

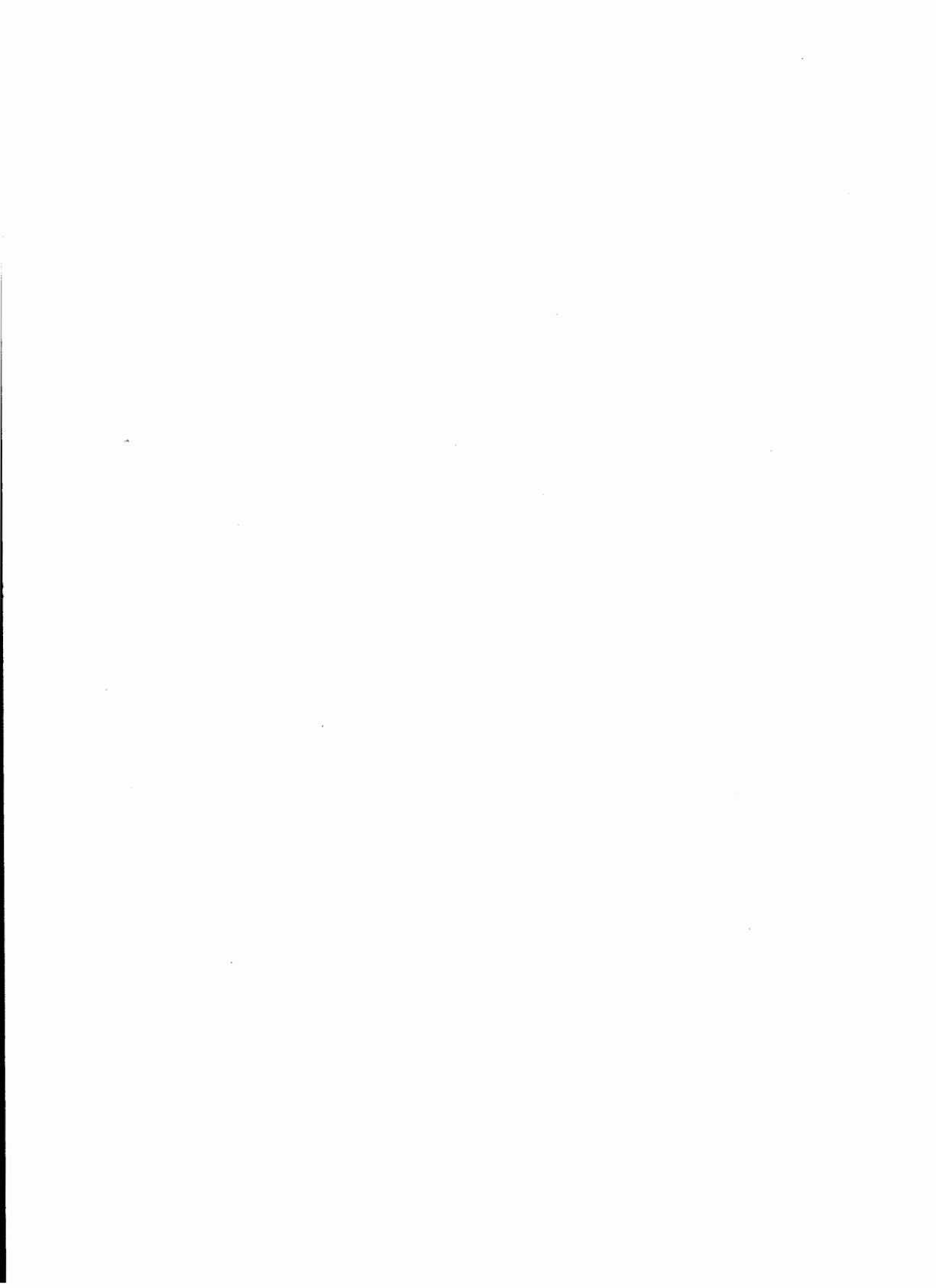
STATISTICAL MECHANICS

● RICHARD P. FEYNMAN
● 譯者 馮明光

費曼統計力學

An abstract geometric illustration on a dark green background. It features a central cluster of various shapes: a large blue sphere, a smaller orange sphere, a blue cube, a purple pyramid, and a blue ribbon-like structure. To the left, there's a blue sphere and a pink cone. Below the central cluster, there's a purple pyramid and a blue sphere. The background has faint, glowing green lines and a grid of small white dots on the left side.

科大文化事業股份有限公司



費曼統計力學

STATISTICAL MECHANICS



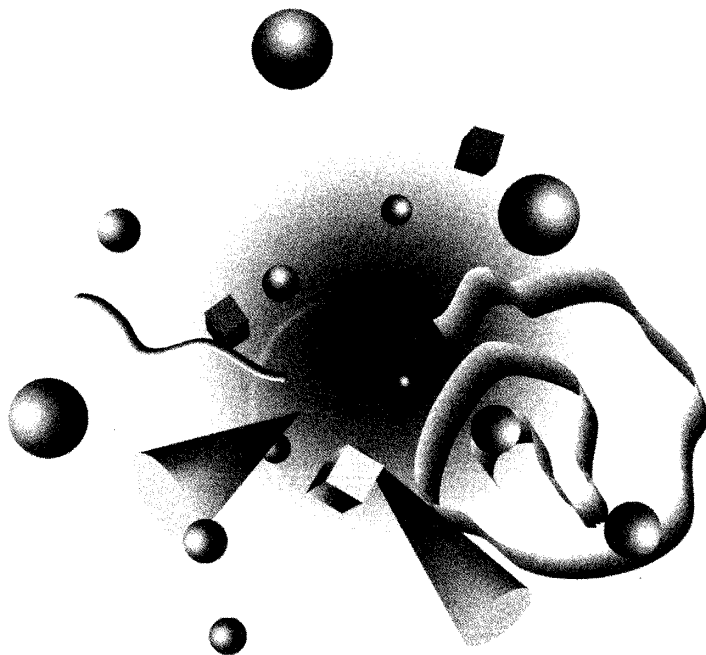
教師贈閱
懇請推薦採用

費曼統計力學

STATISTICAL
MECHANICS

Richard P. Feynman

譯者：馮明光



科大文化事業股份有限公司



譯者前言

在這裡我要補充描述一下本書的內容。大體來說本書的前面部分是陳述統計力學的基本觀念。第五章以後每一章都是個別的專題。很明顯地看出，最後三章關於金屬中的電子理論、超導體、和超流體是當時熱門的研究題目。第八章的極化子理論是路徑積分的一個十分成功的例子，而且費曼導就是首先引進這個應用的人。M. Kac在他的自傳*Enigmas of Chance*書中曾經說過當他1952年在加州理工學院對二維易形模型做了兩次演講，他注意到費曼竟然不尋常地在做筆記。想當然的第五章應該就是這些筆記的成果。第七章自旋波理論的重要題材就是貝特Ansatz，大家會聯想費曼是不是因為貝特的關係而對這個問題產生興趣，或者是說費曼對精確模型解一直都有興趣。大體來說，前幾章關於統計力學的基本觀念處處可見費曼對物理的獨特見解。大家可以看到費曼如何應用路徑積分的技巧在統計力學中。很少看到有那一本統計力學的書花那麼多的篇幅來討論密度矩陣和威格納函數。這些觀念也是近代量子資訊理論入門的觀念。這反應出費曼對量子計算理論一直都有涉獵。總結來說這本書的內容，依循費曼的品味，確實是多采多姿。

中譯本是用CJK-L^AT_EX 排版。

馮明光
台師大物理系
2004年10月



編輯前言

從1961年起，Addison-Wesley出版公司的尖端物理系列叢書的發行使得在物理中最熱門和最活躍領域的先進物理學家可以將他們對最新發展的意見用連貫方式表達出來——他們不需要花時間及精力專注於整理一篇正式評論或專書。實在地，在它差不四十年的存在期間，這一叢書強調內容和文體不拘形式性，同時也強調教學般清楚的要求。經過一段時間我們預期這些非正式的論述會被一些更正式的相當寫作所取代——教科書或專書——當這些最尖端的題材慢慢溶合到物理的主體知識而且讀者又意興闌珊。但是這系列的一些書不是這樣：很多作品因為需求的因素仍然在印行，而一些有它本身的價值使得物理界敦促我們去延長它們的年限。

進階經典書系列叢書就是為了這個需求而設計的。它將尖端物理或它的姊妹系列物理講義及增補中的一些書冊繼續印行，提供某一專題一個永續興趣的報導。透過大量發行，這些經典之作可以以比較相宜的價錢提供給讀者。

理察費曼的統計力學講課筆記第一次出版已經二十五年前的事。正如費曼所有的講課，這本書反應出他對物理的深沈認識，他了解物理方式的新穎感及原創性，和理察費曼全能魔法般的教學。要教授和學習統計力學的人對這本書都會有興趣。除了提供統計力學基本觀念的一個優雅和簡潔導引外，這些筆記包含費曼對凝態物理領域原創性和淵深的貢獻——從極化子理論到液態氦理論——的一些描述。

David Pines
伊利諾，香檳城
1997年12月

鳴謝

本書是根據1961年Hughes Research Laboratories 贊助的一系列演講所寫下的。大部分演講的筆記是由R. Kikuchi 和H. A. Feiveson 記錄。

其他人參予記錄一次或更多次演講的筆記包括F. L. Vernon, Jr., W. R. Graham, Jr., R. W. Hellwarth, D. P. Devor, J. R. Christman, R. N. Byrne 和J. L. Emmett.

Dr. Jacob Shaham 負責編輯這些筆記，他也負責編排好索引。

目錄

譯者前言	i
編輯前言	iii
鳴謝	v
第一章 統計力學的簡介	
1.1 配分函數	1
1.2 線性簡諧振子	9
1.3 黑體輻射	11
1.4 固體內的振動	13
1.5 晶體的比熱	19
1.6 梅斯堡效應	25
1.7 多粒子系統的量子統計	28
1.8 積分的計算	32
1.9 理想的玻色氣體	33
1.10 費米狄拉克氣體	38
第二章 密度矩陣	
2.1 密度矩陣的簡介	45
2.2 密度矩陣更多的性質	51
2.3 統計力學中的密度矩陣	54
2.4 一維自由粒子的密度矩陣	56
2.5 線性簡諧振子	57
2.6 非簡諧振子	61
2.7 威格納函數	67
2.8 N 個粒子的對稱化密度矩陣	69
2.9 密度子矩陣	75
2.10 密度矩陣的微擾展開	76
2.11 證明 $F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0$	78

第三章 路徑積分

3.1 密度矩陣的路徑積分理論形式	85
3.2 路徑積分的計算	92
3.3 路徑積分的微擾展開	98
3.4 路徑積分的變分原理	100
3.5 變分定理的一個應用	102

第四章 N 個粒子的古典系統

4.1 簡介	111
4.2 第二維里係數	114
4.3 米亞團群展開	119
4.4 徑向分佈函數	126
4.5 熱力學函數	129
4.6 n_2 的波恩、格林方程式	131
4.7 一維氣體	133
4.8 位勢為 $e^{- x }$ 的一維氣體	136
4.9 凝結的簡短討論	142

第五章 有序、非有序理論

5.1 簡介	145
5.2 一維中的有序與非有序	148
5.3 二維的近似方法	150
5.4 昂薩格問題	155
5.5 各樣的批註	168

第六章 生成與湮滅算符

6.1 一個簡單的數學問題	171
6.2 線性簡諧振子	174
6.3 一個非簡諧振子	176
6.4 多簡諧振子的系統	177
6.5 聲子	180
6.6 場量子化	183
6.7 不可分辨粒子的系統	188
6.8 罕密吞算符和其他算符	199
6.9 一個費米系統的基態	206
6.10 一個聲子、電子系統的罕密吞算符	208

6.11 光子、電子相互作用.....	214
6.12 費曼圖.....	217
第七章 自旋波	
7.1 自旋、自旋作用.....	223
7.2 厄立自旋代數.....	226
7.3 晶格上的自旋波.....	228
7.4 自旋波的半古典詮釋.....	233
7.5 兩個自旋波.....	234
7.6 兩個自旋波(嚴緊的計算).....	236
7.7 兩個自旋波的散射.....	240
7.8 非正交性.....	243
7.9 算符方法.....	245
7.10 自旋波的散射-振子的類比.....	247
第八章 極化子問題	
8.1 簡介.....	251
8.2 極化子問題的微擾處理.....	254
8.3 變分處理的方案.....	262
8.4 變分法處理.....	266
8.5 有效質量.....	274
第九章 金屬中的電子氣體	
9.1 簡介: 態函數 φ	275
9.2 聲波.....	278
9.3 $P(\mathbf{R})$ 的計算.....	279
9.4 關聯能量.....	283
9.5 離子體振盪.....	284
9.6 無規相近似法.....	287
9.7 變分法方向.....	289
9.8 關聯能量與費曼圖.....	290
9.9 高階的微擾.....	298
第十章 超導	
10.1 實驗結果與早期理論.....	303
10.2 建立起罕密吞量.....	307
10.3 一個有用的定理.....	311
10.4 超導體的基態.....	312

10.5 超導體的基態(續).....	317
10.6 激發態.....	319
10.7 有限溫度.....	321
10.8 電子對態和能隙存在的真正檢驗.....	327
10.9 帶電流的超導體.....	332
10.10 電流對上磁場.....	335
10.11 有限溫度下的電流.....	340
10.12 另一個觀點.....	346

第十一章 超流

11.1 簡介: 相變的性質.....	357
11.2 超流理論—早期的方向.....	364
11.3 波函數的直覺推導: 基態.....	366
11.4 聲子和旋子.....	371
11.5 旋子.....	377
11.6 臨界速度.....	380
11.7 超流體的無旋流.....	381
11.8 超流的轉動.....	383
11.9 會有漩渦線的一個原因.....	386
11.10 液態氦的 λ 相變.....	390
中英對照索引.....	399

第一章 統計力學的簡介

1.1 配分函數

統計力學的關鍵原理可以如下敘述:

如果一個平衡態系統可以是 N 個態中的其中一個，則系統能量為 E_n 的機率是 $(1/Q)e^{-E_n/kT}$ ，其中

$$Q = \sum_{n=1}^N e^{-E_n/kT},$$

k = 波茲曼常數， T = 溫度。 Q 就叫做配分函數。

如果我們取 $|i\rangle$ 為能量 E_i 的態函數， A 為一個物理觀察量的量子力學算符，則觀察量的期望值是

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{|i\rangle} \langle i|A|i\rangle e^{-E_i/kT}.$$

這個基本定律就是統計力學的高峰，而統計力學的整個課題一就是從這個高峰下滑，將這個原理應用到不同的情形，或者是向上爬昇，去討論如何導出基礎的定律及澄清熱平衡與溫度 T 的觀念。我們在這裡開始嘗試向上爬昇。

如果一個系統在一個指定的“溫度”與一個熱庫透過輕微作用串連起來，如果串連耦合是不確定或不精確知道，如果串連耦合已經作用了一段很長的時間，和如果所有“快速”事情都發生了，所有“緩慢”事情都沒有發生，系統就是說在**熱平衡**中。

例如，一個容器裝了氣體放在一個熱庫裡，最後容器會被腐蝕；但是腐蝕是一個比較緩慢過程，而在容器明顯被腐蝕前，氣體會達到熱平衡。

考慮系統中兩個有相同能量， $E_r = E_s$ ，不同的態。系統在態 r 及

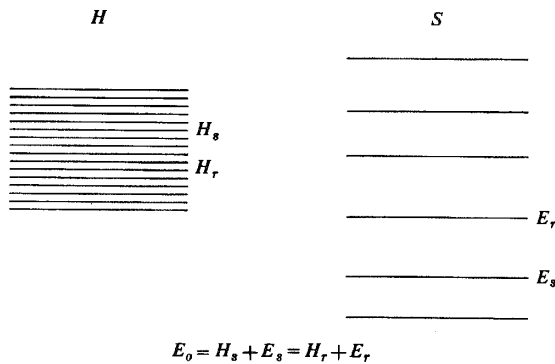


圖 1.1: 系統 S 與熱庫 H 的能階

態 s 的機率會是一樣的。因為如果系統原本在態 r ，任何微小擾動就會令系統跑到基本上同能量的其他態，如態 s 。如果系統原本在態 s ，同樣情形也會發生。因為系統長期與熱庫接觸，我們會期望等能量的態機率都一樣。再者，不同能量的態機率都不一樣。

因為兩個有相同能量的態機率都是一樣，一個能量為 E 的態的機率只是能量的函數; $P = P(E)$ 。

現在考慮一個系統 S 與一個龐大的熱庫 H 處於熱平衡(參考圖1.1)。因為經驗告訴我們一個平衡系統的行為與熱庫的性質無關，熱庫可以假設是非常大而且總能量 E 也是非常大。出現的能階可以假設是準連續的。

讓熱庫的能階表示為 H_i 。這些能階呈準連續分佈。設系統 S 的能階為 E_j 。對所有的 i, j ， $H_i \gg E_j$ 。熱庫加上系統可以想像成一個新的系統 T ，也是在熱平衡。

T 有一定的能量，但這個能量並沒有完全固定(熱庫跟外面世界接觸)，我們可以假設能量可能在 $E_0 \pm \Delta$ 範圍內。如果 Δ 是足夠小的話我們可以假設熱庫的態有相同的機率在 $H_i \pm \Delta$ 之間。設 $\eta(H_r)$ 為熱庫 H 在能量 H_r 附近每單位能量態的數目。

S 裡能量為 E_r 態的機率 $P(E_r)$ 與 S 可能有那個能量的數目成正比。換句話說，它是正比於 H 裡態的數目 $\eta(E_0 - E_r)2\Delta$ ，使得 T 的能量在 $E_0 \pm \Delta$ 之間。這樣

$$\frac{P(E_r)}{P(E_{r'})} = \frac{\eta(E_0 - E_r)}{\eta(E_0 - E_{r'})} = e^{\ln \eta(E_0 - E_r) - \ln \eta(E_0 - E_{r'})}$$

記得 $E_r \ll E_0$ 。如果這是對的則 $(d/dE) \ln \eta(E) = \beta(E)$ 在我們討論範圍內對 E 來說差不多是個常數*，而我們可說

$$\frac{P(E_r)}{P(E_{r'})} = e^{-\beta(E_r - E_{r'})};$$

所以

$$P(E_{r'}) \propto e^{-\beta E_{r'}}.$$

歸一化條件需要令 $P(E_i) = (1/Q)e^{-\beta E_i}$ ，其中 $Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$ 。

剛剛基礎定律的說明是十分可信的。但是為了安撫那些懷疑 $\beta(E)$ 為什麼是常數的人，我們可以再考慮一些例子。

首先，假設熱庫有 N 個獨立的簡諧振子。熱庫的能量是

$$F = \sum_{i=1}^N n_i \hbar \omega_i,$$

這裡我們假設 n_i 是非常大，而且我們略去零點能量。會有多少個態能量小於 F 呢？如果 $N = 2$ ，情形就如圖 1.2 所指示。

當 $N = 2$ 時，態的數目正比於三角形的面積。很明顯的能量小於 F 的態的數目正比於 F^2 ；所以每單位能量態的數目是 $\eta(F) \propto (d/dF)F^2 \propto F^{2-1}$ 。

$$\ln \eta(F) = \text{常數} + (N - 1) \ln F,$$

*這裡所做的基本假設就是主管機率的系統在我們討論的範圍內有準連續的能譜，但並沒有特殊特徵能量。對這樣的系統，如果 ε_1 與 ε_2 是兩個能量值，因為能量可以有一個可加常數 ε ，我們會有

$$\frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_2)} = \frac{f(\varepsilon_1 + \varepsilon)}{f(\varepsilon_2 + \varepsilon)},$$

其中 $f(\varepsilon)$ 就是機率。定義

$$f(\varepsilon) = g(\varepsilon - \varepsilon_2),$$

我們得出

$$g(\varepsilon)g(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = g(0)g(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon),$$

而可以(唯一地)解出為

$$g(\varepsilon) = g(0)e^{-\beta\varepsilon} \quad (\beta \text{ 為常數}),$$

就是，

$$\frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_2)} = e^{-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}.$$

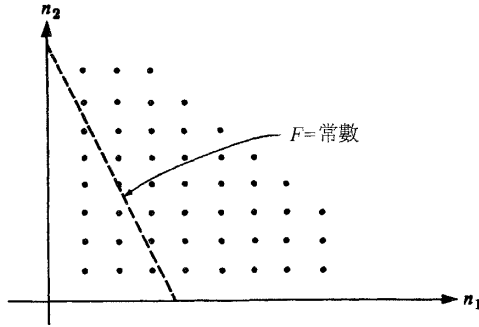


圖 1.2: 兩個獨立簡諧振子能量小於 F 的態

$$\frac{d \ln \eta(F)}{dF} = \frac{N-1}{F} \approx \frac{N-1}{E_0} \quad \text{因為} \quad E_r \ll E_0.$$

當 N 很大時，

$$\beta = \frac{1}{\text{每一振子的能量}} = \frac{1}{W},$$

其中 W =每一諧振子的能量。

另一個說法，我們可以回到方程式

$$\frac{P(E_r)}{P(E_{r'})} = \frac{\eta(E_0 - E_r)}{\eta(E_0 - E_{r'})}$$

和直接代入 N 。我們得到

$$\begin{aligned} \frac{\eta(E_0 - E_r)}{\eta(E_0 - E_{r'})} &= \frac{(E_0 - E_r)^{N-1}}{(E_0 - E_{r'})^{N-1}} \\ &= \frac{(1 - E_r/NW)^{N-1}}{(1 - E_{r'}/NW)^{N-1}} \rightarrow \frac{e^{-E_r/W}}{e^{-E_{r'}/W}} \quad \text{當} \quad N \rightarrow \infty.* \end{aligned}$$

我們會得出我們上次的方法同樣的 β 值。

作為第二個例子，考慮一個熱庫含 N 個粒子在一個箱子裡。

$$F = \frac{P_{x_1}^2 + P_{y_1}^2 + P_{z_1}^2}{2m} + \frac{P_{x_2}^2 + P_{y_2}^2 + P_{z_2}^2}{2m} + \dots + \frac{P_{x_N}^2 + P_{y_N}^2 + P_{z_N}^2}{2m}.$$

*問題: 為什麼 W 與 N 無關?

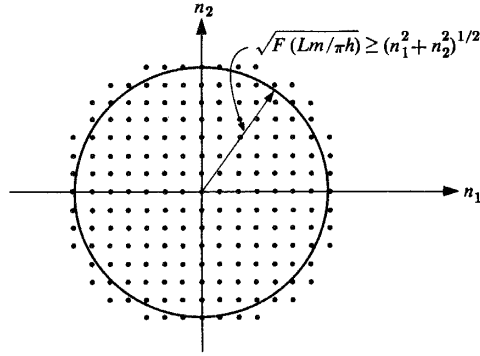


圖 1.3: 能量小於 F 態的數目大概等於圖中圓的面積

假設週期性邊界條件

$$P_x = \frac{2\pi\hbar(\text{整數})}{L} = \frac{2n_x\pi\hbar}{L},$$

其中 L 為箱子的邊長。這樣

$$F = \frac{2\pi\hbar}{2Lm} [n_{x_1}^2 + n_{y_1}^2 + n_{z_1}^2 + n_{x_2}^2 + \cdots + n_{z_N}^2].$$

如果只有兩個 n 我們可以利用圖1.3計算 β 。能量小於 F 態的數目大概等於半徑為 $\sqrt{F(Lm/\pi\hbar)}$ 的圓的面積。對 N 個粒子來說，我們需要談到 $3N$ 維空間的超球體，而能量小於 F 態的數目正比於 $(\sqrt{F})^{3N}$ 。結果是 β 差不多是一個常數，等於 $1/(\frac{2}{3}W)$ ，其中 W 是每粒子的能量。

考慮兩個獨立系統 S_A 和 S_B ，能階分別為 A_i 與 B_j 。系統 S_A 能量為 A_i 的機率為

$$P_A(A_i) = \frac{e^{-\beta A_i}}{\sum_j e^{-\beta A_j}}.$$

現在將 S_A 和 S_B 放在一起，稍為接觸，然後考慮組合系統 $S_T = S_A + S_B$ ，合起來的能量為 $T_k = A_i + B_j$ 。

$$P_T(T_k) = P_T(A_i + B_j) = \frac{e^{-\beta T(A_i+B_j)}}{\sum_i e^{-\beta T A_i} \sum_j e^{-\beta T B_j}}$$

$$= \frac{e^{-\beta_T A_i} e^{-\beta_T B_j}}{\sum_i e^{-\beta_T A_i} \sum_j e^{-\beta_T B_j}}.$$

系統 S_T 在系統 S_A 的能量為 A_i 的機率是

$$P_T(A_i) = \sum_j \left[\frac{e^{-\beta_T A_i}}{\sum_i e^{-\beta_T A_i}} \right] \frac{e^{-\beta_T B_j}}{\sum_j e^{-\beta_T B_j}} = \frac{e^{-\beta_T A_i}}{\sum_i e^{-\beta_T A_i}} = P_A(A_i).$$

同樣地，

$$P_B(B_j) = \frac{e^{-\beta_T B_j}}{\sum_j e^{-\beta_T B_j}}.$$

我們可以看到如果兩個系統鬆散地接觸在一起，在熱平衡時它們有同樣的 β 。溫度也有同樣的性質，而實際上溫度可以傳統般定義為 $\beta = 1/kT$ ，其中 k 就是波茲曼常數*。

從統計力學基本原理出發，只要

$$Q = \sum_n e^{-E_n/kT}$$

*此外，假如當 $\varepsilon \rightarrow \beta\varepsilon$ 我們的能譜有一個相對定值的態密度 $n(\varepsilon)$ ，就是說

$$n(\beta\varepsilon) = n(\varepsilon)q(\beta). \quad (*)$$

則(參考1.7) $U(\beta) = C/\beta$ ，而且我們可以將 C 認定為通常的(總)熱容量，使得

$$\frac{C_1}{\beta_1} + \frac{C_2}{\beta_2} = \frac{C_1 + C_2}{\beta},$$

這就是熟知的(實驗)公式。

方程式(*)有唯一解

$$n(\varepsilon) = Ae^n$$

這確實就是 $n(\varepsilon)$ 微觀物體的形式(參考第3,5頁)。

並且(從以下的1.7式)可以看出

$$\frac{dU}{d\beta} = -\frac{1}{2Q^2} \sum_{n,m} (\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2 e^{-\beta(\varepsilon_n + \varepsilon_m)} < 0,$$

所以 U 是 β 的一個遞減函數。假如將兩個不同 β 的系統， $\beta_1 < \beta_2$ ，混在一起。混合後它們會有一個相同的 β ，根據

$$U_1(\beta_1) + U_2(\beta_2) = U_1(\beta) + U_2(\beta).$$

由此可知，因為 U 會減少， $\beta_1 < \beta < \beta_2$ ，能量會從低 β -值物體流向高 β -值物體。這樣頗為符合我們下意式溫度的觀念。

知道了，所有熱力學性質都可以導出來。我們定義亥姆霍茲自由能 F ，使得

$$Q = \sum_n e^{-E_n/kT} \equiv e^{-F/kT}, \quad (1.1)$$

$$F = -kT \ln Q = -kT \ln \left(\sum_n e^{-E_n/kT} \right), \quad (1.2)$$

$$S = \text{熵}, \text{ 定義成 } -k \sum_n P_n \ln P_n, \quad (1.3)$$

其中

$$P_n = \frac{1}{Q} e^{-E_n/kT}. \quad (1.4)$$

從方程式(1.2)可以看到

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -k \sum_n \left[\frac{1}{Q} e^{-E_n/kT} \left\{ \frac{-E_n}{kT} - \ln Q \right\} \right] = S, \quad (1.5)$$

$$P = \text{壓力} = \sum_n -P_n \frac{\partial E_n}{\partial \text{Vol}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad (1.6)$$

$$U = \text{平均能量} = \frac{1}{Q} \sum_n E_n e^{-E_n/kT}. \quad (1.7)$$

但

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial T} &= \frac{1}{kT^2} \sum_n E_n e^{-E_n/kT}, \\ U &= \frac{kT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial(1/T)} \frac{F}{T}, \end{aligned} \quad (1.8)$$

因為 $S = -\partial F/\partial T$, $U = F + TS$ 。

$$\begin{aligned} C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T} - T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \\ &= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V. \end{aligned} \quad (1.9)$$

要得出壓力的一個更清楚的觀念，考慮另一個可能的定義。系統的罕米吞

算符與體積有關。設 $H = \text{罕米吞量} = H(V)$ 。我們可取一個壓力算符 $P_{\text{OP}} = -\partial H / \partial V$ 。

$$P = \frac{1}{Q} \sum_i \langle i | P_{\text{OP}} | i \rangle e^{-E_i / kT}.$$

我們的另一個定義等價於第一個定義如果

$$\langle i | \frac{\partial H}{\partial V} | i \rangle = \frac{\partial E_i}{\partial V}.$$

但是

$$\frac{\partial E_i}{\partial V} = \lim_{V' \rightarrow V} \frac{E_{i'}(V') - E_i(V)}{V' - V} = \lim_{V' \rightarrow V} \frac{\langle i' | H' | i' \rangle - \langle i | H | i \rangle}{V' - V},$$

其中 $|i'\rangle$ 是 H' 的本徵向量對應於 $|i\rangle$ ， H 的第 i 個本徵向量。 $H' = H(V')$ 。

$H' = H + (H' - H)$ ；所以當 $H' - H \approx 0$ 我們可以使用一階微擾理論得出 $\langle i' | H' | i' \rangle \approx \langle i | H | i \rangle + \langle i | H' - H | i \rangle$ 。然後

$$\frac{\partial E_i}{\partial V} = \lim_{V' \rightarrow V} \frac{\langle i | H' - H | i \rangle}{V' - V} = \langle i | \frac{\partial H}{\partial V} | i \rangle.$$

我們兩個定義都相等。

因為 H 可以是體積也是系統形狀的函數，我們壓力的定義會跟體積如何改變有關。一般來說，對任何參數 α ，可算出相對的力

$$(\text{力})_\alpha = \frac{1}{Q} \sum_i \left(-\frac{\partial E_i}{\partial \alpha} \right) e^{-E_i(\alpha) / kT},$$

而我們可以寫成

$$\frac{\partial E_i}{\partial \alpha} = \langle i | \frac{\partial H}{\partial \alpha} | i \rangle.$$

壓力的第三個定義是

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V}(V, S).$$

這個定義可以從方程式 $U = F + TS$ 毫無困難地驗證等價於其他兩個定義。

方程式 $S = -(\partial F / \partial T)_V$ 只有在平衡時才成立，因為此時 F 才有定義。離開平衡點， S 永遠隨時間增加。要了解這點，注意時間有關的微擾理論給出

$$\frac{dP_m}{dt} = \sum_n (|V_{mn}|^2 P_n - |V_{nm}|^2 P_m),$$

其中 $|V_{nm}|^2$ 是每單位時間從態 n 躍遷到態 m 的機率，而且 $|V_{nm}|^2 = |V_{mn}|^2$ 。這樣

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_i \left(\frac{dP_i}{dt} + \ln P_i \frac{dP_i}{dt} \right) = -k \sum_i \frac{dP_i}{dt} \ln P_i,$$

因為

$$\sum_i \frac{dP_i}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_i P_i = \frac{dP}{dt} = 0.$$

則

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k \sum_{mn} |V_{nm}|^2 (P_n - P_m) \ln P_m \\ &= -\frac{k}{2} \sum_{mn} |V_{nm}|^2 (P_n - P_m) (\ln P_m - \ln P_n). \end{aligned}$$

但是總和中的每一項都是負的，因為 $P_n - P_m$ 與 $(\ln P_m - \ln P_n)$ 的符號相反。所以 $dS/dt > 0$ 。

我們開始計算之前，注意如果我們有一個數個獨立的子系統組成的系統，總能 $E_{\text{總}} = E_n$ 是子系統能量的相加 $\sum_i E_{n_i} = \sum_i$ 子系統的能量，

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Q = -kT \ln \sum_n e^{-\beta E_n} = -kT \ln \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_i E_{n_i}} \\ &= -kT \ln \prod_i \left(\sum_{n_i} e^{-\beta E_{n_i}} \right) = -kT \sum_i \left[\ln \sum_{n_i} e^{-\beta E_{n_i}} \right] = \sum_i F_i. \end{aligned}$$

整個系統的自由能等於它的非相互作用部分自由能相加。

1.2 線性簡諧振子

考慮一個在熱平衡的簡諧振子系統。配分函數 Q ，自由能 F ，和振子系統的平均能量可以如以下般得出來：簡諧振子互相不作用，只是與熱庫作用。因為每個諧振子都是獨立的，我們可以算出第 i 個諧振子的 F_i ，然後得出

$$F = \sum_{i=1}^M F_i,$$

(總共有 M 個諧振子)。

$$Q_i = \sum_n e^{-E_n^i/kT}, \quad (1.10)$$

$$E_n^i = \hbar\omega_i(n + \frac{1}{2}) \quad \text{從量子力學}(n = 0, 1, 2, \dots), \quad (1.11)$$

$$Q_i = \sum_n e^{-\hbar\omega_i(n+1/2)/kT},$$

$$Q_i = \frac{e^{-\hbar\omega_i/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}} \left[\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}} = 1 + e^{-\hbar\omega_i/kT} + e^{-2\hbar\omega_i/kT} + \dots \right], \quad (1.12)$$

$$F_i = -kT \ln Q_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + kT \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}), \quad (1.13)$$

$U_i =$ 熱平衡下單一振子的平均能量

$$= \frac{1}{Q_i} \sum_n E_n^i e^{-E_n^i/kT} = \frac{\partial}{\partial(1/T)} \frac{F_i}{T} \quad (1.14)$$

$$= \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i e^{-\hbar\omega_i/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}} = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}. \quad (1.15)$$

$$F = \sum_i F_i = \sum_i \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} + kT \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \right], \quad (1.16)$$

$$U = \sum_i U_i = \sum_i \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \right].$$

習慣上定義一個平均 n_i ，叫做 \bar{n}_i 。

$$U_i = (\bar{n}_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i.$$

這樣

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}.$$

回到第3頁的例子我們看到在很高溫度時(U 也是很大)，我們的確有

$$W \approx U_i \approx kT = 1/\beta,$$

這是跟 U 無關的。

注意到如果 $\hbar\omega_i \gg kT$ 則第 i 個諧振子對 F 的貢獻可以忽略掉($\hbar\omega_i/2$ 項除外)。在低溫時高頻的振動模態“凍結”住而對比熱不作貢獻。

1.3 黑體輻射

就處理黑體輻射的情形，我們的觀點如下：在一個空腔中(黑體)有很大數目的振動模態。每單位體積每單位頻寬振動模態的數目可以用古典的考量得出。每一個模態就是一個獨立的量子諧振子，但是我們略去 $\hbar\omega/2$ 項。就是說 $E_n = n\hbar\omega$ 。

我們去掉 $\hbar\omega/2$ 項是因為當有無窮多個模態時會有無窮的能量。去掉 $\hbar\omega/2$ 項的哈密吞函數是

$$H_i = \frac{1}{2}(P_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) - \frac{\hbar\omega_i}{2}.$$

根據以上的假設，我們可以得出每單位體積每單位頻率能量的式子。

首先我們找出每單位體積每單位頻率振動模態的數目(或叫做波數)。

假設有一個很大的箱子長寬高各為 a, b, c 。我們要求波動在箱子的牆壁上週期性的。

$$\frac{1}{\lambda_x} = \text{在 } x\text{-方向波的數目/公分},$$

$$\frac{a}{\lambda_x} = \text{箱子波的數目}(x\text{-方向}).$$

因為有週期性邊界條件，

$$\frac{a}{\lambda_x} = n_x = \text{一個整數}.$$

設 $k_x = 2\pi/\lambda_x$ 。則

$$\frac{ak_x}{2\pi} = n_x,$$

同樣地

$$\frac{bk_y}{2\pi} = n_y, \quad \frac{ck_z}{2\pi} = n_z.$$

$$\frac{adk_x}{2\pi} = dn_x, \quad \frac{bdk_y}{2\pi} = dn_y, \quad \frac{cdk_z}{2\pi} = dn_z,$$

$$d^3\mathbf{n} = dn_x dn_y dn_z = abc \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = (abc) \frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3}.$$

對每一個 \mathbf{k} 都有兩個可能偏振。所以每單位體積波數在 \mathbf{k} 與 $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ 間振動模態的數目為

$$\frac{2d^3\mathbf{n}}{(abc)} = 2 \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}.$$

這裡 $\omega = kc$ ，而 c 為光速。同時振動模態的數目很大使得對模態相加可以用一個積分代替。

$$\frac{F}{V} = \iiint k_b T \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega(k)/k_b T} \right) \frac{2d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (1.17)$$

(記得 $\hbar\omega/2$ 項已經省略掉)。

從對稱考慮，

$$\frac{F}{V} = 2 \int k_b T \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega(k)/k_b T} \right) \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}.$$

$$\frac{U}{V} = 2 \int \frac{\hbar\omega(k) e^{-\hbar\omega(k)/k_b T}}{1 - e^{-\hbar\omega(k)/k_b T}} \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}. \quad (1.18)$$

設 $x = \hbar\omega/k_b T = \hbar kc/k_b T$ 。則

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \frac{(k_b T)^4}{\hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} x^3 dx$$

$$= \frac{\pi^2 (k_b T)^4}{15 \hbar^3 c^3} = \sigma T^4;$$

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_b^4}{15 \hbar^3 c^3}. \quad (1.19)$$

我們可以用 $h\nu$ 代替 $\hbar\omega$ ，將以上的結果簡略成一個比較熟悉的形式。每單位體積在 \mathbf{k} 與 $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ 間振動模態的數目是

$$2 \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{k^2 dk}{\pi^2} = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3},$$

因為 $k = 2\pi\nu/c$ 。一個頻率為 ν 的諧振子的平均能量為 $h\nu/(e^{h\nu/kT} - 1)$ 。所

以，每單位體積在 ν 與 $\nu + d\nu$ 間的能量為

$$U_\nu d\nu = \frac{dU}{V} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.20)$$

這就是卜朗克輻射定律，與方程式(1.18)一樣。

$$\int U_\nu d\nu = \sigma T^4$$

是史特凡、波茲曼定律。

當 T 很大時($kT \gg h\nu$)，

$$U_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu d\nu}{1 + (h\nu/kT) - 1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu. \quad (1.21)$$

這就是瑞立、京士定律。

設 $F^* = F/V$ 與 $U^* = U/V$ 。

$$C_v = \frac{\partial U^*}{\partial T} = 4\sigma T^3$$

是容器中熱平衡的光子氣體的熱容量。

如果一個諧振子(或振動模態)激發到第 N 階層能量，就是 $E = N\hbar\omega_i$ ，我們可以說這代表有 N 個光子，每個光子能量為 $\hbar\omega_i$ 。因為光子被定義為代表一個模態的激發程度，我們不可以考慮光子的重新排列是一個新的態。就是說光子是不可分辨的。這一點是量子統計力學的基礎，我們在以後的章節討論。

1.4 固體內的振動

我們想找出固體的比熱公式。但是在導出比熱的過程前我們會導出一些在其他的情形下也很有用的重要結果；這些結果的主要部分就是計算一個晶體的簡正模態。

程序詳列如下：

1. 考慮固體就是原子的晶體格點，每一個原子就是一個諧振子。這些原子當然是互相串連耦合的。
2. 找出系統的簡正模態。簡正模態的數目跟自由度的數目一樣多；就

是 $3(AN)$ ，其中 (AN) 是晶體內的原子數目。每一個簡正模態就是一個獨立的量子諧振子。

3. 從給出的簡正模態計算自由能 F 。
4. 從 F 可計算 C_v 及其他有興趣的熱力學量。只要得到了 F ，我們可以很快計算出 U ，系統的總能量。以下的推導我們會直接從 U 計算 C_v 而並不需要先寫下 F 。

標誌的方法

考慮一個晶體每單位晶胞有 A 個原子。為方便起見，假設單位晶胞是一個長寬高為 a, b, c 的矩形長方體， x, y, z 為三個互相垂直的軸。設原點在一個晶胞的“中心”。這個晶胞可以用 $(0, 0, 0)$ 表示。沿著 x -軸向右的晶胞可以用 $(1, 0, 0)$ 表示，如此類推。所以任一晶胞可用向量 $\mathbf{N} = n_x\mathbf{a} + n_y\mathbf{b} + n_z\mathbf{c}$ 表示，這裡 $\mathbf{a} = a\hat{i}$ ， $\mathbf{b} = b\hat{j}$ ， $\mathbf{c} = c\hat{k}$ 。如果每單位晶胞有 A 個原子，則我們需要多 $3A$ 個座標來定位每一個原子。設 α 為 $3A$ 座標的其中之一。

令第 N 個晶胞離開平衡點的位移座標為 $Z_{\alpha, \mathbf{N}}$ 。(我們可以設質量 m 等一或是將它吸收到 Z 裡面)。

$Z_{\alpha, \mathbf{N}+\mathbf{M}}$ 為接近晶胞 \mathbf{N} 中的一個原子的位移；如果，例如，每個單胞中有兩個原子 A_1, A_2 ，則沿 x -方向的位移 A_1 可以標誌為 $Z_{1, \mathbf{N}}$ ，(在同一個晶胞) A_2 標誌為 $Z_{4, \mathbf{N}}$ ，而在鄰近晶胞的 A_1 可以記為 $Z_{1, \mathbf{N}+\mathbf{1}}$ 。 $\mathbf{1}=(1, 0, 0)$ ，或 $(0, 1, 0)$ ，或 $(0, 0, 1)$ 。

簡正振動模態

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\text{粒子與方向}} \dot{Z}_{\alpha, \mathbf{N}}^2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \mathbf{N}} \dot{Z}_{\alpha, \mathbf{N}}^2, \quad (1.22)$$

$$V = V(0) + \sum_{\alpha, \mathbf{N}} \left(\frac{\partial V}{\partial Z_{\alpha, \mathbf{N}}} \right)_{Z=0} Z_{\alpha, \mathbf{N}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \mathbf{N}, \mathbf{M}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z_{\alpha, \mathbf{N}} \partial Z_{\beta, \mathbf{N}+\mathbf{M}}} \right)_{Z=0} Z_{\alpha, \mathbf{N}} Z_{\beta, \mathbf{N}+\mathbf{M}} + \dots \quad (1.23)$$

假設在晶體內的電子永遠都有時間調整它們到最低的能量，就算晶體正在振動。在這個形態下，當 $Z_{\alpha, \mathbf{N}}$ 為零時核子沒有淨力在作用，所以

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Z_{\alpha, N}} \right)_{Z=0} = 0.$$

$V(0)$ 為可加常數，並不會影響我們的答案，所以我們可以不要它。設

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z_{\alpha, N} \partial Z_{\beta, N+M}} \right)_{Z=0} = C_{\alpha\beta}^M,$$

為一數目與兩個原子的晶胞相對位置有關，但與它們的絕對位置無關。注意到 $C_{\alpha\beta}^M = C_{\beta\alpha}^{-M}$ 。

忽略掉高階項，我們取

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, N, M} C_{\alpha\beta}^M Z_{\alpha, N} Z_{\beta, N+M}. \quad (1.24)$$

低溫時不會不太合理去忽略掉高階項因為原子的分隔差不多是 1\AA 而在室溫時振動的幅度差不多是 0.1\AA 。但是我們不應該太驚奇如果實驗告訴我們的理想化是錯誤的。像這樣一類的考量，一般的步驟是先考慮理想情形，然後嘗試找修正項使得我們有更好的結果。

為了解釋我們要找出一個固體振動所用程序的由來，我們考慮串聯諧振子的古典振動問題。設哈密吞函數為

$$H = \sum_i \frac{P_i'^2}{2M_i} + \sum_{ij} \frac{1}{2} C'_{ij} q_i' q_j',$$

其中 q_i' 為離開平衡點位移的座標， $P_i' = M_i \dot{q}_i'$ 是動量，和 $C'_{ij} = C'_{ji}$ 是常數。要消去常數 M_i ，設

$$q_i = q_i' \sqrt{M_i} \quad \text{和} \quad C_{ij} = \frac{C'_{ij}}{\sqrt{M_i M_j}}.$$

$$P_i = \frac{\partial \text{拉格朗日函數}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{1}{\sqrt{M_i}} P_i'.$$

然後我們得到

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} q_i q_j. \quad (1.25)$$

運動方程是

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} = P_i, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\sum_j C_{ij} q_j.$$

現在我們將運動方程分解成各個不同的振動模態，每一個模態有它自己的頻率。系統整體的運動就是所有振動模態運動的相加。設第 α 個模態的頻率為 ω_α ，則第 α 個模態的運動為

$$q_i^{(\alpha)} = e^{-i\omega_\alpha t} a_i^{(\alpha)}$$

其中 $a_i^{(\alpha)}$ 跟時間無關。這樣

$$\omega_\alpha^2 a_i^{(\alpha)} = \sum_j C_{ij} a_j^{(\alpha)}.$$

串聯簡諧振子振動的古典問題剛剛已經轉化成對一個實數、對稱矩陣 $\|C_{ij}\|$ 找本徵值及本徵向量的問題。為了要得出 ω_α 我們需要解方程式

$$\det \|C_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}\| = 0. \quad (1.26)$$

