{2RT}, \tag{12–75}$$

这意味着, 我们所求的概率分布是

$$P(D,\theta)=\text{常数}\cdot\exp\left[-\frac{6}{RT^3}\left(D-\frac{\theta T}{2}\right)^2-\frac{\theta^2}{2RT}\right]. \tag{12–76}$$

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 $P(D,\theta)\mathrm{d}D\mathrm{d}\theta$ 所要求的归一化常数是

$$\text{常数}=\sqrt{\frac{6}{\pi RT^3}}\sqrt{\frac{1}{2\pi RT}}. \tag{12–77}$$

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 $P[f(t)]\mathcal{D}f(t)$, 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

$$S_f[x(t)] = S[x(t)] + \int x(t)f(t)\mathrm{d}t. \tag{12–78}$$

[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

$$\begin{aligned} &P[\chi(x); \psi(x)] \\ &= \left| \iint \chi^*(x_b) K(x_b, t_b; x_a, t_a) \psi(x_a) \mathrm{d}x_b \mathrm{d}x_a \right|^2 \\ &= \iiiint \chi^*(x_b) \chi(x'_b) K(x_b, t_b; x_a, t_a) K^*(x'_b, t_b; x'_a, t_a) \psi(x_a) \psi^*(x'_a) \\ &\quad \times \mathrm{d}x_b \mathrm{d}x'_b \mathrm{d}x_a \mathrm{d}x'_a. \end{aligned} \tag{12–79}$$

显然, 只要我们可以求出

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) K^*(x'_b, t_b; x'_a, t_a), \tag{12–80}$$

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 $\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}S[x(t)]} \mathcal{D}x(t)$, 而第二个复共轭因子②是 $\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}S[x(t)]} \mathcal{D}x(t)$. 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**:

$$\iint \mathrm{e}^{\mathrm{i}S[x(t)] - \mathrm{i}S[x'(t)]} \mathcal{D}x(t) \mathcal{D}x'(t). \tag{12–81}$$

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

$$\iint \mathrm{e}^{\mathrm{i}\{S[x(t)]-S[x'(t)]+\int x(t)f(t)\mathrm{d}t-\int x'(t)f(t)\mathrm{d}t\}}\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}x'(t). \tag{12–82}$$

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

$$\begin{aligned} &P[\chi(x);\psi(x)] \\ &=\iiiint \chi^*(x_b)\chi(x_b')J(x_b,x_b';x_a,x_a')\psi(x_a)\psi^*(x_a')\mathrm{d}x_b\mathrm{d}x_b'\mathrm{d}x_a\mathrm{d}x_a', \end{aligned} \tag{12–83}$$

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 [343]

$$\begin{aligned} &J(x_b,x_b';x_a,x_a') \\ &=\iiint \mathrm{e}^{\mathrm{i}\{S[x(t)]-S[x'(t)]\}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\int[x(t)-x'(t)]f(t)\mathrm{d}t}P_f[f(t)]\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}x'(t)\mathcal{D}f(t), \end{aligned} \tag{12–84}$$

(像方程(12-83)那样)

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:

$$J=\iint \mathrm{e}^{\mathrm{i}\{S[x(t)]-S[x'(t)]\}}\Phi[x(t)-x'(t)]\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}x'(t), \tag{12–85}$$

其中 $\Phi[k(t)]$ 是属于概率分布 P_f 的生成泛函, 于是

$$\Phi[k(t)]=\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\int k(t)f(t)\mathrm{d}t}P_f[f(t)]\mathcal{D}f(t). \tag{12–86}$$

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 (12–40) 中一样. 我们必须计算

$$J=\iint \mathrm{e}^{\mathrm{i}\{S[x(t)]-S[x'(t)]\}} \times \exp\left\{-\frac{1}{2}\iint [x(t)-x'(t)][x(t')-x'(t')]A(t,t')\mathrm{d}t\mathrm{d}t'\right\}\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}x'(t). \tag{12–87}$$

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
[344] 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 X①. 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; $S_{\mathrm{int}}[x(t),X(t)]$ 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 $S[x(t)]+S_0[X(t)]+S_{\mathrm{int}}[x(t),X(t)]$, 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]
$$J=\iiiint \exp\{\mathrm{i}(S[x(t)]-S[x'(t)]+S_0[X(t)]-S_0[X'(t)] +S_{\mathrm{int}}[x(t),X(t)]-S_{\mathrm{int}}[x'(t),X'(t)])\}\mathcal{D}x(t)\mathcal{D}X(t)\mathcal{D}x'(t)\mathcal{D}X'(t). \tag{12–88}$$

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, 但这样做法基本上不影响一般性.

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

$$F = \sum_i w_i F_i. \tag{12–92}$$

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

$$F = F_A \cdot F_B, \tag{12–93}$$

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:

$$F[x(t), x'(t)] = \exp\left\{\mathrm{i}\int [x(t) - x'(t)] f(t)\mathrm{d}t\right\}, \tag{12–94}$$

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 $\int x(t)f(t)\mathrm{d}t$. 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

根据方程(4-37)

$$\sum_{\text{final}} \iint \mathrm{e}^{\mathrm{i}\{S_D[X(t)] - S_D[X'(t)]\}} \mathcal{D}X(t)\mathcal{D}X'(t) = 1. \tag{12–95}$$

这是因为上述积分并对终态求和 $\sum_{\text{final}}$ 所得结果等价于

大括弧

$$\int K(X_b, t_b; x_a, t_a) K^*(X_b, t_b; X'_a, t_a)\mathrm{d}X_b = \delta(X_a - X'_a). \tag{12–96}$$

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

$$\int \delta(X_a - X'_a)\psi(X_a)\psi^*(X'_a)\mathrm{d}X_a\mathrm{d}X'_a = \int |\psi(X)|^2 \mathrm{d}X = 1. \tag{12–97}$$

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

$$F[x(t),x'(t)]=\exp\left\{\mathrm{i}\int x(t)f(t)\mathrm{d}t-\mathrm{i}\int x'(t)g(t)\mathrm{d}t\right\}, \tag{12–98}$$

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

[349]

$$\begin{aligned}&F[x(t),x'(t)]\\&=\exp\left\{-\int_0^T\int_0^t[\alpha(t,t')x(t)x(t')+\beta(t,t')x'(t)x'(t')\right.\\&\left.+\gamma(t,t')x(t)x'(t')+\delta(t,t')x'(t)x(t')]\mathrm{d}t'\mathrm{d}t\right\},\end{aligned} \tag{12–99}$$

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

$$\beta(t,t')=\alpha^*(t,t') \tag{12–100}$$

和

$$\gamma(t,t')=\delta^*(t,t'). \tag{12–101}$$

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

$$\begin{aligned}&-\int_{t_c}^T\int_0^{t_c}[\alpha(t,t')x(t)x(t')+\beta(t,t')x(t)x'(t')\\&+\gamma(t,t')x(t)x'(t')+\delta(t,t')x(t)x(t')]\mathrm{d}t'\mathrm{d}t,\end{aligned} \tag{12–102}$$

① 只有 $t>t'$ 时, 这些函数才有定义.

用一级微扰, 有

$$n \to m \text{ 的跃迁率} = m \to n \text{ 的跃迁率}, \tag{12–113}$$

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 [352]
此, 对这些冷环境系统,

$$a_R(\omega) = 0 \quad \text{当 } \omega > 0, \tag{12–114}$$

用一级微扰, 有

$$\text{当 } E_m > E_n, \quad n \to m \text{ 的跃迁率} = 0. \tag{12–115}$$

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 $S_{\text{int}}[x(t), X(t)] = C\int x(t)X(t)\mathrm{d}t$ 与 x 线性耦合. 假设, 此振子的质量为 1, 频率为 ω_0, 于是

$$S_0[X(t)] = \frac{1}{2}\int [\dot{X}^2(t) - \omega_0^2 X^2(t)]\mathrm{d}t. \tag{12–116}$$