$a_i^{(\alpha)}$ (本徵向量) 就可以解出來。我們可以選擇 $a_i^{(\alpha)}$ 成

$$\sum_i a_i^{(\alpha)} a_i^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta}.$$

q_i 的一般解就是

$$q_i = \sum_\alpha C_\alpha q_i^{(\alpha)},$$

其中 C_α 是任意的常數。如果我們取 $Q_\alpha = C_\alpha e^{-i\omega_\alpha t}$ ，則 $q_i = \sum_\alpha a_i^{(\alpha)} Q_\alpha$ 。這樣可得出

$$\sum_i a_i^{(j)} q_i = \sum_{\alpha, i} a_i^{(j)} a_i^{(\alpha)} Q_\alpha = \sum_\alpha \delta_{\alpha j} Q_\alpha = Q_j.$$

利用變數變換 $Q_j = \sum_i a_i^{(j)} q_i$ ，我們可以得到 $H = \sum_\alpha H_\alpha$ ，其中

$$H_\alpha = \frac{1}{2} P_\alpha^2 + \frac{1}{2} \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2.$$

這就是我們預期的結果 $Q_\alpha = C_\alpha e^{-i\omega_\alpha t}$ 。

現在假如我們要解串聯簡諧振子的量子力學的問題。同樣地我們有

$$H = \sum_i \frac{P_i'^2}{2M_i} + \sum_{ij} C'_{ij} q'_i q'_j,$$

但是這時

$$P_i' = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q'_i}.$$

如之前做同樣的變數變換，我們得到

$$Q_\alpha = \sum_i a_i^{(\alpha)} q_i = \sum_i a^{(\alpha)} \sqrt{M_i} q'_i,$$

$$H = \sum_\alpha H_\alpha,$$

其中

$$H_\alpha = \frac{-\hbar^2 \partial^2}{2\partial Q_\alpha^2} + \frac{1}{2} \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2.$$

立刻的結果是我們原來哈密吞函數的本徵值是 $E = \sum_\alpha (N_\alpha + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\alpha$ 。只要我們解出方程式

$$0 = \det \|C_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}\| = \det \|C'_{ij} / \sqrt{M_i M_j} - \omega^2 \delta_{ij}\|,$$

串聯簡諧振子的量子力學問題就變得很簡單。

如果我們考慮的固體有 $\frac{1}{3}(10^{23})$ 個原子，我們似乎要找一個 10^{23} 乘 10^{23} 矩陣的本徵值。但是如果固體是晶體的話，問題就會非常地被簡化。一個晶體的古典哈密吞函數為

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, N} \dot{Z}_{\alpha, N}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, N, M} C_{\alpha, \beta}^M Z_{\alpha, N} Z_{\beta, N+M},$$

而古典的運動方程是(利用 $C_{\alpha\beta}^M = C_{\beta\alpha}^{-M}$)

$$\ddot{Z}_{\alpha, N} = - \sum_{M, \beta} C_{\alpha\beta}^M Z_{\beta, N+M}.$$

對一個指定的振動模態，如果晶體的一個晶胞以某一個形式振動，很

合理的我們會預期所有的晶胞都以同一模式振動，只是有不同的相位。所以我們可以試用

$$Z_{\alpha, \mathbf{N}} = a_{\alpha}(\mathbf{K}) e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}},$$

這裡 \mathbf{K} 代表晶胞間的相對相位。 $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}}$ 因子允許波動運動。我們現在要找出色散關係，或是 $\omega = \omega(\mathbf{K})$ 。

$$\omega^2 a_{\alpha} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}} = \sum_{\mathbf{M}, \beta} (C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} a_{\beta} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}}.$$

設

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{M}} C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}}.$$

(注意 $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K})$ 為厄米自伴。參考20頁的後面。)

這樣 $\omega^2 a_{\alpha} = \sum_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} a_{\beta}$ ，而我們要解一個3A乘3A矩陣的特徵方程式：

$$\det \|\gamma_{\alpha\beta} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}\| = 0. \quad (1.27)$$

特徵方程式的解是

$$\omega^{(r)}(\mathbf{K}) \equiv \omega_{\mathbf{K}}^{(r)},$$

這裡 r 是從1到3A。一個特別振動模態的運動可以寫成

$$Z_{\alpha, \mathbf{N}}^{(r)}(\mathbf{K}) = a_{\alpha}^r(\mathbf{K}) e^{-i\omega^{(r)}(\mathbf{K})t} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}},$$

這裡

$$\sum_{\alpha} a_{\alpha}^r a_{\alpha}^{*r'} = \delta_{rr'}.$$

然後一般的運動可以描寫成

$$Z_{\alpha, \mathbf{N}} = \sum_{\mathbf{K}, r} \frac{C_r(\mathbf{K})}{\sqrt{\eta}} a_{\alpha}^r(\mathbf{K}) e^{i\omega^{(r)}(\mathbf{K})t} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}},$$

這裡 $C_r(\mathbf{K})/\sqrt{\eta}$ 是任意的常數，而 η 是單胞的總數。

插入的 $1/\sqrt{\eta}$ 因子可以使以後的公式簡化一點，但這並不是一定需要的。

設 $Q_r(\mathbf{K}) = C_r(\mathbf{K}) e^{-i\omega^{(r)}(\mathbf{K})t}$ 。 $Q_r(\mathbf{K})$ 描寫一個特別振動模態的運動。

$$Z_{\alpha, N} = \sum_{\mathbf{K}, r} Q_r(\mathbf{K}) a_{\alpha}^r(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}} (1/\sqrt{\eta}). \quad (1.28)$$

接著是

$$Q_r(\mathbf{K}) \propto \sum_{\alpha, N} Z_{\alpha, N} a_{\alpha}^{*r}(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}}. \quad (1.29)$$

而系統的罕密吞量是

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, N} \left[\dot{Z}_{\alpha, N}^2 + \sum_{\beta, M} C_{\alpha\beta}^M Z_{\alpha, N} Z_{\beta, N+M} \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{K}, r} \left[|\dot{Q}_r(\mathbf{K})|^2 + \omega^{2(r)}(\mathbf{K}) |Q_r(\mathbf{K})|^2 \right]. \end{aligned} \quad (1.30)$$

如果我們將 $Q_r(\mathbf{K})$ 與它的厄米共軛看成是獨立的變數，我們會從

$$H = \sum_{\mathbf{K}, r} \left[|\dot{Q}_r(\mathbf{K})|^2 + \omega^{2(r)}(\mathbf{K}) |Q_r(\mathbf{K})|^2 \right]. \quad (1.31)$$

得出相同的運動方程。

1.5 晶體的比熱

現在我們找出 F ，所以我們要對所有的振動模態求和。對一個振動模態而言， $F = kT \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\mathbf{K}}^{(p)}/kT})$ 。 \mathbf{K} 值為準連續性，而每一個 \mathbf{K} 值有 $3A$ 個 $\omega_{\mathbf{K}}^{(p)}$ 。假設晶體的體積為 V ，加上週期性邊界條件，在 \mathbf{K} 與 $\mathbf{K} + d\mathbf{K}$ 間對一個特定的 p 大概有 $d^3 \mathbf{K} / (2\pi)^3 V$ 個振動模態。這樣

$$\begin{aligned} \frac{F}{V} &= kT \int_{\mathbf{K}} \sum_p \frac{\hbar\omega_{\mathbf{K}}^{(p)}}{2} + kT \ln \left[1 + e^{-\hbar\omega_{\mathbf{K}}^{(p)}/kT} \right] \frac{d^3 \mathbf{K}}{(2\pi)^3}, \\ d^3 \mathbf{K} &= dK_x dK_y dK_z. \end{aligned} \quad (1.32)$$

$\int_{\mathbf{K}}$ 為

$$\int_{-\pi/a}^{\pi/a} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \int_{-\pi/c}^{\pi/c}$$

的縮寫。

上下限為 π/a , $-\pi/a$ 的原因可如下解釋: \mathbf{K} 因子引入 $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}}$ 。這樣 $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}} = e^{iK_x n_x a} e^{iK_y n_y b} e^{iK_z n_z c}$; n_x, n_y, n_z 為整數。但是

$$e^{iK_x n_x a} = e^{i(K_x + 2\pi/a)n_x a} = e^{iK_x n_x a} e^{2\pi i}.$$

如果 \mathbf{K} 超過限定的範圍就沒有新的振動模態。

我們現在證明我們現在方法得出來的晶體比熱與實驗相符，就是在高溫 T 時， $C_v = 3R$ 。低溫 T 時， $C_v \rightarrow 0$ ，正比於 T^3 。

我們選擇檢查 U 而不是 F 。首先我們注意到會有一個最大的頻率， ω_M 。兩個相鄰的原子不能夠有超過180度的相位差，而最小的波長一定是差不多兩倍原子隔距(稱為 $2a$)的長度。所以 $K_{\max} \approx 2\pi/2a = \pi/a$ 而 $\omega_M = \omega_M^{(p)}(K_{\max})$ 。

我們先考慮高溫的極限。當 $kT \gg \hbar\omega_M$ 時，所有的振動模態都激發到差不多一樣的能量；就是說，如果有 N 個原子，

$$\begin{aligned} U &= \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} + \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \approx \frac{\hbar}{2} \sum_i \omega_i + \sum_i kT \\ &= U_0 + 3NkT = U_0 + 3RT, \end{aligned} \quad (1.33)$$

如果 N 是亞佛加厥數。對很大的 T ， $C_v = 3R$ 。注意我們也可同時忽略零點能 U_0 。

當 T 取很小值時($kT \ll \hbar\omega_M$)， C_v 的性質也可以大概地決定。

略去零點能量，我們可以看出對 U 而言高頻振動模態的貢獻很小，因為當 $\hbar\omega \gg kT$

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \approx 0.$$

我們也曉得當 \mathbf{K} 是零時，有三個零頻率的振動模態由於整個晶體的平移而產生的。對很小的 \mathbf{K} ，應該也有三個很低頻的振動模態。要看出那些模態怎樣隨 \mathbf{K} 而變化，我們考慮低 \mathbf{K} 的 $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K})$ 。因為

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = \sum_M C_{\alpha\beta}^M e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}},$$

這裡 $C_{\alpha\beta}^M$ 是實數，

$$\gamma_{\beta\alpha}^*(\mathbf{K}) = \sum_M C_{\beta\alpha}^M e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}} = \sum_M C_{\beta\alpha}^{-M} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}} = \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}).$$

同時對實數的 \mathbf{K} ， $\gamma_{\beta\alpha}^*(\mathbf{K}) = \gamma_{\beta\alpha}(-\mathbf{K})$ ，使得 $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = \gamma_{\beta\alpha}(-\mathbf{K})$ ，而且

$$\begin{aligned} f(\omega, \mathbf{K}) &= \det \|\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}\| = \det \|\gamma_{\beta\alpha}(\mathbf{K}) - \omega^2 \delta_{\beta\alpha}\| \\ &= \det \|\gamma_{\alpha\beta}(-\mathbf{K}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}\| = f(\omega^2, -\mathbf{K}). \end{aligned}$$

然後因為 f 為 \mathbf{K} 的偶函數，

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{K}}(\omega^2, \mathbf{0}) = \mathbf{0}.$$

因為特徵方程式對 $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ 和 $\omega = 0$ 一定有一個的解， $f(0, \mathbf{0}) = 0$ 。特徵方程式變成

$$0 = \omega^2 \frac{\partial f}{\partial \omega^2} - \frac{1}{2!} \sum_{i,j} K_i K_j \left. \frac{\partial^2 f}{\partial K_i \partial K_j} \right|_0 + \text{高階項},$$

所以對低 ω 及 $|\mathbf{K}|$ 我們有

$$\omega = |\mathbf{K}| \left(\frac{\cos \alpha_i \cos \alpha_j \left. \frac{\partial^2 f}{\partial K_i \partial K_j} \right|_0}{2 \frac{\partial f}{\partial \omega^2}} \right)^{1/2},$$

這裡 $\cos \alpha_i$ 為 \mathbf{K} 的方向餘絃。

換句話說， $\omega = |\mathbf{K}|V$ 。這裡 V 是聲速，當 \mathbf{K} 的本徵值 $\partial^2 f / \partial K_i \partial K_j|_0$ 不是全等時它會跟 \mathbf{K} 的方向有關。但是對足夠低的頻率 V 與頻率無關。這就是德拜近似。

為了方便起見，假設三個聲速都相等；就是 $\omega = V_0 K$ 。

$$\begin{aligned} U &= \sum_i \left[\frac{\hbar \omega_i}{2} + \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1} \right] \\ &= \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{2} + 3 \int_0^{K_{\max}} \frac{\hbar \omega(K)}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3} dK; \quad K = \frac{\omega}{V_0}. \end{aligned}$$

積分前3的因子是因為低 ω 時每一個 \mathbf{K} 有三個模態。

$$U = U_0 + \frac{3\hbar}{2\pi^2 V_0^3} \int_0^{\omega_M} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega, \quad \text{其中 } \omega_M = V_0 K_{\max}. \quad (1.34)$$

令模態的總數目等於 $3(AN)$ 我們可得到 K_{\max} ，這裡 (AN) 是晶體內原子的數目。

$$3(AN) = \int_0^{K_{\max}} \frac{3d^3KV}{(2\pi)^3} = \int_0^{K_{\max}} \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi K^2 dK = \frac{K_{\max}^3 V}{2\pi^2}.$$

然後

$$K_{\max} = (6\pi^2 \rho)^{1/3} \quad \text{其中 } \rho \text{ 是每單位體積原子的數目.}$$

設

$$\begin{aligned} x = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{\Theta}{T}; \quad \omega = \frac{kTx}{\hbar}; \quad \omega^3 d\omega = \frac{k^3 T^3 x^3}{\hbar^3} \frac{kT dx}{\hbar}; \quad \Theta = \frac{\hbar KV}{k}. \\ \frac{U}{V} = \frac{U_0}{V} + \frac{3k^4 T^4}{2\pi^2 \hbar^3 V_0^3} \int_0^{\Theta M/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = U_0 + AT^4. \end{aligned} \quad (1.35)$$

這裡 Θ 是德拜溫度。

$$C_v = 4AT^3 \quad (1.36)$$

當 $T/\Theta \rightarrow 0$ 則 $A \rightarrow \pi^2 k^4 / 10 \hbar^3 V_0^3$ 。所以在低溫時 C_v 正比於 T^3 。

低溫時比熱的 T^3 關係可以用以下的說明更進一步解釋：我們假設當 $\hbar\omega_i > kT$ ， ω_i 模態對能量的貢獻可以被忽略掉而對 $\hbar\omega_i < kT$ ，貢獻就是 kT 。

波數小於 K 的模態數目為

$$3V \int_0^K \frac{4\pi k^2}{(2\pi)^3} dk = \frac{K^3 V}{2\pi^2}.$$

在低溫時， $K = \omega/V_0$ 。所以頻率小於 ω_c 的模態數目為 $\omega_c^3 V / 2\pi^2 V_0^3$ 。但是 $\hbar\omega_c = kT$ 或是 $\omega_c = kT/\hbar$ 而

$$n = (\text{小於 } \omega_c \text{ 的模態數目}) = k^3 T^3 V / 2\pi^2 V_0^3 \hbar^3.$$

能量的變化為

$$\frac{U}{V} = \frac{k^3 T^3 V}{2\pi^2 \hbar^3 V_0^3} (kT) = \frac{k^4 T^4 V}{2\pi^2 \hbar^3 V_0^3}.$$

所以 C_v 正比於 T^3 。前面的數字因子當然是不對的。

如果頻率為 ω_i 的模態被激發到第 n 階層， $E_i = \hbar\omega_i(n + \frac{1}{2})$ ，我們可以說有 n 個頻率為 ω_i 能量為 $\hbar\omega_i$ 的聲子在晶體中。

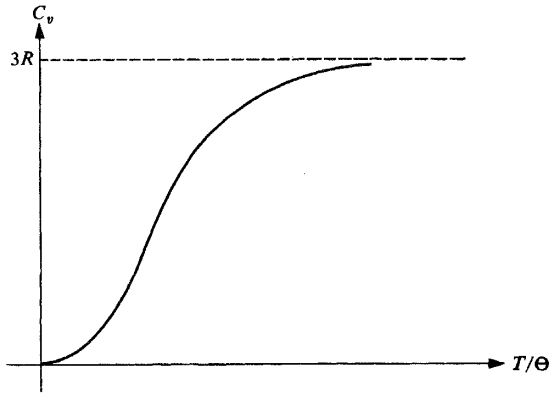


圖 1.4: 固體的比熱

圖1.4表示出一個固體的比熱作為溫度函數的一般形式。

例子: 假設單位晶胞是一個正立方晶格，每晶胞有一個原子(圖1.5)。每一個原子就是一個簡諧振動子，彈簧常數為 k_A (近鄰)和 k_B (次近鄰)。這個例子是頗為簡單，而我們可以簡化記號成: $\alpha = 1, 2, 3$ 。

$$Z_{1,N} = X_N, \quad Z_{2,N} = Y_N, \quad Z_{3,N} = Z_N.$$

我們希望找出晶體裡每個 \mathbf{K} 相關的三個自然頻率。要這樣做我們要找

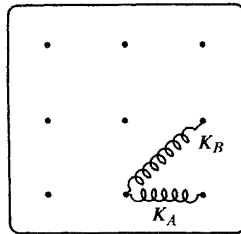


圖 1.5: 每晶胞含一個原子的正立方晶格

出 $C_{\alpha,\beta}^M$ 然後要找 $\gamma_{\alpha\beta}$ 。在複數的座標下

$$V = \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta},$$

這裡

$$V_{\alpha\beta} = \sum_{N,M} C_{\alpha,\beta}^M Z_{\alpha,N}^* Z_{\beta,N+M}. \quad (1.37)$$

例如

$$V_{11} = \sum_{N,M} C_{11}^M X_N^* X_{N+M}. \quad (1.37')$$

如果我們用 X_N 表示原子 N 離開正常位置的位移，則原子 N 和 M 間彈簧的扭曲所產生的位能為

$$\frac{1}{2} K_M \left[(X_N - X_{N+M}) \cdot \frac{M}{|M|} \right]^2;$$

$K_M = K_A$ 當 $N + M$ 是 N 的近鄰， $K_M = K_B$ 當 $N + M$ 是次近鄰。

在對 N, M 求和得出總位能時我們要將結果除以2，因為每個彈簧我們重複數了兩次。如果我們用複數座標，我們也要對 V 乘以2才可得到正確的運動方程。

$$V = \frac{1}{2} \sum_{N,M} K_M \left| (X_N - X_{N+M}) \cdot \frac{M}{|M|} \right|^2, \quad (1.38)$$

$$\begin{aligned} V_{11} &= \frac{1}{2} \sum_{N,M} K_M \left| \frac{M_X}{|M|} \right|^2 (X_N^* - X_{N+M}^*) (X_N - X_{N+M}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{N,M} K_M \left(\frac{M_X}{|M|} \right)^2 [(X_N^* X_N + X_{N+M}^* X_{N+M}) - \\ &\quad (X_N^* X_{N+M} + X_{N+M}^* X_N)] \\ &= \sum_{N,M} K_M \left(\frac{M_X}{|M|} \right)^2 [X_N^* X_N - X_N^* X_{N+M}]. \end{aligned} \quad (1.38')$$

比較方程式(1.37')和(1.38')，我們可得出

$$C_{11}^0 = \sum_M K_M \left(\frac{M_X}{|M|} \right)^2; \quad C_{11}^{M \neq 0} = -K_M \left(\frac{M_X}{|M|} \right)^2. \quad (1.39)$$

這裡 $(M_X/|M|)^2 = 1$ 當 $\mathbf{M} = (\pm 1, 0, 0)$, $\frac{1}{2}$ 當 $\mathbf{M} = (\pm 1, \pm 1, 0)$ 和 $\mathbf{M} = (\pm 1, 0, \pm 1)$, 而其他情形等於零。所以

$$C_{11}^0 = 2K_A + 4K_B, \quad C_{11}^{\pm(1,0,0)} = -K_A, \quad \text{等等}.$$

這樣子可以得出所有的 $C_{\alpha\beta}^M$ 。然後我們可以算

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = \sum_M C_{\alpha\beta}^M [e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}}].$$

我們再要解 $\det \|\gamma_{\alpha\beta} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}\| = 0$ 。

對每一個 \mathbf{K} , 有三個 ω 的解。這樣我們就可得出 $3N$ 個 $\omega^{(p)}(\mathbf{K})$ 的數值。

1.6 梅斯堡效應

如果一個自由, 在激發態的核子透過放出一個光子回到基態, 則光子的能量會小於激發能因為核子本身會反衝。但是如果激發的核子是在一個晶體裡面, 會有一個有限的機率使得放出的光子得到全部的激發能。換句話說, 會有一個有限的機率使得輻射後晶體的態就是跟初始態一樣。同樣地, 會有一個有限機率使得晶體吸收一個光子後晶體態不變。這個效應, 叫做**梅斯堡效應**, 可以從晶體的振動模態來討論。舉一個例子, 假若在絕對零度時, 在放出一個光子時晶體一定會在振動基態。我們將會找出晶體放出光子後處於基態的機率的公式。

設 \mathbf{R} 為激發態原子的位置, 而 \mathbf{P} 為放射出來的光子的動量。我們假設但沒有證明一個晶體在一個指定的最終態的機率幅為

$$a = \langle \text{終態} | A e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}/\hbar} | \text{始態} \rangle.$$

更進一步, 我們只考量晶體的振動態而不理會任何其他核子的態改變。

設就是第 M 個原子在放出光子; 令 $\mathbf{R}_{0,M}$ 就是它的平均位置, 而且 \mathbf{Z}_M 就是它離開平均位置的位移。

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{0,M} + \mathbf{Z}_M.$$

我們取我們座標的原點在激發態原子的平均位置上。這樣 $\mathbf{R}_{0,M} = \mathbf{0}$ 。

一個一維簡諧振子在基態時可以用以下的波函數描寫

$$\psi = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\omega(Q^2/2\hbar)},$$

這裡 Q 是位置座標，單位取成是使質量為一。在基態的晶體波函數就是每個振動模態波函數的乘積。

$$\psi_{\text{晶體}} = \prod_{\mathbf{K},r} \left(\frac{\omega^{(r)}(\mathbf{K})}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\omega^{(r)}(\mathbf{K})|Q_r^2(\mathbf{K})|/2\hbar}.$$

我們要計算：

$$F = C \left| \iiint \psi_{\text{晶體}}^* e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{Z}_M/\hbar} \psi_{\text{晶體}} \right|^2 \quad (1.40)$$

這裡 F 是晶體逗留在基態的機率而 C 為一個與 \mathbf{P} 無關的常數。當 $\mathbf{P} \rightarrow 0$ ， F 一定趨於一。所以，如果我們能夠得到一個 F 的公式，只是前面的常數不對，則這個常數可以很容易定出來。我們將會不管像“ A ”及“ $(\omega/\pi\hbar)^{1/4}$ ”等因子。

我們取 $Z_{M\alpha} = Z_{\alpha,0}$ 作為放出光子的核子的位移。簡單起見，假設光子的動量是沿 α 方向。然後我們希望計算

$$F^{1/2} \propto \iiint \left(\prod \exp \left[\frac{-\omega^{(r)}(\mathbf{K})Q_r^2(\mathbf{K})}{2\hbar} \right] \right) e^{iPZ_{\alpha,0}/\hbar} \\ \times \left(\prod \exp \left[\frac{-\omega^{(r')}(\mathbf{K}')Q_{r'}^2(\mathbf{K}')}{2\hbar} \right] \right).$$

但

$$Z_{\alpha,0} = \sum_{\mathbf{K},r} Q_r(\mathbf{K}) a_{\alpha}^r(\mathbf{K}) \frac{1}{\sqrt{\eta}},$$

所以

$$F^{1/2} \propto \prod_{\mathbf{K},r} \left[\int \exp \left[\frac{-\omega^{(r)}(\mathbf{K})|Q_r^2(\mathbf{K})|}{\hbar} \right] \right]$$

$$\begin{aligned} & \times \exp \left[i \left(\frac{P}{\hbar\sqrt{\eta}} \right) Q_r(\mathbf{K}) a_\alpha^r(\mathbf{K}) \right] dQ_r(\mathbf{K}) \\ & \propto \prod_{\mathbf{K},r} \exp \left[\frac{-P^2 |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2}{4\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})\eta} \right] = \exp \left[- \sum_{\mathbf{K},r} \frac{P^2 |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2}{4\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})\eta} \right]. \end{aligned}$$

注意

$$\begin{aligned} \langle (Z_{\alpha,\mathbf{N}})^2 \rangle &= \left\langle \sum_{\substack{\mathbf{K},r \\ \mathbf{K}',r'}} a_\alpha^{(r)} [a_\alpha^{(r')}]^* Q_r(\mathbf{K}) Q_{r'}^*(\mathbf{K}') e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}') \cdot \mathbf{N}} \frac{1}{\eta} \right\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{K},r} |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2 \langle Q_r^2(\mathbf{K}) \rangle \frac{1}{\eta} = \sum_{\mathbf{K},r} \frac{\hbar |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2}{2\eta\omega^{(r)}(\mathbf{K})}. \end{aligned}$$

所以我們可以寫成

$$F \propto \exp \left[- \left(\frac{P^2}{\hbar^2} \right) \langle Z_{\alpha,\mathbf{M}}^2 \rangle \right].$$

因為當 $P = 0$ 時 $F = 1$ ，我們可以寫成

$$F = \exp \left[- \left(\frac{P^2}{\hbar^2} \right) \langle Z_{\alpha,\mathbf{M}}^2 \rangle \right]. \quad (1.41)$$

對非零的溫度時 F 也可以找出來。如果“ i ”是描寫晶體狀態的數目，我們需要計算

$$F_i = |\langle i | e^{iPZ_{\alpha,0}/\hbar} | i \rangle|^2$$

然後

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{Q} \sum_i F_i e^{-E_i/kT}, \\ F_i e^{-E_i/kT} &= \prod_{\mathbf{K},r} \left| \langle n | \exp \left[\frac{iP}{\hbar\sqrt{\eta}} Q_r(\mathbf{K}) a_\alpha^r(\mathbf{K}) \right] | n \rangle \right|^2 \\ &\quad \times \exp \left[\frac{-(n + \frac{1}{2})\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})}{kT} \right], \end{aligned}$$

這裡 $|n\rangle$ 表示一個一維簡諧振動子頻率為 $\omega^{(r)}(\mathbf{K})$ 的第 n 個態。因為 η 是很

大，我們可以得出

$$\begin{aligned}
 F_i e^{-E_i/kT} &= \prod_{\mathbf{K},r} \left| 1 - \frac{1}{2!} \frac{P^2}{\eta \hbar^2} \langle Q_r^2(\mathbf{K}) \rangle_n |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2 + \dots \right|^2 \\
 &\quad \times \exp \left[-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})}{kT} \right] \\
 &\approx \prod_{\mathbf{K},r} \left| 1 - \frac{1}{2} \frac{P^2(2n+1)\hbar}{\eta \hbar^2 2\omega^{(r)}(\mathbf{K})} |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2 \right|^2 \exp \left[\frac{-(2n+1)\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})}{2kT} \right], \\
 F &\propto \sum \prod \left[1 - \frac{P^2(2n+1)}{2\omega^{(r)}(\mathbf{K})\eta\hbar} |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2 \right] \exp \left[\frac{-(2n+1)\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})}{2kT} \right] \\
 &= \prod_{\mathbf{K},r} \sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - \frac{P^2(2n+1)}{2\omega\eta\hbar} |a_\alpha^r|^2 \right] \exp \left[\frac{-(2n+1)\hbar\omega}{2kT} \right] \\
 &\propto \prod_{\mathbf{K},r} \left[1 - \frac{P^2}{2\omega\eta\hbar} |a_\alpha^r|^2 \frac{1 + e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \right] \\
 &\approx - \sum_{\mathbf{K},r} \left[\frac{P^2}{2\omega\eta\hbar} |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2 \frac{1 + e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \right].
 \end{aligned}$$

正如之前一樣，我們得出答案為

$$F = \exp \left[\frac{-P^2}{\hbar^2} \langle Z_{\alpha,M}^2 \rangle \right]. \quad (1.41)$$

1.7 多粒子系統的量子統計

考慮一個系統含 N 個相同的粒子，我們假設它們互相間沒有相互作用。系統的任何兩個形態如果只相差兩個或兩個以上相同粒子的交換應被視為是同一個態。所以系統的形態是由粒子的數目 n_a 和能量 ε_a 所決定的。

我們的問題是去計算配分函數 Q 加上 $\sum n_a = \text{常數}$ 的條件。每個 n_a 所允許的數值可以是

- (a) $n_a = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 玻色、愛因斯坦情形
- (b) $n_a = 0, 1$ 費米、狄拉克情形

玻色、愛因斯坦統計要應用到整數自旋的粒子上(例如 He^4)而費米、狄拉克統計要應用到半整數自旋的粒子上(例如電子)。對玻色子而言任何數目的粒子都可佔據一個態。但對費米子而言每一個態最多只能有一個粒子(泡立不相容原理)。

系統的一個態可以用一組的數目 n_a 來描寫，這些數目可以是量子統計所允許的數目而且符合 $\sum_a n_a = N$ 的條件。

$$Q = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp \left(-\beta \sum_a n_a \varepsilon_a \right). \quad (1.42)$$

如果粒子數目並沒有任何限制，我們可以寫下

$$Q = \prod_a \left(\sum_{n_a} e^{-\beta n_a \varepsilon_a} \right), \quad (1.43)$$

而對玻色、愛因斯坦情形我們得出

$$Q = \prod_a \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_a}} \right).$$

對費米、狄拉克情形我們會得出

$$Q = \prod_a \left(1 + e^{-\beta \varepsilon_a} \right).$$

很不幸的，方程式(1.43)是錯的，因為我們還有一個輔助條件 $\sum_a n_a = N = \text{常數}$ 。有了這個輔助條件，要找出 Q 就變得比較困難。但是我們可以繞過這個限制，我們可以考慮整個系統的粒子是在一個箱子與一個很多粒子的熱庫相連接(圖1.6)，而粒子可以進出這個熱庫。

進一步我們假設整個系統的統計力學就是它需要能量 μ 從箱子中移走一顆粒子到熱庫中。譬如說可以用一個電壓調節器來調整 μ 。對在金屬內的電子而言 μ 就是金屬的功函數。一般來說，增加 μ 會增加盒子中粒子的期望值 $\langle N \rangle$ 。如果我們可以找出 $\langle N \rangle$ 與 μ 的函數關係，原則上我們可以選擇 μ 使得我們可以有任意數目的粒子在箱子裡。

對一個給出的 μ ，在盒子裡粒子的能階改變成 $\varepsilon_a - \mu$ ，而不是 ε_a 。

利用統計力學的主要原理(應用到箱子上)，氣體的能量為 $E = \sum_a n_a \times (\varepsilon_a - \mu)$ 的機率正比於 $e^{-\beta E}$ 。

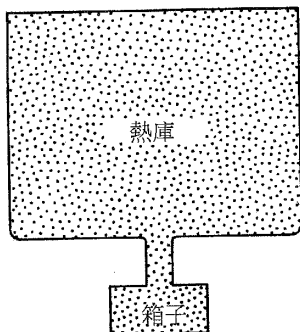


圖 1.6: 粒子系統在一個箱子裡連接上一個很大的熱庫。

$$Q(\mu) = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp\left(-\beta \left[\sum n_a(\varepsilon_a - \mu)\right]\right). \quad (1.44)$$

我們可以作無限制的求和。我們將會證明 μ 怎樣定出 N 及其他的熱力學量如何跟 $Q(\mu)$ 或 $g \equiv -1/\beta \ln Q(\mu)$ 有關。

$$e^{-\beta g} = Q(\mu) = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp\left(-\beta \left[\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right]\right). \quad (1.45)$$

設 $N = \sum_a n_a$ 。

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q(\mu)}{\partial \mu} &= \sum \beta \left(\sum_a n_a\right) \exp\left(-\beta \left[\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right]\right) \\ &= \sum \beta N \exp\left(-\beta \left[\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right]\right). \end{aligned} \quad (1.46)$$

但

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{Q(\mu)} \sum N \exp\left(-\beta \left[\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right]\right). \quad (1.47) \\ \langle N \rangle &= \frac{1}{\beta Q(\mu)} \frac{\partial Q(\mu)}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Q(\mu) = -\frac{\partial g}{\partial \mu}. \end{aligned}$$

這個方程式給出 $\langle N \rangle = \langle N(\mu) \rangle$ 。倒過來我們可以將 μ 寫成是 $\langle N \rangle^*$ 的函數。同樣地，設 $\langle n_a \rangle$ 為 n_a 對一個給定的 μ (或一個給定的 $\langle N \rangle$) 的平均數值。則 $\langle n_a \rangle = \partial g / \partial f_a$ 而 $\langle N \rangle = \sum_a \langle n_a \rangle$ 。

為了要計算一個態的機率，我們假設系統就像有 $E = \sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu)$ 的能量。但是 μ 的加進來只是為了提供出系統中粒子不同數目的不同機率的權重。為了計算壓力，我們在這裡不考慮 μ 是系統能量的一部分。

$$U = \frac{1}{Q} \sum_{n_1, n_2, \dots} \left(\sum_a n_a \varepsilon_a \right) \exp \left\{ -\beta \left[\sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right] \right\} = \frac{\partial \beta g}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle. \quad (1.48)$$

$$\text{壓力} = P = \frac{1}{Q} \sum_{n_1, n_2, \dots} - \left(\frac{\partial}{\partial V} \sum_a n_a \varepsilon_a \right) \exp \left\{ -\beta \left[\sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right] \right\}.$$

μ 可以看成是一個變數或是 V 與 $\langle N \rangle$ 的函數。如果我們看成它是一個獨立的變數，則 $g = g(V, \mu)$ ，我們得出

$$P = - \left. \frac{\partial g}{\partial V} \right|_{\mu = \text{常數}}.$$

如果我們將 μ (和 g) 看成是 V 與 $\langle N \rangle$ 的函數，就是 $g = g[V, \mu(V, \langle N \rangle)]$ ，則可證明

$$- \left. \frac{\partial g}{\partial V} \right|_{\langle N \rangle = \text{常數}} = P + \langle N \rangle \frac{\partial \mu}{\partial V}.$$

再者，

$$\left. \frac{\partial g}{\partial N} \right|_V = - \langle N \rangle \left. \frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right|_V.$$

如果 $F = F(V, \langle N \rangle) = g(V, \mu(V, \langle N \rangle)) + \langle N \rangle \mu(V, \langle N \rangle)$ ，則

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{\langle N \rangle = \text{常數}} \quad \text{和} \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right|_{V = \text{常數}}.$$

*問題: 函數

$$f(\mu) = \sum_{\nu} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)} - 1}$$

有很多正負無窮點，所以方程式 $f(\mu) = N$ 有很多個解。為什麼我們還會說玻色子有唯一的化學勢？

$$\text{熵} = S = -k \sum_{n_1, n_2, \dots} P_{n_1, n_2, \dots} \ln P_{n_1, n_2, \dots},$$

這裡

$$P_{n_1, n_2, \dots} = \frac{1}{Q(\mu)} \exp \left[-\beta \sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right].$$

很容易可以證明

$$S = \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_{\mu, V = \text{常數}}$$

總結來說:

$$g = \frac{-1}{\beta} \ln Q(\mu) = \frac{-1}{\beta} \ln \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp \left\{ -\beta \left[\sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right] \right\}, \quad (1.49)$$

$$\langle n_a \rangle = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_a}, \quad (1.50)$$

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial g}{\partial \mu} = \sum_a \langle n_a \rangle, \quad (1.51)$$

$$U = \frac{1}{Q} \sum_{n_1, n_2, \dots} \left(\sum_a n_a \varepsilon_a \right) \exp \left\{ -\beta \left[\sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right] \right\} = \frac{\partial \beta g}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle, \quad (1.52)$$

$$P = \frac{1}{Q} \sum_{n_1, n_2, \dots} - \left(\frac{\partial}{\partial V} \sum_a n_a \varepsilon_a \right) \exp \left\{ -\beta \left[\sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right] \right\} = - \left. \frac{\partial g}{\partial V} \right|_{\mu}, \quad (1.53)$$

$$S = - \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_{\mu, V}. \quad (1.54)$$

我們很快就可以算出一個理想玻色氣體的 g ，然後是理想費米氣體的 g 。但是首先我們要計算一些積分值。

1.8 積分的計算

我們很快就要處理像 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx$ 及 $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx$ 的積分。讓我們停頓一下來計算這些積分。

$$\begin{aligned}
\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right]^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr d\theta \\
&= -\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} (-2r dr) d\theta = [\sqrt{\pi}]^2. \quad (1.55)
\end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}. \quad (1.56)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} \quad (y = \sqrt{a}x). \quad (1.57)$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{da} e^{-ax^2} dx = - \frac{d}{da} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \\
&= - \frac{d}{da} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} = \frac{1}{2} a^{-3/2} \sqrt{\pi}. \quad (1.58)
\end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = 0 \quad (\text{奇函數}). \quad (1.59)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{d^2}{da^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{3}{4} a^{-5/2} \sqrt{\pi}, \quad (1.60)$$

等等。

1.9 理想的玻色氣體

從方程式(1.45)我們有

$$\begin{aligned}
e^{-\beta g} &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp \{ -\beta [n_1(\varepsilon_1 - \mu) + n_2(\varepsilon_2 - \mu) + \dots] \} \\
&= \sum_{n_1} \exp [-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)] \sum_{n_2} \exp [-\beta n_2(\varepsilon_2 - \mu)] \cdots \quad (1.61)
\end{aligned}$$

對一個玻色、愛因斯坦氣體， $n_a = 0, 1, 2, \dots$

$$\sum_{n_i} e^{-\beta n_i(\varepsilon_i - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \quad (\text{玻色、愛因斯坦}), \quad (1.62)$$

$$e^{-\beta g} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}, \quad (1.63)$$

$$g = \frac{1}{\beta} \sum_i \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}). \quad (1.64)$$

考慮一個粒子在一個箱子裡面但是沒有其他的作用。在箱子裡面動量在三維區域 $d^3\mathbf{p}$ 的模態數目為 $s(d^3\mathbf{k}/(2\pi)^3)V$ ，這裡 V =體積而 s 為自旋態的可能數目(例如， $s = 3$ ，對自旋為一而質量不為零的粒子； $s = 2$ 對自旋為一而質量為零的粒子，例如光子)。能量就是

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

這裡我們將一組分立模態用連續值來做近似(這是一個完全自由粒子的情形)。 g 的求和可以用積分來代替

$$g = s \frac{1}{\beta} \int \ln(1 - e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}) \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} V. \quad (1.65)$$

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial g}{\partial \mu} = s \int \frac{e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}}{1 - e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}} \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1.66)$$

為了方便計算的原因，令 $\alpha = e^{\beta\mu}$ 和 $x^2 = \beta p^2/2m$ 。這樣 $p^2 = 2mx^2/\beta$ 和 $dp = (2m/\beta)^{1/2} dx$ 。

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} d^3\mathbf{p} \rightarrow \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{x^2}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} dx.$$

$$\begin{aligned} \rho &= s \int_0^\infty \frac{e^{-x^2} \alpha}{1 - e^{-x^2} \alpha} \left[\frac{x^2}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \right] dx \\ &= s \frac{1}{4\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \left[\int x^2 \{ \alpha e^{-x^2} dx + \alpha^2 e^{-2x^2} dx + \dots \} \right] \\ &= s \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \left[\alpha + \frac{\alpha^2}{2^{3/2}} + \frac{\alpha^3}{3^{3/2}} + \dots \right], \end{aligned} \quad (1.67)$$

這裡我們用了方程式(1.58) $\int_{-\infty}^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = (\sqrt{\pi}/2a)(1/\sqrt{a})$ 。令

$$\zeta_r(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n^r},$$

我們最後得到

$$\rho = s \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta_{3/2}(\alpha). \quad (1.68)$$

所以給出 ρ ，(原則上)我們可以解方程式

$$\zeta_{3/2}(\alpha) = \frac{1}{s} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk} \right)^{3/2} \frac{\rho}{T^{3/2}}$$

來找出 $\alpha = e^{\beta\mu}$ 。系統的總能量可以寫成

$$\begin{aligned} U &= \frac{\partial(\beta g)}{\partial\beta} + \mu\langle N \rangle \\ &= s \int \frac{(e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}) p^2/2m}{1 - e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}} V \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \\ &= s \frac{3}{2} kT \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \zeta_{5/2}(\alpha). \end{aligned} \quad (1.69)$$

對很低的 ρ ，很高的 T ，或者同時兩者成立， $\rho/T^{3/2}$ 是很小；則 $\zeta_{3/2}(\alpha)$ 是很小， α 也是很小的。這個情形則 $\zeta_{3/2}(\alpha) \approx \alpha$ ， $\zeta_{5/2}(\alpha) \approx \alpha$ ，所以

$$\frac{\zeta_{5/2}(\alpha)}{\zeta_{3/2}(\alpha)} \approx 1$$

而 $U/V \approx (3/2)kT\rho$ 。所以這個情況代表古典的極限。

現在讓我們看另一個極限。當 ρ 固定而 T 變得越來越低， $\zeta_{3/2}(\alpha)$ 變得比較大而 α 趨近於1。當 $\alpha > 1$ ， ζ 會發散。

$$\zeta_{3/2}(1) = 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \cdots = 2.612,$$

$$\zeta_{5/2}(1) = 1 + \frac{1}{2^{5/2}} + \frac{1}{3^{5/2}} + \cdots = 1.341.$$

$\alpha = 1$ 的溫度 T_c 叫做玻色、愛因斯坦凝聚的臨界溫度。

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \rho = s \left(\frac{mkT_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.612), \quad (1.70)$$

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \left(\frac{\rho/s}{2.612} \right)^{2/3}. \quad (1.71)$$

問題出現了: 為什麼我們的分析在 T_c 點不成立? 答案是對這樣低的溫度 ($T < T_c$) 我們不能將方程式(1.64)中的求和用方程式(1.65)的積分代替。

回頭看在我們做近似前的 g 和 $\langle N \rangle$, 我們還記得

$$g = \frac{1}{\beta} \sum_i \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_i} e^{\beta\mu}) = \frac{1}{\beta} \sum_i \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_i} \alpha);$$

$$N = -\frac{\partial g}{\partial \mu} = \sum_i \frac{e^{-\beta\varepsilon_i} \alpha}{1 - e^{-\beta\varepsilon_i} \alpha} = \sum_i \frac{1}{\alpha^{-1} e^{\beta\varepsilon_i} - 1} = \sum_i \frac{1}{e^{-\beta\mu} e^{\beta\varepsilon_i} - 1}.$$

對小的 α , $e^{-\beta\mu}$ 會很大; 最低 ε_i 的項對總和沒有貢獻, 而我們可以將相加代換成積分。當 $e^{-\beta\mu}$ 是很小時, 我們不能將求和換成一個積分因為最先幾個分立項非常重要。現在

$$\langle n_a \rangle = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_a} = \frac{1}{(e^{-\beta\mu} e^{\beta\varepsilon_a}) - 1}.$$

因為 $\langle n_a \rangle$ 是正的, $(\varepsilon_a - \mu)$ 一定大於零。要求 $\langle N \rangle$ 大於 $T = T_c$ 時的值, $(\varepsilon_a - \mu)$ 一定是正的, 但很小, 為了使 $\langle N \rangle$ 中的低能項不能被忽略。假若最低能階沒有偶發的簡併(就是, 假設 $\varepsilon_0 \neq \varepsilon_1$), 對足夠低的溫度我們可以結論說

$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} - 1} \ll \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)} - 1} = \langle n_0 \rangle.$$

不失一般性, 我們可取 ε_0 為能量的零點。則

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \Rightarrow \mu = -kT \ln \left(1 + \frac{1}{\langle n_0 \rangle} \right) \approx -\frac{kT}{\langle n_0 \rangle} \quad \text{對大的 } \langle n_0 \rangle.$$

對低溫而言, μ 非常接近零, 所以在 ε_0 之上的態我們可以忽略 μ 。對 $\langle N - n_0 \rangle$ 的和我們可以用一個積分來做近似:

$$\begin{aligned}
 N_{\text{exc}} &= \langle N - n_0 \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \approx sV \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi \hbar)^3} \frac{1}{e^{p^2/2mkT} - 1} \\
 &= 2.612 \left(\frac{mkT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} sV = \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}.
 \end{aligned}$$

我們看到，我們的臨界溫度的定義就是說當 $T < T_c$ 時基態能階有不可忽略部分的粒子：

$$\begin{aligned}
 \langle n_0 \rangle &= \langle N \rangle - N_{\text{exc}} \\
 &= \langle N \rangle [1 - (T/T_c)^{3/2}].
 \end{aligned}$$

當 $T < T_c$ 時，總能是

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{3}{2} kT s \left(\frac{mkT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} V \zeta_{5/2}(1) = \frac{3}{2} kT N_{\text{exc}} \frac{\zeta_{5/2}(1)}{\zeta_{3/2}(1)} \\
 &= \frac{3}{2} kT N_{\text{exc}} (0.5134) \\
 &= \frac{3}{2} kT (0.5134) \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \langle N \rangle. \tag{1.72}
 \end{aligned}$$

然後在足夠低的溫度 $C_v = \partial U / \partial T \propto T^{3/2}$ 。

當 $T > T_c$ 時，我們有 $\langle N \rangle = (mkT/2\pi \hbar^2)^{3/2} \zeta_{3/2}(\alpha) sV$ 。利用 T_c 的定義，我們得出 $\zeta_{3/2}(\alpha) = 2.612 (T_c/T)^{3/2}$ 。這個方程式可以從 $\langle N \rangle$ 及 T 得出 α 。然後

$$U = \frac{3}{2} kT \langle N \rangle \frac{\zeta_{5/2}(\alpha)}{\zeta_{3/2}(\alpha)}. \tag{1.73}$$

一個玻色、愛因斯坦氣體的比熱在 T_c 點附近的行為與液態氦的比熱在所謂的“ λ 點”附近的行為頗為相似。參考圖(1.7)*。對一個給出的 ρ ， T_c 與 T_λ 極為接近 (λ 點只是幾度K而已)。因為有粒子間的相互力，液態氦確定不是一個理想的玻色氣體，但是有可能 λ 變遷的部分解釋會涉及玻色凝聚。

*計算變遷點 $(\partial C_v / \partial T)_V$ 的不連續可參考 L. D. Landau & E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, 1959, § 59 裡的問題。

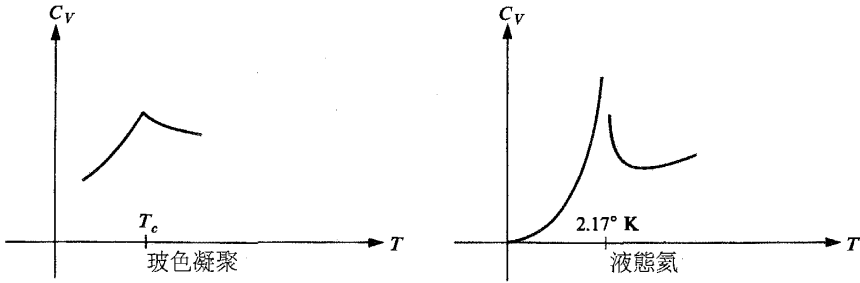


圖 1.7: 在 T_c 附近的玻色、愛因斯坦氣體與液態氦在 λ 點的比較。

液態氦在 λ 點附近的行為的一個更精確描述可用以下的經驗公式表達:

$$C_v \approx \begin{cases} a + b \ln |T - T_\lambda|, & T < T_\lambda, \\ a' + b \ln |T - T_\lambda|, & T > T_\lambda. \end{cases}$$

這樣行為的解釋就留給讀者作為一個習作。如果成功的話，要發表這個結果!

1.10 費米狄拉克氣體

對一個費米氣體，我們可以如玻色氣體般進行直至

$$e^{-\beta g} = \sum_{n_1} e^{-\beta n_1(\epsilon_1 - \mu)} \sum_{n_2} e^{-\beta n_2(\epsilon_2 - \mu)} \dots \quad (1.74)$$

這裡 $n_1 = 0, 1; n_2 = 0, 1; \dots$ 等等。這樣

$$e^{-\beta g} = \prod_i (1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}). \quad (1.75)$$

$$g = - \left(\frac{1}{\beta} \right) \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}). \quad (1.76)$$

再一次，我們可以將相加近似成一個積分。這一次最低態沒有可能會有多數量的粒子。假設氣體是電子，所以 $s = 2$ 。

$$g = - \left(\frac{1}{\beta} \right) \int \ln(1 + e^{-\beta(p^2/2m - \mu)}) \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} V, \quad (1.77)$$

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = - \frac{1}{V} \frac{\partial g}{\partial \mu} = \int \frac{e^{-\beta(p^2/2m)} e^{\beta\mu}}{1 + e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}} \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1.78)$$

$$\langle n_a \rangle = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_a} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_a - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_a - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_a - \mu)} + 1}. \quad (1.79)$$

$\langle n_a \rangle$ 在 $T = 0$ 及任何 $T > 0$ 的形式在圖1.8展示出來。當 $T = 0$ ，如果 $\varepsilon_a < \mu$ ， $\langle n_a \rangle = 1$ ；如果 $\varepsilon_a > \mu$ ， $\langle n_a \rangle = 0$ 。設在 $T = 0$ 時 $\mu = \mu_0$ 。換句話說，當 $T = 0$ 時能量小於 μ_0 的態都被佔滿，而能量大於 μ_0 的態都是空的。 μ_0 叫做費米能量而 μ_0/k 叫做費米溫度。

$$\rho = \int_0^{\mu_0} 2 \left(\frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3} \right) dp = 2 \left(\frac{4\pi p_0^3}{3} \right) \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (1.80)$$

這裡 $\mu_0 = p_0^2/2m$ 。對大部分“合理” μ_0 及 T 的數值， $\mu_0 \gg kT$ (例如，銅的 μ_0/k 為 $82,000^\circ\text{K}^*$)。

因為

$$2 \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon,$$

態的密度相對於能量就是

$$f(\varepsilon) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{\varepsilon}.$$

這個函數展示在圖1.9。

$$u \equiv \frac{U}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \beta g}{\partial \beta} + \mu N \right) = \int \left(\frac{p^2}{2m} \right) \frac{e^{-\beta(p^2/2m - \mu)}}{1 + e^{-\beta(p^2/2m - \mu)}} \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1.81)$$

在 $T = 0$ 時，

$$u(0) = \int_0^{p_0} \left(\frac{p^2}{2m} \right) 2 \left(\frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} \right) = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{2m} 2 \left(\int_0^{p_0} p^4 dp \right)$$

*再者，在很稠密的物態中，如在中子星內，中子，質子與電子液體的 μ_0/k 大概為 $\sim 10^{10} - 10^{11}^\circ\text{K}$ ，而 $T \sim 10^8^\circ\text{K}$ 。

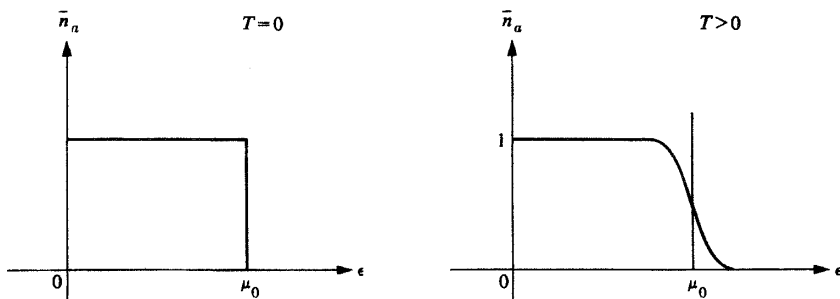


圖 1.8: $T = 0$ 及 $T > 0$ 時態的佔有情形。

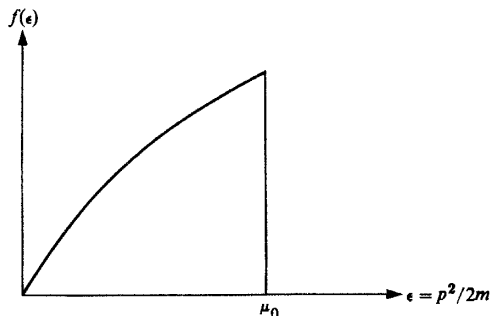


圖 1.9: 態的密度作為能量的函數。

$$= \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} 2 \left(\frac{1}{2m} \right) \frac{1}{5} p_0^5, \quad (1.82)$$

$$\frac{u(0)}{\rho} = \frac{\left[\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{1}{2m} \right) \frac{2}{5} p_0^5 \right]}{\left[\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2}{3} p_0^3 \right]} = \frac{3}{5} \left(\frac{p_0^2}{2m} \right) = \frac{3}{5} \mu_0. \quad (1.83)$$

現在我們處理有限 T 的情形。當 $T \neq 0$ 時， μ 是什麼而比熱是什麼，等等？

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial g}{\partial \mu} = \int \frac{e^{-\beta(p^2/2m)} e^{\beta\mu}}{1 + e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}} \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (1.78)$$

$$u = \int \frac{(p^2/2m)e^{-\beta(p^2/2m)}e^{\beta\mu}}{1 + e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}} \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1.81)$$

為了方便起見，我們希望將這些積分用能量 ε 來表達：

$$\varepsilon = p^2/2m \quad \sqrt{2m\varepsilon} = p, \quad dp = \sqrt{m/2\varepsilon}d\varepsilon.$$

$d^3\mathbf{p}$ 變成 $4\pi p^2 dp = 2\pi(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$ 。然後

$$\rho = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{\varepsilon}d\varepsilon = a \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}, \quad (1.84)$$

和

$$u = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^{3/2}d\varepsilon = a \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}, \quad (1.85)$$

這裡

$$a = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

在兩個情形，要計算的積分都是

$$I = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1},$$

這裡對 ρ 來說 $g(\varepsilon) = a\sqrt{\varepsilon}$ ，對 u 來說 $g(\varepsilon) = a\varepsilon^{3/2}$ 。這樣

$$I = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = \int_\mu^\infty \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} + \int_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon - \int_0^\mu \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}.$$

在第一項中令 $x = \beta(\varepsilon - \mu)$ ，而在第三項中令 $x = -\beta(\varepsilon - \mu)$ 。

$$I = \int_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon + \int_0^\infty \frac{g(\mu + x/\beta)dx}{e^x + 1} \frac{dx}{\beta} - \int_0^{\beta\mu} \frac{g(\mu - x/\beta)dx}{e^x + 1} \frac{dx}{\beta}. \quad (1.86)$$

對我們所謂 ρ 及 T 的“合理”數值，我們將 $g(\mu \pm x/\beta)$ 換成 $g(\mu) \pm (x/\beta)g'(\mu)$ 和 $\int_0^{\beta\mu}$ 換成 \int_0^∞ 將不會引起太大的錯誤。這樣

$$I \approx \int_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{2}{\beta^2}g'(\mu) \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1} = \int_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2 g'(\mu)}{6\beta^2}. \quad (1.87)$$

(積分

$$\int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1}$$

可以利用展開 $x e^{-x} / (1 + e^{-x})$ 成冪函級數，然後再積分及相加；結果是 $\pi^2/12$ 。所以，

$$I = \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 g'(\mu). \quad (1.88)$$

記得當 $I = \rho$ ， $g(\varepsilon) = a\sqrt{\varepsilon}$ ，和當 $I = u$ ， $g(\varepsilon) = a\varepsilon^{3/2}$ 。

$$\begin{aligned} \rho &= a \int_0^{\mu} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{a}{2\sqrt{\mu}} \\ &= \left(\frac{2a}{3}\right) \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{a}{2\sqrt{\mu}}. \end{aligned} \quad (1.89)$$

但是從方程式(1.80)我們也有 $\rho = (2a/3)\mu_0^{3/2}$ 。然後

$$\mu \approx \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2 T^2}{\mu_0^2}\right), \quad (1.90)$$

$$\begin{aligned} u &\approx a \int_0^{\mu} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3a}{2} \sqrt{\mu} \\ &= \frac{2}{5} a \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3a}{2} \sqrt{\mu} \\ &\approx \frac{2}{5} a \mu_0^{5/2} - a \mu_0^{5/2} \frac{\pi^2}{12} \frac{(kT)^2}{\mu_0^2} + \frac{a \pi^2}{4} (kT)^2 \sqrt{\mu_0} \\ &= u_0 + \frac{a \pi^2}{6} \sqrt{\mu_0} (kT)^2 = u_0 + \gamma T^2; \quad \gamma = \frac{a \pi^2}{6} \sqrt{\mu_0} k^2. \end{aligned} \quad (1.91)$$

$$u = u_0 + \gamma T^2; \quad U = uV = U_0 + \gamma VT^2 = U_0 + \gamma' T^2,$$

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 2\gamma' T,$$

$$\text{在低溫時} \quad \text{金屬的 } C_v = 2\gamma' T + \underbrace{\alpha T^3}_{\text{電子 晶格振動}}.$$

在很低溫時， $\gamma' T$ 項變得最重要，而電子氣體對比熱的貢獻就很顯著。

高溫時金屬的 $C_v = 2\gamma' T + 3R$ 。因為比熱中晶格振動的部分為常數， $\gamma' T$ 項又可以測出來。

注意在很高溫時，我們需要對 $g(\varepsilon)$ 的展開加上高次項，這時電子對比熱的貢獻就不正比於 T 。

我們可以用更簡單的證明說明為什麼內能正比於 T^2 。在任何低於費米溫度的溫度，差不多所有低於費米能的能階都被填滿，而差不多所有高於費米能的態都是空的。當電子氣體從 $T = 0$ 提升到 T 時，可以給每一個電子的平均能量為 kT 。

再者，只有在費米能附近約 kT 寬度的電子才可以激發，因為更低能量的電子沒有其他地方可以去——所有的態都被填滿。能量在 μ_0 與 $\mu_0 - kT$ 之間的電子數目為

$$N = \int_{\mu_0 - kT}^{\mu_0} a\varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

當 $\mu_0 \gg kT$ 時， N 就正比於 kT 。所以加進的內能正比於 $(kT)kT = k^2T^2$ 。



第二章 密度矩陣

2.1 密度矩陣的簡介

當我們解一個量子力學的問題，我們實際上是將整個宇宙分成兩部分——我們有興趣的系統與宇宙的其他部分。然後我們大多認為我們有興趣的系統就是整個宇宙。要引發密度矩陣應用的動機，我們試看看我們將系統外的宇宙部分包括進去考慮會有什麼事情發生。

讓 x 描寫系統的座標， y 描寫宇宙的其他部分。設 $\varphi_i(x)$ 是一組完全的波函數。最一般的波函數可以寫成

$$\psi(x, y) = \sum_i C_i(y) \varphi_i(x). \quad (2.1)$$

在這一點我們轉換成狄拉克表記。

設 $|\varphi_i\rangle$ 為向量空間的一組完全的向量在描寫系統，而 $|\theta_i\rangle$ 為宇宙其他部分的完全組。

$$\varphi_i(x) = \langle x | \varphi_i \rangle \quad \text{和} \quad \theta_i(y) = \langle y | \theta_i \rangle.$$

最一般的波函數可以寫成

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_{ij} C_{ij} |\varphi_i\rangle |\theta_j\rangle, \\ \psi(x, y) &= \langle y | \langle x | \psi \rangle = \sum_{ij} \langle x | \varphi_i \rangle \langle y | \theta_j \rangle. \end{aligned} \quad (2.2)$$

我們可以利用

$$C_i(y) = \sum_j C_{ij} \langle y | \theta_j \rangle.$$

得出方程式(2.1)。

現在設 A 為一算符只作用在系統上; 就是說 A 不對 $|\theta_j\rangle$ 作用。當 A 作用在乘積態(例如 $|\psi\rangle$) 我們實際上表示 $A|a\rangle|b\rangle \equiv (A|a\rangle)|b\rangle$ 。在這一情形 A 並不等於

$$\sum_{ii'} A_{ii'} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_{i'}|,$$

但等於

$$\sum_{ii'j} A_{ii'} |\varphi_i\rangle |\theta_j\rangle \langle \theta_j| \langle \varphi_{i'}|.$$

然後

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_{\substack{ij \\ i'j'}} C_{ij}^* C_{i'j'} \langle \theta_j | \langle \varphi_i | A | \varphi_{i'} \rangle | \theta_{j'} \rangle \\ &= \sum_{ij i'} C_{ij}^* C_{i'j} \langle \varphi_i | A | \varphi_{i'} \rangle \\ &= \sum_{ii'} \langle \varphi_i | A | \varphi_{i'} \rangle \rho_{i'i} \end{aligned} \quad (2.3)$$

其中

$$\rho_{i'i} = \sum_j C_{ij}^* C_{i'j} = \text{密度矩陣}. \quad (2.4)$$

我們定義算符 ρ 使得 $\rho_{i'i} = \langle \varphi_{i'} | \rho | \varphi_i \rangle$ 。 ρ 只作用在 x 描寫的系統。

$$\begin{aligned} \langle \psi | A | \psi \rangle &= \sum_i \langle \varphi_i | A \sum_{i'} |\varphi_{i'}\rangle \langle \varphi_{i'} | \rho | \varphi_i \rangle \\ &= \sum_i \langle \varphi_i | A \rho | \varphi_i \rangle = \text{Tr} \rho A, \end{aligned} \quad (2.5)$$

這裡我們用到這個結果

$$\sum_{i'} |\varphi_{i'}\rangle \langle \varphi_{i'}| = 1 \quad (\text{依照完整定理}).$$

從方程式(2.4)來看, 很明顯地 ρ 是厄米的。所以它可以用一組完全正交歸一的本徵向量 $|i\rangle$ 對角化, 得出實數本徵值 w_i ,

$$\rho = \sum_i w_i |i\rangle \langle i|. \quad (2.6)$$

如果我們令 A 等於 1 ，我們得到

$$\sum_i w_i = \text{Tr} \rho = \langle A \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (2.7)$$

如果我們讓 A 為 $|i'\rangle\langle i'|$ 我們有

$$\begin{aligned} w_{i'} = \text{Tr} \rho A &= \langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_j (\langle \psi | i' \rangle \langle \theta_j |) (\langle \theta_j | i' \rangle \langle \psi |) \\ &= \sum_j |\langle i' | \langle \theta_j | \psi \rangle|^2. \end{aligned} \quad (2.8)$$

所以

$$w_i \geq 0 \quad \text{和} \quad \sum_i w_i = 1. \quad (2.9)$$

我們現在不管之前的引發動機，重新考慮密度矩陣的觀念。首先讓我們重新詮釋量子力學：

任何系統可由一密度矩陣 ρ 描述，這裡 ρ 可以表達成 $\sum_i w_i |i\rangle\langle i|$ ，同時

- a) 組 $|i\rangle$ 是一組完全正交歸一的向量。
- b) $w_i \geq 0$ 。
- c) $\sum_i w_i = 1$ 。
- d) 給定一個算符 A ， A 的期望值是

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \rho A.$$

注意

$$\begin{aligned} \langle A \rangle = \text{Tr} \rho A &= \sum_{i'} \langle i' | \rho A | i' \rangle = \sum_{i'} w_i \langle i' | i \rangle \langle i | A | i' \rangle \\ &= \sum_i w_i \langle i | A | i \rangle. \end{aligned} \quad (2.10)$$

因為 $\langle i | A | i \rangle = A$ 在態 $|i\rangle$ 的期望值，從(b), (c), 與方程式(2.10)很明顯地我們可以解釋 w_i 為系統在態 i 的機率。如果只有一個 w_i 是非零的，我們說這個系統是處於一個**純態**；其他情形就是一個**混合態**。可以很容易證明一個純態

需要和充分的條件是 $\rho = \rho^2$ 。如果一個系統是一個純態 $|i_{\text{純態}}\rangle$ ，我們可以將矩陣表達成

$$\begin{aligned}\rho &= |i_{\text{純態}}\rangle\langle i_{\text{純態}}|, \\ \rho_{ij} &= \langle \varphi_i | \rho | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i | i_{\text{純態}} \rangle \langle i_{\text{純態}} | \varphi_j \rangle \\ &= \langle \varphi_i | i_{\text{純態}} \rangle (\langle \varphi_j | i_{\text{純態}} \rangle)^*.\end{aligned}\quad (2.11)$$

更一般的，

$$\rho_{ij} = \sum_k w_k \langle \varphi_i | k \rangle \langle \varphi_j | k \rangle^*.\quad (2.11a)$$

如果可以在 x -表像下討論這個系統，我們可以寫下

$$\begin{aligned}\rho(x', x) &\stackrel{\text{定義}}{=} \langle x' | \rho | x \rangle = \sum_i w_i \langle x' | i \rangle \langle i | x \rangle \\ &= \sum_i w_i i(x') i^*(x).\end{aligned}\quad (2.12)$$

這樣，在一個純態 $|i\rangle$ 時就變成

$$\rho(x', x) = i(x') i^*(x).\quad (2.13)$$

在 x -表像裡我們可以寫下

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \rho A = \int dx \langle x | \rho A | x \rangle.$$

但是

$$\begin{aligned}\langle x | \rho A | x \rangle &= \langle x | \rho \left(\int dx' |x'\rangle\langle x'| \right) A | x \rangle \\ &= \int dx' \langle x | \rho | x' \rangle \langle x' | A | x \rangle = \int dx' \rho(x, x') A(x', x). \\ \langle A \rangle &= \int dx dx' \rho(x, x') A(x', x).\end{aligned}\quad (2.14)$$

我們再考慮一個系統加上宇宙的其他部分的問題。可以很容易證明

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(x', y) A(x', x) \psi(x, y) dx dx' dy.$$

在這個情形我們可以看到

$$\rho(x, x') = \int \psi(x, y) \psi^*(x', y) dy. \quad (2.15)$$

從我們將宇宙分成兩個部分的例子來看，純態並不足以一般去描寫一個不包含整個宇宙的量子力學系統。我們不知道宇宙究竟是不是一個純態。要用更廣義的密度矩陣來重新敘述量子力學，下一步我們應該要找出 ρ 的運動方程。但是先一步，作為密度矩陣的一個簡單例子，讓我們嘗試討論偏振與非偏振光。

考慮一束光在 z -方向前進。首先定義

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &: x\text{-偏振態的波函數} \\ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &: y\text{-偏振態的波函數} \end{aligned} \quad (2.16)$$

任何的純態可以寫成方程式(2.16)的兩個態的線性組合:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

這裡

$$|a|^2 + |b|^2 = 1.$$

當我們用了方程式(2.11)，方程式(2.17)中純態的密度矩陣變成

$$\rho = \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \\ ba^* & bb^* \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

利用方程式(2.11)時，我們取

$$|\varphi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad |\varphi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

現在我們檢查四個純態和它們相對的密度矩陣:

x -偏振態: 在方程式(2.17)設 $a = 1$ 和 $b = 0$, 方程式(2.18)給出

$$\rho_{x\text{-偏振}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

y -偏振態: 設 $a = 0$ 和 $b = 1$ 。

$$\rho_{y\text{-偏振}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

45°-偏振態: $a = 1/\sqrt{2}$ 和 $b = 1/\sqrt{2}$ 給出

$$\rho_{45^\circ\text{-偏振}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

135°-偏振態: $a = -1/\sqrt{2}$ 和 $b = 1/\sqrt{2}$ 給出

$$\rho_{135^\circ\text{-偏振}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.22)$$

上面四個方程式的 ρ 是對純態說的。現在考慮以下兩個混合態:

1. 50% x -偏振態與50% y -偏振態的混合: 從方程式(2.11a)這樣的混合密度矩陣為

$$\rho = \frac{1}{2}\rho_{x\text{-偏振}} + \frac{1}{2}\rho_{y\text{-偏振}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.23)$$

2. 50% 45°-偏振態與50% 135°-偏振態的混合: 這樣的混合密度矩陣是

$$\rho = \frac{1}{2}\rho_{45^\circ\text{-偏振}} + \frac{1}{2}\rho_{135^\circ\text{-偏振}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

這兩種混合就有相同的密度矩陣而有相同的物理效果。注意一給定的純態(例如, x -偏振態)只決定一個態向量(波函數)到一個相位差, 而密度矩陣卻是唯一地定出來。

2.2 密度矩陣更多的性質

回想起密度算符可以寫成

$$\rho = \sum_i w_i |i\rangle \langle i|, \quad (2.25)$$

這裡系統在態 $|i\rangle$ 的機率為 w_i 。當時間改變時，系統的可能態也跟著改變；所以

$$\rho(t) = \sum_i w_i |i(t)\rangle \langle i(t)|. \quad (2.26)$$

我們可以很容易找出 $|i(t)\rangle$ 怎樣隨時間改變，因為我們可以對 $|i(0)\rangle$ 用罕密吞算符的本徵態展開，而我們知道這些本徵態如何隨時間變化。設 $H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$ 。

$$|i(0)\rangle = \sum_n |E_n\rangle \langle E_n|i(0)\rangle. \quad (2.27)$$

這樣可以推斷說

$$|i(t)\rangle = \sum_n |E_n\rangle e^{-iE_n t} \langle E_n|i(0)\rangle.$$

為了方便起見我們用 $\hbar = 1$ 的單位。對任一函數 f 如果我們定義 $f(H)$ 使得 $f(H)|E_n\rangle = f(E_n)|E_n\rangle$ ，我們可以寫下

$$|i(t)\rangle = \sum_n e^{-iHt} |E_n\rangle \langle E_n|i(0)\rangle = e^{-iHt} |i(0)\rangle. \quad (2.28)$$

注意，根據我們對 $f(H)$ 的定義，如果 $f(E_n)$ 對 H 的任一本徵值都可以展開成冪級數，則 $f(H)$ 也可展開成同一冪級數。

將方程式(2.28)代入方程式(2.26)，我們得到

$$\rho(t) = \sum_i w_i e^{-iHt} |i(0)\rangle \langle i(0)| e^{iHt} = e^{-iHt} \rho(0) e^{iHt}. \quad (2.29)$$

對 ρ 取時間導數，我們得到

$$\dot{\rho} = -i(H\rho - \rho H). \quad (2.30)$$

你會懷疑在對像 e^{-iHt} 項取導數時我們將 H 看成是一個普通數的正確性，但是這樣的程序可以將 e^{-iHt} 展開成冪級數來證明是可行的。另一個

的做法，我們可以從方程式(2.29)對 $\langle E_n | \rho(t) | E_m \rangle$ 取時間導數而得出方程式(2.30)。在任何情形方式(2.30)都是對的，而它在密度矩陣扮演的角色正如薛丁格方程式在波函數所扮演的一樣。要注意一個觀察量 A 在海森伯表象中服從

$$\dot{A} = +i(HA - AH). \quad (2.31)$$

方程式(2.30)與方程式(2.31)的符號是相反的。我們可以將卜朗克常數代入方程式中，只要將每一個 H 換成 H/\hbar 。從方程式(2.29)我們得到

$$\begin{aligned} \text{Tr} \rho^n(t) &= \text{Tr} [e^{-iHt} (\rho^n(0) e^{iHt})] = \text{Tr} [(\rho^n(0) e^{iHt}) e^{-iHt}] \\ &= \text{Tr} \rho^n(0) \end{aligned} \quad (2.32)$$

這裡我們利用 $\text{Tr} AB = \text{Tr} BA$ 。跟著就得出 $\text{Tr} \rho^n$ 對時間來說是常數，所以對任何函數 f ， $\text{Tr} f(\rho)$ 都是常數。這個結果也可以用以下方式得出。注意

$$\rho^n = \sum_i w_i^n |i\rangle \langle i|,$$

所以

$$f(\rho) = \sum_i f(w_i) |i\rangle \langle i|. \quad (2.33)$$

$\text{Tr} f(\rho) = \sum_i f(w_i)$ ，而 w_i 是常數。[因為 w_i 是 ρ 的本徵值，而諸如方程式(2.29)的么正變換不會對它們有所改變]。

可以用以下方程定義出“熵”。

$$“S” = - \sum_i w_i \ln w_i. \quad (2.34)$$

一個純態的“ S ”=0，而對非常不純正的態有很大而正的“熵”。我們加上引號是因為，根據我們的定義，“熵”不能隨時間增加而只能是常數。

下一步我們試著對密度矩陣的操作增加更多一點的經驗。在普通量子力學裡是很容易去算像位置的期望值，動量的期望值，及一個系統在某一個態的機率等等的問題。

(a) 位置的期望值: 根據方程式(2.14), 如果 A 是一個算符,

$$\langle A \rangle = \int dx dx' \rho(x, x') A(x', x).$$

在這個情形 $A = x$ ，而

$$A(x', x) = \langle x' | A | x \rangle = x \langle x' | x \rangle = x \delta(x' - x), \quad (2.35)$$

所以

$$\langle x \rangle = \int x \rho(x, x) dx. \quad (2.36)$$

(b) **動量的期望值**: 現在我們要取 $A = p$ 。因為

$$\langle x | p | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \psi \rangle,$$

我們有

$$A(x', x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \delta(x' - x). \quad (2.37)$$

部分積分，而對任何函數 f 我們有

$$\begin{aligned} \int f(x) \frac{\partial}{\partial x} \delta(x' - x) dx &= - \int \delta(x' - x) \frac{\partial}{\partial x} f(x) dx = -f'(x'), \\ \langle p \rangle &= - \int dx dx' \frac{\hbar}{i} \delta(x' - x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, x') \\ &= -\frac{\hbar}{i} \int dx \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(x, x') \right]_{x'=x}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

(c) **系統在 $|\chi\rangle$ 態的機率**: 找出一個系統在態 $|\chi\rangle$ 的機率等價於找出算符 $|\chi\rangle\langle\chi|$ 的期望值。對一個純態來說，注意如果系統是在 $|\psi\rangle$ 態，實驗上去找出它是在 $|\chi\rangle$ 態的機率是

$$|\langle\chi|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|\chi\rangle\langle\chi|\psi\rangle = \langle\psi|(|\chi\rangle\langle\chi|)|\psi\rangle.$$

所以，系統被發現是在 $|\chi\rangle$ 態的機率可以寫成

$$\begin{aligned} P = \text{機率} &= \text{Tr} \rho |\chi\rangle\langle\chi| = \text{Tr} \sum_i w_i |i\rangle\langle i| |\chi\rangle\langle\chi| \\ &= \sum_i w_i |\langle i|\chi\rangle|^2 = \langle\chi|\rho|\chi\rangle. \end{aligned} \quad (2.39)$$

方程式

$$P = \sum_i w_i |\langle i | \chi \rangle|^2$$

跟我們解釋 w_i 是系統實在是在 $|i\rangle$ 態的機率相符。

在座標取 x_0 的機率密度是系統在態 $|x_0\rangle$ 的機率，而根據方程式(2.39)是 $\rho(x_0, x_0)$ 。對一個純態 $|\psi\rangle$ ， $\rho(x_0, x_0) = |\psi(x_0)|^2$ 。

2.3 統計力學中的密度矩陣

當 $|\varphi_i\rangle$ 是一個本徵括量(本徵函數)， E_i 是系統罕密吞算符 H 對應的本徵值，系統在 $|\varphi_i\rangle$ 態的機率是

$$(1/Q)e^{-\beta E_i}. \quad (2.40)$$

這樣密度矩陣是

$$\rho = \sum_n w_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n|, \quad \text{其中} \quad w_n = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n}. \quad (2.41)$$

另一做法就是取座標表像

$$\rho(x, x') = \sum_i \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'). \quad (2.42)$$

因為 $H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$ ，我們可以將方程式(2.41)寫成

$$\rho = \frac{1}{Q} \sum_n e^{-\beta H} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = \frac{e^{-\beta H}}{Q} \quad (2.43)$$

其中

$$e^{-\beta F} = Q = \sum_n e^{-\beta E_n} = \text{Tre}^{-\beta H}, \quad (2.44)$$

所以

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tre}^{-\beta H}}. \quad (2.45)$$

系統的平均能量 U 可以寫成

$$U = \text{Tr} \rho H = \frac{\text{Tr}[H e^{-\beta H}]}{\text{Tr}[e^{-\beta H}]} . \quad (2.46)$$

當我們知道系統的能量及自由能後，熵可以從

$$F = U - TS , \quad (2.47)$$

導出。

可以證明，如果是其他任何的罕密吞量 H_0 ，

$$F \leq \langle H \rangle_0 - TS_0 , \quad (2.48)$$

其中

$$\langle H \rangle_0 = \frac{\text{Tr}[H e^{-\beta H_0}]}{\text{Tr}[e^{-\beta H_0}]} , \quad (2.49)$$

而 S_0 是從 H_0 算出的熵。在方程式(2.48)的 F 是真正的自由能對應於真正的罕密吞量 H ，正如方程式(2.44)所寫一樣。當我們寫下對應於 H_0 的自由能

$$F_0 = \langle H_0 \rangle_0 - TS_0 \quad (2.50)$$

而從方程式(2.48)減去方程式(2.50)，我們可以寫出

$$F \leq F_0 + \frac{\text{Tr}[(H - H_0)e^{-\beta H_0}]}{\text{Tr}[e^{-\beta H_0}]} . \quad (2.51)$$

這個定理會在以後2.11節中證明。

現在我們將密度矩陣看成是 β 的函數：

$$\rho(\beta) = e^{-\beta H} / \text{Tr} e^{-\beta H} . \quad (2.42)$$

未有歸一化的 ρ 可被定義成

$$\rho_U(\beta) = e^{-\beta H} . \quad (2.52)$$

我們以後將 ρ_U 寫成 ρ 。下一步我們證明 $\rho(\beta)$ 滿足微分方程

$$-\partial \rho / \partial \beta = H \rho . \quad (2.53)$$

證明就如以下。在能量表象中，方程式(2.52)可以寫成

$$\rho_{ij} = \delta_{ij} e^{-\beta E_i}. \quad (2.54)$$

對這個方程作微分，我們得到

$$-\partial \rho_{ij} / \partial \beta = \delta_{ij} E_i e^{-\beta E_i} = E_i \rho_{ij}, \quad (2.55)$$

從這樣我們得到方程式(2.53)。

方程式(2.53)的起始條件是

$$\rho(0) = 1. \quad (2.56)$$

我們可以用位置表象將方程式(2.53)寫成：

$$-\partial \rho(x, x'; \beta) / \partial \beta = H_x \rho(x, x'; \beta). \quad (2.57)$$

這裡的下標 x 表示 H_x 作用在 $\rho(x, x'; \beta)$ 中的 x 部分。起始條件就是

$$\rho(x, x'; 0) = \delta(x - x'). \quad (2.58)$$

2.4 一維自由粒子的密度矩陣

我們要對一個一維的自由粒子解在2.3章討論的微分方程。罕密吞量是

$$H = p^2 / 2m, \quad (2.59)$$

而微分方程(從方程式(3.57))是

$$\frac{-\partial \rho(x, x'; \beta)}{\partial \beta} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, x'; \beta). \quad (2.60)$$

這是一個擴散式方程式，而我們可以立刻寫下解：

$$\rho(x, x'; \beta) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} \exp \left[- \left(\frac{m}{2\hbar^2\beta} \right) (x - x')^2 \right]. \quad (2.61)^*$$

*注意對常數的 x, x' ，在 $\beta = 0$ 附近並不存在 β 的冪級數展開。這確實是 $\rho_{\text{自由}}$ 的一個重要特色，而這將會影響微擾系列的建構。

數字因子選成使得

$$\rho(x, x'; 0) = \delta(x - x'). \quad (2.62)$$

對一個長度為 L 的線性系統，取方程式(2.61)的對角和得出

$$e^{-\beta F} = \int \rho(x, x) dx = L \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}}. \quad (2.63)$$

這就是系統的配分函數。

問題: 證明一個三維系統含 N 個粒子的配分函數是

$$e^{-\beta F} = V^N \left(\sqrt{mkT/2\pi\hbar^2} \right)^{3N}. \quad (2.64)$$

另一個導出方程式(2.61)的方法正如以下所說:

$$\rho(x, x'; \beta) = \sum_m e^{-\beta E_m} \psi_m(x) \psi_m^*(x'). \quad (2.65)$$

如果粒子是在一個體積為 V 很大的箱子裡，我們取

$$\sum_m \rightarrow \int \frac{V d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad \text{和} \quad \psi_m(x) \rightarrow \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar}.$$

這樣方程式(2.65)變成

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \beta) &= \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta p^2/2m} e^{i\mathbf{p}/\hbar \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} e^{-m|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^2/2\hbar^2\beta}, \end{aligned} \quad (2.66)$$

正如方程式(2.61)一樣。

2.5 線性簡諧振子

一個線性簡諧振子的罕密吞函數是

$$H = p^2/2m + m\omega^2 x^2/2, \quad (2.67)$$

所以 ρ 的微分方程是

$$-\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \rho. \quad (2.68)$$

讓我們寫下

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad f = \frac{\hbar\omega}{2} \beta = \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (2.69)$$

這樣可簡化方程式(2.68)成

$$-\frac{\partial \rho}{\partial f} = -\frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2} + \xi^2 \rho. \quad (2.70)$$

起始條件是

$$\rho = \delta(x - x') \quad \text{當} \quad f = 0, \quad (2.71)$$

或是

$$\rho = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \delta(\xi - \xi') \quad \text{當} \quad f = 0. \quad (2.72)$$

因子來自 δ -函數的尺度改變。一般而言，對單調變化的 f ， $\delta(x - x_0) = |f'(x)| \delta[f(x) - f(x_0)]$ 。

對低 f (高溫)，粒子應該差不多是一個自由粒子，因為它的可能的動能是這樣高。所以我們期望，對低 f ，一個簡諧振子的密度矩陣會近似地寫成

$$\rho(\xi, \xi'; f) \approx \sqrt{m\omega/(4\pi\hbar f)} e^{-(\xi - \xi')^2/4f}. \quad (2.73)^*$$

知道 $\rho_{\text{自由}}$ 對 ξ 的高斯關係後，我們嘗試以下的形式

$$\rho = \exp \left\{ -[a(f)\xi^2 + b(f)\xi + c(f)] \right\}. \quad (2.74)$$

將方程式(2.74)代入方程式(2.70)給出以下方程

$$a'\xi^2 + b'\xi + c' = (1 - 4a^2)\xi^2 - 4ab\xi + 2a - b^2, \quad (2.75)$$

*當 $\xi \neq \xi'$ 時這才是對的。當它們相等，只有 $f=0$ 時 $\rho(\xi, \xi'; f)$ 等於 $\rho_{\text{自由}}$ 。詳細部分見2.10節。很明顯的，當 T 是大時而古典的運動有大的振幅，振幅越大諧振子感覺到固定 x 與 x' 之間更小的力。

這裡一撇(')代表對 f 微分。從方程式(2.75)，

$$a' = 1 - 4a^2, \quad (2.76a)$$

$$b' = -4ab, \quad (2.76b)$$

$$c' = 2a - b^2. \quad (2.76c)$$

方程式(2.76a)可以積分給出

$$a = \frac{1}{2} \coth 2(f - f_0),$$

其中起始條件方程式(2.73)需要積分常數 f_0 為零：

$$a = \frac{1}{2} \coth 2f. \quad (2.77)$$

方程式(2.76b 和 c)可以積分成

$$b = A / \sinh 2f, \quad (2.78)$$

$$c = \frac{1}{2} \ln(\sinh 2f) + (A^2/2) \coth 2f - \ln B,$$

其中 A 和 B 是常數。利用方程式(2.77)和(2.78)可得

$$\rho = \frac{B}{\sqrt{\sinh 2f}} \exp \left[- \left(\frac{\xi^2}{2} \coth 2f + \frac{A\xi}{\sinh 2f} + \frac{A^2}{2} \coth 2f \right) \right]. \quad (2.79)$$

當我們讓 $f \rightarrow 0$ ，方程式(2.79)給出

$$\rho \rightarrow \frac{B}{\sqrt{2f}} \exp \left[- \frac{\xi^2 + 2A\xi + A^2}{4f} \right]. \quad (2.80)$$

要這個結果跟方程式(2.73)符合，我們看出

$$A = -\xi', \quad B = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar}}. \quad (2.81)$$

將方程式(2.81)代入方程式(2.79)我們得到最後的形式：

$$\rho(x, x'; \beta) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh 2f}}$$

$$\times \exp \left\{ \frac{-m\omega}{2\hbar \sinh 2f} [(x^2 + x'^2) \cosh 2f - 2xx'] \right\}. \quad (2.82)$$

或

$$\begin{aligned} \rho(x, x'; \beta) &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh(\hbar\omega/kT)}} \\ &\times \exp \left\{ \frac{-m\omega}{2\hbar \sinh(\hbar\omega/kT)} \left[(x^2 + x'^2) \cosh \frac{\hbar\omega}{kT} - 2xx' \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

$x = x'$ 的特殊情形給出

$$\rho(x, x; \beta) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh 2f}} \exp \left(\frac{-m\omega}{\hbar} x^2 \tanh f \right). \quad (2.84)$$

這是找到系統在 x 的機率。注意這是一個高斯形式。

方程式(2.84)可以用來計算

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int x^2 \rho(x, x) dx}{\int \rho(x, x) dx} = \frac{\hbar}{2m\omega} \coth f = \frac{\hbar}{2m\omega} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}. \quad (2.85)$$

位能的平均就是

$$\langle \text{位能} \rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 \langle x^2 \rangle = (\hbar\omega/4) \coth f. \quad (2.86)$$

我們可以將這個結果和利用配分函數計算出的平均總能來做比較。我們知道

$$\langle \text{總能量} \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1 + e^{-2f}}{1 - e^{-2f}} = \frac{\hbar\omega}{2} \coth f. \quad (2.87)$$

方程式(2.86)剛好是方程式(2.87)的一半。所以我們知道

$$\langle \text{動能} \rangle = \langle \text{位能} \rangle = (\hbar\omega/4) \coth f. \quad (2.88)$$

從方程式(2.84)導出的配分函數是:

$$e^{-\beta F} = \int \rho(x, x) dx = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh 2f}} \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega \tanh f}} = \frac{1}{2 \sinh f} \quad (2.89)$$

這可樣導出

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{\beta} \ln(2 \sinh f) = kT \ln(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT}) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + kT \ln(1 - e^{-\hbar\omega/kT}). \end{aligned} \quad (2.90)$$

這就是自由能，正如以前導出的一樣。

我們可以檢查高溫的極限，或是方程式(2.84)小 f 的情形。在這個極限

$$\rho(x, x; \beta) \rightarrow \exp\left(\frac{-m\omega^2 x^2/2}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-V(x)}{kT}\right), \quad (2.91)$$

除了指數前面的因子。方程式(2.91)這個結果與古典力學相符。

低溫極限可檢視方程式(2.83)而得出

$$\rho(x, x') \rightarrow \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{2kT}\right) \exp\left(\frac{-m\omega^2 x^2}{2\hbar}\right) \exp\left(\frac{-m\omega^2 x'^2}{2\hbar}\right). \quad (2.92)$$

這個極限可計算成

$$\rho(x, x') = \sum_i e^{-\beta E_i} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x') \rightarrow e^{-\beta E_0} \varphi_0(x) \varphi_0^*(x'), \quad (2.93)$$

因為當 $\beta \rightarrow \infty$ ，只有基態才作出有效的貢獻。方程式(2.92)與方程式(2.93)相符因為我們知道基態是

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{(-m\omega/2\hbar)x^2}. \quad (2.94)$$

2.6 非簡諧振子

考慮像圖2.1顯示的位能曲線，用以下的函數表示：

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 + kx^3. \quad (2.95)$$

我們只考慮在 $x = 0$ 附近的面積，所以 $V(x) < 0$ 的區域並不在我們計算之內。

因為非簡諧性的關係，當溫度增加時振動的平均位置會移出去，正如

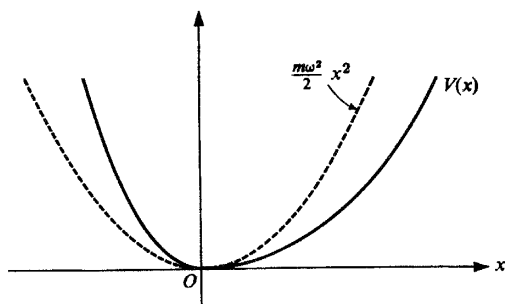


圖 2.1: 非簡諧振子($k < 0$)。

圖2.2一樣。記得這樣，我們會用之前討論的最小原理來處理這個問題。這個原理可以寫成

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0. \quad (2.96)$$

這裡 F 是真正的自由能而 H 是真正的罕密吞函數。當 H_0 是任何罕密吞函數， $\langle \rangle_0$ 代表標誌 H_0 的系統所作的平均。 F_0 是系統 H_0 的自由能。

在現在的問題我們取 H_0 為

$$H_0 = p^2/2m + (m\omega^2/2)(x - a)^2, \quad (2.97)$$

這是一個簡諧振子中心平移了 a 的數量。方程式(2.97)的 ω 跟方程式(2.95)

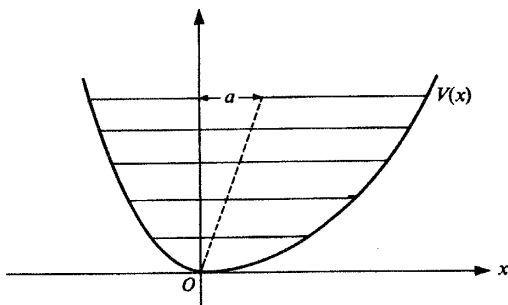


圖 2.2: 振動的平均位置被平移

的是一樣的。從方程式(2.90)我們可發現

$$F_0 = kT \ln(2 \sinh(\hbar\omega/2kT)). \quad (2.98)$$

現在我們只要去找

$$\langle H - H_0 \rangle_0 = \left\langle \frac{m\omega^2}{2}x^2 + kx^3 - \frac{m\omega^2}{2}(x-a)^2 \right\rangle_0. \quad (2.99)$$

如果我們做變換 $y = x - a$ ，方程式(2.99)變成

$$\langle H - H_0 \rangle_0 = \left\langle m\omega^2 ay + \frac{m\omega^2}{2}a^2 + ky^3 + 3ky^2a + 3kya^2 + ka^3 \right\rangle_0. \quad (2.100)$$