所以

$$F[x(t), x(t')]$$

$$= \sum_m \iint \exp\left\{\mathrm{i}\int \left[\frac{1}{2}\dot{X}^2(t) - \frac{1}{2}\omega_0^2 X^2(t) + Cx(t)X(t)\right]\mathrm{d}t\right\}$$

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,

$$a_R(-|\omega|) = \mathrm{e}^{\hbar|\omega|/kT} a_R(+|\omega|). \tag{12–129}$$

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)]

$$\frac{\text{每秒向上跃迁的概率 } (m \to n)}{\text{每秒向下跃迁的概率 } (n \to m)} = \mathrm{e}^{-(E_n - E_m)/kT}. \tag{12–130}$$

这样, 如果系统 x 以相对概率 $\mathrm{e}^{-E_n/kT}$ 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:

$$a_R(\omega) = \frac{\pi C^2}{2\omega_0}\left[\delta(\omega_0 + \omega) + \frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_0/kT} - 1}[\delta(\omega_0 + \omega) + \delta(\omega_0 - \omega)]\right]. \tag{12–131}$$

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 $1/(\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - 1)$ 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 $1/(\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - 1)$. 此即称为**耗散涨落理论**.

[356]

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.

Interpretation of Quantum Theory (Routledge, London, 1993).

第 23 页: 期望 "放大仪器的统计力学" 在脱散 (decoherence) 的名义下完成. 这方面的大量技术文献可通过如下获得:

W. H. Zurek, "Decoherence, einselection, and the quantum origins of the classical," *Reviews of Modern Physics* **75** (2003) 715–775.

[363] **第 26 页**: 这里叫做 "核" 的通常叫做 "传播函数" 或者 "格林函数". 例如, 参看

L. S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Integration* (Wiley, New York, 1981).

Hagen Kleinert, *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets*, third edition (World Scientific, River Edge, New Jersey, 2004).

第 28 页, 问题 2–2 提示: 这个问题可以直接求解, 且容易, 只要先分部积分来证明谐振子的定理:

$$S_{cl} = \frac{m}{2}[x(t)\dot{x}(t)]_{t_a}^{t_b}.$$

第 28 页, 问题 2–3 答案: 如果 $T = t_b - t_a$, 则

$$S_{cl} = \frac{m(x_b - x_a)^2}{2T} + \frac{fT(x_b + x_a)}{2} - \frac{f^2T^3}{24m}.$$

第 33 页, 式 (2–22): (1) 这个传播子有量纲 1/[长度]. 更一般的, 在 s 维位形空间, 这个传播子有量纲 1/[长度]^s. (2) 因子 A 是有相位 $\pi/4$ 的复量, 有长度量纲. (3) 对比黎曼和的情况, (在路径积分中) 当 ϵ 趋向于 0 时, 路径积分的归一化因子 A^{-N} 趋向无限大, 以及起到主要贡献的只是路径的某个子集 (经典路径附近的路径). (4) 我们并没有真的逐条路径地求和, 而是沿着时间轴逐步向前地通过所有路径.

第 47 页: 第一次阅读时, 可以跳过 3–2 节和 3–3 节.

第 56 页, 式 (3–40): 这个概率密度未归一化. (表现为如下事实: 其量纲错!) 用图 3–6 的方法归一化, 它是

$$P(x') = \frac{1}{4b_1}([C(u_+) - C(u_-)]^2 + [S(u_+) - S(u_-)]^2).$$

第 63 页, 式 (3–60): 这个表达式大小是对的, 但是, 其相位是分岔 (即 $i^{1/2}$ 分支)
[364] 的. 正确的表达式是 (例如, 见 N. S. Thorber and E. F. Taylor, "Propagator for

the simple harmonic oscillator," *American Journal of Physics* **66** (1998) 1022–1024)

$$e^{-i\theta}\left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar|\sin\omega T|}\right)^{1/2} \quad 其中 \quad \theta=\frac{\pi}{4}[1+2\mathrm{trunc}(\omega T/\pi)].$$

这里 "trunc" 标记 "截短" 函数: trunc(x) 是小于或等于 x 的最大整数.