因為 $H_0 = p^2/2m + (m\omega^2/2)y^2$ ，我們可以很容易計算 y 不同幕級數的期望值。從對稱考慮，

$$\langle y \rangle_0 = \langle y^3 \rangle_0 = 0. \quad (2.101)$$

從方程式(2.85)我們得出

$$\langle y^2 \rangle_0 = (\hbar/2m\omega) \coth(\hbar\omega/2kT). \quad (2.102)$$

將方程式(2.102)代入方程式(2.100)可得出

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 = F_0 + (m\omega^2/2)a^2 + ka^3 + 3ka\langle y^2 \rangle_0. \quad (2.103)$$

從方程式(2.103)要得出 F 的最佳估算我們要將右邊求最小化。這樣做時我們忽略 ka^3 項，因為我們只對微小振動有興趣而 $V(x) < 0$ 的這個情形不會發生。將方程式(2.103)對 a 作微分可導出

$$m\omega^2 a + 3k\langle y^2 \rangle_0 = 0, \quad (2.104)$$

就是

$$a = -\frac{3k}{m\omega^2} \langle y^2 \rangle_0 = -\frac{3k\hbar \coth(\hbar\omega/2kT)}{2m^2\omega^3}. \quad (2.105)$$

在這個情形，方程式(2.103)變成

$$F \leq F_0 - (m\omega^2/2)a^2. \quad (2.106)$$

在方程式(2.105)中，平均位置的位移值 a 有一個簡單的解釋。它是一點使得作用在簡諧振子的平均力是零。這個結果可以從以下的推導得出：從程式(2.95)，

$$\text{力} = m\omega^2 x + 3kx^2 = m\omega^2(y + a) + 3ky^2 + \dots, \quad (2.107)$$

$$\langle \text{力} \rangle = m\omega^2 a + 3k\langle y^2 \rangle + \dots. \quad (2.108)$$

所以當我們忽略掉 a 的高次項時，我們得到方程式(2.104)。

問題：考慮一個像圖2.3一樣的一般的束縛位能 $V(x)$ 。罕密吞函數為

$$H = p^2/2m + V(x). \quad (2.109)$$

為了要應用方程式(2.96)的變分原理，試用以下的罕密吞函數 H_0 ：

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{m_0\omega_0^2}{2}(x - a)^2, \quad (2.110)$$

改變 a ， m_0 與 ω_0 。證明

$$\text{i) } m_0 = m; \quad (2.111)$$

ii) 從

$$\langle V'(x) \rangle_0 = 0, \quad (2.112)$$

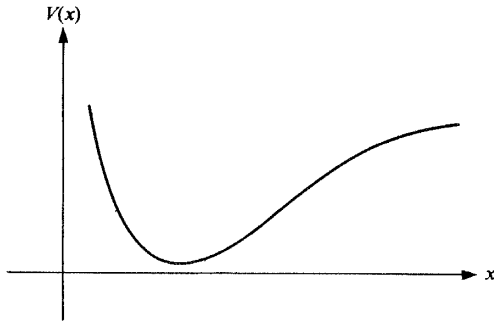


圖 2.3: 一個一般的束縛位能。

$$\langle xV'(x) \rangle_0 = \langle p^2/m \rangle_0. \quad (2.113)$$

定出 ω_0 與 a 。

這裡 $\langle \rangle_0$ 是對 H_0 的平均值。方程式(2.112)是從考慮系統的絕對位置而得到的，而方程式(2.113)是從這個變數的尺度關係而來。後者對應於均功定理，就是說

$$\langle xV'(x) \rangle = \langle p^2/m \rangle. \quad (2.114)$$

要證明方程式(2.114)是跟考慮變數的尺度有關，讓我們用更一般的形式來推導均功原理。

考慮一個系統在一個長度為 L 的正方形箱子裡。罕密吞函數可以取成是

$$H_L = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{\substack{ij \\ i < j}} V(r_{ij}). \quad (2.115)$$

(我們假設系統的運動可以用一個位能來描寫而位能只跟粒子間的相互分隔距離有關。) 其中 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 。

如果系統是有限的，則對一個夠大的箱子壓力基本上是零。但是一般而言，

$$P = \text{壓力} = -\frac{\partial F}{\partial(\text{體積})} = -\frac{1}{3L^2} \frac{\partial F}{\partial L}. \quad (2.116)$$

設對一個長度為 L 的箱子 $F_L = F$ 。我們以後會證明 $F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0$ ，我們實際上會證明 $\langle H - H_0 \rangle_0$ 是 F 的微擾展開的第一階修正。我們可得出 F 的表達式如果我們寫下

$$F_{L(1+\varepsilon)} \approx F_L + \text{修正項}$$

或

$$F_{L(1+\varepsilon)} \approx F_L + \langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L \rangle_{H_L}. \quad (2.117)$$

現在 $H_{L(1+\varepsilon)}$ 跟 H_L 的差別只在 $(\mathbf{r}_i)_x$ 可取值從0到 $L(1+\varepsilon)$ 而不是從0到 L ，同樣情形發生於 $(\mathbf{r}_i)_y$ 和 $(\mathbf{r}_i)_z$ 。所以讓我們做一個變數變換，使得 $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i/(1+\varepsilon)$ 。因為 $\mathbf{p}_i^2 = -\hbar^2 \nabla_i^2$ ，我們得到

$$H_{L(1+\varepsilon)} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i'^2}{2m_i(1+\varepsilon)^2} + \sum_{\substack{ij \\ i < j}} V[(1+\varepsilon)r'_{ij}]$$

$$\approx \sum_i \frac{\mathbf{p}_i'^2}{2m_i} + \sum_{\substack{ij \\ i < j}} V(r'_{ij}) + \varepsilon \left[-2 \sum_i \frac{\mathbf{p}_i'^2}{2m_i} + \sum_{\substack{ij \\ i < j}} r'_{ij} V'(r'_{ij}) \right]. \quad (2.118)$$

因為新的座標(有一撇標記)與方程式(2.115)原來的座標(無一撇標記)變化範圍一樣，我們可以消去 r_{ij} 及 \mathbf{p}_i 的一撇標記而寫成

$$\langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L \rangle_{H_L} = \varepsilon \left[-2 \langle \text{動能} \rangle + \left\langle \sum_{\substack{ij \\ i < j}} r_{ij} V'(r_{ij}) \right\rangle \right]. \quad (2.119)$$

從方程式(2.116)和方程式(2.117)，

$$3PV = -L \frac{\partial F}{\partial L} = -L \frac{F_{L(1+\varepsilon)} - F_L}{L\varepsilon} = -\frac{1}{\varepsilon} \langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L \rangle. \quad (2.120)$$

從方程式(2.119)，

$$3PV = 2 \langle \text{動能} \rangle - \left\langle \sum_{\substack{ij \\ i < j}} r_{ij} V'(r_{ij}) \right\rangle. \quad (2.121)$$

對一個簡諧振子而言， P 為零而我們得出

$$\langle xV'(x) \rangle = \langle p^2/m \rangle. \quad (2.122)$$

這個結果應該跟方程式(2.113)做比較。

對一個粒子在反平方力場運動的情形，我們會得到古典的結果

$$\langle \text{動能} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \text{位能} \rangle. \quad (2.123)$$

這個方法可以推廣下去。設 H 為原系統的罕密吞函數和設 H_ε 為箱子改變微小量的罕密吞函數。假設 $F_H = F_{H_\varepsilon}$ 和 $H_\varepsilon - H = \varepsilon S$ 。則上面的方法給出 $\langle S \rangle_H = 0$ 。例如，對方程式(2.118)情形是

$$S = \left[-2 \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{ij \\ i < j}} r_{ij} V'(r_{ij}) \right].$$

作為另一個例子，假設箱在 x 的方向子經歷一個微小的平移 ε 。取 $x' = x - \varepsilon$ ，我們得出

$$H_\varepsilon \approx \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{\substack{ij \\ i < j}} V(r'_{ij}) + \varepsilon \sum_{\substack{ij \\ i < j}} \frac{\partial V}{\partial x}(r'_{ij}), \quad (2.124)$$

所以

$$S = \sum_{\substack{ij \\ i < j}} \frac{\partial V}{\partial x}(r_{ij}), \quad (2.125)$$

和

$$\left\langle \sum_{\substack{ij \\ i < j}} \frac{\partial V}{\partial x}(r_{ij}) \right\rangle = 0. \quad (2.126)$$

比較方程式(2.126)和方程式(2.112)。

2.7 威格納函數

密度矩陣可以在座標表像和動量表像作如下的表達:

$$\rho(x, x') = \sum_i e^{-\beta E_i} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'), \quad (2.127)$$

$$\begin{aligned} \rho(p, p') &= \sum_i e^{-\beta E_i} \varphi_i(p) \varphi_i^*(p') \\ &= \int \rho(x, x') e^{(-i/\hbar)(p \cdot x - p' \cdot x')} dx dx'. \end{aligned} \quad (2.128)$$

對角的部分

$$\rho(x, x) \equiv P(x) \quad (2.129)$$

代表找到粒子在 x 的機率(我們忽略歸一化常數 $1/\text{Tr}\rho$)。同樣地

$$\rho(p, p) \equiv P(p) \quad (2.130)$$

正比於找到粒子在動量空間動量為 p 的機率。

方程式(2.130)的表達式可以用來計算動能的平均值:

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{\text{Tr}[(p^2/2m)\rho]}{\text{Tr}[\rho]} = \frac{\int \rho(p, p)(p^2/2m)(dp/2\pi\hbar)}{\int \rho(p, p)(dp/2\pi\hbar)}. \quad (2.131)$$

在古典力學裡，相位空間的密度函數 $f(p, x)$ 有以下的性質:

$$\begin{aligned} P(p) &= \int f(p, x) dx, \\ P(x) &= \int f(p, x) \frac{dp}{2\pi\hbar}. \end{aligned} \quad (2.132)$$

我們自己發問在量子力學裡有沒有一個函數 $f(p, x)$ 滿足方程式(2.132)。一個答案就是威格納函數 $f_W(p, x)$:

$$f_W(p, x) = \int \rho\left(x + \frac{\eta}{2}, x - \frac{\eta}{2}\right) e^{-i(p\eta/\hbar)} d\eta. \quad (2.133)$$

這個函數的推導是將 $\rho(x, x')$ 看成是 $(x + x')/2$ 及 $(x - x')/2$ 的函數，然後將 $(x + x')/2$ 寫成 x 和對 $(x - x')/2$ 做傅立葉變換。

讓我們審核方程式(2.133)確實滿足方程式(2.132)。首先

$$\begin{aligned} \int f_W(p, x) \frac{dp}{2\pi\hbar} &= \int \rho\left(x + \frac{\eta}{2}, x - \frac{\eta}{2}\right) \left(\int e^{-i(p\eta/\hbar)} \frac{dp}{2\pi\hbar} \right) d\eta \\ &= \int \rho\left(x + \frac{\eta}{2}, x - \frac{\eta}{2}\right) \delta(\eta) d\eta = \rho(x, x) = P(x). \end{aligned} \quad (2.134)$$

所以方程式(2.132)的第二部分被滿足。下一步，利用方程式(2.128)和方程式(2.130)，我們得到

$$\begin{aligned} P(p) &= \rho(p, p) = \int \rho(x, x') e^{(i/\hbar)p(x-x')} dx dx' \\ &= \int \rho\left(y + \frac{\eta}{2}, y - \frac{\eta}{2}\right) e^{-ip\eta/\hbar} dy d\eta = \int f_W(p, y) dy, \end{aligned} \quad (2.135)$$

其中我們做了變數變換:

$$\begin{aligned}x &= y + \eta/2, \\x' &= y - \eta/2.\end{aligned}\tag{2.136}$$

從方程式(2.132)我們看到，如果 $h(p, x)$ 只是 p 的函數或只是 x 的函數，則

$$\langle h(p, x) \rangle = \int f_W(p, x) h(p, x) \frac{dp}{2\pi\hbar} dx.\tag{2.137}$$

但是，對一般的函數 $h(p, x)$ 方程式(2.137)並不對。

雖然威格納函數 $f_W(p, x)$ 滿足方程式(2.132)，它不可以看成是找到粒子在位置 x 及動量為 p 的機率因為對一些 p 和 x 的值 $f_W(p, x)$ 可能是負的。

問題: 計算一個簡諧振子的威格納函數。這是一個特殊情形當 $f_W(p, x)$ 永遠都是正的。

在方程式(2.133)中，我們從密度矩陣導出威格納函數。我們也可以從後者導出前者:

$$\int f_W(p, \frac{x+x'}{2}) e^{i(p/\hbar)(x-x')} \frac{dp}{2\pi\hbar} = \rho(x, x').\tag{2.138}$$

所以 $f_W(p, x)$ 與 $\rho(x, x')$ 含有相同的資訊。

問題: 證明自由粒子的密度矩陣在動量表像下是

$$\rho(p, p') = 2\pi\hbar\delta(p - p')e^{-(p^2/2m)/kT}.\tag{2.139}$$

2.8 N 個粒子的對稱化密度矩陣

我們現在討論一個系統含多個相同的玻色或費米粒子的密度矩陣。

符號	涵意
D	可分辨的
S	對稱
A	反對稱

首先考慮自由粒子的情形。罕密吞函數是

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2.\tag{2.140}$$

密度矩陣 ρ_D 滿足方程式

$$\partial\rho_D/\partial\beta = -H\rho_D. \quad (2.141)$$

這個的解就是

$$\rho_D(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N; \beta) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \exp\left[-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_k (\mathbf{x}_k - \mathbf{x}'_k)^2\right]. \quad (2.142)$$

一般來說，當粒子是互相作用我們可寫出

$$\rho_D(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N; \beta) = \sum_{\text{所有態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \psi_i^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N). \quad (2.143)$$

當粒子服從玻色統計，則

$$\rho_S(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N; \beta) = \sum_{\text{對稱態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \psi_i^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N). \quad (2.144)$$

我們引進表記 P 代表粒子的置換。例如，對一個置換

$$P: \begin{array}{cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ & 5 & 4 & 3 & 1 & 2 \end{array}$$

我們有

$$P\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_5.$$

當態 ψ_i 是對稱時，

$$\psi_i(P\mathbf{x}_k) = \psi_i(\mathbf{x}_k).$$

我們可以從 ρ_D 構造出 ρ_S 。作為一個例子考慮兩個粒子的情形：

$$\rho_D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \sum_{\text{所有態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi_i^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2).$$

現在將 \mathbf{x}'_1 及 \mathbf{x}'_2 交換：

$$\rho_D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_1) = \sum_{\text{所有態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi_i^*(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_1).$$

取兩個的平均值:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} [\rho_D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) + \rho_D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_1)] \\ &= \sum_{\text{所有態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \frac{1}{2} [\psi_i^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) + \psi_i^*(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_1)] \\ &= \sum_{\text{只有對稱態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi_i^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2), \end{aligned}$$

因為

$$\frac{1}{2} [\psi_i^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) + \psi_i^*(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_1)] = \begin{cases} 0 & \text{反對稱} \psi_i^* \\ \psi_i^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) & \text{對稱} \psi_i^* \end{cases}$$

一般來說，群理論辯論可以證明

$$\frac{1}{N!} \sum_P \psi(P\mathbf{x}_1, \dots, P\mathbf{x}_k, \dots, P\mathbf{x}_N) = \begin{cases} \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N) & \text{對稱} \\ 0 & \text{其他的對稱} \end{cases} \quad (2.145)$$

這裡 \sum_P 代表對所有的置換作相加。當我們用了方程式(2.145)， N 個粒子的情形可以寫成

$$\begin{aligned} & \rho_S(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_k, \dots, \mathbf{x}'_N) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P \rho_D(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N; P\mathbf{x}'_1, \dots, P\mathbf{x}'_k, \dots, P\mathbf{x}'_N). \quad (2.146) \end{aligned}$$

所以配分函數變成

$$\begin{aligned} & e^{-\beta F_S} \\ &= \int \rho_S(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N) d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P \int \rho_D(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N; P\mathbf{x}_1, \dots, P\mathbf{x}_k, \dots, P\mathbf{x}_N) d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_N. \quad (2.147) \end{aligned}$$

問題: 導出一個非相互作用玻色氣體的配分函數。將方程式(2.142)代入方程式(2.147)，我們先寫下

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} \sum_P \int_V \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2\beta} [(\mathbf{x}_1 - P\mathbf{x}_1)^2 + \cdots + (\mathbf{x}_k - P\mathbf{x}_k)^2 + \cdots + (\mathbf{x}_N - P\mathbf{x}_N)^2] \right\} d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_N. \quad (2.148)$$

在取 \sum_P 時，我們從恆等置換開始，從積分這給出 V^N 。下一步我們考慮粒子成對交換，三個粒子的循環置換，等等。我們一定要考慮組合因子。

解答：任一置換可分解成循環置換。例如，

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 5 & 3 & 2 & 4 & 6 & 1 \end{pmatrix} = (156)(23)(4) = \begin{pmatrix} 1 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 5 & 6 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ \downarrow & \downarrow \\ 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 \\ \downarrow \\ 4 \end{pmatrix}.$$

假若一個置換包含 C_ν 個長度為 ν 的循環置換，其中 $\sum_\nu \nu C_\nu = N$ 。對 $\nu > 1$ ，設

$$h_\nu = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3\nu/2} \int d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 \cdots d^3\mathbf{x}_\nu \times \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2\beta} [(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)^2 + (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3)^2 + \cdots + (\mathbf{x}_{\nu-1} - \mathbf{x}_\nu)^2 + (\mathbf{x}_\nu - \mathbf{x}_1)^2] \right\}. \quad (2.149)$$

$$h_1 = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \int d^3\mathbf{x}_1 = V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2}.$$

則方程式(2.148)可以寫成

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!} \sum_P \left(\prod_\nu (h_\nu)^{C_\nu} \right). \quad (2.150)$$

並不困難去證明

$$\int d^3\mathbf{y} e^{-a(\mathbf{x}-\mathbf{y})^2} e^{-b(\mathbf{y}-\mathbf{z})^2} = \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{3/2} e^{-\frac{ab}{a+b}(\mathbf{x}-\mathbf{z})^2}. \quad (2.151)$$

利用方程式(2.151)我們得到

$$h_\nu = V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta\nu}\right)^{3/2}. \quad (2.152)$$

我們現在要數出所有置換的數目。設 $M(C_1, \dots, C_q)$ =置換的數目使得有

C_1 個長度為1的循環置換

C_2 個長度為2的循環置換

⋮

C_q 個長度為 q 的循環置換。

則

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!} \sum_{C_1, C_2, \dots, C_q} M(C_1, \dots, C_q) \prod_{\nu} (h_\nu)^{C_\nu}. \quad (2.153)$$

作為計算 $M(C_1, \dots, C_q)$ 的初步考量，考慮 $N = 6$, $C_1 = 3$, $C_3 = 1$, $C_2 = C_4 = C_5 = C_6 = 0$ 的情形。其中一個例子就是置換 $P = (5)(3)(2)(461)$ 。注意數列 $Q = 5, 3, 2, 4, 6, 1$ 對應於 P 。換句話說，從數列 Q 我們可以唯一地構造出 $C_1 = 3$, $C_3 = 1$ 的 P 。但是從 $Q' = 2, 5, 3, 4, 6, 1$ ，或是從 $Q'' = 5, 3, 2, 1, 4, 6$ ，我們也可以用同樣的方法構造出同樣的 P 。實在可以很容易看出來有 $3! \times 3 = 18$ 個不同的數列可以用以上的方法去構造出置換 $P = (5)(3)(2)(461)$ 。

推廣到任何組合的 C ，我們看出有兩種方法可以使得我們得到同樣 P 的新的 Q 。

- a) 我們可以交換同樣長度的循環置換。
- b) 我們可以對一個特定的循環置換做循環置換。

總共有 $\prod_{\nu} C_{\nu}!$ 種方法來交換同樣長度的循環置換，和 $\prod_{\nu} \nu^{C_{\nu}}$ 循環置換組合在每一個循環置換中間。所以對每一個 P 有 $\prod_{\nu} C_{\nu}! \prod_{\nu} \nu^{C_{\nu}}$ 不同的 Q 給出同

樣的 P 。因為總共有 $N!$ 個可能的 Q ，

$$M(C_1, \dots, C_q) = \frac{N!}{\prod_{\nu} C_{\nu}! \nu^{C_{\nu}}}.$$

跟著就是

$$e^{-\beta F_S} = \sum_{C_1, C_2, \dots, C_q} \prod_{\nu} \frac{h_{\nu}^{C_{\nu}}}{C_{\nu}! \nu^{C_{\nu}}}. \quad (2.154)$$

其中 $\sum_{\nu} \nu C_{\nu} = N$ 。

我們不準備對方程式(2.154)求和，反而我們要找出大正則系集的自由能(就是說，我們讓 N 可改變)。

$$e^{-\beta F} = \sum_{N=1}^{\infty} e^{-\beta F_N} e^{+N\mu\beta}. \quad (2.155)$$

正如通常一樣設 $\alpha = e^{+\mu\beta}$ 。則，

$$e^{-\beta F} = \sum_{C_1, C_2, \dots, C_q} \prod_{\nu} \frac{h_{\nu}^{C_{\nu}}}{C_{\nu}! \nu^{C_{\nu}}} \alpha^{\nu C_{\nu}} = \sum_{C_1, C_2, \dots, C_q} \prod_{\nu} \frac{[h_{\nu}(\alpha^{\nu}/\nu)]^{C_{\nu}}}{C_{\nu}!},$$

現在每一個 C_q 可以是從0到 ∞ 。對換 \prod 與 \sum ，我們有

$$e^{-\beta F} = \prod_{\nu} \sum_{C_{\nu}=0}^{\infty} \frac{[h_{\nu}(\alpha^{\nu}/\nu)]^{C_{\nu}}}{C_{\nu}!} = \prod_{\nu} \exp\left(h_{\nu} \frac{\alpha^{\nu}}{\nu}\right) = \exp\left(\sum_{\nu} h_{\nu} \frac{\alpha^{\nu}}{\nu}\right).$$

因此，

$$\beta F = - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{h_{\nu} \alpha^{\nu}}{\nu} = - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} V \sum_{\nu} \frac{\alpha^{\nu}}{\nu^{5/2}}. \quad (2.156)$$

這個結果跟我們之前用比較簡單的方法得出的結果相同。

當氣體的密度不是很大時，在高温或在 $\hbar \rightarrow 0$ 的極限只有恆等置換是最重要的，因為我們有像 $e^{-[(mkT/2\hbar^2)(x-x')^2]}$ 的因子。這代表量子效應只有在低溫時才出現。

對反對稱情形來說，

$$\rho_A(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_k, \dots, \mathbf{x}'_N)$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \rho_D(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N; P\mathbf{x}'_1, \dots, P\mathbf{x}'_k, \dots, P\mathbf{x}'_N),$$

其中

$$(-1)^P = \begin{cases} 1 & \text{偶置換} \\ -1 & \text{奇置換} \end{cases}$$

問題: 修改引致方程式(2.156)的程序來得出一個非相互作用費米氣體相對應的結果。

2.9 密度子矩陣

對 N 個粒子來說，密度矩陣可以寫成

$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) = \sum_i w_i \varphi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \varphi_i^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N). \quad (2.157)$$

注意現在我們並不是專注在統計力學的情形。要計算 $p_1^2/2m$ 的期望值，我們要如下進行：

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{p_1^2}{2m} \right\rangle &= \frac{1}{\text{Tr}\rho} \text{Tr}\rho \frac{p_1^2}{2m} \\ &= -\frac{1}{\text{Tr}\rho} \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \rho(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) \Big|_{\mathbf{x}_i=\mathbf{x}'_i} d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_N \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3\mathbf{x}_1 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \rho_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \Big|_{\mathbf{x}_1=\mathbf{x}'_1} = \text{Tr}\rho_1 \frac{p_1^2}{2m}. \end{aligned} \quad (2.158)$$

這裡我們定義

$$\rho_1(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \frac{\int \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}', \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d^3\mathbf{x}_2 \cdots d^3\mathbf{x}_N}{\text{Tr}[\rho]}. \quad (2.159)$$

ρ_1 是一粒子密度子矩陣。利用這個矩陣，我們可以計算，例如

$$\left\langle \sum_k \frac{p_k^2}{2m} \right\rangle = -N \int \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} \rho_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \right]_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} d^3\mathbf{x} = N \text{Tr} \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \rho_1 \right] \quad (2.160)$$

(假設所有的粒子基本上都是相同的)。

同樣地,

$$\left\langle \sum_k V(\mathbf{x}_k) \right\rangle = N \int V(\mathbf{x}) \rho_1(\mathbf{x}; \mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} = N \text{Tr}[V \rho_1]. \quad (2.161)$$

兩粒子密度子矩陣可以定義成

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \\ = \frac{\int \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d^3 \mathbf{x}_3 \cdots d^3 \mathbf{x}_N}{\text{Tr}[\rho]}. \end{aligned} \quad (2.162)$$

從方程式(2.162)，兩粒子的位能 $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ 有期望值

$$\left\langle \sum_{i < j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \right\rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2. \quad (2.163)$$

密度子矩陣的特殊情形是分佈函數。單粒子分佈函數可定義成

$$p_1(\mathbf{x}) = \rho_1(\mathbf{x}; \mathbf{x}). \quad (2.164)$$

兩粒子分佈函數是

$$p_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \rho_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (2.165)$$

對一個均勻的物質，諸如一個氣體或液體， $p_1(\mathbf{x})$ 是與 \mathbf{x} 無關的，而 $p_2(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ 只跟距離差 $(\mathbf{x} - \mathbf{y})$ 有關。

2.10 密度矩陣的微擾展開

記得統計力學的密度矩陣滿足

$$\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = -H \rho. \quad (2.166)$$

對方程式(2.166)只有很少的罕密吞函數我們可以精確地解出來，但是有可能 H 是很接近其中一個這樣的 H_0 。

$$H = H_0 + H_1, \quad (2.167)$$

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial \beta} = -H_0 \rho_0. \quad (2.168)$$

我們會喜歡利用 ρ_0 去得出 ρ 的一個近似，這個近似我們預期會接近 $\rho_0 = e^{-\beta H_0}$ 。因為 ρ 是接近 $e^{-\beta H_0}$ ，我們預期 $e^{\beta H_0} \rho$ 會隨 β 慢慢變化。

$$\frac{\partial}{\partial \beta} (e^{\beta H_0} \rho) = H_0 e^{\beta H_0} \rho + e^{\beta H_0} \frac{\partial \rho}{\partial \beta} = e^{\beta H_0} H_0 \rho - e^{\beta H_0} H \rho = -e^{\beta H_0} H_1 \rho. \quad (2.169)$$

從0到 β 積分方程式(2.169)，而且要記得如果 $\beta = 0$ ，我們發現

$$\begin{aligned} e^{\beta H_0} \rho &= 1, \\ e^{\beta H_0} \rho(\beta) - 1 &= \int_0^\beta e^{\beta' H_0} H_1 \rho(\beta') d\beta'. \end{aligned} \quad (2.170)$$

所以，

$$\rho(\beta) = \rho_0(\beta) - \int_0^\beta \rho_0(\beta - \beta') H_1 \rho(\beta') d\beta'. \quad (2.171)$$

如果 H_1 是小的話方程式(2.171)的最後一項是很小，而且它是近似方程式 $\rho \approx \rho_0$ 的一個修正項。如果修正項是小的，我們可以用一個近似的 $\rho(\beta')$ 去得出一個 $\rho(\beta)$ 的更精確的近似。例如，如果我們取 $\rho(\beta') \approx \rho_0(\beta')$ 的近似，我們有

$$\rho(\beta) \approx \rho_0(\beta) - \int_0^\beta \rho_0(\beta - \beta') H_1 \rho_0(\beta') d\beta'. \quad (2.172)$$

在應用方程式(2.172)作為 $\rho(\beta')$ 的一個新的近似，我們可以找出 ρ 的一個更好的近似。繼續這樣做我們得出

$$\begin{aligned} \rho(\beta) &= \rho_0(\beta) - \int_0^\beta d\beta' [\rho_0(\beta - \beta') H_1 \rho_0(\beta')] \\ &\quad + \int_0^\beta d\beta' \int_0^{\beta'} d\beta'' [\rho_0(\beta - \beta') H_1 \rho_0(\beta' - \beta'') H_1 \rho_0(\beta'')] \\ &\quad - \int_0^\beta d\beta' \int_0^{\beta'} d\beta'' \int_0^{\beta''} d\beta''' [\quad] + \dots \end{aligned} \quad (2.173)$$

我們可以很容易地在座標表像重寫方程式(2.173)。例如，

$$\begin{aligned}\rho(x, x'; \beta) &= \langle x | \rho(\beta) | x' \rangle \\ &\approx \rho_0(x, x'; \beta) - \int_0^\beta \langle x | \rho_0(\beta - \beta') \left(\int |x''\rangle \langle x''| dx'' \right) H_1 \rho_0(\beta') | x' \rangle d\beta',\end{aligned}\quad (2.174)$$

這裡我們用了

$$\int_{-\infty}^{\infty} |x''\rangle \langle x''| dx'' = 1.$$

如果 $H_1 = V(x)$ ，則

$$\langle x'' | H_1 \rho_0(\beta') | x' \rangle = V(x'') \rho_0(x'', x'; \beta'),$$

而方程式(2.174)變成

$$\begin{aligned}\rho(x, x'; \beta) &= \rho_0(x, x'; \beta) \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^\beta \rho_0(x, x''; \beta - \beta') V(x'') \rho_0(x'', x'; \beta') d\beta' dx'' + \dots\end{aligned}\quad (2.175)$$

2.11 證明 $F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0$

現在我們已經有了一個微擾理論，我們可以實現我們2.3節的丞諾去證明 $F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0$ 。設 $V = H - H_0$ 。因為 F 是由方程式 $e^{-\beta F} = \text{Tr} e^{-\beta(H_0+V)}$ 定出來的，最明顯的做法就是利用 $e^{-\beta(H_0+V)} = \rho$ 的微擾展開去求出 F 的一個近似值。

$$\begin{aligned}e^{-\beta(H_0+V)} &= e^{-\beta H_0} - \int_0^\beta e^{-(\beta-u)H_0} V e^{-uH_0} du \\ &\quad + \int_0^\beta \int_0^{u_1} du_1 du_2 e^{-(\beta-u_1)H_0} V e^{-(u_1-u_2)H_0} V e^{-u_2H_0} - \dots\end{aligned}\quad (2.176)$$

對方程式(2.176)取對角和我們得出

$$\begin{aligned}
e^{-\beta F} &= \text{Tr} e^{-\beta(H_0+V)} = e^{-\beta F_0} - \int_0^\beta \text{Tr}[e^{-(\beta-u)H_0} V e^{-uH_0}] du \\
&+ \int_0^\beta \int_0^{u_1} du_1 du_2 \text{Tr}[e^{-(\beta-u_1)H_0} V e^{-(u_1-u_2)H_0} V e^{-u_2H_0}] - \dots
\end{aligned} \tag{2.177}$$

利用 $\text{Tr} AB = \text{Tr} BA$ ，我們發現

$$\begin{aligned}
e^{-\beta F} &= e^{-\beta F_0} - \int_0^\beta du \text{Tr} e^{-\beta H_0} V \\
&+ \int_0^\beta \int_0^{u_1} du_1 du_2 \text{Tr}[e^{-\beta H_0} e^{(u_1-u_2)H_0} V e^{-(u_1-u_2)H_0} V] - \dots
\end{aligned} \tag{2.178}$$

我們可以簡化第二階項。設 $w = u_1 - u_2$ 和 $x = u_1$ 。則積分變成

$$\int_A \text{Tr}[e^{-\beta H_0} e^{wH_0} V e^{-wH_0} V], \tag{2.179}$$

其中 A 是圖 2.4 的陰影部分。現在設 $w' = \beta - w$ 和 $x' = \beta - x$ 。則積分變成

$$\int_{A'} \text{Tr}[e^{-\beta H_0} e^{wH_0} V e^{-wH_0} V]. \tag{2.180}$$

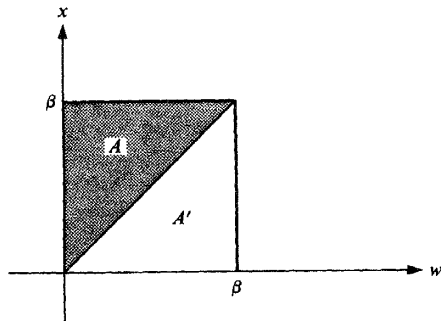


圖 2.4: 面積的陰影部分 A 就是方程式 (2.179) 的積分範圍。

對方程式(2.179)及(2.180)作平均，從方程式(2.178)我們可找出

$$e^{-\beta F} = e^{-\beta F_0} - \beta \text{Tr}[e^{-\beta H_0} V] + \frac{\beta}{2} \int_0^\beta dw \text{Tr}[e^{-\beta H_0} e^{w H_0} V e^{-w H_0} V] + \dots \quad (2.181)$$

設 $|m\rangle$ 與 $|n\rangle$ 為 H_0 的本徵態，而 E_m 和 E_n 是對應的本徵值。然後

$$\text{Tr}[e^{-\beta H_0} V] = \sum_n \langle n | e^{-\beta H_0} V | n \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n} V_{nn}. \quad (2.182)$$

$$\begin{aligned} \text{Tr}[e^{-\beta H_0} e^{w H_0} V e^{-w H_0} V] &= \sum_n \langle n | e^{-\beta H_0} e^{w H_0} V \sum_m |m\rangle \langle m| e^{-w H_0} V |n\rangle \\ &= \sum_{nm} e^{-\beta E_n} e^{w(E_n - E_m)} V_{nm} V_{mn}, \end{aligned} \quad (2.183)$$

這裡我們用到了 $\sum_m |m\rangle \langle m| = 1$ 。方程式(2.181)變成

$$e^{-\beta F} = e^{-\beta F_0} - \sum_n \beta e^{-\beta E_n} V_{nn} + \frac{\beta}{2} \sum_{mn} \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m} |V_{mn}|^2 + \dots \quad (2.184)$$

注意如果 $m = n$ ，

$$\frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m} = e^{-\beta E_n} \frac{e^{\beta(E_n - E_m)} - 1}{E_n - E_m} = \beta e^{-\beta E_n}.$$

為了要得到 F 的展開，我們寫下 $F = F_0 + F_1 + F_2 + \dots$ ，其中 F_1 是一階的微擾而 F_2 是二階的微擾。然後

$$\begin{aligned} e^{-\beta F} &= e^{-\beta F_0} e^{-\beta(F_1 + F_2 + \dots)} \\ &= e^{-\beta F_0} \left(1 - \beta F_1 - \beta F_2 + \frac{\beta^2}{2} (F_1 + F_2 + \dots)^2 + \dots \right) \\ &= e^{-\beta F_0} \left[1 - \beta F_1 + \left(\frac{\beta^2}{2} F_1^2 - \beta F_2 \right) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (2.185)$$

直至且包含二階項。我們會有 F 的一個微擾展開如果我們設

$$-e^{-\beta F_0} \beta F_1 = - \sum_n \beta e^{-\beta E_n} V_{nn}$$

和

$$e^{-\beta F_0} \left(\frac{\beta^2}{2} F_1^2 - \beta F_2 \right) = \frac{\beta}{2} \sum_{mn} \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m} |V_{mn}|^2. \quad (2.186)$$

解出這些方程式後我們得到

$$F_1 = \frac{\text{Tr} V e^{-\beta H_0}}{\text{Tr} e^{-\beta H_0}} = \langle V \rangle_{H_0} \quad (2.187)$$

和

$$\begin{aligned} F_2 &= \frac{\beta}{2} \left[\frac{\sum_n V_{nn} e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \right]^2 - \frac{1}{2} e^{\beta F_0} \sum_{\substack{mn \\ m \neq n}} \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m} |V_{mn}|^2 \\ &\quad - \frac{\beta}{2} \left[\frac{\sum_n |V_{nn}|^2 e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \right]. \end{aligned} \quad (2.188)$$

加上柯西、薛華茲不等式

$$\left| \sum_n a_n b_n \right|^2 \leq \left[\sum_n |a_n|^2 \right] \left[\sum_n |b_n|^2 \right],$$

我們可以很容易證明對任何一組的正實數 w_n ,

$$\left[\frac{\sum_n w_n a_n}{\sum_n w_n} \right]^2 \leq \frac{\sum_n w_n |a_n|^2}{\sum_n w_n}.$$

將這個不等式應用到方程式(2.188)上，我們得到

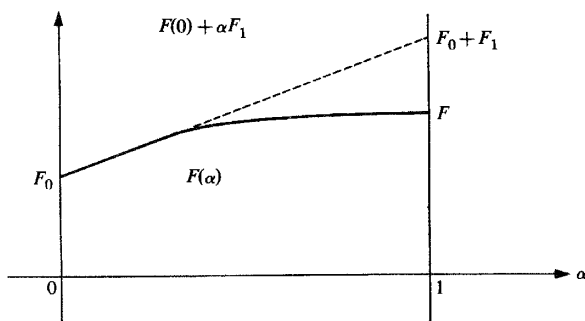
$$F_2 \leq -\frac{1}{2} e^{\beta F_0} \sum_{\substack{mn \\ m \neq n}} \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m} |V_{mn}|^2 \leq 0. \quad (2.189)$$

現在設

$$H(\alpha) = H_0 + \alpha V,$$

而設 $F(\alpha)$ 為 $H(\alpha)$ 計算出來的自由能。則 $F(0) = F_0$ 和 $F(1) = F$ 。從以上的微擾分析，

$$F(\alpha) = F_0 + \alpha F_1 + \alpha^2 F_2 + O(\alpha^3).$$

圖 2.5: $F(\alpha)$ 是向下凹的情形

所以 $F'(0) = F_1$ 。如果我們能證明

$$F''(\alpha) \leq 0 \quad \text{對所有的 } \alpha, \quad (2.190)$$

則 $F(\alpha)$ 會是向下凹的(參看圖2.5)，所以它是在直線 $F(0) + \alpha F'(0) = F_0 + \alpha F_1$ 之下。從這裡我們可以做出結論

$$F \leq F_0 + F_1 = F_0 + \langle V \rangle_{H_0},$$

或

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_{H_0}, \quad (2.191)$$

這就是要證明的。

去證明方程式(2.190)，我們對 $F(\alpha)$ 的每一個 α 作微擾分析；就是說，我們寫下

$$F(\alpha + \gamma) = F_0(\alpha) + \gamma F_1(\alpha) + \gamma^2 F_2(\alpha) + O(\gamma^3),$$

其中 $F_0(\alpha) = F(\alpha)$ ，而 $\gamma F_1(\alpha)$ 及 $\gamma^2 F_2(\alpha)$ 就是如方程式(2.187)到(2.189)一樣，但要將 H_0 換成 $H(\alpha)$ 及 H 換成 $H(\alpha + \gamma) = H(\alpha) + \gamma V$ 。方程式(2.189)的結果就是

$$F_2(\alpha) \leq 0,$$

使得

$$F''(\alpha) = \left. \frac{d^2}{d\gamma^2} F(\alpha + \gamma) \right|_{\gamma=0} = 2F_2(\alpha) \leq 0.$$

這就證明了方程式(2.190)而且完成了方程式(2.191)的證明。

對 F_0 應用相同的定理，我們得到

$$F_0 \leq F + \langle -V \rangle_H. \quad (2.192)$$

將方程式(2.191)和(2.192)合併起來，我們可看出

$$F_0 + \langle V \rangle_H \leq F \leq F_0 + \langle V \rangle_{H_0}. \quad (2.193)$$

考慮在 F 加進 F_2 會給出一個更準確的近似：

$$F \approx F_0 + \langle V \rangle_0 + \frac{\beta}{2} \langle V \rangle_0^2 - \frac{1}{2} \left\langle \int_0^\beta e^{wH_0} V e^{-wH_0} V dw \right\rangle_0. \quad (2.194)$$

第三章 路徑積分

3.1 密度矩陣的路徑積分理論形式

之前我們證明密度矩陣滿足方程式

$$\hbar \frac{\partial \rho(u)}{\partial u} = -H\rho(u). \quad (3.1)$$

而形式解是

$$\rho(u) = e^{-uH/\hbar}, \quad (3.2)$$

這裡要注意 u 已經重新被定義為 $\beta\hbar$ ，單位就是時間。此外“時間”變數 u 可以分割成長度為 ε ($n\varepsilon = u$)的等分使得 ρ 可以如以下地逐步展開：

$$\begin{aligned} \rho(u) &= e^{-\varepsilon H/\hbar} e^{-\varepsilon H/\hbar} \dots e^{-\varepsilon H/\hbar} \\ &= \rho_\varepsilon \rho_\varepsilon \dots \rho_\varepsilon (n \text{個因子}). \end{aligned} \quad (3.3)^*$$

在座標表像下的密度矩陣 $\rho(x, x'; u)$ 可以表達為

$$\rho(x, x'; u) = \int \dots \int \rho(x, x_{n-1}; \varepsilon) \rho(x_{n-1}, x_{n-2}; \varepsilon) \dots \rho(x_1, x'; \varepsilon) dx_1 \dots dx_{n-1}. \quad (3.4)$$

圖3.1 對以上的公式可以作有效的詮釋。粒子從 x' 走到 x 經過中間步驟， x_1, x_2, \dots, x_{n-1} ，這樣就定義出一條“路徑”。當粒子從 x' 開始到達 x 的總機率幅 $\rho(x, x'; u)$ 可以表達成所有可能路徑的和，就是所有中間位置 x_i 的所有可能值。當時間的隔距 ε 允許縮減為零，則中間變數的積分數目會變成無窮而方程式(3.4)可以象徵地寫成

$$\rho(x, x'; U) = \iint \Phi[x(u)] \mathcal{D}x(u), \quad (3.5)$$

*我們要儘量縮小 ε 的原因當然是因為在高溫時 ρ 的漸近行為可以很容易掌握(看下面)。

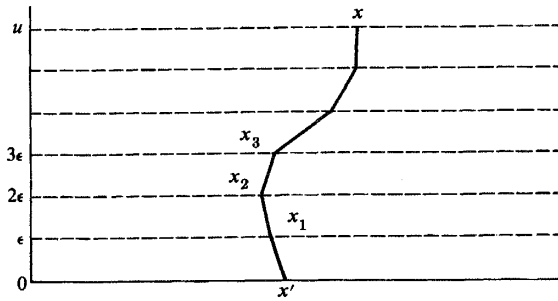


圖 3.1: 一個粒子沿一路徑 x_1, x_2, \dots 等等從 x' 走到 x 。

這裡

$$\Phi[x(u)] = \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ n\varepsilon = u}} \rho(x, x_{n-1}; \varepsilon) \rho(x_{n-1}, x_{n-2}; \varepsilon) \cdots \rho(x_1, x'; \varepsilon), \quad (3.6)$$

和

$$\mathcal{D}x(u) = \lim_{n \rightarrow \infty} dx_1 dx_2 \cdots dx_{n-1}.$$

雖然方程式(3.5)考慮所有的路徑，最主要的貢獻來自有限集的路徑當每一個 $\rho(x, x'; \varepsilon)$ 都不是太小。例如，我們知道小 ε 時，

$$\rho(x, x'; \varepsilon) \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}} e^{-(m/2\hbar\varepsilon)(x-x')^2},$$

這是一個自由粒子的密度矩陣。如果 $x - x' > \sqrt{2\hbar/m}\sqrt{\varepsilon}$ 則 $\rho(x, x'; \varepsilon)$ 項會是很小；所以主要的貢獻來自相當平滑的路徑。現在讓我們更明確地找出 Φ ，首先對一個自由粒子，然後對一個有約束條件移動的粒子。

自由粒子:

罕密吞量為

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (3.7)$$

從以上的結果我們曉得

$$\rho(x, x'; \varepsilon) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}} e^{-(m/2\hbar\varepsilon)(x-x')^2} \quad (3.8)$$

和

$$\begin{aligned} \rho(x, x'; U) = & \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \cdots \int \exp \left\{ -\frac{m\varepsilon}{2\hbar} \left[\left(\frac{x - x_{n-1}}{\varepsilon} \right)^2 \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(\frac{x_{n-1} - x_{n-2}}{\varepsilon} \right)^2 + \cdots + \left(\frac{x_1 - x'}{\varepsilon} \right)^2 \right] \right\} \\ & \times \frac{dx_1}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}} \frac{dx_2}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}} \cdots \frac{dx_{n-1}}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

所以對一個自由粒子，

$$\Phi[x(u)] = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \exp \left\{ -\frac{m\varepsilon}{2\hbar} \left[\left(\frac{x - x_{n-1}}{\varepsilon} \right)^2 + \cdots + \left(\frac{x_1 - x'}{\varepsilon} \right)^2 \right] \right\}. \quad (3.10)$$

當隔距 ε 取得更小時，

$$\frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon} \rightarrow \left. \frac{dx(u)}{du} \right|_{u=k\varepsilon} \equiv \dot{x}(u) \Big|_{u=k\varepsilon},$$

而方程式(3.10)變成

$$\Phi[x(u)] = \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \frac{m}{2} [\dot{x}(u)]^2 du \right\}. \quad (3.11)$$

粒子在一維的位能 $V(x)$ 下移動:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x).$$

ρ 的明確方程式是

$$-\hbar \frac{\partial \rho}{\partial u} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho + V(x)\rho. \quad (3.12)$$

在一個微小“時間”隔距 ε 中粒子可以考慮成一個自由移動的粒子加上因為有一個位能 $V(x)$ 項的修正項。我們可以取

$$\delta\rho = -\frac{V(x)}{\hbar}\varepsilon\rho_{\text{自由}}, \quad (3.13)$$

作為一個非常好的近似。這個結果可以如下證明：從微擾理論我們有

$$\delta\rho(x, x'; \varepsilon) \approx -\int_{-\infty}^{\infty} dx'' \int_0^{\varepsilon} \rho_0(x, x''; \varepsilon - u) V(x'') \rho_0(x'', x'; u) \frac{du}{\hbar}, \quad (3.14)$$

在我們的情形， $\rho_0 = \rho_{\text{自由}}$ 。對小的 ε ，因為 $\rho_{\text{自由}}$ 是一個非常集中的高斯分佈，對 x'' 的積分大部分的貢獻來自 $x'' = x_0$ 附近，而且可以證明

$$x_0 = \frac{ux + (\varepsilon - u)x'}{\varepsilon}.$$

所以對小的 ε ，我們可以將方程式(3.14)寫成

$$\begin{aligned} \delta\rho(x, x'; \varepsilon) &\approx -\int_0^{\varepsilon} \frac{du}{\hbar} V(x_0) \int_{-\infty}^{\infty} dx'' \rho_0(x, x''; \varepsilon - u) \rho_0(x'', x'; u) \\ &= -\int_0^{\varepsilon} \frac{du}{\hbar} V(x_0) \rho_{\text{自由}}(x, x'; \varepsilon). \end{aligned} \quad (3.15)$$

現在如果 $x \approx x'$ ， x_0 跟 x 也很接近而 $V(x_0)$ 在這一段積分中可以看成是常數。方程式(3.15)在假設 $|x - x'|$ 及 ε 都是小時就回到方程式(3.13)。

$$\delta\rho(x, x'; \varepsilon) \approx -\frac{\varepsilon}{\hbar} V(x) \rho_{\text{自由}}(x, x'; \varepsilon).$$

當然當 $|x - x'|$ 增加時，我們的結論 $\int_0^{\varepsilon} V(x_0) du \approx \varepsilon V(x)$ 就不夠正確，大家可以想出的比較準確公式會是

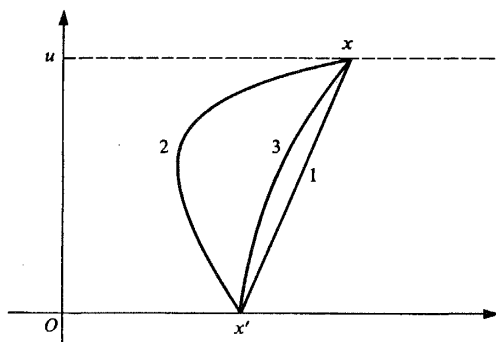
$$\varepsilon \left[\frac{V(x) + V(x')}{2} \right] \quad \text{或} \quad \varepsilon V\left(\frac{x + x'}{2}\right)$$

用來代替 $\varepsilon V(x)$ 。對我們而言，方程式(3.13)已經是足夠的。所以

$$\rho(\varepsilon) \approx \rho_{\text{自由}}(\varepsilon) \left[1 - \frac{V(x)}{\hbar} \varepsilon \right] \approx \rho_{\text{自由}}(\varepsilon) e^{-V(x)\varepsilon/\hbar}. \quad (3.16)$$

這樣

$$\rho(x, x'; \varepsilon) \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}} \exp \left[-\frac{m(x - x')^2}{2\hbar\varepsilon} - \frac{\varepsilon V(x)}{\hbar} \right]. \quad (3.17)$$

圖 3.2: 在 x' 與 x 之間三條路徑

要找出 $\rho(x, x'; u)$ 只需要對自由粒子從 x 到 x' 的“路徑”上每一個單元加上修正項 $e^{-V(x)\varepsilon/\hbar}$ 。這樣當 $\varepsilon \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} \rho(x, x'; U) &= \iint \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2} + V(x(u)) \right] du \right\} \mathcal{D}x(u) \quad (3.18) \\ &\equiv \iint \Phi[x(u)] \mathcal{D}x(u), \end{aligned}$$

這裡 $x(0) = x'$ 和 $x(U) = x$ 。這樣

$$\Phi[x(u)] = \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2} + V(x(u)) \right] du \right\}. \quad (3.18a)$$

自由能可以從

$$\begin{aligned} e^{-\beta F} &= \int \rho(x, x) dx \\ &= \int \left\{ \iint \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2} + V(x(u)) \right] du \right\} \mathcal{D}x(u) \right\}_{x(0)=x(U)=x} dx \quad (3.19) \end{aligned}$$

導出，這裡 $U = \beta\hbar$ 。

已經導出 Φ 的一般公式，現在的問題是那一條“路徑”最重要？如果位能跟位置不是很有關係，則比較直接的路徑貢獻最大。這是因為比較長的路

徑有比較高的均方“速度” $[\dot{x}(u)]^2$ ，使得冪指數上的權重泛函 $\Phi[x(u)]$ 變得更為負值。反過來說，考慮位能與位置極有相關。為簡單起見設位能隨位置增加而增加。圖3.2中第一條直接的路徑不一定給出最大的貢獻，因為位能對積分貢獻的值比2或3路徑還要高。考慮一條像2離開直接路徑非常遠的路徑。這時 $V(x)$ 減少，但是 \dot{x} 增加。這個情形我們會預期速度 \dot{x} 增加的部分比位能減少的部分還要多。這樣考量，最重要的路徑就是讓位能減少的部分剛好補償動能增加的部分(表現為圖3.2的第3路徑)。

在古典的極限下，溫度是高而 U 是小的。我們要得出古典的配分函數，而且我們要看它跟量子配分函數如何關連。從方程式(3.18)

$$\rho(x, x; U) = \iint_{x(0)=x(U)=x} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2} + V(x(u)) \right] du \right\} \mathcal{D}x(u). \quad (3.20)$$

如果我們假設最重要的路徑是那些使得 $V(x(u)) \approx V(x)$ 的路徑，方程式(3.19)可以近似成

$$\begin{aligned} \rho(x, x; U) &\approx \exp \left[-\frac{U}{\hbar} V(x) \right] \iint_{x(0)=x(U)=x} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2} \right] \mathcal{D}x(u) \\ &= \exp \left[-\frac{U}{\hbar} V(x) \right] \rho_{\text{自由}}(x, x; U) \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}} \exp \left[\frac{-m(x-x')^2}{\hbar U} - \frac{UV(x)}{\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (3.21)$$

方程式(3.21)只是方程式(3.17)的一個特例。但是從方程式(3.21)的推導我們很容易看出古典極限中誤差的方向。我們假設最重要的路徑都有 $x(u) \approx u$ ，但是實際上最重要的路徑是那些令 $\int_0^U [m\dot{x}(u)^2/2 + V(x(u))]du$ 為最小的路徑，這些路徑是當 $x(u)$ 走過的位置令 $V(x(u))$ 比 $V(x)$ 更小。這樣可以推論

$$\rho_{\text{古典}}(x, x; U) < \rho(x, x; U). \quad (3.22)$$

古典的配分函數是

$$e^{-\beta F_{\text{古典}}} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{古典}}(x, x; U) dx = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-UV(x)/\hbar} dx. \quad (3.23)$$

從方程式(3.22)我們得出

$$F_{\text{古典}} \gtrsim F. \quad (3.24)$$

為了要找出方程式(3.21)是路徑積分非常好的近視的條件，我們要注意到

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^U \frac{m\dot{x}^2}{2} du \gg 1$$

的路徑對路徑積分的貢獻並不大。利用柯西、薛華茲不等式，我們發現

$$\left| \int_a^b fg \right|^2 \leq \int_a^b |f|^2 \int_a^b |g|^2.$$

設 $f = \dot{x}$ 與 $g = 1$ ，當 $0 \leq u_1 \leq U$ 我們有：

$$|x(u_1) - x(0)|^2 = \left| \int_0^{u_1} \dot{x}(u) \right|^2 \leq \left[\int_0^{u_1} \dot{x}^2(u) \right] u_1 \leq \left(\int_0^{u_1} \dot{x}^2 \right) U. \quad (3.25)$$

所以對重要的路徑而言， $(m/2\hbar U)|x(u_1) - x(0)|^2 < 1$ 。如果 d 是 $|x(u_1) - x(0)|$ 在 $0 < u_1 < U$ 間的最大值，則重要貢獻的路徑要滿足

$$\frac{mkTd^2}{2\hbar^2} \leq 1. \quad (3.26)$$

對 1°K 的氫原子而言方程式(3.26)給出 $d \leq 9\text{\AA}$ 。對 1°K 的氧原子 $d \leq 2.5\text{\AA}$ ，對 100°K 的氧 $d \leq 0.25\text{\AA}$ 。

如果位能變化得非常慢使得甚至當路徑變化超過 d 時位能還是可以看成是差不多不變時，則方程式(3.21)是正確的。所以對重的粒子在正常溫度之下，很多系統都可以用古典的統計力學來處理。但是古典的近似對液態氦並不成立，金屬中的電子也不成立，甚至固體在低溫時也不成立。

對這樣的統計力學理論形式我們要注意幾點：

1. 我們只討論一個座標的情形。但是推廣到 N 個自由度的程序是很明顯的；如果 $x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)}$ 是座標函數， $\mathcal{D}x(u)$ 變成

$$\mathcal{D}x(u) = \lim_{n \rightarrow \infty} dx_1^{(1)} dx_1^{(2)} \dots dx_1^{(N)} dx_2^{(1)} dx_2^{(2)} \dots dx_2^{(N)} \dots dx_n^{(N)}. \quad (3.27)$$

2. 如果我們將方程式(3.1)中的“ u ”換成“ iu ”，我們得出薛丁格方程式。量子力學可以用統計力學相同的方式用路徑積分來陳述。對數學家來說，統計力學是比較容易處理因為路徑積分的冪指數是實數。

3. 在路徑積分的陳述中我們並沒有處理相對論(粒子可以產生或消滅)與自旋(這是一個分立而不是連續的變數)。如果這些效果存在的話，我們只得出近似值。實際上我們可以將自旋加入我們的理論形式，但是我們將 $\mathcal{D}x(u)$ 詮釋成一組相差微量的路徑就不成立。

3.2 路徑積分的計算

我們將會討論兩個計算路徑積分的技巧。

1. 冪指數中為二次項的積分可以精確的計算出來。
2. 微擾展開。

考慮基本單元

$$f(x_2, x_1; U) = \iint \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \frac{m[\dot{x}(u)]^2}{2} du \right\} \mathcal{D}x(u) \quad (3.28)$$

這裡 $x(0) = x_1$ 及 $x(U) = x_2$ 。這是一個自由粒子密度矩陣的一個基本單元。讓我們將每條在 xu -平面的路徑依直線路徑展開。直線路線稱為 $\bar{x}(u)$ 。這樣

$$x(u) = \bar{x}(u) + y(u) \quad (3.29)$$

和

$$f(x_2, x_1; U) = \iint \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \frac{m}{2} \int_0^U (\dot{\bar{x}}(u) + \dot{y}(u))^2 du \right] \mathcal{D}y(u). \quad (3.30)$$

現在

$$\frac{d\bar{x}(u)}{du} = \frac{x_2 - x_1}{U} = v = \text{速度} \quad (3.31)$$

所以

$$\begin{aligned} \int_0^U [\dot{\bar{x}} + \dot{y}]^2 &= \int_0^U (v^2 + 2v\dot{y} + \dot{y}^2) du \\ &= v^2 U + 2v[y(U) - y(0)] + \int_0^U \dot{y}^2 du. \end{aligned} \quad (3.32)$$

但 $y(U) = y(0) = 0$ 。因此

$$f(x_2, x_1; U) = \exp \left[-\frac{mv^2 U}{2\hbar} \right] \iint \exp \left[-\frac{m}{2\hbar} \int_0^U \dot{y}^2 du \right] \mathcal{D}y. \quad (3.33)$$

這樣我們將路徑積分分成一個跟端點及 U 有關的因子，與一個只跟 U 有關的路徑積分。寫下

$$\iint_{y(0)=y(U)=0} \exp \left[-\frac{m}{2\hbar} \int_0^U \dot{y}^2 du \right] \mathcal{D}y = F(U),$$

我們得出

$$\rho(x_2, x_1; U) = F(U) \exp[-m(x_2 - x_1)^2/2\hbar U]. \quad (3.34)$$

利用

$$\rho(x, y; u_1 + u_2) = \int dx' \rho(x, x'; u_2) \rho(x', y; u_1), \quad (3.35)$$

我們可以得出 $F(U)$ 的方程式。

讀者們應該自己導出 $F(U)$ 的方程式及證明最一般的連續解是

$$F(U) = \sqrt{m/2\pi\hbar U} e^{\alpha U}, \quad (3.36)$$

這裡 α 為一任意數字。物理上而言， α 的數值並不重要，因為位能的零點改變並不改變物理；但是它改變 α 的值。實際上因為任何物理量 A 的期望值是

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr} \rho A}{\text{Tr} \rho}, \quad (3.37)$$

我們完全不用找出 $F(U)$ 。在相除中它會消除掉。但從其他計算 ρ 的方法(參考方程式(3.8))我們知道 α 是零。

現在考慮簡諧振子的路徑積分:

$$f(x_2, x_1; U) = \iint \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right] du \right\} \mathcal{D}x.$$

讓我們將每一條路徑依對 f 最大貢獻的路徑而展開。這條路徑滿足

$$\int_0^U G(u) du = \int_0^U \left[\frac{m\dot{\bar{x}}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2} \bar{x}^2 \right] du = \text{最小},$$

這裡 $\bar{x}(0) = x_1$, $\bar{x}(U) = x_2$ 。這樣，我們的被積分函數要滿足歐拉方程

式，

$$\frac{\partial}{\partial u} \frac{\partial G(u)}{\partial \dot{\bar{x}}} - \frac{\partial G}{\partial \bar{x}} = 0 \quad \text{或} \quad m\dot{\bar{x}} - m\omega^2\bar{x} = 0. \quad (3.38)$$

$$\bar{x} = Ae^{+\omega u} + Be^{-\omega u}.$$

對任何路徑，我們寫下

$$x = \bar{x} + y$$

所以 $y(0) = 0$ ， $y(U) = 0$ ，而對 u 的積分變成

$$\begin{aligned} & \int_0^U \left[\frac{m}{2} (\dot{\bar{x}} + \dot{y})^2 + \frac{m\omega^2}{2} (\bar{x} + y)^2 \right] du \\ &= \int_0^U \frac{m}{2} [\dot{\bar{x}}^2 + 2\dot{\bar{x}}\dot{y} + \dot{y}^2 + \omega^2\bar{x}^2 + \omega^2 2\bar{x}y + \omega^2 y^2] du \\ &= \int_0^U \frac{m}{2} (\dot{\bar{x}}^2 + \omega^2\bar{x}^2) du + \frac{m}{2} \int_0^U (2\dot{\bar{x}}\dot{y} + 2\omega^2\bar{x}y) du \\ &+ \frac{m}{2} \int_0^U (\dot{y}^2 + \omega^2 y^2) du. \end{aligned}$$

現在

$$\int_0^U 2\dot{\bar{x}}\dot{y} du = 2y\dot{\bar{x}} \Big|_0^U - \int_0^U 2\ddot{\bar{x}}y du.$$

因為 $y(0) = 0$ 和 $y(U) = 0$ ，我們有

$$\int_0^U 2(\dot{\bar{x}}\dot{y} + \omega^2\bar{x}y) du = \int_0^U 2y(-\ddot{\bar{x}} + \omega^2\bar{x}) du = 0,$$

因為 \bar{x} 滿足歐拉方程式。因此，透過古典路徑附近的展開，我們可以消去被積分函數中導數為線性的部分。所以我們可以寫下

$$f(x_2, x_1; U) = \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left(\frac{m}{2} \dot{\bar{x}}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \bar{x}^2 \right) du \right] F(U),$$

這裡

$$F(U) = \iint \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left(\frac{m}{2} \dot{y}^2 + \frac{m\omega^2}{2} y^2 \right) du \right] \mathcal{D}y(u),$$

加上 $y(0) = 0$ ，和 $y(U) = 0$ ，是一個與端點 x_1 和 x_2 無關的因子。因此在古

典路徑附近的展開允許我們將路徑積分分成一個與 U 及端點有關的因子和另一個只跟 U 有關的路徑積分。所以與 x_1 及 x_2 的重要相關性可以簡單地透過解最小化微分方程(3.38)，加上端點條件 $x(0) = x_1$ 及 $x(U) = x_2$ ，再加上計算積分

$$\int_0^U \left(\frac{m}{2} \dot{\bar{x}}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \bar{x}^2 \right) du.$$

而得出。實際上這個積分可以更簡化。我們有

$$\int_0^U \frac{m}{2} \dot{\bar{x}}^2 du = \frac{m}{2} \bar{x} \dot{\bar{x}} \Big|_0^U - \frac{m}{2} \int_0^U \bar{x} \ddot{\bar{x}} du.$$

所以

$$\int_0^U \frac{m}{2} (\dot{\bar{x}}^2 + \omega^2 \bar{x}^2) du = \frac{m}{2} \bar{x} \dot{\bar{x}} \Big|_0^U + \int_0^U \frac{m\bar{x}}{2} (-\ddot{\bar{x}} + \omega^2 \bar{x}) du = \frac{m}{2} \bar{x} \dot{\bar{x}} \Big|_0^U.*$$

作為一個新問題，假如我們有兩個互相作用的系統，其中一個是簡諧振子。讓 x 描寫諧振子的位置，而 q 是其他系統的位置。一個可能的罕密吞量是

$$H = \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + \frac{M\dot{q}^2}{2} + V(q) - \gamma x q.$$

配分函數是

$$Q = \iint \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left(\frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} - \gamma q(u)x(u) \right) du \right] \\ \times \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left(\frac{M\dot{q}^2}{2} + V(q) \right) du \right] \mathcal{D}x \mathcal{D}q.$$

一般來說，我們不會計算這個路徑積分，但是我們可以積去 x 。要這樣做我們要找出

$$F[q(u)] = \iint \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left(\frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} - \gamma q(u)x(u) \right) du \right] \mathcal{D}x$$

這個積分可以用計算簡諧振子相同的方法去計算。更廣義一點，我們

*你可以將你的結果與方程式(2.83)比較。

可以計算

$$F_1(f; x, x') = \iint_{x(0)=x, x(U)=x'} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left(\frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} + if(u)x(u) \right) du \right] \mathcal{D}x.$$

結果是

$$F_1(f; x, x') = \sqrt{m\omega/2\pi\hbar \sinh \omega U} e^{-\Phi/\hbar}, \quad (3.39)$$

這裡

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{4m\omega} \int_0^U \int_0^U e^{-\omega|u-u'|} f(u)f(u') du du' + \frac{m\omega}{2 \sinh \omega U} \\ &\times [(x^2 + x'^2) \cosh \omega U - 2xx' + 2A(xe^{\omega U} - x') \\ &+ 2B(x'e^{\omega U} - x) + (A^2 + B^2)e^{\omega U} - 2AB], \end{aligned} \quad (3.40)$$

而

$$\begin{aligned} A &= \frac{i}{2m\omega} \int_0^U e^{-\omega u} f(u) du, \\ B &= \frac{i}{2m\omega} \int_0^U e^{-\omega(U-u)} f(u) du. \end{aligned} \quad (3.41)$$

現在我們設

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}[f] &= \left\langle \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^U f(u)x(u) du \right] \right\rangle_{\text{諧振子}} \\ &= \frac{\int F_1(f; x, x) dx}{\int F_1(0; x, x) dx}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

最後我們得出這樣的結果:

$$\mathfrak{E}[f] = \exp \left[-\frac{1}{4m\omega\hbar} \int_0^U \int_0^U \frac{\cosh \omega(|u-u'| - \frac{1}{2}U)}{\sinh \frac{1}{2}\omega U} f(u)f(u') du du' \right]. \quad (3.43)$$

如果我們設 f 為 U 週期的週期性函數，則 f 在 $0 \leq u \leq U$ 外有定義，我們可寫下

$$\mathfrak{E}[f] = \exp \left[-\frac{1}{4m\omega\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^U e^{-\omega|u-u'|} f(u)f(u') du du' \right]. \quad (3.43a)$$

另一個找出 $F_1(f; x, x)$ 的方法是將 $f(u)$ 及 $x(u)$ 作傅立葉分析:

$$x(u) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{2\pi nu}{\beta} + b_n \sin \frac{2\pi nu}{\beta} \right),$$

$$f(u) = f_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(f_n \cos \frac{2\pi nu}{\beta} + g_n \sin \frac{2\pi nu}{\beta} \right).$$

路徑積分

$$F_1[f] = \int F_1(f; x, x) dx$$

可寫成

$$F_1[f] = \iiint \cdots \int da_0 da_1 \cdots db_1 db_2 \cdots$$

$$\times \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left(\frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + if(u)x(u) \right) du \right],$$

而很容易計算出來*。

對一個自由粒子，我們可以讓 $\omega \rightarrow 0$ 找出 $F_1[f]$ 或是用直接的方法計算。結果是

$$\iint \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{1}{2} m \dot{x}(u)^2 + if(u)x(u) \right] du \right] \mathcal{D}x$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi\hbar m}{U}} \delta \left[\int_0^U f(u) du \right]$$

$$\exp \left\{ \frac{1}{4m\hbar} \left(\int_0^U \int_0^U |u-u'| f(u)f(u') du du' + \frac{2}{U} \left[\int_0^U u f(u) du \right]^2 \right) \right\}. \quad (3.44)$$

* 方程式

$$\frac{1}{2a^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\theta}{n^2 + a^2} = \frac{\pi}{2a} \frac{\cosh(\pi - |\theta|)a}{\sinh \pi a}$$

是有用的。以上方法找出的 $F_1[f]$ 有一個未知的相乘常數，這是因為變數改變內含的亞可比函數所給出的 $\mathcal{D}x(u) \rightarrow da_1 \cdots db_1 db_2 \cdots$; 但是方程式(3.43)可以用以上的方法毫不含糊的計算出來。

以後我們將會用到這個最後的結果。

3.3 路徑積分的微擾展開

假如我們已經找出某一系統位能為 V_0 的密度矩陣單元 $\rho_0(x_2, x_1; U)$ ，而我們想知道另一個系統位能為 $V_0 + V'$ 的 $\rho(x_2, x_1; U)$ ，這時 $V' \ll V_0$ 。這樣

$$\begin{aligned}\rho(x_2, x_1; U) &= \iint \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x) + V'(x) \right] du \right\} \mathcal{D}x \\ &= \iint \left[\exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x) \right] du \right\} \right. \\ &\quad \left. \times \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U V'(x) du \right\} \right] \mathcal{D}x.\end{aligned}$$

展開第二個冪指數，我們得出

$$\begin{aligned}&= \iint \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x) \right] du \right\} \\ &\quad \times \left[1 - \frac{1}{\hbar} \int_0^U V'[x(u)] du + \frac{1}{2\hbar^2} \left(\int_0^U V'[x(u)] du \right)^2 + \dots \right] \mathcal{D}x \\ &= \rho_0 - \frac{1}{\hbar} \iint \int_0^U \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^u \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x) \right] du' \right\} \\ &\quad \times \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x) \right] du' \right\} V'[x(u)] du \mathcal{D}x + \dots \\ &= \rho_0 - \frac{1}{\hbar} \int_0^U du \iint \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^u \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x) \right] du' \right\} \\ &\quad \times V'[x(u)] \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x) \right] du' \right\} \mathcal{D}x + \dots.\end{aligned}$$

為了要計算路徑積分，我們先對所有路徑滿足 $x(u) = y$ （同時 $x(0) = x_1$ ， $x(U) = x_2$ ）積分，然後對 y 積分。

$$\rho(x_2, x_1; U) = \rho_0 - \frac{1}{\hbar} \int_0^U \int_{\text{所有 } y} \rho_0(x_2, y; U - u) V(y) \rho_0(y, x_1; u) dy du + \dots.$$

被積分函數可以用圖3.3來表示。

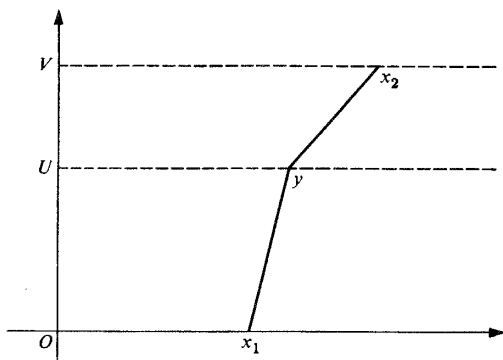


圖 3.3: 一階項的被積分函數。

我們可以想像零階項 ρ_0 是粒子在“時間” U 內從 x_1 走到 x_2 ，不受到位勢的影響對密度矩陣的貢獻。這樣一階項，被積分函數正如圖3.3 所表示，可以看成是基本上是自由粒子但只經過在某一“時間” u 某一位置 y 的一次“散射”的貢獻。同樣地，二階項可以看成是兩次“散射”的貢獻，而且可寫成

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{\hbar} \int_0^U du \int_0^u dv \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \\
 & \quad \times \rho_0(x_2, z; U - u) V(z) \rho_0(z, y; u - v) V(y) \rho_0(y, x_1; v).
 \end{aligned}$$

這個被積分函數可以用圖3.4來表示。

要注意我們並沒有發現任何新的結果。我們之前已經導出微擾展開而不需要用路徑積分。

問題: 找

$$-\frac{\partial \rho}{\partial u} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + [V_0(x) + V'(x)] \rho,$$

解出的是 $\rho(x_2, x_1; U)$ 的 n 階積分展開那一階，已知

$$-\frac{\partial \rho_0}{\partial u} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x^2} + V_0(x) \rho_0.$$

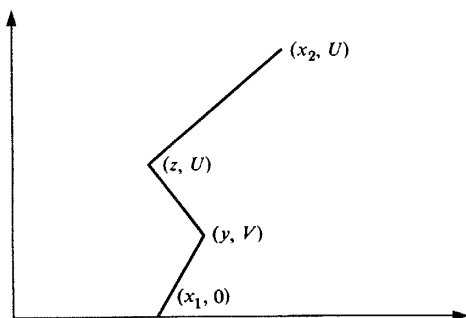


圖 3.4: 二階項的被積分函數。

3.4 路徑積分的變分原理

對於自由能我們有以下的關係

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \quad (3.45a)$$

或是

$$F \leq \langle H \rangle_0 - TS_0. \quad (3.45b)$$

這是用罕密吞量 H 及 H_0 寫出來的。我們要問一個問題，就是我們是否可以用路徑積分寫出相對的最小關係。

用路徑積分的形式，配分函數可以寫成

$$e^{-\beta F} = \iint_{x(0)=x(U)} e^{-S[x(u)]} \mathcal{D}x(u). \quad (3.46)$$

假如我們有另一個“ S ”，叫做 S_0 ，比較容易運算。（這裡 S_0 並不是熵）。這樣方程式(3.46)可以寫成

$$e^{-\beta F} = \frac{\iint e^{-(S-S_0)} e^{-S_0} \mathcal{D}x}{\iint e^{-S_0} \mathcal{D}x} e^{-\beta F_0}, \quad (3.47)$$

這裡

$$e^{-\beta F_0} \equiv \iint e^{-S_0} \mathcal{D}x. \quad (3.48)$$

方程式(3.47)的第一個因子形式是某一條路徑 $x(u)$ 對 $e^{-(S-S_0)}$ 權重為 e^{-S_0} 的平均。我們可以將方程式(3.47)寫成

$$e^{-\beta F} = \langle e^{-(S-S_0)} \rangle_{S_0} e^{-\beta F_0}. \quad (3.49)$$

現在我們假設 S 及 S_0 均為實數，而且我們用不等式

$$\langle e^{-f} \rangle \geq e^{-\langle f \rangle}. \quad (3.50)$$

這個關係的幾何解釋在圖3.5表示。在圖3.5 $\langle e^{-f} \rangle$ 永遠都是在曲線 e^{-f} 之上。注意方程式(3.50)跟 f 的分佈無關。我們將方程式(3.50)代入方程式(3.49)寫出

$$e^{-\beta F} \geq e^{-\langle S-S_0 \rangle} e^{-\beta F_0}, \quad (3.51)$$

這裡

$$\langle S - S_0 \rangle \equiv \frac{\iint (S - S_0) e^{-S_0} \mathcal{D}x}{\iint e^{-S_0} \mathcal{D}x}. \quad (3.52)$$

通常方程式(3.52)是比方程式(3.47)的第一個因子容易計算。所以我們就有一個定理:

$$F \leq F_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_{S_0}. \quad (3.53)$$

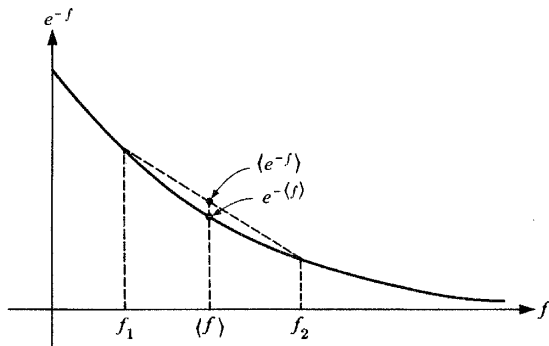


圖 3.5: $\langle e^{-f} \rangle \geq e^{-\langle f \rangle}$ 的幾何解釋。

練習：當

$$\begin{aligned} S &= \int_0^\beta \left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2} + V(x(u)) \right] du, \\ S_0 &= \int_0^\beta \left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2} + V_0(x(u)) \right] du, \end{aligned} \quad (3.54)$$

證明

$$\frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_0 = \langle V - V_0 \rangle_0. \quad (3.55)$$

所以方程式(3.53)包含方程式(3.45)作為一個特例。(提示，方程式(3.54))，

$$S - S_0 = \int_0^\beta (V - V_0) du. \quad (3.56)$$

方程式(3.52)右邊的分數變成對 u 的積分，而被積分函數是與 u 無關的。

3.5 變分定理的一個應用

最後在這一章裡我們來探討變分定理的一個應用，方程式(3.53)。

在一維、一個粒子的情形，我們有

$$S = \frac{1}{\hbar} \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2} + V(x(u)) \right] du, \quad (3.57)$$

這裡

$$U \equiv \beta \hbar. \quad (3.58)$$

避免無謂的繁亂，我們將在以後大部分的討論設 \hbar 為一。偶而我們會將 \hbar 寫出來使得讀者可以看出它們的所在。

配分函數可以寫成

$$e^{-\beta F} = \oint \exp \left\{ - \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2} + V(x(u)) \right] du \right\} \mathcal{D}x(u) dx(0). \quad (3.59)$$

這裡，我們首先固定 $x(0)$ 及 $x(U) = x(0)$ ，然後對所有的路徑做積分；然後我們改變 $x(0)$ 。oint裡的圓圈代表對 $x(0)$ 做積分。

在高溫、或小 \hbar 的古典極限下， U 是很小，所以路徑不會離開 $x(0)$ 起始點很遠。因此方程式(3.59)的第一個近似是將 $V(x(u))$ 用起始值 $V(x(0))$ 代

替而得出

$$e^{-\beta F} = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \int e^{-V(x)/kT} dx. \quad (3.60)$$

這是熟悉的古典結果。

我們怎麼樣改進我們的近似而將量子效應納入我們的考慮呢？

首先我們觀察到，因為 $x(0)$ 及 $x(U)$ 相等，似乎比較合理用一個平均值

$$\bar{x} \equiv \frac{1}{U} \int_0^U x(u) du \quad (3.61)$$

代替 $x(0)$ 。其二，真正路徑與古典路徑的偏離可以用一些平均的 $V(x)$ 取代固定的 $V(x(0))$ 來處理。這些考慮就引進以下的試驗 S_0 ：

$$S_0 = \int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2} du + Uw(\bar{x}). \quad (3.62)$$

這裡 $w(x)$ 是一個待定的函數，以後我們要做變分使得方程式(3.53)有最小值。第一階的近似我們會選 $w(\bar{x}) = V(\bar{x})$ ，但是我們可以用變分原理來做改進。

$$\begin{aligned} e^{-\beta F_0} &= \iint_{\text{所有封閉路徑}} \mathcal{D}x \exp \left[- \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + Uw(\bar{x}) \right] du \right] \\ &= \int d\bar{x} \iint_{\text{所有封閉路徑有固定平均的}\bar{x}} \exp \left[- \int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + Uw(\bar{x}) \right] du \right] \mathcal{D}x. \end{aligned}$$

現在設 $y = x - x(0)$ 。因為 $\dot{y}(u) = \dot{x}(u)$ ，我們得出

$$e^{-\beta F_0} = \int d\bar{x} e^{-Uw(\bar{x})} \iint_{\text{所有封閉路徑}y\text{而}y(0)=0} \exp \left[- \int_0^U \frac{m\dot{y}^2}{2} \right] \mathcal{D}y.$$

在以上的路徑積分， y 並沒有受限制因為 $y = x - x(0)$ ，而我們對 $x(0)$ 積分。劃圖可以幫助我們了解為什麼要對選取的路徑做積分，讀者應該要自己劃劃看如果覺得需要的話。

$$e^{-\beta F_0} = \int d\bar{x} e^{-Uw(\bar{x})} \rho_{\text{自由}}(0, 0; U) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Uw(y)} dy. \quad (3.63)$$

這裡要注意在方程式(3.60)的古典情形時， $w(y)$ 取代 $V(y)$ 。

下一步，我們計算 $\langle S - S_0 \rangle$ 。利用方程式(3.57)與(3.62)，根據定義，

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle \\ &= \frac{\iint \frac{1}{\beta} (S - S_0) e^{-\int m\dot{x}^2/2du} e^{-Uw(\bar{x})} \mathcal{D}x}{\iint e^{-\int m\dot{x}^2/2du} e^{-Uw(\bar{x})} \mathcal{D}x} \\ &= \frac{\iint \{1/U \int_0^U V(x(u')) du' - w(\bar{x})\} e^{-\int m\dot{x}^2/2du} e^{-Uw(\bar{x})} \mathcal{D}x}{\iint e^{-\int m\dot{x}^2/2du} e^{-Uw(\bar{x})} \mathcal{D}x}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

這裡 \bar{x} 是在方程式(3.61)中定義，它是 $x(u)$ 的泛函。分子中的第一項可以簡化如下：

$$\begin{aligned} & \iint \frac{1}{U} \int_0^U V(x(u')) du' e^{-\int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2} du} e^{-Uw(\bar{x})} \mathcal{D}x \\ &= \int_0^U \frac{du'}{U} \iint V(x(u')) e^{-\int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2} du} e^{-Uw(\bar{x})} \mathcal{D}x \\ &= \int_0^U \frac{du'}{U} \int dx' V(x') \iint_{x(0)=x(U), x(u')=x'} e^{-\int_{u'}^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2} du - \int_0^{u'} \frac{m\dot{x}(u)^2}{2} du} e^{-Uw(\bar{x})} \mathcal{D}x. \end{aligned}$$

我們要對像圖3.6a一樣的路徑做積分。利用變數變換

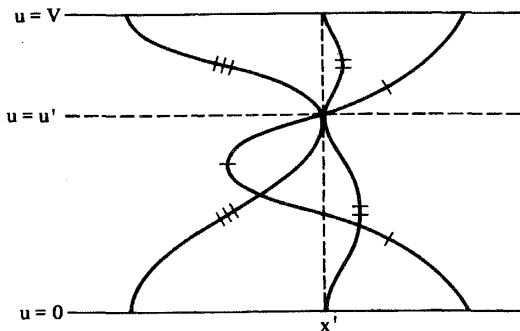


圖 3.6: (a) 積分路徑。

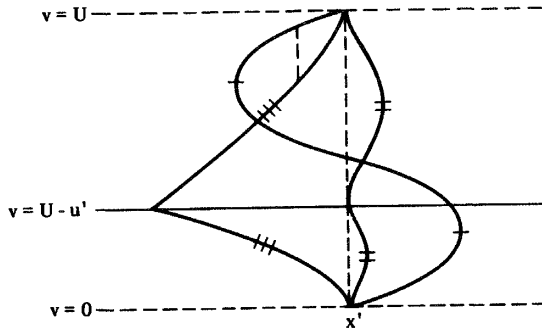


圖 3.6: (b)

$$V = \begin{cases} u + U - u' & 0 \leq u \leq u' \\ u - u' & u' \leq u \leq U. \end{cases}$$

我們要對像圖3.6b一樣的路徑做積分。因為 $x(u = 0) = x(u = U)$ 的條件，當 $V = U - u'$ 時，在 x 點我們不會有不連續性；所以

$$\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2} du = \int_0^U \frac{m\dot{x}^2(V)}{2} dV.$$

同時

$$\bar{x} = \frac{1}{U} \int_0^U x(u) du = \frac{1}{U} \int_0^U x(V) dV.$$

方程式(3.64)分子的第一項變成

$$\begin{aligned} & \int_0^U \frac{du'}{U} \int dx' V(x') \iint_{x(0)=x(U)=x'} e^{-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(V)}{2} dV} e^{-Uw(\bar{x})} \mathcal{D}x \\ & = \iint_{x(0)=x(U)} V[x(0)] e^{-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2} du} e^{-Uw(\bar{x})} \mathcal{D}x. \end{aligned} \quad (3.65)$$

這樣方程式(3.64)可以寫成

$$\frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_{S_0} = \langle V(x(0)) \rangle - \langle w(\bar{x}) \rangle. \quad (3.66)$$

要繼續轉變我們利用以下的結果(以前已經證明過):

$$\begin{aligned} & \iint e^{-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2} du} e^{-i \int_0^U f(u)x(u) du} \mathcal{D}x \\ &= \sqrt{\frac{2\pi m}{U}} \delta\left(\int_0^U f(u) du\right) e^{\frac{1}{4m} \left[\int_0^U \int_0^U |u-u'| f(u)f(u') du du' + \frac{2}{U} \left(\int_0^U u f(u) du\right)^2 \right]}. \end{aligned} \quad (3.67)$$

在計算方程式(3.65)時我們首先固定 \bar{x} 來做路徑積分; 然後方程式(3.65)可以寫成

$$\iint V(x(0)) e^{-\int \frac{m\dot{x}^2(u)}{2} du} e^{-Uw(\bar{x})} \mathcal{D}x = \int K(y) e^{-Uw(y)} dy, \quad (3.68)$$

這裡

$$K(y) = \iint V(x(0)) e^{-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2} du} \mathcal{D}x \quad (3.69)$$

使得 $\bar{x} = y$ 。方程式(3.69)可以寫成

$$K(y) = \iint V(x(0)) e^{-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2} du} \delta(\bar{x} - y) \mathcal{D}x(u). \quad (3.70)$$

對這個我們利用傅立葉變換:

$$V(x) \equiv \int v(q) e^{iqx} dq \quad (3.71)$$

將方程式(3.70)寫成

$$K(y) = \int v(q) dq \int dk \iint e^{iqx(0)} e^{ik(\bar{x}-y)} e^{-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2} du} \mathcal{D}x. \quad (3.72)$$

這裡方程式(3.70)的 $\delta(\bar{x} - y)$ 已經作了傅立葉變換, 而且我們忽略了像 2π 的因子。在方程式(3.72)代入方程式(3.61)我們可寫成

$$K(y) = \int v(q) dq \int dk e^{-iky} \iint e^{iqx(0)} e^{i\frac{k}{U} \int_0^U x(u) du} e^{-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2} du} \mathcal{D}x. \quad (3.73)$$

現在我們看到這個表達式的路徑積分部分可以換成方程式(3.67)的形式如果我們定義

$$f(u) \equiv q\delta(u-0) + \frac{k}{U} \quad (3.74)$$

因為

$$\int_0^U f(u)x(u)du = qx(0) + \frac{k}{U} \int_0^U x(u)du. \quad (3.75)$$

當我們應用方程式(3.74)到方程式(3.67)時我們看到

$$\int_0^U f(u)du = q + k, \quad (3.76)$$

$$\int_0^U uf(u)du = \frac{kU}{2}, \quad (3.77)$$

$$\begin{aligned} \int_0^U \int_0^U |u-u'|f(u)f(u')dud u' &= 2 \int_0^U du \int_0^u (u-u')f(u')du' f(u) \\ &= 2 \int_0^U du \left[\int_0^u (u-u')\frac{k}{U}du' + uq \right] f(u) \\ &= 2 \int_0^U du \left[\frac{ku^2}{2U} + uq \right] f(u) \\ &= \frac{k^2U}{3} + kqU. \end{aligned} \quad (3.78)$$

應用方程式(3.76), (3.77), 和(3.78)到方程式(3.67)和方程式(3.73)的路徑積分部分, 我們可以將後者寫成

$$\begin{aligned} K(y) &= \int dqv(q) \int dke^{-iky}\delta(q+k)e^{\frac{U}{4m}\left(\frac{k^2}{3}+kq+\frac{k^2}{2}\right)} \\ &= \int dqv(q) \int dke^{-iky}\delta(q+k)e^{-\frac{k^2U}{24m}} \\ &= \int dkv(-k)e^{-iky}e^{-\frac{k^2U}{24m}}. \end{aligned} \quad (3.79)$$

利用反傅立葉變換, 我們發現方程式(3.79)變成

$$K(y) = \int dke^{-iky} \int V(z)e^{ikz}dze^{-\frac{k^2U}{24m}}$$

$$= \int dz V(z) e^{-\frac{6m}{U}(y-z)^2}. \quad (3.80)$$

當我們考慮了所有正確因子，最後的形式是

$$K(y) = \sqrt{\frac{6mkT}{\pi\hbar^2}} \int dz V(z) e^{-\frac{6mkT(y-z)^2}{\hbar^2}}. \quad (3.81)$$

要注意 $K(y)$ 是 $V(z)$ 對高斯分佈的平均。高斯分佈的方均根為

$$\frac{\hbar}{\sqrt{12mkT}}. \quad (3.82)$$

這個分散對氦原子在2°K時為1Å，而在室溫時是一個很窄的分散。當趨近於無窮大溫度時，高斯分佈變成一個 δ 函數，而 $K(y) \rightarrow V(y)$ 。

我們將目前為止得到的結果總結如下，

$$F \leq F_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_{S_0}, \quad (3.83a)$$

$$e^{-\beta F_0} = \int e^{-\beta w(y)} dy \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}}, \quad (3.83b)$$

$$\frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_{S_0} = \frac{\int (K(y) - w(y)) e^{-\beta w(y)} dy}{\int e^{-\beta w(y)} dy}. \quad (3.83c)$$

方程式(3.83b)就是方程式(3.63)。方程式(3.83c)可從方程式(3.64), (3.65), 及(3.68)導出。進一步，方程式(3.83c)的 $K(y)$ 在方程式(3.81)中給出。

現在我們問 $w(y)$ 的最佳選擇是什麼? 轉變

$$w(y) \rightarrow w(y) + \eta(y), \quad (3.84)$$

這裡 $\eta(y)$ 是微小的，從方程式(3.83b)及(c)我們可看出

$$\delta F_0 = \frac{\int \eta e^{-\beta w} dy}{\int e^{-\beta w} dy}, \quad (3.85a)$$

$$\delta \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle = \frac{\int e^{-\beta w} [-\beta \eta (K - w) - \eta dy]}{\int e^{-\beta w} dy} + \frac{\int e^{-\beta w} (K - w) dy \int \beta \eta e^{-\beta w} dy}{(\int e^{-\beta w} dy)^2}. \quad (3.85b)$$

這樣

$$\delta \left(F_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_{S_0} \right) = 0 \quad (3.86)$$

導出

$$w(y) = K(y). \quad (3.87)$$

這就是 $w(y)$ 的最佳選擇。

在這個情形下方程式(3.83c)給出

$$\langle S - S_0 \rangle_{S_0} = 0, \quad (3.88)$$

所以，從方程式(3.83a)得出

$$F \leq F_{\text{古典}K} \quad (3.89)$$

這裡 $F_{\text{古典}K}$ 代表位能 $V(y)$ 代換為 $K(y)$ 的古典自由能。另一方面，

$$e^{-\beta F_{\text{古典}K}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}} \int e^{-\beta K(y)} dy \quad (3.90)$$

比較方程式(3.60)。 $K(y)$ 在方程式(3.81)中定義。 $F_{\text{古典}K}$ 比方程式(3.60)中的普通古典形式的 $F_{\text{古典}}$ 更為近似。

例子: 要找出 $F_{\text{古典}K}$ 有多好，讓我們考慮簡諧振子。在這個情形位能是

$$V(x) = m \frac{\omega^2 x^2}{2}. \quad (3.91)$$

從方程式(3.81)

$$K(y) = \sqrt{\frac{6mkT}{\pi\hbar^2}} \frac{m\omega^2}{2} \int z^2 e^{-\frac{6mkT}{\hbar^2}(y-z)^2} dz = \frac{m\omega^2}{2} \left(y^2 + \frac{\hbar^2\beta}{12m} \right). \quad (3.92)$$