第 64 页, 问题 3–10 提示: 对于这个系统, 先证明:

$$S_{cl}=\frac{m}{2}[x\dot{x}+y\dot{y}+\dot{z}^2t]_{t_a}^{t_b}.$$

第 98 页: 由概率密度 (5–4) 到波函数 (5–5) 的论述仅仅是启示性的, 而不是确定性的. 任何如此短的论述都不可能揭示波函数的相位. 这个相位可能是物理上无足轻重的常数 $e^{i\theta}$, 在这种情况, 忽略它, 完全容许. 但是, 相因子可能是动量的函数 $e^{i\theta(p)}$, 它不会改变动量的概率密度 $P(p)$, 但是, 它可能明显地改变位置的概率密度 $P(x)$.

第 107 页: 由概率 (5–23) 到幅 (5–25) 的论述也具有上面所叙述的那样的毛病.

第 130 页: 我们用 $\boldsymbol{r}$ 标记任意场点, 用 $\boldsymbol{x}$ 标记此场中粒子的位置, 以便区别. 在第六章这种区别大都是形式上的, 而在第九章 (量子电动力学) 它是至关重要的.

第 142 页, 式 (6–62): 这个结果在长时间极限成立 $\dfrac{mr_b^2}{2\hbar t_b}\to 0$. 提示: 使用代换 $x^2=\dfrac{mR_{bc}^2}{2\hbar(t_b-t_c)}$, 再用公式 (A.3).

第 204 页: 这个传播子有量纲 $1/[\sqrt{质量}\times 长度]^n$.

第 217 页, 问题 8–4 提示: 先证明 (对奇 N) [365]

$$L=\frac{1}{4}(\dot{Q}_0^c)^2+\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{(N-1)/2}[(\dot{Q}_\alpha^c)^2-\omega_\alpha^2(Q_\alpha^c)^2+(\dot{Q}_\alpha^s)^2-\omega_\alpha^2(Q_\alpha^s)^2]$$

第 217 页, 问题 8–5: 值得证明

$$\frac{\langle\Phi_0|(Q_\alpha^c)^n|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|1|\Phi_0\rangle}=\frac{\langle\Phi_0|(Q_\alpha^s)^n|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|1|\Phi_0\rangle}$$
$$=\begin{cases}0 & n\ 奇\\ (n-1)!!(\hbar/2\omega_\alpha)^{n/2} & n\ 偶\end{cases}$$

第 218 页: 显然, 对 k 求和 (比如式 (8–89) 和式 (8–93))

$$\sum_{k=1}^{N}f(k)\quad 意味着\quad \sum_{\alpha=0}^{N-1}f\left(\frac{2\pi}{L}\alpha\right).$$

传播函数 (传播子) propagator, 363
动量表象 momentum representation, 101-102
能量表象 energy representation, 102-105
能态项中 in terms of energy states, 88
自由粒子 free particle, 42
传播子 kernel, 26, 28-29, 109, 363
磁场 magnetic field, 64, 79, 300, 308
磁分析仪 magnetic analyzer, 45, 100