利用這個結果到方程式(3.90)，我們得到

$$\begin{aligned} e^{-\beta F_{\text{古典}K}} &= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} \int e^{-\beta \frac{m\omega^2}{2} \left(y^2 + \frac{\hbar^2\beta}{12m} \right)} dy. \\ &= (1/\hbar\beta\omega) e^{-\hbar^2\beta^2\omega^2/24}. \end{aligned} \quad (3.93)$$

這樣，我們有以下的結果：

$$F_{\text{真實}} = \frac{1}{\beta} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega\beta}{2} \right) \right], \quad (3.94a)$$

$$F_{\text{古典}K} = \frac{1}{\beta} \left[\ln(\hbar\omega\beta) + \frac{\hbar^2\beta^2\omega^2}{24} \right], \quad (3.94b)$$

$$F_{\text{古典}} = \frac{1}{\beta} \ln(\hbar\omega\beta). \quad (3.94c)$$

當我們寫下

$$G \equiv \frac{2F}{\hbar\omega} \quad \text{和} \quad f \equiv \frac{\hbar\omega\beta}{2}. \quad (3.95)$$

方程式(3.94)變成

$$G_{\text{真實}} = \frac{1}{f} \ln(2 \sinh f), \quad (3.95a)$$

$$G_{\text{古典}K} = \frac{1}{f} \ln(2f) + \frac{f^2}{6}, \quad (3.95b)$$

$$G_{\text{古典}} = \frac{1}{f} \ln(2f). \quad (3.95c)$$

表 3.1:

	$f = 1/2$	$f = 1$	$f = 2$
$G_{\text{真實}}$	0.08263	0.8544	0.9908
$G_{\text{古典}K}$	0.08333	0.8598	1.0264
$G_{\text{古典}}$	0	0.6931	0.6931

表3.1是 $G_{\text{真實}}$, $G_{\text{古典}K}$, 及 $G_{\text{古典}}$ 的數字比較。這個表顯示出 $G_{\text{古典}K}$ 比 $G_{\text{古典}}$ 準確得多。記得 $f = \frac{1}{2}$ 對應於溫度 $kT = \hbar\omega$, 這時量子效應是很大。

在方程式(3.90)的表達式 $G_{\text{古典}K}$ 加上方程式(3.81)比用 $V(y)$, d^2V/dy^2 , ... 的 $K(y)$ 系列展開要好。

但是, $G_{\text{古典}K}$ 並不像表3.1指示的有用。第一, 當量子交換效應存在時它並不適用。第二, 當位能 $V(y)$ 有很大的導數時如原子間硬球位能它在現在的形式下也不成立。

第四章 N 個粒子的古典系統

4.1 簡介

N 個相互作用粒子的古典配分函數可以寫成

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} Z_N, \quad (4.1)$$

其中

$$Z_N = \int e^{-\beta V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)} d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2 \dots d^3 \mathbf{R}_N. \quad (4.2)$$

這些方程式可以從之前得出的量子力學結果導出。從第二章第8節對玻色統計情形我們有

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!} \sum_P \int \rho_D(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N; P\mathbf{X}_1, \dots, P\mathbf{X}_N) d^3 \mathbf{X}_1 \dots d^3 \mathbf{X}_N.$$

對費米、狄拉克統計情形，

$$e^{-\beta F_A} = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \int \rho_D(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N; P\mathbf{X}_1, \dots, P\mathbf{X}_N) d^3 \mathbf{X}_1 \dots d^3 \mathbf{X}_N.$$

對任一情形，只有恆等的排列是重要的，因為在足夠高的溫度，像 $e^{-mkT/2\hbar^2(\mathbf{X}-P\mathbf{X})^2}$ 的因子比所有其他的項重要得多。接著就是：

$$e^{-\beta F} \approx \frac{1}{N!} \int \rho_D(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N; \mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N) d^3 \mathbf{X}_1 \dots d^3 \mathbf{X}_N.$$

我們曾經用路徑積分對 $N = 1$ 的情形估計這個積分(參考第三章方程式(3.60))。推廣這個方法到三維 N 個粒子的情形，我們得出方程式(4.1)

和(4.2)。

當一個氣體粒子是一個多原子分子時，一個分子的內部運動和質量中心的運動可以分離；這樣比熱就是兩個貢獻之和。在方程式(4.2)中， \mathbf{R}_i 被認為是第*i*個粒子的質量中心；在這裡並沒有加進內部運動的配分函數。後一項可以用紅外線光譜得出的能階計算出來，或是直接用量子力學去計算。

對一個稠密系統例如像一個液體，多原子分子的內部運動與質量中心運動混在一起的，兩者是很難分離開的。

以下的討論不包含粒子的內部運動，而系統是看成是一個氣體或是一個惰性氣體粒子的液體。

自由能可以從方程式(4.1)寫成

$$F = \frac{3N}{2\beta} \ln \beta + \frac{3N}{2\beta} \ln \frac{2\pi\hbar^2}{m} - \frac{1}{\beta} \ln Z_N + \frac{N}{\beta} \ln \frac{N}{e}. \quad (4.3)$$

方程式(4.3)的最後一項的 e 是自然對數的基，而不是電荷。這個 e 會出現是因為我們用了斯特令公式：

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \Rightarrow \ln N! \approx N \left(\ln \frac{N}{e}\right). \quad (4.4)$$

從方程式(4.3)，我們得出內能 U 為

$$U = -T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T} = \frac{3}{2}RT + \frac{RT^2}{NZ_N} \frac{\partial Z_N}{\partial T}, \quad (4.5)$$

這裡

$$R = Nk. \quad (4.6)$$

從方程式(1.6)，態方程式就是

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{NZ_N} \cdot \frac{\partial Z_N}{\partial V}. \quad (4.7)$$

例子：對一個理想氣體， $V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = 0$ ；所以 $Z_N = V^N$ 而方程式(4.7)變成

$$PV = RT. \quad (4.8)$$

當我們假設位能可以寫成一對粒子位能的和:

$$V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_{ij \text{ 對}} V(r_{ij}), \quad (4.9)$$

方程式(4.2)可以寫成

$$Z_N = \int e^{-\beta \sum_{\text{所有對}} V(r_{ij})} d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2 \cdots d^3 \mathbf{R}_N. \quad (4.10)$$

注意這個公式包含了系統相變的所有資料。換句話說，原則上相變的性質可以直接從方程式(4.10)的積分用純粹數學方法去討論，而不需要物理知識。

方程式(4.10)建議說當粒子數目 N 是有限時物理量不會有不連續性。只有當 $N \rightarrow \infty$ 我們才預期有不連續性，而這就是我們有興趣的情形。

方程式(4.9)中假設一個中心力位勢 $V(r_{ij})$ 的存在不是完全對的。需要有一個非中心力可以從以下的觀察看出來：在固體裡如果我們假設只有最近鄰作用，面心立方體和六角密集結構是分不開來的。如果我們引進第二近鄰作用，中心力的假設會給出六角密集結構有比較低的能量的結論，但是實際上面心立方體結構是比較穩定，例如固態氫，而在氣態時它本身是惰性的。

方程式(4.3)的自由能 F 不需要只是 V/N 的函數。如果我們取一個像

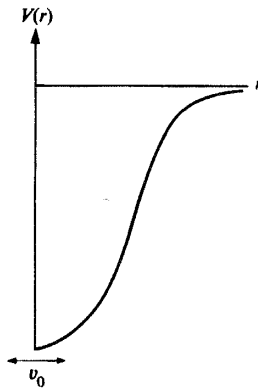


圖 4.1: 一個非實際的位勢; v_0 是一團 N 個粒子的體積。

圖4.1一般的非實際位勢，系統的能量差不多是 CN^2 的形式，其中 C 是一常數， N 是粒子的數目而粒子形成一體積為 v_0 的一團。這樣，我們可以想出 Z_N 的兩個極端形式：

$$\begin{aligned} Z_N^{(1)} &= e^{-\beta N^2 C v_0^N}, \\ Z_N^{(2)} &= V^N. \end{aligned} \quad (4.11)$$

當溫度是低時，對大的 N ， $Z_N^{(1)}$ 的貢獻可能比 $Z_N^{(2)}$ 大； F 就不只是 V/N 的函數。

4.2 第二維里係數

當氣體並不稠密，態方程式的數據可以實際地綜合成

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots, \quad (4.12)$$

其中 B 就叫做第二維里係數，而 C 第三維里係數。在這一章中我們會導出 B 的一個公式。正如在4.1節一樣我們假設有一個粒子對的位勢。

考慮一個有 $N + 1$ 個粒子的系統。在這個情形4.1節方程式(4.10)變成

$$Z_{N+1} = \int e^{-\beta \sum_i V(\mathbf{X}-\mathbf{R}_i)} e^{-\beta \sum_{\text{對}} V(r_{ij})} d^3 \mathbf{X} d^{3N} \mathbf{R}. \quad (4.13)$$

當我們先對 \mathbf{X} 積分，所有的 \mathbf{R}_i 都固定。如果氣體不是太稠密， $V(\mathbf{X} - \mathbf{R}_i)$ 明顯不是零所佔的體積是很小；所以我們可以取一個近似

$$Z_{N+1} \cong V Z_N. \quad (4.14)$$

方程式(4.14)會導出理想氣體態方程式。要得出 Z_{N+1} 的一個更好的近似，我們將方程式(4.13)寫成

$$Z_{N+1} = \frac{\int e^{-\beta \sum_i V(\mathbf{X}-\mathbf{R}_i)} e^{-\beta \sum_{\text{對}} V(r_{ij})} d^3 \mathbf{X} d^{3N} \mathbf{R}}{\int e^{-\beta \sum_{\text{對}} V(r_{ij})} d^{3N} \mathbf{R}} \int e^{-\beta \sum_{\text{對}} V(r_{ij})} d^{3N} \mathbf{R}. \quad (4.15)$$

這個方程式比率部分就是對

$$\int e^{-\beta \sum V(\mathbf{X}-\mathbf{R}_i)} d^3 \mathbf{X}.$$

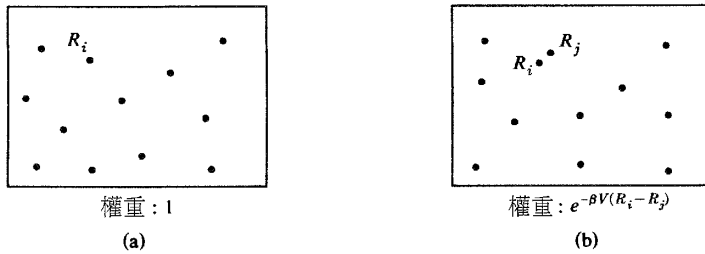


圖 4.2: 理想氣體態方程式導出中的權重因子。

權重平均的形式。

我們將計算這個平均值，但要忽略三體或更高階的碰撞。當 \mathbf{X} 接近 \mathbf{R}_i 時，這一對粒子就假設會遠離任一其他的 \mathbf{R}_j 。這個假設等價於將權重因子

$$e^{-\beta \sum_{\text{對}} V(r_{ij})}$$

換成 1 (參考圖 4.2)。當 \mathbf{X} 像圖 4.2(b) 般接近 \mathbf{R}_i 我們會有一個 \mathbf{X} ， \mathbf{R}_i ，及 \mathbf{R}_j 中的三體碰撞。所以我們忽略 (b) 的形態。

因此，當我們忽略三體或高階碰撞時，我們可將方程式 (4.15) 近似成

$$Z_{N+1} \cong \frac{\int e^{-\beta \sum_i V(\mathbf{X}-\mathbf{R}_i)} d^3 \mathbf{X} d^{3N} \mathbf{R}}{\int d^{3N} \mathbf{R}} Z_N \quad (4.16a)$$

$$= \frac{\int d^3 \mathbf{X} \left[\int e^{-\beta V(\mathbf{X}-\mathbf{R})} d^3 \mathbf{R} \right]^N}{V^N} Z_N. \quad (4.16b)$$

現在我們做以下的變換

$$\int e^{-\beta V(\mathbf{X}-\mathbf{R})} d^3 \mathbf{R} = V - \int \left[1 - e^{-\beta V(\mathbf{X}-\mathbf{R})} \right] d^3 \mathbf{R}. \quad (4.17)$$

當我們將第二項寫成是 a ，

$$a \equiv \int_0^\infty \left[1 - e^{-\beta V(r)} \right] 4\pi r^2 dr. \quad (4.18)$$

利用方程式 (4.17) 和 (4.18) 我們將方程式 (4.16b) 寫成是

$$Z_{N+1} = \frac{V(V-a)^N}{V^N} Z_N. \quad (4.19)$$

這是 Z_N 的一個遞推關係。我們可以如以下般從方程式(4.19)解出 Z_N :

$$\begin{aligned} Z_N &= V \left(1 - \frac{a}{V}\right)^{N-1} Z_{N-1}, \\ Z_{N-1} &= V \left(1 - \frac{a}{V}\right)^{N-2} Z_{N-2}, \\ &\dots \dots \dots \\ Z_1 &= V. \end{aligned} \quad (4.20)$$

將方程式(4.20)中所有的公式相乘會得出

$$Z_N = V^N \left(1 - \frac{a}{V}\right)^{(N-1)+(N-2)+\dots+1} = V^N \left(1 - \frac{a}{V}\right)^{N(N-1)/2}. \quad (4.21)$$

當 N 是很大時，它可以近似成

$$Z_N \cong V^N e^{-N^2 a/2V}. \quad (4.22)$$

物理上這個指數函數部分可以詮釋成每一對粒子貢獻一個因子 $e^{-(a/V)}$ 。

態方程式可以從方程式(4.22)和(4.7)導出來:

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{N} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} = \frac{V}{N} \frac{\partial}{\partial V} \left(N \ln V - \frac{N^2 a}{2V} \right), \quad (4.23)$$

或是

$$PV/RT = 1 + Na/2V. \quad (4.24)$$

將方程式(4.12)與這個比較，我們得到第二維里係數的一個表達公式:

$$B = Na/2. \quad (4.25)$$

這是一個精確的結果，意思是說我們忽略的三體或高階碰撞只會影響第三維里係數或方程式(4.12)的更高階項。

例子: 讓我們考慮一個像圖4.3所顯示的位勢。這樣方程式(4.18)可以計算成

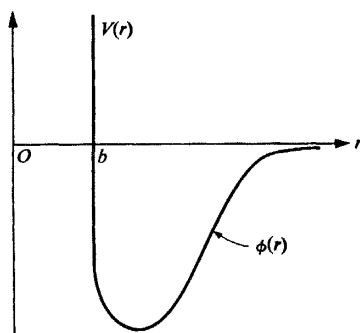


圖 4.3: 一個假想的位勢。

$$a = \int_0^b (1-0)4\pi r^2 dr + \int_b^\infty [1 - e^{\beta\varphi(r)}] 4\pi r^2 dr. \quad (4.27)$$

當溫度是高時我們可以將方程式(4.27)近似成

$$a = \frac{4\pi b^3}{3} - \frac{1}{kT} \int_b^\infty \varphi(r) 4\pi r^2 dr, \quad (4.28)$$

這裡我們可以寫成簡化形式:

$$a = v_b - \frac{D}{T}. \quad (4.29)$$

當我們應用這個到方程式(4.24)，

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Nv_b}{2V} - \frac{ND}{2VT}. \quad (4.30)$$

我們可以找出這個公式是否與實驗數據符合，步驟是將這個與凡得瓦態方程式作比較，因為我們知道凡得瓦態方程式與實驗數據配合得很好。凡得瓦方程式

$$(P + a_w/V^2)(V - b_w) = RT, \quad (4.31)$$

可以展開成

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b_w - a_w/RT}{V} + \frac{b_w^2}{V^2} + \dots \quad (4.32)$$

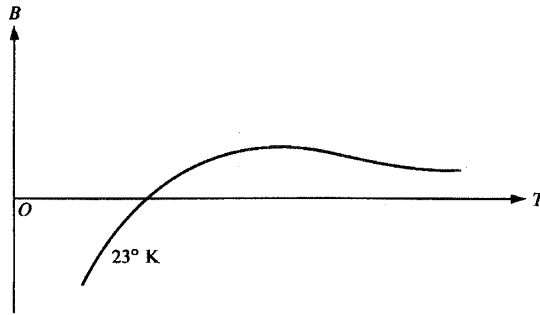


圖 4.4: 氮氣的實驗數據。

如果我們設 $NV_b/2 = b_w$ 和 $ND/2 = a_w/R$ 我們可得出方程式(4.30)至第二維里係數。如果凡得瓦方程式是有效的，它給出的第二維里係數為

$$B_w = b_w - a_w/RT. \quad (4.33)$$

這個公式的一個特色是，因為 a_w 是正的，在低溫時 B_w 會變成是負的。氮的實驗數據在圖4.4劃出來。高溫時的稍為衰減不能從方程式(4.33)或(4.30)得出來。大家要記得方程式(4.30)是根據了圖4.3的硬心假設。實際上，方程式(4.18)的正確位勢 $V(r)$ 在 $r = b$ 裡面是稍為軟性的，使得高溫時當粒子互相強烈地碰撞時它們可以接近到比 b 小。因此“硬心”的半徑會減少一點，相對的 B 也減少。

數字結果: 當我們用史雷特位勢

$$V(r) = e^{-c_1 r} - c_2/r^6, \quad (4.34)$$

或是連納、瓊司位勢

$$V(r) = A'/r^n - B'/r^6, \quad (4.35)$$

在方程式(4.18)去計算 a 。湊巧的是，在方程式(4.34)和(4.35)中， r^{-6} 的項是從凡得瓦吸引力來的。

表4.1 列出氮氣的數字結果(以 cc/mol 為單位)

在這一節中我們忽略第二維里係數中的量子交換效應。這個效果只有當溫度低於 1°K 時才重要。

討論第二維里係數主題的一般參考是: J. de Boer, *Report on Progress*

表 4.1:

$T^{\circ}\text{K}$	$*B_{\text{計算}}(\text{古典})$	$B_{\text{觀察}}$	$^{\dagger}B_{\text{計算}}(\text{量力})$
350	10.80	11.60	10.82
250	11.34	11.95	11.16
100	10.75	10.95	
35		4.80	4.44
20	-6.95	-4.00	-5.14
15	-20.0	-14.0	-15.1

*J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **37**, 832 (1931)中用了史雷特位勢。

\dagger J. G. Kirkwood, Phys. Z. **33**, 39 (1932).

of Physics, Vol. **2**, p. 305 (1948-1949). Mayer-Mayer, *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1940).

問題: 對兩個混合氣體原子分數分別為 X_1 和 X_2

$$X_1 + X_2 = 1,$$

證明第二維理係數是

$$B = B_{11}X_1^2 + 2B_{12}X_1X_2 + B_{22}X_2^2.$$

4.3 米亞團群展開

從方程式(4.2)我們知道一個 N 粒子相互作用氣體的古典配分函數是

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} Z_N, \quad (4.36)$$

$$Z_N = \int e^{-\beta V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)} d^3\mathbf{R}_1 d^3\mathbf{R}_2 \cdots d^3\mathbf{R}_N. \quad (4.37)$$

態方程式正如在方程式(4.12)一樣可以寫成

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots \quad (4.38)$$

這是維里展開，跟以前一樣 B 是第二維里係數， C 是第三維里係數，等等。

這個形式上的展開原則上可以給出所有的維里係數。原先是希望這個展開會給出三相點及相關現象。結果是否定的。我們以後才討論理由，我們現在評論的形式的程序證明是不合實際的。

在以下的功作，我們含蓄地認知第 l 個維里係數是因 l -倍團群出來的。

$$V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \text{ 可以寫成(我們假設) } \sum V(r_{ij}).$$

$$Z_N = \int \exp \left[-\beta \sum V(r_{ij}) \right] d^N \mathbf{R}. \quad (4.39)$$

設

$$W_N(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = \exp \left[-\beta \sum V(r_{ij}) \right]. \quad (4.40)$$

如果只有一個粒子，則

$$W_1(\mathbf{R}_1) = e^{-\beta(0)} = 1. \quad (4.41)$$

對兩個粒子而言，

$$W_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = e^{-\beta V(r_{12})},$$

$$W_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = e^{-\beta[V(r_{12})+V(r_{23})+V(r_{31})]}, \text{ 等等}. \quad (4.42)$$

設

$$W_1(\mathbf{R}_1) = U_1(\mathbf{R}_1). \quad (4.43)$$

如果有 N 個粒子用 $W_N(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ 標示和如果1到 M 點遠離 $M+1$ 到 N 點， $W_N(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \approx W_M(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) W_{N-M}(\mathbf{R}_{M+1}, \dots, \mathbf{R}_N)$ 。例如，如果 $N=2$ ，而 \mathbf{R}_1 與 \mathbf{R}_2 相隔很遠，則 $W_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \approx U_1(\mathbf{R}_1)U_1(\mathbf{R}_2)$ 。當兩點是接近時，這個近似方程式要加上一項，叫做 $U_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ 來修正。只有當 \mathbf{R}_1 與 \mathbf{R}_2 是接近時它是很大的。

因此 $W_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ 可以寫成

$$W_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = U_1(\mathbf{R}_1)U_1(\mathbf{R}_2) + U_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2). \quad (4.44)$$

同樣地， $W_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3)$ 可以寫成

$$W_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = U_1(\mathbf{R}_1)U_1(\mathbf{R}_2)U_1(\mathbf{R}_3)$$

$$\begin{aligned}
 &+ [U_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)U_1(\mathbf{R}_3) + U_2(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3)U_1(\mathbf{R}_1) \\
 &+ U_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3)U_1(\mathbf{R}_2)] + U_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3). \quad (4.45)
 \end{aligned}$$

$U_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3)$ 是三個粒子都在一處的貢獻; $U_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) \approx 0$ 除非粒子是在一個團群內。

$$W_N(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = U_1(\mathbf{R}_1) \dots U_1(\mathbf{R}_N) + \dots + U_N(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N). \quad (4.46)$$

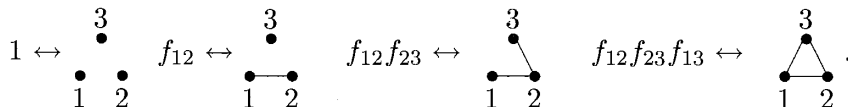
有另一個方式來表達以上的方程式。如果我們設 $U_2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = f_{ij}$ 則 $e^{-\beta V(r_{ij})} = 1 + f_{ij}$ ，而從方程式(4.40)

$$W_N(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}). \quad (4.47)$$

例如，如果 $N = 3$ ，

$$W_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = 1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23}f_{13}.$$

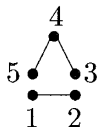
我們可以將這個和的每一個獨立項表達成一個含點與線的圖表。如果 $N = 3$ ，則



如果 G 代表一個圖表，而 $W(G)$ 是它對應的函數對整個空間的積分，則

$$Z_N = \sum_G W(G), \quad (4.48)$$

這裡是對所有 N 點可能的圖表來求和。對不連接的圖表，諸如



$W(G)$ 是不連接部分的乘積。 N 點的一團可以用所有可能相連點的圖表的和來代表。例如:

$$U_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ / \quad \backslash \\ 1 \quad 2 \end{array}$$

U_N 也可以用 W 來表達。從方程式(4.43) $U_1(\mathbf{R}_1) = W_1(\mathbf{R}_1)$ 。從方程式(4.43)和(4.44)，

$$U_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = W_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) - W_1(\mathbf{R}_1)W_1(\mathbf{R}_2). \quad (4.49)$$

從方程式(4.45)和(4.49)，

$$U_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = W_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) - \sum W_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)W_1(\mathbf{R}_3) \\ + 2W_1(\mathbf{R}_1)W_1(\mathbf{R}_2)W_1(\mathbf{R}_3), \quad (4.50)$$

其中

$$\sum W_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)W_1(\mathbf{R}_3) \equiv W_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)W_1(\mathbf{R}_3) + W_2(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3)W_1(\mathbf{R}_1) \\ + W_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3)W_1(\mathbf{R}_2).$$

一般來說，

$$U_l(\mathbf{R}^l) = U_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_l) \\ = W_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_l) - \sum W_2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)W_{l-2}(\mathbf{R}_k, \dots, \mathbf{R}_l) + \dots \\ + (-1)^{l-1}(l-1)!W_1(\mathbf{R}_1) \cdots W_1(\mathbf{R}_l), \quad (4.51)$$

這裡含 k 組一項的係數是 $(-1)^{k-1}(k-1)!$ 。

因此根據方程式(4.40)所有的 W_N 已知道。從方程式(4.51) $U_l(\mathbf{R}^l)$ 可用 W_i 表達；所以 $U_l(\mathbf{R}^l)$ 可計算出來。 (4.52)

對 N 個粒子的一個特殊分割，會有 m_i 團大小是 l ；而當然 $\sum_l lm = N$ 。

例如(很明顯可從方程式(4.45)看出)，三粒子的氣體可以分割成

1. 一團有三個粒子， $m_3 = 1, m_2 = m_1 = 0$ 。
2. 三團而每團只有一個粒子， $m_1 = 3, m_2 = m_3 = 0$ 。
3. 一團有兩個粒子而一團有一個粒子(有三個可能性)， $m_1 = m_2 = 1, m_3 = 0$ 。

從以上的討論加上方程式(4.45)和(4.46)

$$W_N(\mathbf{R}^N) = S_{(m_i)} \prod U_l(\mathbf{R}^l) \quad \sum lm_i = N. \quad (4.53)$$

$S_{(m_l)}$ 代表對 N 的所有可能的分割求和，就是所有的粒子的分組。

從方程式(4.27)，(4.39)，和(4.40)

$$X_N \equiv \frac{Z_N}{N!} = \int \frac{W_N}{N!} d^N \mathbf{R}. \quad (4.54)$$

現在構造出以下的公式

$$b_l = \frac{1}{V!l} \int U_l(\mathbf{R}^l) d^3 \mathbf{R}_1 \cdots d^3 \mathbf{R}_l. \quad (4.55)$$

這個方程式就叫做米亞團群積分。從方程式(4.51)，(4.53)，和(4.52)的敘述，

$$\begin{aligned} X_N &= \frac{1}{N!} S_{(m_l)} \prod \int U_l(\mathbf{R}^l) \\ &= \frac{1}{N!} S_{(m_l)} \prod_l (V!l b_l)^{m_l}. \end{aligned}$$

但是舉例說如果 $N = 5$ ， $U_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)U_2(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4)U_1(\mathbf{R}_5)$ 與 $U_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3)U_2(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_5)U_1(\mathbf{R}_4)$ 給出相同的貢獻，這是同一組 m_l 的不同的分割。對每一組可能的 m_l ，會有幾項，它們都是全等的。要看出有多少這樣的項，注意 N 個座標有 $N!$ 排列，而每一個這樣的排列對應於 $S_{(m_l)}$ 中同一組 m_l 的一項。但是我們會多數了每一項。我們不應該將一個給出的 U 中座標的不同排列算成是不一樣，例如 $U_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \equiv U_2(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1)$ 。我們同時也不將 U 的不同次序算成是不同的貢獻。例如， $U_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)U_2(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4)U_1(\mathbf{R}_5) = U_2(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4)U_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)U_1(\mathbf{R}_5)$ 不會算成是不一樣。因此對給出的 m_l 總共有 $N! / \prod_l (l!)^{m_l} m_l!$ 項。所以我們可寫成

$$\begin{aligned} X_N &= \frac{Z_N}{N!} = \frac{1}{N!} \sum_{\text{所有的 } m_l: \sum l m_l = N} \prod_l \frac{(V!l b_l)^{m_l}}{(l!)^{m_l} m_l!} N! \\ &= \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{(V b_l)^{m_l}}{m_l!}. \end{aligned} \quad (4.56)$$

很重要的要注意到(對很大的體積)， b_l 是體積無關的。這是可以從以下的說明看出來：除非粒子是團聚在一起 $U_l(\mathbf{R}^l)$ 是零。固定 $d^3 \mathbf{R}_1$ 而改變 $d^3 \mathbf{R}_2 \cdots d^3 \mathbf{R}_l$ 會給出一個完全與體積無關的數目，因為除非 $\mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_l$ 是接近 \mathbf{R}_1 ， $U_l(\mathbf{R}^l) = 0$ 。

之後對 $d^3\mathbf{R}_1$ 做積分會給出一個正比於體積 V 的數量，而因為 b_l 是定義成有一個 V 在分母，所以 b_l 是與 V 無關。

我們現在要算 $X_N = S_{(m_l)} \prod_l (V b_l)^{m_l} / m_l!$ 加上 $\sum m_l = N$ 的限制。

記得我們以前曾經遇過相似的求和問題(一個多粒子系統的量子統計)，我們注意如果可以除去 $\sum m_l = N$ 的限制，我們可以很容易算出 X_N 。利用以前相同的方法我們定義

$$e^{-\beta E_N} = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} Z_N$$

和

$$e^{-\beta g} = \sum_N e^{-\beta(E_N - \mu N)} = \sum_N \alpha^N X_N, \quad (4.57)$$

其中

$$\alpha = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} e^{\beta\mu}.$$

但是首先取 $\sum_{(m_l)}$ 加上 $\sum m_l = N$ 限制的求和，然後對所有的 N 求和很明顯地是等價於對所有的 m_l 沒有限制的求和。

$$\begin{aligned} e^{-\beta g} &= \sum_m \prod_l \frac{(V b_l)^{m_l} \alpha^{l m_l}}{m_l!} \quad (\text{沒有限制}) \\ &= \sum_{m_1, m_2, \dots} \frac{(V b_1)^{m_1} \alpha^{m_1}}{m_1!} \frac{(V b_2)^{m_2} \alpha^{2 m_2}}{m_2!} \dots \\ &= \exp \left[V \sum_l \alpha^l b_l \right], \\ g &= -kTV \sum_l \alpha^l b_l. \end{aligned} \quad (4.58)$$

這就是所謂的米亞團群展開。

從方程式(1.51)

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= -\frac{\partial g}{\partial \mu} \\ &= +kTV \sum_l l \alpha^{l-1} \frac{\partial \alpha}{\partial \mu} b_l = V \sum_l l \alpha^l b_l. \end{aligned}$$

因此方程式

$$\rho = \langle N \rangle / V = \sum_l l \alpha^l b_l \quad (4.59)$$

定出 α 如果我們知道了密度。

從方程式(1.53)壓力可以寫成

$$P = - \left. \frac{\partial g}{\partial V} \right|_{\mu} = kT \sum_l \alpha^l b_l.$$

因此我們得出態方程式

$$\frac{PV}{RT} = \frac{PV}{NkT} = \frac{\sum_l b_l \alpha^l}{\sum_l l b_l \alpha^l}. \quad (4.60)$$

對小密度而言， α 是小的——這可以從方程式(4.59)看出來。這樣 $\alpha^{l+1} \ll \alpha^l$ ；所以展開式(方程式(4.60))可以只算幾項就可以。對小的 l ， b_l 可以很容易算出來。將方程式(4.59)反過來得出 α 用 $1/V$ 來展開來，我們可寫下

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots,$$

我們有

$$B = - \frac{b_2}{b_1^2} N = \frac{N}{2} \int \left[1 - e^{-\beta V(r_{12})} \right] d^3 \mathbf{R}_2, \quad (4.61)$$

$$C = \frac{4b_2^2 - 2b_1 b_3}{b_1^4} = 4B^2 - \frac{N^2}{3} \iiint \left(2 - e^{-\beta V(r_{12})} - e^{-\beta V(r_{23})} - e^{-\beta V(r_{13})} + e^{-\beta(V(r_{12})+V(r_{23})+V(r_{13}))} \right) d^3 \mathbf{R}_2 d^3 \mathbf{R}_3. \quad (4.62)$$

當密度變大時，米亞團群展開就沒有多大用處。這是因為在很高密度時(液態)，展開的最重要項是第 N 項。就是說，差不多所有的粒子都是一個很大團群的一員——而在一個液體中所有的粒子都是在一個 N -倍團裡面。

硬球氣體

我們可以問這樣的問題：一個硬球氣體的配分函數是什麼？硬球氣體是一個氣體包含細小不可穿透圓球而它們在不接觸時互相沒有作用力。很不幸

的，這個問題目前還沒有答案。可以用不同的方式提出這個問題。

$$Z_N = \int_{\substack{\text{沒有兩個相隔小於} 2a \\ a=\text{硬球半徑}}} d^{3N} \mathbf{R}.$$

但

$$V^N = \int_{\text{沒有限制}} d^{3N} \mathbf{R}.$$

因此 $\int d^{3N} \mathbf{R} / \int_{\text{沒有限制}} d^{3N} \mathbf{R}$ 基本上如果是如果 N 個點“掉進”一個體積為 V 中，沒有兩個粒子的相隔距離是小於 $2a$ 的機率。

4.4 徑向分佈函數

考慮一個 N 粒子系統，每對粒子相互作用。配分函數 Z_N 是

$$Z_N = \int \exp \left[-\beta \sum_{\text{對}} V \right] d^{3N} \mathbf{R}. \quad (4.63)$$

粒子1在 \mathbf{R}_1 ，粒子2在 \mathbf{R}_2 ，等等的機率密度是

$$\left(\frac{1}{Z_N} \right) \exp [-\beta V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)],$$

其中 $1/Z_N$ 的因子給出歸一化公式。一個給定的粒子，譬如說粒子1，是在 \mathbf{R}_1 而其他的粒子可以在任何地方的機率是

$$\left(\frac{1}{Z_N} \right) \int \exp [-\beta V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)] d^3 \mathbf{R}_2 d^3 \mathbf{R}_3 \cdots d^3 \mathbf{R}_N.$$

因為有 N 個粒子，這些粒子其中之一在 \mathbf{R} 的機率密度是

$$\begin{aligned} n_1(\mathbf{R}) &= \frac{N}{Z_N} \int e^{-\beta V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)} d^3 \mathbf{R}_2 \cdots d^3 \mathbf{R}_N \\ &= \frac{N}{Z_N} \int e^{-\beta \sum_{\text{對}} V(r_{ij})} d^3 \mathbf{R}_2 \cdots d^3 \mathbf{R}_N; \end{aligned} \quad (4.64)$$

n_1 是一粒子密度，或叫做分佈函數。

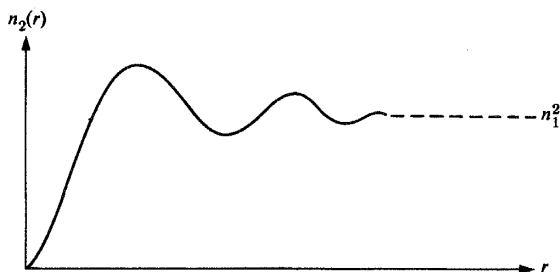


圖 4.5: 二粒子分佈函數。

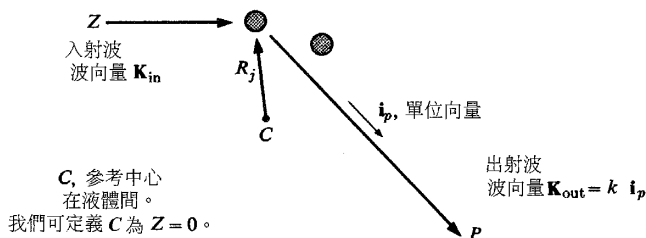


圖 4.6: X-射線的繞射。

兩粒子分佈函數 $n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ 可以定義成

$$n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{N(N-1)}{Z_N} \int e^{-\beta \sum_{\text{對}} V(r_{ij})} d^3 \mathbf{R}_3 \cdots d^3 \mathbf{R}_N; \quad (4.65)$$

n_2 是找到一個粒子在 \mathbf{R}_1 和另一個粒子在 \mathbf{R}_2 的機率密度。對一個液體或氣體， $n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ 是兩個粒子間的距離函數。

$$n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = n_2(r_{12}).$$

$n_2(r)$ 的一般形狀在圖4.5顯示出來。當 $r \rightarrow \infty$ ， $n(r)$ 趨近於 n_1^2 而 n_1 是一粒子密度；這是因為當距離變得很大時，一個原子的存在並不影響其他原子的分佈。

徑分佈函數 $n_2(r)$ 與X-射線與中子繞射的關係在圖4.6顯示出來。X-射線沿 z 方向進來而受到原子的散射。散射後的X-射線在離開液體很遠的 P 點被觀察到。 P 點觀察到的機率幅是每一個原子散射後機率幅的相加，後者的形式是

$$a(\theta) \left(e^{ikR}/R \right).$$

這裡 R 是離開散射原子的距離而 $a(\theta)$ 是散射的可能角度變化，但在這裡並不重要。將入射波的相位 e^{ikZ} 算進去我們可寫下

$$\text{機率幅} = a(\theta) \sum_j (e^{ikR_{jP}} e^{ikZ_j} / R_{jP}). \quad (4.66)$$

P 是觀察點。然後大概地，

$$R_{jP} = R_{CP} - \mathbf{R}_j \cdot \mathbf{i}_P,$$

而我們可以寫成

$$kZ_j = \mathbf{K}_{\text{進}} \cdot \mathbf{R}_j,$$

$$ki_P = \mathbf{K}_{\text{出}}.$$

所以方程式(4.66)變成

$$\text{機率幅} = a(\theta) \frac{e^{ikR_{CP}}}{R_{CP}} \sum_j e^{-i\mathbf{K}_{\text{出}} \cdot \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{K}_{\text{進}} \cdot \mathbf{R}_j},$$

或是

$$\text{機率幅} = a(\theta) \frac{e^{ikR_{CP}}}{R_{CP}} \cdot G, \quad (4.67)$$

加上

$$G = \sum_j e^{i(\mathbf{K}_{\text{進}} \cdot \mathbf{R}_j - i\mathbf{K}_{\text{出}} \cdot \mathbf{R}_j)} = \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j},$$

其中

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{K}_{\text{進}} - \mathbf{K}_{\text{出}}.$$

X-射線的強度是

$$\text{強度} = |\text{機率幅}|^2 = (|a(\theta)|^2 / R_{CP}^2) |G|^2. \quad (4.68)$$

要計算這個強度，我們需要知道 $|G|^2$ 的期望值。現在

$$|G|^2 = \sum_{i,j=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}.$$

對一個液體，在兩次求和中忽略掉 $i = j$ 項，我們有

$$\langle |G|^2 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} \left[\frac{e^{-\beta \sum_{\text{對}} V(\mathbf{R}_{ij})}}{Z_N} \right] d^{3N} \mathbf{R} \quad (4.69)$$

因為在括號[]內的項是形態 $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ 的機率。現在利用方程式(4.65)我們寫下

$$\langle |G|^2 \rangle = \frac{1}{2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2. \quad (4.70)$$

當 $n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ 只跟 $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ 有關， V =液體的體積，和 $q = |\mathbf{q}|$ ，

$$\langle |G|^2 \rangle = \frac{1}{2} V \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{X}} n_2(|\mathbf{X}|) d^3 \mathbf{X} = \frac{2\pi V}{q} \int r n_2(r) \sin qr dr. \quad (4.71)$$

4.5 熱力學函數

在古典的情形，如果我們知道 $n_2(r)$ 我們可以導出所有的熱力學函數。內能是

$$U = \frac{3}{2} RT - \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta}, \quad (4.72)$$

其中 Z_N 是方程式(4.2)定義的配分函數，現在

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} &= - \int \frac{V(r_{12}) e^{-\beta \sum V}}{Z_N} d^{3N} \mathbf{R} \\ &\quad - \int \frac{V(r_{23}) e^{-\beta \sum V}}{Z_N} d^{3N} \mathbf{R} - \dots \\ &= - \frac{N(N-1)}{2} \int V(r_{12}) \frac{e^{-\beta \sum V}}{Z_N} d^{3N} \mathbf{R}. \end{aligned}$$

這裡，我們利用方程式(4.65)去得出

$$\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = - \frac{1}{2} \int V(r_{12}) n_2(r_{12}) d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2,$$

或

$$U = \frac{3}{2}RT + \frac{\text{體積}}{2} \int V(r)n_2(r)4\pi r^2 dr. \quad (4.73)$$

這個方程式是可以預期的。方程式(4.73)的第一項就是動能，而第二項是位能。後面項來自粒子對位勢 $V(r)$ ，而 $1/2$ 因子出現因為每一對被數了兩次。

壓力可以如以下般表達：

$$PV = RT - \frac{\text{體積}}{6} \int \mathbf{R} \cdot \nabla V(\mathbf{R})n_2(\mathbf{R})d^3\mathbf{R}, \quad (4.74a)$$

或

$$PV = RT - \frac{\text{體積}}{6} \int rV'(r)n_2(r)4\pi r^2 dr. \quad (4.74b)$$

這是古典的公式，而對液態氦是不對的。方程式(4.74b)可以如以下般導出。從方程式(2.121)

$$3PV = 2\langle \text{動能} \rangle - \left\langle \sum_{\substack{ij \\ i < j}} r_{ij}V'(r_{ij}) \right\rangle. \quad (4.75)$$

正如在方程式(4.73)一樣， $\langle \text{動能} \rangle = (3/2)RT$ 。方程式(4.75)的第二項可以寫成

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{\substack{ij \\ i < j}} r_{ij}V'(r_{ij}) \right\rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \langle r_{12}V'(r_{12}) \rangle \\ &= \frac{N(N-1)}{2Z_N} \int r_{12}V'(r_{12})e^{-\beta(V(r_{12})+V(r_{23})+\dots)} d^{3N}\mathbf{R} \\ &= \frac{V}{2} \int r_{12}V'(r_{12})n_2(r_{12})d^3(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2). \end{aligned}$$

方程式(4.74b)就跟著出來。方程式(4.74a)只不過是位能不是球對稱的明顯推廣。在方程式(4.74a)的積分裡的 $\mathbf{R} \cdot \nabla V(\mathbf{R})$ 乘積就叫做維里。

當作用力是齊性 $(n+1)$ 次方時

$$V(r) = -cr^n,$$

使得

$$rV'(r) = ncr^n = nV(r),$$

我們可以應用這些到方程式(4.73)和(4.74b)來看出

$$3PV + nU = (3 + \frac{3}{2}n)RT. \quad (4.76)$$

這個關係就叫做維里定理。

問題: 證明在低密度時

$$n_2(r) = 1 - e^{-\beta V(r)}.$$

在方程式(4.74)應用這個結果試導出維里展開的維里係數。

4.6 n_2 的波恩、格林方程式

在4.5節我們指出如果給出 $n_2(r)$ 我們可以得出所有的熱力學函數。在這一章的4.1節我們證明在給出每對粒子的位勢我們可以(原則上)計算 $e^{-\beta F}$ ，而從 F 我們也可以得出所有的熱力學函數。但是要得到 $e^{-\beta F}$ 我們要對差不多 10^{23} 個變數做積分。電子計算機不能做這樣的積分; 所以我們需要找出一些方法去得到近似的答案。米亞團群展開是其中一個方法，而對氣體來說它是很好的。到目前為止，對一個液體我們將 F 換成 $n_2(r)$ ，這樣我們不需要像一般做 10^{23} 次積分而只需要少做6個積分。很清楚地我們還有很長的一段路去走。處理這個可怕的積分的一個方向是引進波恩、格林方程式。

方程式(4.65)定義出來的 $n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ 可以像以下一般的轉變成:

$$\begin{aligned} n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= \frac{N(N-1)}{Z_N} \int e^{-\beta \sum_{\text{對}} V} d^3 \mathbf{R}_3 \cdots d^3 \mathbf{R}_N \\ &= \frac{N(N-1)}{Z_N} \int \exp \left[-\beta \sum_{\substack{i \neq 1 \\ j \neq 1}} V(R_{1i}) - \beta \sum_{\substack{i \neq 1 \\ j \neq 1}} V(R_{ij}) \right] d^3 \mathbf{R}_3 \cdots d^3 \mathbf{R}_N. \end{aligned}$$

對上面的方程式微分得出

$$\begin{aligned} \nabla_1 n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = & -\frac{\beta N(N-1)}{Z_N} \int \left[\nabla_1 V(R_{12}) + \sum_{\substack{i \neq 1 \\ i \neq 2}} \nabla_1 V(R_{1i}) \right] \\ & \times \exp \left(-\beta \sum_{\text{對}} V \right) d^3 \mathbf{R}_3 \cdots d^3 \mathbf{R}_N. \end{aligned} \quad (4.77)$$

當我們定義

$$n_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \frac{N!}{(N-3)!Z_N} \int \exp \left[-\beta \sum_{\text{對}} V \right] d^3 \mathbf{R}_4 \cdots d^3 \mathbf{R}_N, \quad (4.78)$$

我們可以將方程式(4.77)寫成

$$\begin{aligned} \nabla_1 n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = & -\beta \nabla_1 V(R_{12}) n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \\ & -\beta \int \nabla_1 V(R_{13}) n_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) d^3 \mathbf{R}_3. \end{aligned} \quad (4.79)$$

這是波恩、格林方程式*。

這個方程式的特色是 $n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ 同時與 $n_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3)$ 都在這裡面。當我們進一步要寫下 n_3 的方程式我們需要 n_4 。 n_4 方程式包括 n_5 ，等等。這樣我們有一系列的方程式。這樣的系列也出現在物理的其他分支—例如在介子場論—但是我們並沒有一般精確的方法來處理這一組的方程式。當我們猜一個 n_5 ，就在這處將系列結束，而計算回 n_2 ，我們可能得到 n_2 的一個很好的估計；但是究竟猜測 n_5 時的一個錯誤會否影響 n_2 的估算，是沒有人可以回答的。

一個結束這個系列的聰明方法是由克活所提出來。當 \mathbf{R}_3 是離開 \mathbf{R}_1 與 \mathbf{R}_2 很遠時，

$$n_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) \rightarrow n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) n_1.$$

這樣的想法引導克活做這樣的近似

$$n_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \frac{n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) n_2(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) n_2(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_1)}{n_1^3}, \quad (4.80)$$

*Born M. and Green H.S., Proc. Roy. Soc. (London) A188, 10 (1946) 也參考J. Yvon, Actualities Scientifique et Industrielles (Herman and Cie, Paris 1935), No. 203.

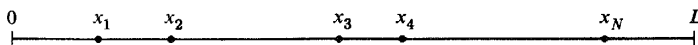


圖 4.7: 氣體粒子約束只能在一維移動。

圖 4.8: 一個原子固定在 y 。

這就叫做克活近似式*，或是疊加近似。當我們應用方程式(4.80)到方程式(4.79)時我們可解出 n_2 。

4.7 一維氣體

我們嘗試計算一些與液體及氣體熱力學有關的積分，但這並不完全成功。克活近似式不一定很壞，但我們真的不知道怎樣去推廣它，或是那一個推廣會給出更好的結果。我們需要有一個方法會漸進式的給出更準確的結果當我們增加我們的計算的努力。但是到目前為止這種的方法並不存在。

我們面對一個對我們而言太困難的問題。我們可以從選擇研究一些可解模型來增加我們對相關的非可解模型一些了解。

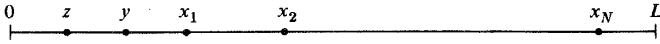
例如考慮氣體粒子約束在一條線上移動(圖4.7)。首先我們假設只有最近鄰作用。配分函數是

$$Z_N(L) = \int_{0 < x_1 < x_2 < \dots < x_N < L} e^{-\beta[V(x_1-x_2)+V(x_2-x_3)+\dots]} dx_1 dx_2 \dots dx_N, \quad (4.81)$$

長度 L 是固定的。

我們會有一個很好的開始如果我們能夠得到 Z_{N+1} 表達成 Z_N 的遞推關係。因為我們甚至不能做到這樣，我們要將問題修改使得系統的巨觀性質沒有改變而且可以找到配分函數的一個遞推關係。在 x_1 之前我們多

*Kirkwood J. G. and Boggs E.M., J. Chem. Phys. 10, 394 (1942).

圖 4.9: 一個原子固定在 x 。

放進一個原子和固定它的位置在 y (參考圖 4.8)。結果的配分函數我們叫做 $P_N(y, L)$ 。

$$P_N(y, L) = \int_{y < x_1 < x_2 < \dots < L} e^{-\beta[V(y-x_1)+V(x_1-x_2)+\dots]} dx_1 dx_2 \dots dx_N. \quad (4.82)$$

在方程式(4.82)中 y 是固定的。現在考慮顯示在圖 4.9 的情形。從方程式(4.82)我們可以寫下

$$P_{N+1}(z, L) = \int_{z < y < x_1 < \dots < L} e^{-\beta[V(z-y)+V(y-x_1)+\dots]} dy dx_1 \dots dx_N. \quad (4.83)$$

在積分中， z 是固定的，但 y 可以改變。從方程式(4.83)

$$\begin{aligned} P_{N+1}(z, L) &= \int_{z < y} e^{-\beta V(z-y)} dy \\ &\times \int_{y < x_1 < \dots < L} e^{-\beta[V(y-x_1)+V(x_1-x_2)+\dots]} dx_1 \dots dx_N \\ &= \int_{z < y < L} P_N(y, L) e^{-\beta V(z-y)} dy. \end{aligned} \quad (4.84)$$

應用 $P_N(y, L)$ ，我們可以建立出大配分函數

$$e^{-\beta g} = \sum_N e^{\beta \mu N} e^{-\beta F_N} = \sum_N e^{\beta \mu N} \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{N/2} Z_N.$$

在我們的情形， $Z_N/N! = P_N(y, L)$ ($1/N!$ 的因子是因為在 P_N 的積分我們限制積分範圍為 $y < x_1 < \dots < L$ 而不是讓粒子可以隨意地在 $[0, L]$ 之間)。我

們可以調整 μ 將 $(m/2\pi\hbar^2\beta)^{N/2}$ 因子吸收進 $e^{\beta\mu N}$ 。然後

$$e^{-\beta g} = \sum_N e^{\beta\mu N} P_N(y, L). \quad (4.85a)$$

正如在1.1節一樣，幾個獨立的子系統，每一個有相同的 μ 所構成的 g 可以看成是每一子系統 g_i 的和。在1.6節我們定義 $F = g + \mu N$ 其中 N 是系統的粒子數目期望值。很明顯的，對獨立子系統的一個組合 F 是每一個系統的 F 的和。

如果有足夠多的粒子，我們可以考慮我們的直線是線段的組合而每個線段互相的作用都很小。用了這個考慮，很容易看出來 F/V 只是密度的函數(在一個固定的溫度)，而 F 可以寫成 $F = Vf(V/N)$ 。不難證明 F 以上的形式等價於方程式 $g = -PV$ 。證明如下：從1.6節：

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_V; \quad P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_N.$$

利用 $F = Vf(V/N)$ 我們可以有

$$\begin{aligned} g + PV &= F - \mu N + PV \\ &= F - N \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_V - V \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_N \\ &= F - N \left[- \frac{V^2}{N^2} f' \left(\frac{V}{N} \right) \right] - V \left[f \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{V}{N} f' \left(\frac{V}{N} \right) \right] \\ &= F - Vf \left(\frac{V}{N} \right) \\ &= 0. \end{aligned}$$

因為系統的“體積”是 $L - y$ ，我們現在可以將方程式(4.85a)寫成

$$e^{\beta P(L-y)} = \sum_N e^{\beta\mu N} P_N(y, L). \quad (4.85b)$$

將方程式(4.84)乘上 $e^{\beta\mu(N+1)}$ 和對 N 求和可得

$$e^{\beta P(L-z)} = e^{\beta\mu} \int_z^L e^{\beta P(L-y)} e^{-\beta V(z-y)} dy, \quad (4.86)$$

這導致

$$e^{-\beta\mu} = \int_z^L e^{-\beta P(y-z)} e^{-\beta V(z-y)} dy,$$

或

$$e^{-\beta\mu} = \int_0^\infty e^{-\beta Px} e^{-\beta V(x)} dx.$$

這個積分對上限並不很依賴，所以我們可以將上限換成 ∞ 。這就是我們想要的結果，從這我們可得出所有熱力學量。例如

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial g}{\partial \mu} = \frac{\partial P(\mu, \beta) \text{體積}}{\partial \mu} = \text{體積} \frac{\partial P}{\partial \mu} = L \frac{\partial P}{\partial \mu}.$$

方程式(4.87)可以寫成

$$0 = \beta\mu + \log \int_0^\infty e^{-\beta Px} e^{-\beta V(x)} dx = f[\mu, \beta, P(\mu, \beta)].$$

因 $0 = df/d\mu$ ，所以

$$\frac{\partial P}{\partial \mu} = -\frac{\partial f/\partial \mu}{\partial f/\partial P} = \frac{\int_0^\infty e^{-\beta Px} e^{-\beta V(x)} dx}{\int_0^\infty x e^{-\beta Px} e^{-\beta V(x)} dx}.$$

問題: 當最近鄰和次最近鄰作用加進以後，試導出化學勢。(在線上的最左邊將兩個原子固定，然後導出遞推關係。大家會得到一個積分方程。)

我們現在看到我們可以解決粒子固定在一條線的問題如果位勢只在幾個最近鄰原子作用。但是如果所有的原子都作用會怎麼樣？對一些特殊形式的位勢，我們可以解這些問題。在4.8章我們討論位勢為 $e^{-|x|}$ 的情形。

4.8 位勢為 $e^{-|x|}$ 的一維氣體

我們現在要討論一個一維氣體的問題，裡面所有的氣體互相排斥而位勢是 $V(x) = e^{-|x|}$ 。

當只有吸引力而沒有排斥力時，最低能的形態是所有的粒子都重疊在一處。位能 V 正比於粒子對的數目， $N(N-1)/2$ 。有越多對，我們就有越低的位能，而最後粒子都重疊到一點。這個結果沒有告訴我們什麼東西，所以我們假設有一個排斥力的情形。

假設 N 個粒子分佈在一條長度為 L 的線上(圖4.10)。我們希望計算

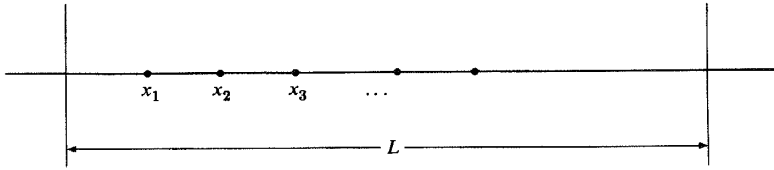


圖 4.10: 一維氣體。

$$\begin{aligned}
 e^{-\beta F_N} &= \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{N/2} \int_0^L \int_0^L \int_0^L \int_0^L \exp \left(-\beta \sum_{i<j} e^{-|x_i-x_j|} \right) dx_1 \cdots dx_N \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{N/2} \int_{0 < x_1 < \cdots < x_N < L} \exp \left(-\beta \sum_{i<j} e^{(x_i-x_j)} \right) dx_1 \cdots dx_N \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{N/2} \int_{0 < x_1 < \cdots < L} \exp \left\{ -\beta \left[e^{x_1} (e^{-x_2} + \cdots + e^{-x_N}) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \sum_{j>i\geq 2} e^{(x_i-x_j)} \right] \right\} dx_1 \cdots dx_N. \quad (4.87)
 \end{aligned}$$

正如以前一樣假如我們稍為改變我們的問題多放一個原子在 x_1 之前，然後固定那原子的位置為 y 。設 $\alpha = e^y$ 。後來我們會將 y 設成是零。這個系統的配分函數是

$$\begin{aligned}
 I_N(\alpha, L) &= \int_{0 < y < x_1 < \cdots < L} \exp \left\{ -\beta \left[\alpha (e^{-x_1} + e^{-x_2} + \cdots + e^{-x_N}) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \sum_{j>i\geq 1} e^{(x_i-x_j)} \right] \right\} dx_1 \cdots dx_N. \quad (4.88)
 \end{aligned}$$

然後

$$\begin{aligned}
I_{N+1}(\alpha, L) &= \int_{0 < y < x_0 < x_1 < \dots < L} \exp \left\{ -\beta \left[\alpha (e^{-x_0} + e^{-x_1} + \dots + e^{-x_N}) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sum_{j > i \geq 0} e^{(x_i - x_j)} \right] \right\} dx_0 \dots dx_N \\
&= \int_{0 < y < x_0 < \dots < L} \exp(-\beta \alpha e^{-x_0}) \\
&\quad \times \exp \left\{ -\beta \left[(\alpha + e^{-x_0})(e^{-x_1} + \dots + e^{-x_N}) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sum_{j > i \geq 1} e^{(x_i - x_j)} \right] \right\} dx_0 \dots dx_N \\
&= \int_y^L \exp(-\beta \alpha e^{-x_0}) I_N(\alpha + e^{x_0}, L - y) dx_0. \tag{4.89}
\end{aligned}$$

正如在4.7節一樣，我們可以再修改這個問題但不改變巨觀的性質。我們允許 N 可改變，放進一個化學勢，和定義

$$e^{-\beta g} = \sum_N I_N(\alpha, L) e^{\beta \mu N}.$$

因為 $I_N(\alpha, L)$ 是系統有一個粒子固定在 $y = \log \alpha$ 的配分函數，它的長度是 $L - \log \alpha$ ，和 $g = -P(L - \log \alpha)$ 。

將方程式(4.89)乘以 $e^{\beta \mu(N+1)}$ ，相加起來，設 $y = 0$ 和將 L 換成 ∞ 。經過一些代數運算後的結果是

$$e^{-\beta \mu} = \int_0^\infty \exp \left\{ -\beta \left[e^{-x_0} + P \log(1 + e^{x_0}) \right] \right\} dx_0. \tag{4.90}$$

從方程式(4.90)我們可以得到所有的熱力學性質，而我們可以合理地假設固定为零的原子並不改變那些性質。但是讓我們看不固定一個原子在零的位置我們可以怎樣做。作用在第一個原子的力，第一就是在 x_1 的原子，是由於氣體裡其他的原子所引起的，而其他原子的效應可以用一個額外的參數的位勢來描述。這樣第一個原子在一個位勢為 $ce^{x_1} - 1$ 移動，其中 $c = \sum_i e^{-x_i}$ 。我們不指定其中一個原子的位置作為問題的額外參數，反過來我們會指定 c ，這決定在 x_1 的原子感受到位勢。我們現在計算 $G_N^L(c)$ ，

這是配分積分

$$\int \exp \left[-\beta \sum_{i < j} e^{-(x_j - x_i)} \right] dx_1 \cdots dx_N,$$

積分的範圍受以下的限制

$$\sum_i e^{-x_i} = c$$

而 $0 < x_1 < \cdots < x_N < L$ 。數學上說

$$G_L^N(c) = \int_{0 < x_1 < \cdots < x_N < L} \exp \left[-\beta \sum_{i < j} e^{-(x_j - x_i)} \right] \delta \left(c - \sum_i e^{-x_i} \right) dx_1 \cdots dx_N. \quad (4.91)$$

注意 $G_L^N(c) = 0$ 如果 $c < 0$ ，和

$$e^{-\beta F_N} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{N/2} \int_0^\infty G_L^N(c) dc.$$

要得出一個遞推關係我們要把 x_1 設成固定直至其他的積分都做完了。

方程式(4.91)可以寫成

$$G_L^N(c) = \int \exp \left[-\beta \sum_i' e^{-(x_i - x_1)} - \beta \sum_{i < j} e^{-(x_j - x_i)} \right] \times \delta \left(c - e^{-x_1} - \sum_i' e^{-x_i} \right) dx_1 \cdots dx_N, \quad (4.92a)$$

其中

$$\sum_i' \equiv \sum_{i \neq 1}.$$

因為 δ -函數的作用，積分中冪指數的 $\sum_i' e^{-x_i}$ 可以換成 $c - e^{-x_1}$ 。要令到我們的處理更清楚代換 $x_i' = x_i - x_1$ 。這樣

$$G_L^N(c) = \int_0^L dx_1 \int_{x_1}^L \delta \left(c - e^{-x_1} - e^{-x_1} \sum_i' e^{-x_i'} \right)$$

$$\times \exp \left[-\beta \sum_i' e^{-x_i'} - \beta \sum_{i < j}' e^{-(x_j' - x_i')} \right] dx_2 \cdots dx_N. \quad (4.92b)$$

我們知道

$$\delta \left(c - e^{-x_1} - e^{-x_1} \sum_i' e^{-x_i'} \right) = e^{x_1} \delta \left(ce^{x_1} - 1 - \sum_i' e^{-x_i'} \right),$$

因為 $\delta(ax) = (1/a)\delta(x)$ 。方程式(4.92b)可以重寫成

$$\begin{aligned} G_{N/L}(c) &= \int_0^L dx_1 e^{x_1} e^{-\beta(ce^{x_1}-1)} \int_0^{L-x_1} \delta \left[ce^{x_1} - 1 - \sum_i' e^{-x_i'} \right] \\ &\quad \times \exp \left[-\beta \sum_{i < j}' e^{-(x_j' - x_i')} \right] dx_2' \cdots dx_N' \\ &= \int_0^L dx_1 e^{x_1} e^{-\beta(ce^{x_1}-1)} G_{N-1/L-x_1}(ce^{x_1} - 1). \end{aligned} \quad (4.93)$$

一般來說，解來自方程式(4.93)，但是它是很難解的。為了以後的應用，讓我們定義(對 N 個粒子)

$$\begin{aligned} \sum_N \alpha^N G_{N/L}(c) &= e^{\beta PL} g(c), \\ \alpha &= e^{\beta \mu}, \end{aligned} \quad (4.94)$$

和

$$P = \text{壓力}.$$

將方程式(4.93)和(4.94)結合起來，我們發現

$$g(c) = \alpha \int_0^\infty dx e^x e^{-\beta(ce^x-1)} e^{-\beta Px} g(ce^x - 1), \quad (4.95)$$

其中我們代換了 $x = x_1$ 和取極限 $L \rightarrow \infty$ 。要得出這個積分方程的本徵值我們找出 α 與 P 的關係； $g(c)$ 本身並不很有用。 $g(c)$ 的邊界值是 $g(c) = 0$ 如果 $c < 0$ 。要將方程式(4.95)寫成是微分式，代入

$$h(c) = e^{-\beta c} g(c),$$

$$\begin{aligned}
 g(c) &= \alpha \int_0^{\infty} dx e^x e^{-\beta P x} h(c e^x - 1), \\
 g'(c) &= \alpha \int_0^{\infty} dx e^{2x} e^{-\beta P x} h'(c e^x - 1), \\
 &= \frac{\alpha}{c} \int_0^{\infty} e^x e^{-\beta P x} \frac{d}{dx} [h(c e^x - 1)].
 \end{aligned}$$

作部分積分

$$\begin{aligned}
 g'(c) &= \frac{\alpha}{c} h(c e^x - 1) e^x e^{-\beta P x} \Big|_0^{\infty} - \frac{\alpha}{c} \int_0^{\infty} h(c e^x - 1) (1 - \beta P) e^{x - \beta P x} dx \\
 &= \frac{\alpha(\beta P - 1)}{c} g(c) - \frac{\alpha}{c} h(c - 1) \\
 &= \frac{\alpha(\beta P - 1)}{c} g(c) - \frac{\alpha}{c} e^{-\beta(c-1)} g(c - 1). \tag{4.96}
 \end{aligned}$$

第一眼看時方程式(4.96)似乎是一個微分方程，但實在的它並不是，因為 $g(c)$ 及 $g(c - 1)$ 出現在裡面。

要另一個形式，代入

$$\begin{aligned}
 g(c) &= e^{-\beta c^2/2} f(c), \\
 g'(c) &= -\beta c e^{-\beta c^2/2} f(c) + e^{-\beta c^2/2} f'(c).
 \end{aligned}$$

則方程式(4.96)變成

$$c f'(c) - \beta c^2 f(c) - \alpha(\beta P - 1) f(c) = -\alpha e^{\beta/2} f(c - 1).$$

我們可以用拉卜拉士變換

$$\varphi(q) = \int_0^{\infty} e^{-qc} f(c) dc,$$

去得出的一個 $\varphi(q)$ 的方程式。因此：

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} e^{-qc} c f'(c) dc &= -\frac{d}{dq} \int_0^{\infty} e^{-qc} f'(c) dc \\
 &= -\frac{d}{dq} [q\varphi(q)],
 \end{aligned}$$

和

$$\int_0^{\infty} e^{-qc} c^2 f(c) dc = \frac{d^2}{dq^2} \varphi(q).$$

所以

$$\frac{d}{dq} [q\varphi(q)] + \beta \frac{d^2}{dq^2} \varphi(q) + \alpha(\beta P - 1)\varphi(q) = \alpha e^{\beta/2} e^{-q} \varphi(q).$$

代入

$$\varphi(q) = e^{-q^2/4\beta} \psi(q),$$

我們消去一次導數項:

$$-\beta \psi''(q) = \left[-\frac{q^2}{4\beta} - \alpha e^{\beta/2} e^{-q} + \alpha(\beta P - 1) + \frac{1}{2} \right] \psi. \quad (4.97)$$

如果我們換成用傅立葉變換

$$\varphi(\omega) = \int e^{i\omega c} f(c) dc,$$

和代進

$$\psi(\omega) = e^{-\omega^2/4\beta} \varphi(\omega),$$

我們得到

$$\beta \psi''(\omega) = \left(\frac{\omega^2}{4\beta} + \alpha e^{\beta/2} e^{i\omega} + \alpha(\beta P - 1) + \frac{1}{2} \right) \psi(\omega). \quad (4.98)$$

在這個變換的標記裡邊界條件不是確實地知道。但是，可能的是唯一需要的限制是函數 $\psi(\omega)$ 或 $\varphi(\omega)$ 每處都是有限的。現在我們原則上可以找出 α 與 P 的函數關係。

4.9 凝結的簡短討論

對一個諸如以上所考慮的排斥力一維氣體並沒有凝結現象。讓我們反過來考慮排斥力與吸引力共存的情形，正如圖4.11所顯示出的位勢。在 $T = 0^\circ\text{K}$ 時所有的原子都會互相相鄰，對應於圖4.11的 $V_{\text{最小}}$ 位置:



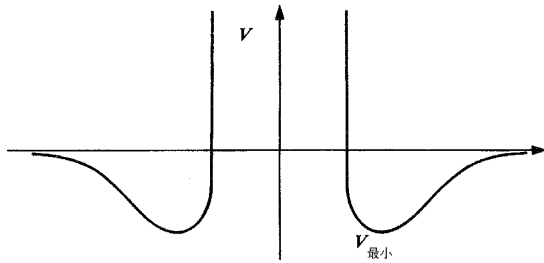



圖 4.11: 一個有排斥力及吸引力的位勢。

當溫度增加時有一個連續的過渡從“固體”到一組原子群: ○○○ ○○○○
○○○。要將一組原子分成兩組的能量差不多等於要拆開兩個原子的能量，我們叫這個做 ϵ 。這樣拆開一組的機率是 $e^{-\epsilon/kT}$ ，而溫度升高時它會差不多均勻地發生。在三維時我們可以有一組 N 個粒子 。要切開這組

的能量是 $\epsilon = N^{2/3}\Delta$ ，其中 Δ 差不多是從這一組中拿走一個原子的能量。所以要將這樣一組拆開的機率是 $e^{-N^{2/3}\Delta/kT}$ 。 N 越大要更高溫度 T 使得會有一個有限的機率拆開一大組的原子。因此，在一維的情形，拆開一組的原子需要有限的能量，有限數目的組群會存在，而在凝結態(就是在最大組群中)的原子(基本上是無限數)的比例是零。在三維的情形，因為機率因子 $e^{-N^{2/3}\Delta/kT}$ 的關係，全部氣體的一個有限比例可以在一個有限溫度之下存在成凝結態。

對固體來說，差別是更微妙。在一維時，當溫度升高時，設一個原子相對於其他原子的位置的平均方誤差為 δ^2 。這樣，對一組 N 個原子，第一個與最後一個原子離開完美晶格形態的位置平均方誤差為 $N\delta^2$ 。誤差會“傳播”出去(就某種意義而言)，而當溫度增加時，固體會單調地膨脹。訊息只有一條路徑可以傳遞。在三維的情形，一個原子在一處會影響一個遠處的原子比一維的情形更強烈—兩個原子之間會有更多的路徑來傳遞訊息。因此要熔解一個固體我們需要足夠高的溫度 T 使得熱能可以征服這些“多路徑”的力。

第五章 有序、非有序理論

5.1 簡介

我們現在要考慮新一類的統計力學問題，這些問題不牽涉原子的運動而只與他們在晶格上的位置有關。更準確一點，我們將會考慮含有兩種原子的合金。例如，像圖5.1所顯示的正立方晶格中會有一些較低能量的A類及B類原子在晶格上的排列。讓我們考慮零溫的情形。基本上兩類型的晶格排列是可能的，其中之一就如附圖所顯示一樣而它們可以從以下的物理觀點來了解。設 V_{AB} 為不同原子的作用位能， V_{AA} 及 V_{BB} 為相同原子之間的位能。如果 $V_{AB} > (V_{AA} + V_{BB})/2$ ，則A原子比較喜歡接近A原子，B原子也同樣地喜歡接近B原子。固體會分成兩個明顯不同的部分——一部分只有A原子而另一部分只有B原子。如果 $V_{AB} < (V_{AA} + V_{BB})/2$ ，A原子及B原子會在固體中交替出現。如果我們將固體加熱，慢慢地A原子與B原子會隨意地交換位置直至到了居理溫度，秩序會“熔解”；當到達更高的溫度，非有序態開始形成。我們有興趣要計算這樣的一個系統的配分函數。

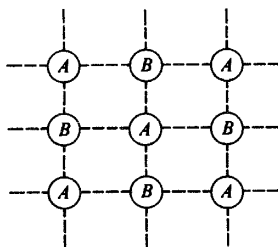


圖 5.1: 兩種原子A與B的正立方體晶格。

$$e^{-\beta F} = \sum_{\text{原子排列}} \exp \left(- \sum_{(i,j \text{ 聯線})} \beta V_{ij} \right).$$

定義

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= +1 \quad \text{對 } A \text{ 原子,} \\ &= -1 \quad \text{對 } B \text{ 原子.} \end{aligned}$$

$N_A, N_B = A, B$ 原子分別的數目.

這樣

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \varepsilon_j &= +1 \quad AA \text{ 對,} \\ &= +1 \quad BB \text{ 對,} \\ &= -1 \quad AB \text{ 對.} \end{aligned}$$

當我們只考慮最近鄰作用，而且 $N_A + N_B$ 為常數，我們將作用能寫成

$$V_{ij} = a \varepsilon_i \varepsilon_j + b \left(\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} \right) + c.$$

然後，

$$\begin{aligned} V_{AA} &= a + b + c, \\ V_{BB} &= a - b + c, \\ V_{AB} &= -a + c, \end{aligned}$$

和

$$2a = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} - V_{AB}.$$

如此，配分函數方程式的冪指數是

$$\exp \left(-\beta a \sum_{i,j} \varepsilon_i \varepsilon_j \right) \exp \left(-\beta b \sum_{i,j} \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} \right) \exp(-\beta c).$$

最後的冪指數 $e^{-\beta c}$ ，是一個常數，可以不加入計算。

在 $\sum_{\text{聯線}}(\varepsilon_i + \varepsilon_j)/2$ 求和中，每一個原子會貢獻若干次。一個原子貢獻的次數等於它聯線的數目，就是它的最近鄰的數目。例如，對兩維平方晶格的情形，每個原子有四個最近鄰；所以

$$\sum_{\text{聯線}} \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} = 2(N_A - N_B).$$

一般來說，如果 N_A 與 N_B 保持不變，我們可以忽略掉 $\sum(\varepsilon_i + \varepsilon_j)/2$ 項因為它跟原子的排列無關。問題就是要計算配分函數的這個量

$$\sum \exp\left(-\beta a \sum_{i,j} \varepsilon_i \varepsilon_j\right) = \sum \exp\left(-H \sum_{\text{聯線}} \varepsilon_i \varepsilon_j\right).$$

但是當我們對原子所有的排列作相加時， $N_A - N_B$ 為常數的限制會引起困難。要放鬆這個限制，我們放進通常所謂的“化學勢”。換句話說，我們將問題改變(但我們沒有改變解的結果)成 $N_A - N_B$ 可變化。隨著 $N_A - N_B$ 的改變，就是化學勢的等量增加，最後的效應是令某一比例的 N_A/N_B 變成最可能值。在這個情形，我們不可以忽視

$$\sum_{\text{聯線}} \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} = \sum_{\text{原子}} \varepsilon_i.$$

我們的問題簡化成要計算

$$\sum \exp\left(-H \sum_{\text{聯線}} \varepsilon_i \varepsilon_j - J \sum_{\text{原子}} \varepsilon_i\right),$$

其中，在對所有可能排列作相加，我們仍然取 $N_A + N_B$ 為定值但並不分別令 N_A 或 N_B 為固定值。如果 $J = 0$ ，我們很明顯的是解 $\langle N_A \rangle = \langle N_B \rangle$ 的問題。作為練習，我們會計算一維情形的以上的求和。然後我們會考慮一個對二維及三維都可用的近似方法，而最後我們會精確的計算二維時的和。三維的精確解到目前為止還沒有找出來。

應該注意到以上的模型也可作為鐵磁性的模型。我們可以詮釋 $\varepsilon_i = +1$ 為上旋，而 $\varepsilon_i = -1$ 為下旋，這裡原子看成是有半整數自旋。鐵磁性的一個更好模型是取

$$\text{罕密吞量} = H \sum_{\text{聯線}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j,$$

其中 S_i 為第 i 個原子的自旋算符。這個模型並不等價於有 $\varepsilon_i \varepsilon_j$ 項的模型。例如，一個兩個原子的系統有

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} [(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - \frac{3}{2}\hbar^2],$$

$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ 取 $\frac{1}{4}\hbar^2$ 值的機率是取 $-\frac{3}{4}\hbar^2$ 值機率三倍之多。就是說，自旋為 $\frac{1}{2}$ 的兩個原子有三種方式合成為自旋為 1 的系統，但只有一種方式結合成自旋為零的系統。但是， $\varepsilon_i \varepsilon_j$ 取它的兩個可能值時有相同的機率。

雖然兩個模型是不一樣的，定性的結果是相似的。在這一章的後半部我們會討論能量項為 $\varepsilon_i \varepsilon_j$ 的模型。這就是易辛模型。

5.2 一維中的有序與非有序

作為一個練習，在一維的情形讓我們計算

$$e^{-\beta F} = \sum_{\substack{\varepsilon_1 = \pm 1 \\ \varepsilon_2 = \pm 1 \\ \dots}} \exp\left(-H \sum \varepsilon_i \varepsilon_{i+1} - J \sum \varepsilon_i\right).$$

首先，假設 $J = 0$ 。這樣討論這個問題的一個容易方法是去定義一個新變數：

$$\eta_i = \begin{cases} 1 & \text{如果 } \varepsilon_i = \varepsilon_{i+1}, \\ -1 & \text{如果 } \varepsilon_i = -\varepsilon_{i+1}. \end{cases}$$

然後

$$\begin{aligned} e^{-\beta F} &= \sum_{\substack{\eta_1 = \pm 1 \\ \eta_2 = \pm 1 \\ \dots}} e^{-H \sum \eta_i} = \left(\sum_{\eta_1 = \pm 1} e^{-H \eta_1} \right) \left(\sum_{\eta_2 = \pm 1} e^{-H \eta_2} \right) \dots \\ &= (2 \cosh H)^N. \end{aligned}$$

所以 $F = -N/\beta \ln(2 \cosh H)$ ，而我們完成了整個計算。

如果 $J \neq 0$ ，以上的方法就不成了。我們要用一個現在熟悉的技巧。就是說，我們創做出一個新問題，在 N 很大時跟舊問題差不多是一樣的，但是新問題允許一個遞推關係成立。我們會嘗試計算粒子在最末端有固定值 ε 的一個系統的配分函數。

設

$$X_N(\varepsilon_{N+1}) = \sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N} \exp \left[-H(\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \varepsilon_{N+1}) - J(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_{N+1}) \right].$$

則

$$X_{N+1}(\varepsilon_{N+1}) = \sum_{\varepsilon_{N+1}=\pm 1} X_N(\varepsilon_{N+1}) \exp [-H\varepsilon_{N+1}\varepsilon_{N+2} - J\varepsilon_{N+2}].$$

很大數目的原子的自由能應該與原子的數目成正比；所以

$$X_{N+1}(\varepsilon_{N+2}) = e^{\beta\mu} X_N(\varepsilon_{N+2}),$$

其中對很大的 N 時 μ 是跟 N 無關的。自由能就是 $F = -\mu N$ 。遞推關係就變成兩個聯立的線性方程式

$$e^{\beta\mu} X_N(y) = \sum_{\chi=\pm 1} X_N(\chi) e^{-H\chi y - Jy} \quad \text{其中} \quad y = \pm 1.$$

如果我們將 $(X_N(1), X_N(-1))$ 看成是以上方程式的一個本徵向量則 $e^{\beta\mu}$ 就是本徵值。我們很容易就看到如何做下去。要找出 $e^{\beta\mu}$ ，我們需要解

$$0 = \det \begin{pmatrix} e^{-H-J} - e^{\beta\mu} & e^{H+J} \\ e^{H-J} & e^{-H+J} - e^{\beta\mu} \end{pmatrix}.$$

結果是

$$e^{\beta\mu} = e^{-H} \cosh J \pm e^H \sqrt{1 + e^{-4H} \sinh^2 J}.$$

這裡有兩個解；而我們要取那一個呢？如果我們回頭看 $J = 0$ 的情形，很明顯的 $e^{\beta\mu}$ 變成 $2 \cosh H = e^H + e^{-H}$ ，所以一般的結果是

$$e^{\beta\mu} = e^{-H} \cosh J + e^H \sqrt{1 + e^{-4H} \sinh^2 J}.$$

問題：嘗試得出自由能寫成是數目 A 與 B 的數目的比率的函數。

5.3 二維的近似方法

你會注意到在第5.2章中，沒有一個方程式被認為是足夠重要到讓我們要給它一個編號。這是因為我們對這些答案並不特別感到興趣，而是我們想檢查這個問題一些可行的方法。也許你能夠改進及利用一些這邊描寫的方法，或是你會發現這些方法可以應用去解一個完全不一樣的問題。在這一節中，我們會摩索探討另一個問題：一個二維平方晶格的有序及非有序。為了簡單起見，我們設 $J = 0$ 。

一個處理方案是找出一個遞推關係。要達成這個目的，我們要算當所有在最後一列的 ε 都是固定的配分函數。假設有 M 列每列有 N 個粒子，同時設 $X_M(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N)$ 為配分函數。正如在一維的情形一樣，自由能正比於原子的數目。結果是

$$\begin{aligned} e^{\beta\mu N} X_M(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) &= X_{M+1}(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \\ &= \sum_{\theta_1, \dots, \theta_N} \exp\{-H[\varepsilon_1\theta_1 + \varepsilon_2\theta_2 + \dots + \varepsilon_N\theta_N]\} \\ &\quad \times \exp\{-H[\varepsilon_1\varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\} X_M(\theta_1, \dots, \theta_N). \end{aligned} \quad (5.1)$$

第5.2章對應的方程式需要去對角化一個二乘二的矩陣。以上的方程式需要對角化一個 2^N 乘 2^N 矩陣。

給出一個矩陣方程式 $M\mathbf{A} = \lambda\mathbf{A}$ ，其中 M 是厄米矩陣，要找出這個解的最大或最小本徵值 λ 的一個熟知方法就是去找 $\mathbf{A} \cdot M\mathbf{A} / \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ 的極值。這個方法可以應用到方程式(5.1)。設

$$X_N(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) = \exp\left\{-\frac{1}{2}H[\varepsilon_1\varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\right\} Z(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N).$$

則方程式(5.1)變成

$$\begin{aligned} e^{\beta\mu N} Z(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) &= \sum_{\theta_1, \dots, \theta_N} \exp\left\{-\frac{1}{2}H[\varepsilon_1\varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\right\} \\ &\quad \times \exp\left\{-\frac{1}{2}H[\theta_1\theta_2 + \dots + \theta_{N-1}\theta_N]\right\} \\ &\quad \times \exp\{H[\varepsilon_1\theta_1 + \dots + \varepsilon_N\theta_N]\} Z(\theta_1, \dots, \theta_N). \end{aligned}$$

我們做了這個代換是為了得出一個對稱實數矩陣的本徵值方程，這就是一個厄米矩陣。然後為了解這個方程式我們要找 I/D 的極值，其中

$$I = \sum_{\theta_i, \varepsilon_i} Z(\theta_1, \dots, \theta_N) Z(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \exp \left\{ -\frac{1}{2} H [\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_{N-1} \varepsilon_N] \right\} \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} H [\theta_1 \theta_2 + \dots + \theta_{N-1} \theta_N] \right\} \exp \left\{ -H [\varepsilon_1 \theta_1 + \dots + \varepsilon_N \theta_N] \right\} . \\ D = \sum_{\varepsilon_i} |Z(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)|^2 .$$

當然，似乎你並不可能得出 I/D 的正確極值。但是有可能得出一個近似的解如果我們聰明地選擇一個合適的函數 $Z(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ 。要更有系統一點，我們可以選一組的函數 $Z_\alpha(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ ，然後對 α 求 I/D 的最大值。 $e^{\beta\mu N}$ 應該等於 I/D 的最大可能值。

問題: 找出你所能找出 I/D 的最大值。在計算某一些求和時，嘗試設 $\theta_N = \theta_1$ 及 $\varepsilon_N = \varepsilon_1$ ；如果兩維晶格繞在一個圓柱上計算會簡化。

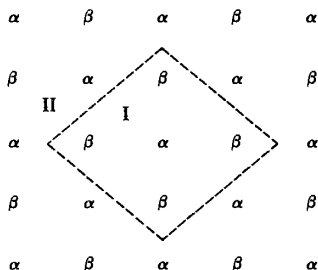
我們考慮絕對零度時的作用使得 A 類原子與 B 類原子交錯在晶格上排列。對二或三維情形，如果溫度夠低的話，晶體會有長程序。如果我們知道晶體某一區內是那一類的原子在每一晶格上，我們知道在比較遠的地方那一類的原子有可能被發現。注意在一維的情形在一個晶格點存在不對的原子會反轉缺陷的另一邊原子的預期秩序。所以，在二或更高的維次，我們可以引進 α 位與 β 位，這裡 α 位就是那些晶格點比較大機率找到 A 原子。在一維時我們不能這樣做。在二維的情形貝特利用 α 與 β 位的觀念來近似的描寫有序、非有序現象*。

跟隨著貝特的做法，我們將專注晶格上數個原子而將其他原子的效果用一個參數來描寫。我們只詳細檢驗圖5.2虛線內的原子(區域I)。

在整個晶體內一個特定原子的分佈的機率為 $\exp(-H \sum_{\text{聯線}} \varepsilon_i \varepsilon_j)$ (我們假設 A 原子的數目與 B 原子的數目一樣)。如果我們只考慮區域I中五個原子，我們要將四個外位 β 原子受區域II影響的效果連帶考慮進去。我們近似地處理這個問題，就是說某一個特定五個原子的分佈的相對機率是 $\varepsilon^n \exp(-H \sum \varepsilon_i \varepsilon_j)$ ，其中 n 就是在區域I內 β 位佔有不對的原子(A)的數目。我們只對區域I的四個聯線求和。 ε 可以想像成

$$\varepsilon = \frac{\text{區域I中}\beta\text{位有一個}A\text{原子的原生機率}}{\text{區域I中}\beta\text{位有一個}B\text{原子的原生機率}} .$$

*Bethe, H. *Statistical Theory of Superlattices*, Proc. Roy. Soc. **150**, 552 (1935)

圖 5.2: 二維晶格含 α 位與 β 位。

所謂“原生機率”就是說在相互作用產生熱力學效應之前的機率。所以，就算在區域I的原子沒有相互作用，區域I的四個外原子跟區域II的作用仍會令 β 位由B原子佔據著。要注意的是 n 不是區域I內佔不對原子的位置的總數。如果中心的 α 位有一個B原子，對相對的機率我們不需要乘上另一個的 ε 因為區域II並不與那個原子直接作用。也要注意區域I內的原子可以透過區域II互相影響，所以 ε 只是區域II的作用的一個近似描寫。

對一個給出的 ε 我們可以計算 w ，區域I中 α 位被B原子佔據的相對機率。我們也可以計算 w' ，區域I中 β 位被A原子佔據的相對機率。我們需要有 $w = w'$ ，因為一個不對的原子佔據某一個位置的機率是跟位置無關的。方程式 $w = w'$ 允許我們決定 ε 。

一些貝特方法得出的結果會在以下導出來。

$$w = \sum_{n=0}^4 (\text{區域I中}\alpha\text{位被B原子佔據而有}n\text{個}\beta\text{位被A原子佔據的相對機率}).$$

總共有

$$\binom{4}{n} = \frac{4!}{n!(4-n)!}$$

方式使得A原子佔據 n 個 β 位置。很容易看到

$$\sum_{\text{聯線}} \varepsilon_i \varepsilon_j = 4 - 2n.$$

然後

$$\begin{aligned}
 w &= \sum_{n=0}^4 \binom{4}{n} \varepsilon^n e^{-H(4-2n)} = e^{-4H} \sum_{n=0}^4 \binom{4}{n} (\varepsilon e^{2H})^n = e^{-4H} (1 + \varepsilon e^{2H})^4 \\
 &= (e^{-H} + \varepsilon e^H)^4. \tag{5.2}
 \end{aligned}$$

w 是一個相對而非真正的機率。α位上有一個B原子的真正機率要對 w 乘上適當的歸一化因子。

設α位上有一個A原子的相對機率為 r 。 r 的方程式會跟 w 的一樣，只是 $H \leftrightarrow -H$ 。

$$r = (e^H + \varepsilon e^{-H})^4. \tag{5.3}$$

歸一化因子是 $1/(w + r)$ ；所以位置上有一個B原子的真正機率是

$$\frac{(e^{-H} + \varepsilon e^H)^4}{(e^{-H} + \varepsilon e^H)^4 + (e^H + \varepsilon e^{-H})^4}.$$

$w' \propto \frac{1}{4}$ (區域I中β位上有A原子的預期數目)，

$$\begin{aligned}
 w' &= \frac{1}{4} \sum_{n=0}^4 n [(n \text{ 個 } \beta \text{ 位上被 A 原子佔據和 } \alpha \text{ 位上有一個 B 原子的相對機率}) \\
 &\quad + (n \text{ 個 } \beta \text{ 位上被 A 原子佔據和 } \alpha \text{ 位上有一個 A 原子的相對機率})] \\
 &= \frac{1}{4} \sum_{n=0}^4 n \binom{4}{n} \varepsilon^n [e^{-H(4-2n)} + e^{H(4-2n)}] \\
 &= \sum_{n=1}^4 \binom{3}{n-1} \varepsilon^n [e^{-H(4-2n)} + e^{H(4-2n)}] \\
 &= \varepsilon e^H (e^{-H} + \varepsilon e^H)^3 + \varepsilon e^{-H} (e^H + \varepsilon e^{-H})^3. \tag{5.4}
 \end{aligned}$$

使方程式(5.2)的 w 與方程式(5.4)的 w' 相等，我們得出

$$(e^{-H} + \varepsilon e^H)^4 = \varepsilon e^H (e^{-H} + \varepsilon e^H)^3 + \varepsilon e^{-H} (e^H + \varepsilon e^{-H})^3.$$

所以

$$(e^{-H} + \varepsilon e^H)^3 (e^{-H} + \varepsilon e^H - \varepsilon e^H) = \varepsilon e^{-H} (e^H + \varepsilon e^{-H})^3.$$

簡化我們 ε 的方程式，我們得到

$$\varepsilon^{1/3} = \frac{e^{-H} + \varepsilon e^H}{e^H + \varepsilon e^{-H}}. \quad (5.5)$$

注意如果 ε 滿足方程式(5.5)， $1/\varepsilon$ 也是。這是對的因為在我們推導的過程我們並沒有指定 α 位，或是 β 位上，那一個會有比較大的機率被 A 原子佔據。

解出 e^{2H} 成 ε 的函數，我們可以得出兩個解：一是

$$e^{2H} = \frac{\varepsilon^{2/3} - \varepsilon^{-2/3}}{\varepsilon^{1/3} - \varepsilon^{-1/3}} = \varepsilon^{1/3} + \varepsilon^{-1/3} \quad (5.6)$$

或者是 $\varepsilon = 1$ 而 H 是任意的(第二個解最容易從方程式(5.5)看出來)。

$\varepsilon^{1/3} + \varepsilon^{-1/3}$ 的最小值為2；所以如果 H 是太小(高溫)我們一定要取 $\varepsilon = 1$ 。從 ε 的定義來看， $\varepsilon = 1$ 對應於完全無序。我們預期一些熱力學量或它們的導數會出現不連續性當完全無序開始出現。

作為用以上有序、非有序模型去計算一個熱力學量的例子，讓我們計算一下總能。

假設聯線 $A-B$ 的機率為 p 。則一個聯線機率為 p 而貢獻能量 $-H/\beta$ ，機率為 $(1-p)$ 而貢獻能量 $+H/\beta$ 。能量的期望值就是

$$E = (\text{聯線的數目}) \left[p \left(\frac{-H}{\beta} \right) + (1-p) \left(\frac{+H}{\beta} \right) \right] = \frac{2NH}{\beta} (1-2p) \quad (5.7)$$

其中 N 是原子的數目。

$$\frac{1}{w+r} [\varepsilon e^H (e^{-H} + \varepsilon e^H)^3]$$

是區域 I 中一個給出的 β 位上有一個 A 原子而 α 位上有一個 B 原子的機率。除了歸一化因子 $1/(w+r)$ ，這是 w' 中的其中一項。

$$1 - \frac{1}{w+r} [\varepsilon e^{-H} (e^H + \varepsilon e^{-H})^3]$$

是區域 I 中一個給出的 β 位上有一個 B 原子而 α 位上有一個 A 原子的機率。一個 α 位和 β 位的聯線是 $A-B$ 對的機率就是

$$p = \frac{\varepsilon e^H (e^{-H} + \varepsilon e^H)^3}{w+r} + \left(1 - \frac{\varepsilon e^{-H} (e^H + \varepsilon e^{-H})^3}{w+r} \right). \quad (5.8)$$