D

单胞 unit cell, 224
德拜, P. Debye, P., 295
狄拉克, P. A. M. Dirac, Paul A.M., viii, 113
狄拉克 δ 函数 Dirac delta function, 53, 87, 102-105, 114, 281
狄拉克方程 Dirac equation, 23, 36, 237, 255, 256, 258, 264
电磁 electromagnetic, 240-242
电磁场 electromagnetic field, 39, 64, 79, 189-192, 236-265
电磁质量修正 electromagnetic mass correction, 254
电荷密度 charge density, 237
电流密度 current density, 237
电偶极 electric dipole, 250
定态 steady state, 84-89, 116
动量 momentum, 28, 44-45, 47, 53
表象 representation, 96-102, 185
测量 measurement of, 96-100
泛函 functional, 187
幅 amplitude, 96-102
光子 of photon, 242
和波长 and wavelength, 44-45
空间 space, 98
算符 operator, 116, 185-187
跃迁元 transition element for, 184-189
动量产生函数 moment-generating function, 325
动能 kinetic energy
跃迁元 transition element of, 178-179
独立系统 independent systems, 66-68
对称性, 晶体 symmetry, of crystal, 224
对易规律 commutation laws, 115-116, 176

晶体 crystal, 198, 212-217, 224-229
极性, 慢电子 polar, slow electrons in, 310-320
精细结构常数 fine-structure constant, 252
纠缠 entanglement, 67-68
矩阵元 matrix element, 145
跃迁 for transition, 151, 154, 157

293页"矩产生函数"词条移至此

K

康普顿波长 Compton wavelength, 245
可分离系统 separable systems, 66-68
克罗内克 δ 符号 Kronecker delta, 86, 208
库仑势 Coulomb potential, 137, 239
宽松的语言 loose language, 108, 136-137, 147, 157, 166

L

拉格朗日量 lagrangian, 26
电磁 electromagnetic, 64, 79
普遍二次 general quadratic, 58
拉普拉斯, P. -S. Laplace, P. -S., 2
兰姆, W. Lamb, W., 253, 256
兰姆位移 Lamb shift, ix, 253, 256-260
冷 cold, 351
冷环境 cold environment, 352
李政道 Lee, T.-D., 318, 319
力 force, 175, 270
外 external, 345
粒子 particle, 2, 3
连续 continuum, 150-151
连续近似 approximation of continuity, 218-222
量子场论 quantum field theory, 69, 229-232
量子电动力学 quantum electrodynamics, viii, 65, 69, 236-265
基本假设 fundamental assumption, 230, 240, 243
临界温度 critical temperature, 292, 293
卢瑟福截面 Rutherford cross section, 137
路径 path, 20-22
无规 irregular, 176-177
路径和 sum over paths, 29, 31-35
路径积分 path integral, 35

least-action principle for, 240-242 最小作用量原理
Maxwell, J. C., 23 麦克斯韦, J. C.
mean lifetime, 161 平均寿命
measurement, 96-113 测量
and probability, 106-112 和概率
measuring equipment,测量装置
for momentum, 45, 96-100 动量
in general, 106-109 一般
meson, 23, 24, 231, 254-256, 260 介子
minimum principle, 300-303 极小值原理
mode, 205 模
molecule,分子
diatomic, 139, 140, 198 双原子
polyatomic, 140, 198, 203-208 多原子
moment-generating function, 325 动量产生函数
momentum, 28, 44-45, 47, 53 动量
amplitude, 96-102 幅
and wavelength, 44-45 和波长
functional, 187 泛函
measurement of, 96-100 测量
of photon, 242 光子
operator, 116, 185-187 算符
representation, 96-102, 185 表象
space, 98 空间
transition element for, 184-189 跃迁元
Newton's law, 175, 251 牛顿定律
noise, 153, 327-336 噪声
classical, 351 经典
correlation function of, 333 关联函数
gaussian, 329, 332-334 高斯
nonrelativistic approximation, 237 非相对论近似
normal coordinates, 208-211, 216-217 简正坐标
normal distribution, 50, 52, 331, 332 正态分布 = 高斯分布
normal mode, 205-208, 295 简正模
normalization,归一化
avoiding, 60, 62, 72, 134, 247, 281, 284, 315, 316, 325, 337 回避
of wave function, 82, 86, 89-94, 244 波函数
statistical mechanics, 268 统计力学