H/β 是一個與溫度無關的常數。利用方程式(5.7)與(5.8)我們可得出 $C_V =$

$\partial E/\partial T$ 。從以下的方程式我們可得出熵的公式

$$S(T) = S(T) - S(0) = \int_0^T C_V \frac{dT'}{T'}. \quad (5.9)$$

在 $T = \infty$ 時，我們可以從這個定義計算出正確的熵。記得 $S = -k \sum_n P_n \ln P_n$ ，其中 P_n 是 n 態的機率。我們的 N -原子系統有 2^N 個態，而在無窮溫度時每一個態都有相同的機率。所以

$$S = -k(2^N) \left(\frac{1}{2^N} \ln \frac{1}{2^N} \right) = Nk \ln 2. \quad (5.10)$$

我們近似的計算，利用方程式(5.9)給出 $S = Nk(0.697)$ 而不是 $Nk(0.693)$ 。

5.4 昂薩格問題

考慮一個含 N 個原子的兩維平方晶格。每一個原子可以用 $+1$ 及 -1 來標記。就是說第 i 個原子攜帶一個數目 ε_i ，而它可取 $+1$ 或 -1 值。作用能量是最近鄰形式數值是 $+H\varepsilon_i\varepsilon_j$ ，我們用 kT 做單位。系統的一個形態就是給出每一個原子的 ε_i 值。問題是要計算系統的自由能。

配分函數是

$$Q = \sum_{\text{所有態}} e^{-\beta E_K},$$

$$Q = \sum_{\text{所有態}} e^{-\sum^* H\varepsilon_i\varepsilon_j} = \sum_{\text{所有態}} \prod^* e^{-H\varepsilon_i\varepsilon_j},$$

其中 \sum^* 和 \prod^* 代表對一對晶格相鄰點 i 及 j 的求和及求積。很容易看出來如果 H 的正負符號改變了， Q 仍是一樣。為了方便起見我們寫下

$$Q = \sum_{\text{所有態}} \prod^* e^{H\varepsilon_i\varepsilon_j} \quad (5.11)$$

而且取 H 為正的。

因為 $\varepsilon_i\varepsilon_j = \pm 1$ ，

$$\frac{e^H + e^{-H}}{2} + \varepsilon_i\varepsilon_j \frac{e^H - e^{-H}}{2} = e^{+\varepsilon_i\varepsilon_j H}$$

明顯是對的。所以

$$\begin{aligned} e^{H\varepsilon_i\varepsilon_j} &= \cosh H + \varepsilon_i\varepsilon_j \sinh H \\ &= \cosh H(1 + \varepsilon_i\varepsilon_j T), \end{aligned} \quad (5.12)$$

其中 $T = \tanh H$ (注意在這章節中 T 並不代表溫度)。從方程式(5.11)和(5.12)我們發現

$$Q = \sum \prod^* [\cosh H(1 + \varepsilon_i\varepsilon_j T)]. \quad (5.13)$$

記得對一個 N 原子的晶格有 $2N$ 個聯線，我們就有

$$Q = \cosh^{2N} H \sum_{\text{所有態}} \prod^* (1 + \varepsilon_i\varepsilon_j T) \equiv 2^N Q' \cosh^{2N} H. \quad (5.14)$$

我們現在要算出修改的配分函數。

$$Q' = \frac{1}{2^N} \sum_{\text{所有態}} \prod^* (1 + \varepsilon_i\varepsilon_j T). \quad (5.15)$$

對乘積來展開，我們利用 \sum_i^* 來表記對所有可能的 l 個不同的聯線求和。這樣

$$2^N Q' = \sum_{\varepsilon_1=\pm 1} \cdots \sum_{\varepsilon_N=\pm 1} \left\{ 1 + T \sum_1^* \varepsilon_i\varepsilon_j + T^2 \sum_2^* (\varepsilon_i\varepsilon_j)(\varepsilon_{i'}\varepsilon_{j'}) + \cdots \right\}. \quad (5.16)$$

注意在每一項中， ε 成對出現對應於一對最近鄰，而在同一個乘積中不會有同一對出現兩次。

將每一個 $\varepsilon_i\varepsilon_j$ 對聯想成原子 i 與原子 j 的聯線 (i 與 j 為最近鄰)。每一項 2^l 個 ε 的乘積可以看成是一組 l 個聯線的圖表。因為在一個指定項裡 $\varepsilon_i\varepsilon_j$ 不會出現兩次，在一個圖表中一個聯線不會出現兩次。例如，圖5.3給出

$$(\varepsilon_1\varepsilon_2)(\varepsilon_3\varepsilon_4)(\varepsilon_5\varepsilon_6)(\varepsilon_1\varepsilon_5)(\varepsilon_2\varepsilon_6)(\varepsilon_3\varepsilon_7)(\varepsilon_4\varepsilon_8)(\varepsilon_7\varepsilon_8)(\varepsilon_{10}\varepsilon_{11})(\varepsilon_{10}\varepsilon_{14}).$$

相關的圖表。現在，

$$\sum_{\varepsilon=\pm 1} \varepsilon = 0 \quad \text{和} \quad \sum_{\varepsilon=\pm 1} \varepsilon^2 = 2. \quad (5.17)$$

從方程式(5.16)和(5.17)來看，很清楚的只有那些每一個出現偶數次的

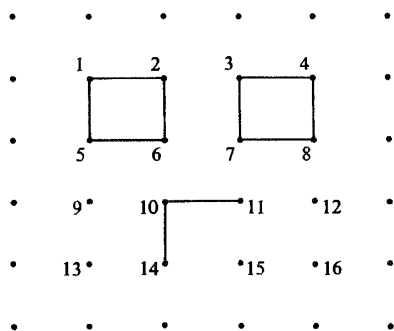


圖 5.3: 一組 l 個聯線的圖表。

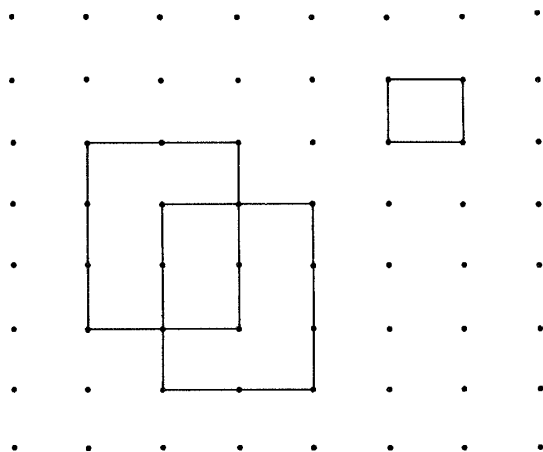


圖 5.4: 一個封閉圖表的例子。

項才對 Q' 有貢獻。這等價於說只有圖表中每一個原子或晶格點從它出發有偶數(0,2,或4)的聯線才對 Q' 有貢獻。換句話說,有貢獻的圖表一定是簡單封閉的多邊形沒有相同邊的疊合。這些圖表可以稱為“封閉圖表”。

圖5.4給出一個封閉圖表的例子。注意圖5.3並不是封閉的而且對 Q' 不貢獻。圖5.5是另一個非封閉圖表的例子,貢獻是零。方程式(5.16)中每一項對應於一個封閉圖表,其中每一個 ϵ 出現偶數次(0,2,或4),所以很簡單的

就等於 T^L ，其中 L 是聯線的數目。對所有的 ε_i 相加給出一個 2^N 的因子，而這個因子會被方程式(5.16)左邊的 2^N 抵消。所以每一個長度為 L 的封閉圖表對 Q' 貢獻出一項 T^L ；所以

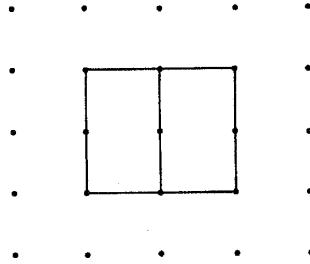


圖 5.5: 一個“非封閉”圖表的例子。

$$Q' = \sum_L g(L) T^L, \quad (5.18)$$

其中是 $g(L)$ 可以在晶格上劃出來長度為 L 的封閉圖表的數目。注意除非 L 是偶數 $g(L) = 0$ ，所以 T 的正負符號(就是 H 的正負符號)並不重要，正如我們所預期的。

找出臨界點的方法

讓我們離開主題一下子，現在我們要介紹一個方法(首先由克拉馬西和萬尼爾提出)用來找出昂薩格問題的轉變點。這個方法並不足以找出配分函數的解析公式。

考慮晶格上的一個封閉圖表。將晶格方塊的中點標記為 $\mu_i = +1$ 如果它是在圖表內， $\mu_i = -1$ 如果它是在外面。(參考圖5.6)

考慮不同 μ_i 值連接中點的一個聯線(---)。每一個這樣的聯線對應於封閉圖表的一個聯線(因為每一個---聯線與一個—聯線相切)。

我們現在有兩個晶格。新的晶格是將舊晶格中點放上描寫 μ_i 的“原子”而形成。對新的晶格而言我們可以在一個溫度 T' 討論它的配分函數 Q 使得作用能在 kT' 是 h (以 \hbar 為能量單位)。這樣

$$Q(h) = \sum_{\text{所有態}} \prod^* e^{h\mu_i\mu_j}.$$

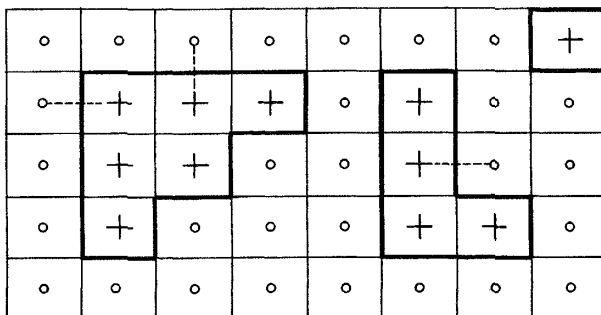


圖 5.6: 晶格方塊的中點標記為+在封閉圖表內，而標記為-在封閉圖表外。

如果 $\mu_i = +\mu_j$ ，則 $\mu_i\mu_j = +1$ 會對配分函數貢獻 e^{+h} 。如果 $\mu_i = -\mu_j$ 則貢獻是 e^{-h} 。

現在如果在一個給定的態中有 L 個不同的聯線和 $2N - L$ 個相同的聯線，則貢獻到 $Q(h)$ 是

$$e^{-Lh}e^{(2N-L)h},$$

所以

$$Q(h) = e^{2Nh} \sum_L m(L) e^{-2Lh},$$

其中 $m(L)$ 是不同的聯線可以在晶格上排列的數目。

但從之前的辯論(關於--- 聯線與— 聯線)， $m(L) = g(L)$ ，其中 $g(L)$ 由方程式(5.18)定義。

因此

$$Q(h) = e^{2Nh} \sum_L g(L) e^{-2Lh},$$

$$Q(H) = 2^N \cosh^{2N} H \sum_L g(L) T^L.$$

讓我們現在定義 h 成 $e^{-2h} = T = \tanh H$ 。這樣：

$$Q(h) = \tanh^{-N} \sum_l g(l) T^l,$$

我們得出恆等式

$$Q(H) = 2^N \cosh^{2N} H \tanh^N H Q(h)$$

現在，當 H 是大， h 是小；如果 $Q(H)$ 有一個奇異點， $Q(h)$ 也是一樣。就是如果有一個轉變點在 $H_{\text{臨界}}$ ，則也有一個轉變點在 $h_{\text{臨界}}$ 。如果我們假設只有一個轉變或居里點， $H_{\text{臨界}} = h_{\text{臨界}}$ 和 $H_{\text{臨界}} = -\frac{1}{2} \ln(\tanh H_{\text{臨界}})$ 。這樣我們可以解出

$$H_{\text{臨界}} = \frac{1}{2} \log(1 - \sqrt{2}).$$

你們可能希望我們可以利用恆等式

$$Q[x] = 2^N \cosh^{2N} x \tanh^N x Q[-\frac{1}{2} \ln \tanh x] \quad (5.19)$$

去找出 $Q(x)$ 更多個 x 值只要給出 $Q(x)$ 的一個 x 值。只要將 x 代入方程式(5.19)的左邊而得出 Q 在另一點的值，

$$x' = -\frac{1}{2} \ln \tanh x.$$

我們就可以得出在

$$x'' = -\frac{1}{2} \ln \tanh x'.$$

的 Q 值。不幸的是， $x'' = x$ ，所以這個方法不是很有用。

昂薩格問題的延續

稱 $h(l)$ 為從原子(原點)出發，在晶格上走過 l 步回到原點而每個聯線的使用不會超過兩次。在 $h(l)$ 中我們不分開計算同一個多邊形不同的兩個或更多的路徑。

為了要進行計算，我們需要對晶體裡不同的 l 多邊形的求和公式。圖5.7中 A 原子的 $h(l)$ 多邊形會與其他原子的 $h(l)$ 多邊形重複計算，如圖5.7的 B 。每一個多邊形會出現 l 次。所以，每原子多邊形的數目為 $h(l)/l$ 。設

$$q = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{h(l)}{l} T^l. \quad (5.20)$$

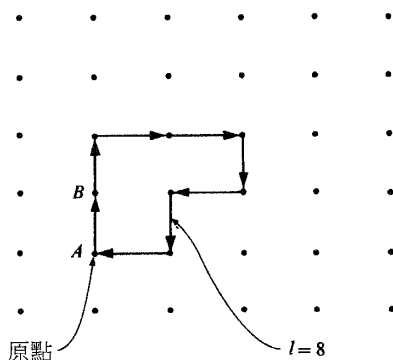


圖 5.7: 回到原點而使用的聯線不重複兩次的一個多邊形。

我們有

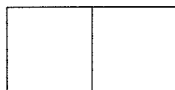
$$Q' = \sum_L g(L)T^L = \sum_{\text{封閉圖}} T^L,$$

但我們需要計算出 Q' 的公式。我們首先計算出 Q' 的一個近似公式，然後我們利用一個技巧去做修正。

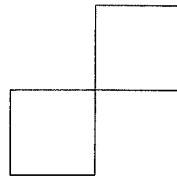
一個封閉圖的一項可以想成是各個多邊形出來的項的乘積。零個多邊形對 Q' 的貢獻簡單的就是1。只有一個多邊形的圖的貢獻是 Nq ，因為含長度為 l 一個多邊形的圖的數目為 $Nh(l)/l$ 。一對多邊形，一個長度為 l ，另一個長度為 l' 的圖的貢獻為 $(Nh(l)/l)(Nh(l')/l')T^{l+l'}$ ，所以任何長度的一對多邊形的貢獻大約是

$$\frac{1}{2} \sum_{l,l'} \left(\frac{Nh(l)}{l} \right) \left(\frac{Nh(l')}{l'} \right) T^{l+l'},$$

其中 $1/2$ 的因子是因為我們重複數了一對的情形兩次。所以一對的貢獻大概是 $\frac{1}{2}N^2q^2$ 。我說結果是“大約”的因為我們包括了像以下的圖



雖然這一對的方塊並不是“閉合”的，因為一個聯線出現了兩次。還有



是一對的方塊而也是一個長度為8的單一多邊形，所以我們也多算了一次。如果我們持續忽略這些錯誤，我們會得出

$$Q' \approx 1 + Nq + \frac{1}{2}(Nq)^2 + \frac{1}{3!}(Nq)^3 + \dots = e^{Nq}. \quad (5.21)$$

我們的下一步自然是去修正 q 去得出正確的 Q' 。我們可以修正 $h(l)$ 去修正 q 。讓我們寫下一些修正項。

因為5.8a的多邊形

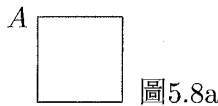
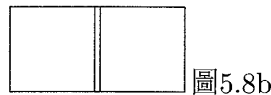


圖5.8a

出現在 Q 的一階項，我們得到5.8b

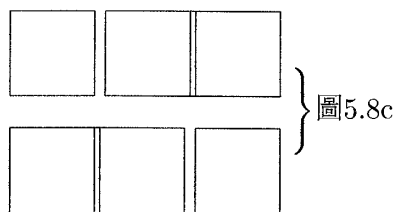


的禁止圖在二階的情形(就是，兩個多邊形的乘積)。要抵消掉5.8b的圖，我們將圖5.8b加進 $h(8)$ 再加上一個負的符號。但是在 Q' 裡我們似乎會得出這樣的項



在二階和三階時。在二階時，有兩項組成像5.8c形的圖，但是兩個都有一個負的符號:

和



就是說，有兩個方式將5.8c寫成5.8a與5.8b的乘積。到第三階時兩個二階項的其中之一會被三個(a)形的項的正乘積所抵消。要抵消另一個(c)形的二階項，我們一定要在 $h(12)$ 加進一個正的(c)項。

在方程式(5.21)中，我們數了5.8d多邊形二次；所以當我們得出一個規則怎樣算正確的 $h(l)$ 及相對的符號，我們要有一個理由在正確的 $h(l)$ 不算進(d)。

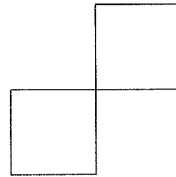


圖5.8d

現在我們看目前的情形是如何。在計算 $h(l)$ 我們預期會有麻煩因為有某些允許多邊形的限制。在修正 $h(l)$ 時我們發現一定要有不是正號貢獻的多邊形，而且一些允許的多邊形不應該被算進去。自然的做法是給每一個多邊形適當的權重，而在求和中不忽略任何一個多邊形。記得以前我們不會分別數一個多邊形兩個或更多的不同的路徑。現在我們要數所有不同的路徑，但是我們要對每一個路徑選一個權重使得我們正確的 q 會給出正確的 Q' 當我們用方程式(5.21)。

一個拓樸的定理

我們給左轉一個權重 $\alpha = e^{i\pi/4}$ ，右轉一個權重 $\alpha^{-1} = e^{-i\pi/4}$ ，同時將晶格上一個封閉路徑的所有左及右轉都算進去。卡斯、華特的拓樸定理告訴我們封閉圖(我們要算進去的圖)會計算進去，禁止的圖(例如圖5.5)當不同的路徑考慮進去後會被抵消掉。現在我們考慮一些例子要證明這個定理的簡單情形。雪曼*給出過完整的證明但是這是相當的複雜。

考慮在圖5.8a的簡單封閉多邊形。

從A出發依一個順時鐘方向回到A，我們注意要經過4個右轉給出一個總權重為

$$\alpha^{-4} = (e^{-i\pi/4})^4 = -1.$$

依反時鐘方向給出一個權重

$$(\alpha)^4 = (e^{i\pi/4})^4 = -1.$$

*Sherman, S., J. Math. Phys. 1, 202 (1960); 4, 1213 (1963).

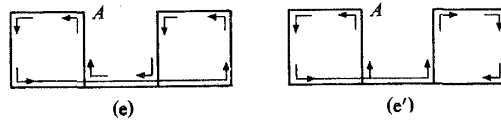


圖 5.8:

總權重就是 -2 ，這個簡單的多邊形確實是算進去。要得到正確的權重為 1 ，我們要對全體乘上 $-1/2$ 。

現在考慮圖5.8e及e'的多邊形：

在圖5.8(e)中，路徑走出來是(從A出發)總共有6個左轉和2個右轉給出一個總權重為 $\alpha^6(\alpha^{-2}) = (\alpha^4) = -1$ 。在圖5.8(e')，路徑走出來是總共有4個左轉和4個右轉給出一個總權重為 $\alpha^4\alpha^{-4} = 1$ 。這兩個順時鐘路徑的總權重為 $-1 + 1 = 0$ 。很明顯的兩個反時鐘路徑的總權重也是零。

同樣地你應該能夠證明5.8(b), 5.8(c), 和5.8(d)和所有簡單的多邊形給出正確的貢獻(記得全體都要乘上 $-1/2$)。

計算配分函數的方法

設 q 就是我們修正後的 q 。這樣

$$q = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\{\text{修正的 } h(l)\}}{l} T^l,$$

和

$$Q' = e^{Nq} - 2T \frac{dq}{dT} = -2 \sum_{i=1}^{\infty} \{\text{修正的 } h(l)\} T^l,$$

這是所有離開及回到原點的路徑每個路徑加上一個複數“振幅”或權重的相加。這個振幅是通過每一個晶格點的振幅的乘積：

T 如果我們繼續前進：

$T\alpha$ 如果反時鐘轉向： $\alpha = e^{i\pi/4}$ ；

$T\alpha^{-1}$ 如果順時鐘轉向： $\alpha^{-1} = e^{-i\pi/4}$ ；

0如果轉了 180° 。

在我們定下的規則決定通過每一個晶格點的振幅，我們忽略了第一步要怎麼辦，它的振幅跟最後一步有關。在以下的討論，我們會計算從原點出發而從原點以下回到原點，就是向上走的振幅。因此，我們會選擇第一步的振幅的規則：

T 如果我們開始向上走；

$T\alpha$ 如果開始轉向左邊；

$T\alpha^{-1}$ 如果開始轉向右邊；

0 如果我們開始向下走。

更一般的，我們會應用以上第一步的規則來計算從原點出發到達任何晶格點 (x, y) 的振幅。我們要用四個分量來描寫這個振幅： $U(x, y)$ 為從上方到達 x, y 的振幅； $D(x, y)$ 為從下方到達的振幅； $R(x, y)$ 為從右方到達的振幅；和 $L(x, y)$ 為從左方到達的振幅。這是因為，正如以上所說的，下一步的振幅跟到達的方向有關，而我們要將它記下來。

概括的說，我們會做的就是去算 n 步後從不同方向到達 (x, y) 的振幅，然後對 n 求和。 $U_n(x, y)$ 是用了 n 步到達 (x, y) 而最後一步是向上的振幅， D_n, R_n ，與 L_n 有相同的意義。我們假設在零步時我們到達原點時是向上的。所以 $U_0(x, y) = \delta_{x,0}\delta_{y,0}$ ， $D_0 = R_0 = L_0 = 0$ 。

換句話說，零步的振幅是1如果我們是向上到達原點，而對任何的其他方向到達原點的振幅是零。定了這些零步的振幅，我們可以用遞推關係去計算任何步的振幅。我們可以寫下用 $n + 1$ 步向上到達 (x, y) 的振幅，表達成 n 步到達 $(x, y - 1)$ 的振幅。

$$U_{n+1}(x, y) = TU_n(x, y - 1) + T\alpha L_n(x, y - 1) + T\alpha^{-1}R_n(x, y - 1).$$

如果我們向上到達 $x, y - 1$ ，再向上走我們得出多一個振幅的因子 T 。如果我們從左邊到達 $x, y - 1$ ，我們需要反時鐘的轉向而要加上一個 $T\alpha$ 因子，等等。如果我們之前向下到達 $x, y - 1$ ，我們不能再向上到 x, y 因為我們不允許有反向的路徑。對 $R_n(x, y)$ ， $L_n(x, y)$ ，和 $D_n(x, y)$ 也可寫下相同的公式。

這樣可以看出我們對零步振幅的假設會給出第一步正確的振幅(如等於 T 如果我們向上走)。在對 n 求和時，我們最後要減去 $n = 0$ 的項，因為我們並不認為一個零邊的圖是一個多邊形，就算它是從原點出發和回到原點。

要簡化對 n 的求和，我們定義 $U_n(x, y)$ 的變換

$$U_n(\xi, \eta) = \sum_{x=-\infty}^{\infty} \sum_{y=-\infty}^{\infty} U_n(x, y) e^{-i\xi x} e^{-i\eta y}. \quad (5.22)$$

這樣

$$U_n(x, y) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\xi x} e^{i\eta y} U_n(\xi, \eta) \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2}.$$

例如， $U_n(x, y-1)$ 的變換是 $e^{-i\eta} U_n(\xi, \eta)$ ，和 $U_0(x, y)$ 的變換是1。變換後的方程式就是

$$U_{n+1}(\xi, \eta) = T e^{-i\eta} U_n(\xi, \eta) + 0 \cdot e^{-i\eta} D_n(\xi, \eta) + T \alpha e^{-i\eta} L_n(\xi, \eta) + T \alpha^{-1} e^{-i\eta} R_n(\xi, \eta). \quad (5.23)$$

對 $D_{n+1}(\xi, \eta)$ ， $L_{n+1}(\xi, \eta)$ ，和 $R_{n+1}(\xi, \eta)$ 我們有同樣的方程式。

如果我們設 ψ_n 為一四個分量的符號(直向量)，分量分別為 (U_n, D_n, L_n, R_n) ，我們可以寫下矩陣方程式

$$\psi_{n+1}(\xi, \eta) = T M(\xi, \eta) \psi_n(\xi, \eta), \quad (5.24)$$

其中 $M(\xi, \eta)$ 是矩陣

$$M(\xi, \eta) = \begin{pmatrix} e^{-i\eta} & 0 & \alpha e^{-i\eta} & \alpha^{-1} e^{-i\eta} \\ 0 & e^{i\eta} & \alpha^{-1} e^{i\eta} & \alpha e^{i\eta} \\ \alpha^{-1} e^{-i\xi} & \alpha e^{-i\xi} & e^{-i\xi} & 0 \\ \alpha e^{i\xi} & \alpha^{-1} e^{i\xi} & 0 & e^{i\xi} \end{pmatrix}. \quad (5.25)$$

$$\psi_0(\xi, \eta) = (1, 0, 0, 0),$$

$$\psi_1(\xi, \eta) = T M \psi_0,$$

$$\psi_2(\xi, \eta) = T M \psi_1 = (T M)^2 \psi_0,$$

⋮

$$\psi_n(\xi, \eta) = (T M)^n \psi_0.$$

這樣

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} (TM)^n \psi_0 = \frac{1}{1-TM} \psi_0,$$

是任何步到達的振幅的變換。到達原點時正是向上的振幅是

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} U_n(0,0) &= -1 + \sum_{n=0}^{\infty} U_n(0,0) \\ &= -1 + \psi_0 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\xi 0} e^{i\eta 0} \frac{1}{1-TM} \psi_0 \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2} \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\psi_0 \frac{1}{1-TM} \psi_0 - 1 \right) \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2}. \end{aligned}$$

我們可以從任何方向到達原點，所以我們需要對 ψ_0 的四個數值相加，這就是 $\psi_0 = (1, 0, 0, 0)$ ， $\psi_0 = (0, 1, 0, 0)$ ， $\psi_0 = (0, 0, 1, 0)$ ，和 $\psi_0 = (0, 0, 0, 1)$ 。結果是一個矩陣的對角和。所以

$$-2T \frac{dq}{dT} = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \text{Tr} \left[\frac{1}{1-TM} - 1 \right] \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2}, \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned} q &= \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2} \text{Tr} \left[\int_0^T \frac{1}{2t(1-tM)} + \frac{1}{2t} \right] dt \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2} \text{Tr} \left[\int_0^T \frac{-M}{2(1-tM)} dt \right] \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2} \text{Tr} [\log(1-TM)] \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2} \log \det(1-TM), \end{aligned} \quad (5.27)$$

我們用了以下的定理：

$$\text{Tr} \log A = \log \det A.$$

要證明這個恆等式，注意

$$\det e^B = \lim_{N \rightarrow \infty} (\det e^{B/N})^N = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\det \left(1 + \frac{B}{N} \right) \right]^N$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{N} \text{Tr} B \right)^N = e^{\text{Tr} B}.$$

所以， $\log \det e^B = \text{Tr} B$ 。設 $B = \log A$ 。則 $\text{Tr} \log A = \log \det A$ 。

M 可從方程式(5.25)給出，而我們可得到

$$\det [1 - TM] = (T^2 + 1)^2 - 2T(1 - T^2)(\cos \xi + \cos \eta). \quad (5.28)$$

綜合來說，我們有

$$\begin{aligned} BF/N &= -\ln Q/N, \\ Q &= 2^N (\cosh^{2N} H) Q', \\ Q' &= e^{Nq}, \\ q &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2} \log \det(1 - TM), \\ \det(1 - TM) &= (T^2 + 1)^2 - 2T(1 - T^2)(\cos \xi + \cos \eta), \\ T &= \tanh H. \end{aligned}$$

將所有的結果放在一起我們得出*

$$\frac{BF}{N} = -\ln 2 - \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2} \ln [\cosh^2 2H - \sinh 2H(\cos \xi + \cos \eta)]. \quad (5.29)$$

5.5 各樣的批註

以上我們有時假設晶格是有限的(有 N 點)而有時我們假設它是無窮的(例如我們忽略邊界效應)。因為我們假設 N 是很大，可以相信的是我們的非一致性不會有多大的差別。但是，現在我們做一些修正令一切都一致。

假設晶格的拓樸是一個環。如果我們從一個方向經過 L 點(或在垂直方向經過 L' 點) 我們會回到原點。之前，當我們計算從下方回到原點的振幅時，我們取總和

$$\sum_{n=1}^{\infty} U_n(0, 0).$$

*N. V. Vdovichenko, Soviet Phys. JETP **20**, 477 (1965) 給出昂薩格問題的稍為不一樣的處理，同時也參考 Soviet Phys. JETP **21**, 350 (1965)。

現在我們要取總和

$$\sum_{p=-\infty}^{\infty} \sum_{q=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} U_n(pL, qL').$$

像以前一樣繼續下去，替代方程式(5.29)的是

$$\begin{aligned} \frac{\beta F}{N} = & -\ln 2 - \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2} \sum_{p,q} e^{ipL\xi} e^{iqL'\eta} \\ & \times \ln [\cosh^2 2H - \sinh 2H (\cos \xi + \cos \eta)]. \end{aligned}$$

但

$$\sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{ipL\xi} = \frac{2\pi}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(\xi - \frac{2\pi n}{L}\right).$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{\beta F}{N} = & -\ln 2 - \frac{1}{2} \sum_{m=0}^L \sum_{n=0}^{L'} \frac{2\pi}{L} \frac{2\pi}{L'} \frac{1}{(2\pi)^2} \\ & \times \ln \left[\cosh^2 2H - \sinh 2H \left(\cos \frac{2\pi m}{L} + \cos \frac{2\pi n}{L'} \right) \right]. \quad (5.30) \end{aligned}$$

當 L 與 L' 趨近無窮時，方程式(5.30)接近方程式(5.29)。

我們要對方程式(5.29)的形式做一些說明。如果我們用以下的表達式

$$\beta F = -\log \sum_{\text{態}} e^{-\beta E}$$

我們可以驗證方程式(5.29)在高温($H \rightarrow 0$)和低温($H \rightarrow \infty$)時是對的。方程式(5.29)的另一個查証是透過方程式(5.19)。如果我們考慮 Q 是 $y = \sinh 2H$ 而不是 H 的函數。方程式(5.19)可以寫成一個特別簡單的形式。因為 $\sinh 2H = 2 \cosh H \sinh H = 2 \cosh^2 H \tanh H$,

$$Q(y) = 2^N \cosh^{2N} H \tanh^N H Q\left(\frac{1}{y}\right) = \sinh^N 2H Q\left(\frac{1}{y}\right) = y^N Q\left(\frac{1}{y}\right). \quad (5.19a)$$

方程式(5.29)可以寫成

$$\frac{\beta F}{N} = -\ln 2 - \frac{1}{2} \ln y - \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2} \ln \left[y + \frac{1}{y} - (\cos \xi + \cos \eta) \right]. \quad (5.29a)$$

從這裡可以看出方程式(5.19a)成立。

卡斯猜想三維昂薩格問題(正立方晶格)的解會跟方程式(5.29)的形式一樣除了 $\cos \xi + \cos \eta$ 被換成 $\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta$ 和 $d\xi d\eta / (2\pi)^2$ 被換成 $d\xi d\eta d\zeta / (2\pi)^3$ 。但是這個猜想是錯的。

讓我們改為猜想易形晶格的特殊連結不會太大的影響比熱曲線中轉變點的特性。同時，從轉變點開始做近似應該是很有價值的。如果加一個磁場進昂薩格問題中，計算配分函數的問題可以變成一個路徑積分的問題，但它還沒有解出來。問題在這裡是要同時計算路徑圍出來的面積和它的長度。

我們花了很多功夫去計算以下的公式

$$Q = \sum_{\varepsilon_i = \pm 1} \exp \left(-H \sum_{\text{聯線}} \varepsilon_i \varepsilon_j \right).$$

做得這樣麻煩的一個原因是可能你會推廣這個方法，或者是可能將這些方法應用到別的問題上。例如，在考慮一個統計力學的問題而最後我們要去計算所有路徑從原點出發和回到原點的和，而振幅與之前一步的狀態有關。主要的這就是一個馬可夫行走問題，每一步跟前一步有關。但是一個馬可夫行走問題，當每一步跟有限數目的前幾步有關的是可以處理的。用以上相同的方法，我們可以找到一步的振幅跟前 n 步有關的 Q_n 。問題是：我們可不可以找到一個有趣問題而它的配分函數就是 Q_n ？

第六章 生成與湮滅算符

6.1 一個簡單的數學問題

在這一章中我們會描述一個算符方法，這個方法在量子力學中有廣泛的應用，特別是在處理簡諧振子及描述多粒子系統。

首先我們將以下的簡單問題描述出來並且求解。假設一個算符 a 滿足

$$[a, a^+] = 1. \quad (6.1)$$

現在問題是要找自伴算符 a^+a 的本徵值，而且要找出本徵向量的關係。(注意: a^+ 表示為 a 的厄米共軛，而 $[A, B]$ 當然就是對易算子 $AB - BA$ 。)

首先我們注意到，如果 $|\alpha\rangle$ 是一個歸一化本徵向量滿足

$$a^+a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \quad (6.2)$$

則

$$\alpha = \langle\alpha|a^+a|\alpha\rangle = \|a|\alpha\rangle\|^2 \geq 0. \quad (6.3)$$

就是，本徵值都是實數而非負的。利用恆等式 $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$ ，我們觀察到

$$[a^+a, a] = [a^+, a]a = -a, \quad (6.4)$$

$$[a^+a, a^+] = a^+[a, a^+] = a^+; \quad (6.5)$$

或是，等價地，

$$(a^+a)a = a(a^+a - 1), \quad (6.4')$$

$$(a^+a)a^+ = a^+(a^+a + 1). \quad (6.5')$$

從方程式(6.4')對一個本徵向量 $|\alpha\rangle$ 我們有

$$(a^+a)|\alpha\rangle = a(a^+a - 1)|\alpha\rangle = a(\alpha - 1)|\alpha\rangle = (\alpha - 1)a|\alpha\rangle. \quad (6.6)$$

所以 $a|\alpha\rangle$ 是一個本徵值為 $\alpha - 1$ 的本徵向量，除非 $a|\alpha\rangle = 0$ 。同樣地 $a^+|\alpha\rangle$ 是本徵值為 $\alpha + 1$ 的本徵向量，除非 $a^+|\alpha\rangle = 0$ 。 $a|\alpha\rangle$ 的模方可以如以下得出

$$\|a|\alpha\rangle\|^2 = \langle\alpha|a^+a|\alpha\rangle = \alpha\langle\alpha|\alpha\rangle = \alpha,$$

或是

$$\|a|\alpha\rangle\| = \sqrt{\alpha}. \quad (6.7)$$

同樣地，

$$\|a^+|\alpha\rangle\| = \sqrt{\alpha + 1}. \quad (6.8)$$

現在假如對所有的 n ， $a^n|\alpha\rangle \neq 0$ 。這樣重覆地應用方程式(6.6)， $a^n|\alpha\rangle$ 就是 a^+a 的本徵向量而本徵值為 $\alpha - n$ 。這樣違反了方程式(6.3)因為對足夠大的 n ， $\alpha - n < 0$ 。所以對一些非負的整數 n 我們一定要有

$$a^n|\alpha\rangle \neq 0 \quad \text{但} \quad a^{n+1}|\alpha\rangle = 0. \quad (6.9)$$

設 $|\alpha - n\rangle = a^n|n\rangle/\|a^n|n\rangle\|$ ，使得 $|\alpha - n\rangle$ 是本徵值為 $\alpha - n$ 的一個歸一化本徵向量。這樣從方程式(6.7)和(6.9)，

$$\sqrt{\alpha - n} = \|a|\alpha - n\rangle\| = 0,$$

所以 $\alpha = n$ 。這顯示出 a^+a 的本徵值一定是非負的整數，而有一個“基態” $|0\rangle$ 使得

$$a|0\rangle = 0. \quad (6.10)$$

重覆地將 a^+ 作用在基態上我們看出 $(a^+)^n|0\rangle$ 的本徵值為 n ，而因為方程式(6.8)永遠不能是零。這樣 a^+a 的本徵值是 $0, 1, 2, 3, \dots$ 。

如果 $|n\rangle$ 是本徵值為 n 的一個歸一化本徵向量，則從方程式(6.8)

$$|n - 1\rangle = (1/\sqrt{n})a|n\rangle$$

是一個本徵值為 $n - 1$ 的歸一化本徵向量。我們也有

$$a^+|n - 1\rangle = (1/\sqrt{n})a^+a|n\rangle = \sqrt{n}|n\rangle.$$

所以 a^+ 作用在 $|n-1\rangle$ 給回 $|n\rangle$ (除了一個因子)，而不是其他本徵值為 n 的態。

這樣我們可以如下地構造出 a^+a 的本徵態：首先我們找出一個態 $|0\rangle$ 滿足

$$a|0\rangle = 0. \quad (6.11)$$

($|0\rangle$ 可能是唯一的；如果不是的話，我們找出其他的算符與 a 和 a^+ 對易，而我們可根據它們的本徵值對 $|0\rangle$ 來分類。) 這樣我們定義

$$|1\rangle = a^+|0\rangle; \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}a^+|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^+)^2|0\rangle; \quad \dots,$$

而一般地，

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^+)^n|0\rangle. \quad (6.12)$$

(注意我們可以在 $|n\rangle$ 的定義中加進任意的相位因子；我們的規定是取它們都是壹。) 有了這樣的定義， $|n\rangle$ 是互相正交*而滿足

$$a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad (6.13)$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad (6.14)$$

$$a^+a|n\rangle = n|n\rangle. \quad (6.15)$$

方程式(6.11)到(6.15)就是這一章的開始我們提出的問題的答案。

算符 a^+ 和 a 分別叫做“上升”和“下降”算符，因為它們升高和降低 a^+a 的本徵值。在以後的應用 a^+a 會詮釋成代表某一類粒子的數目的觀察量，在這個情形 a^+ 和 a 就叫做“生成”和“湮滅”算符。方程式(6.13)和(6.14)可以另

*因為，由於(6.12)我們有

$$\langle n|m\rangle = \langle 0|a^n(a^+)^m|0\rangle(1/\sqrt{n!m!}).$$

從方程式(6.1)我們很容易得出

$$[a, (a^+)^n] = n(a^+)^{n-1},$$

使得

$$\begin{aligned} \langle 0|a^n(a^+)^m|0\rangle &= \langle 0|a^{n-1}(a^+)^m a|0\rangle + \langle 0|n a^{n-1}(a^+)^{m-1}|0\rangle \\ &= n\langle 0|a^{n-1}(a^+)^{m-1}|0\rangle \\ &= n(n-1)\cdots(n-m+1)\langle 0|a^{n-m}|0\rangle \\ &= n!\delta_{nm} \end{aligned}$$

而正交性就跟著出來。

外表達成矩陣元:

$$\langle m|a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}, \quad (6.13')$$

$$\langle m|a|n\rangle = \sqrt{n}\delta_{m,n-1}. \quad (6.14')$$

6.2 線性簡諧振子

6.1節的結果第一個應用會是討論一維的簡諧振子，它的罕密吞算符是以下的形式

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m\omega^2}{2}x^2, \quad (6.16)$$

其中 x 和 p 是粒子的位置和動量算符和滿足

$$[x, p] = i\hbar. \quad (6.17)$$

我們的工作是去找 H 的本徵值和本徵態。

注意 $\sqrt{(m\omega/\hbar)}x$ 和 $(1/\sqrt{m\omega\hbar})p$ 是沒有因次。讓我們定義

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x + i\frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}p \right). \quad (6.18)$$

因為 x 和 p 是自伴，所以

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x - i\frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}p \right). \quad (6.19)$$

從方程式(6.17)我們得到

$$[a, a^+] = 1. \quad (6.20)$$

將 x 和 p 表達成 a 和 a^+ ，我們有

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{a + a^+}{\sqrt{2}}, \quad (6.21)$$

$$p = \sqrt{m\omega\hbar} \frac{a - a^+}{i\sqrt{2}}. \quad (6.22)$$

對罕密吞算符我們得出，

$$H = \frac{\hbar\omega}{2}(a^+a + aa^+) = \hbar\omega(a^+a + \frac{1}{2}). \quad (6.23)$$

因此， H 的本徵態就是 a^+a 的本徵態。現在我們可以用到6.1節的結果，得出本徵態 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots$ 滿足

$$H|n\rangle = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega|n\rangle. \quad (6.24)$$

因此能階就是 $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 。

本徵態本身可以從方程式(6.11)和(6.12)給出。我們可以很容易如下得到波函數 $\varphi_n(x) = \langle x|n\rangle$: 從方程式(6.18)和(6.11)，

$$0 = a|0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{i}{m\omega}p \right) |0\rangle. \quad (6.25)$$

左邊作用 $\langle x|$ ，而且要注意到 $\langle x|p|\varphi\rangle = -i\hbar(d\langle x|\varphi\rangle/dx)$ ，我們得到

$$0 = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \langle x|0\rangle \quad (6.26)$$

(其中 x 現在是一個普通數，而不是一個算符。)方程式(6.26)只不過是方程式(6.11)的座標表象，在這個情形它呈現是一個微分方程的公式。解出它，我們得到

$$\langle x|0\rangle = Ae^{-(m\omega/2\hbar)x^2},$$

其中 A 是一個常數。歸一化條件需要

$$\begin{aligned} 1 = \langle 0|0\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle 0|x\rangle \langle x|0\rangle dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(m\omega/\hbar)x^2} dx \\ &= |A|^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}}, \end{aligned}$$

所以

$$A = e^{i\theta} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4}.$$

A 的相位 θ 是隨意的，而我們將這設成是零。這樣

$$A = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4},$$

所以

$$\langle x|0\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-(m\omega/2\hbar)x^2}. \quad (6.27)$$

我們這樣就可以找出基態的波函數。對其他的態我們可以依照方程式(6.12)來作用 a^+ :

$$\langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x|(a^+)^n|0\rangle. \quad (6.28)$$

因為

$$\begin{aligned} \langle x|a^+ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \langle x| \left(x - \frac{i}{m\omega} p \right) \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \langle x|, \end{aligned}$$

我們有

$$\begin{aligned} \langle x|n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{n/2} \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right)^n \langle x|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{n/2} \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right)^n e^{-(m\omega/2\hbar)x^2}. \quad (6.29) \end{aligned}$$

簡諧振子可觀察量的態之間的矩陣元可以不需要將態函數表達成座標表象和對 x 積分而找出來。我們只要將觀察量表達成上升與下降算符。這樣的步驟的一個例子就在以下的一個章節*中給出來。

6.3 一個非簡諧振子

假設一個系統的罕密吞算符為

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + \lambda x^4, \quad (6.30)$$

*問題: 證明

$$|x\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \exp\left[-\frac{1}{2} \left(a^+ - x\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}\right)^2\right] |0\rangle,$$

其中 $f(a^+)$ 可以詮釋成是 $\sum a_n (a^+)^n$, 這裡 $f(x) = \sum_n a_n x^n$ 。從這個公式找出 $\langle x|n\rangle$ 的生成函數。(提示: 先證明 $[a, f(a^+)] = f'(a^+)$.)

假設 λ 是足夠小($\ll \hbar\omega$)使得我們可以用一階微擾理論，將 λx^4 看成是罕密吞算符(方程式(6.16))的微擾。這樣擾動的能階是

$$E_n \approx (n + \frac{1}{2})\hbar\omega + \Delta_n, \quad (6.31)$$

其中

$$\Delta_n = \langle n | \lambda x^4 | n \rangle. \quad (6.32)$$

從方程式(6.21)我們有

$$\Delta_n = \lambda \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \langle n | (a + a^+)^4 | n \rangle. \quad (6.33)$$

展開 $(a + a^+)^4$ 給出16項，但是由於上升和下降算符 a^+ 和 a 的性質，給出非零期望值的僅有項就是那些有兩個 a 及兩個 a^+ 的項：

$$\begin{aligned} \langle n | (a + a^+)^4 | n \rangle &= \langle n | (a^+ a^+ a a + a^+ a a^+ a + a^+ a a a^+ \\ &\quad + a a^+ a^+ a + a a^+ a a^+ + a a a^+ a^+) | n \rangle \\ &= n(n-1) + n^2 + n(n+1) \\ &\quad + n(n+1) + (n+1)^2 + (n+1)(n+2) \\ &= 6n^2 + 6n + 3, \end{aligned}$$

這裡我們重覆地利用方程式(6.13)和(6.14)。所以

$$\Delta_n = 3\lambda \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 (2n^2 + 2n + 1).$$

6.4 多簡諧振子的系統

假設一個系統的罕密吞算符為

$$H = \sum_i \frac{1}{2m_i} P_i^2 + \sum_{i,j} V_{ij} Q_i Q_j, \quad (6.34)$$

其中 Q_i 和 P_i 是正則座標和動量：

$$[Q_i, Q_j] = [P_i, P_j] = 0; \quad [Q_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (6.35)$$

而 $V_{ij} = V_{ji}$ 。要簡化表達公式一點讓我們做一個尺度改變而定義

$$q_i = \sqrt{m_i} Q_i; \quad p_i = P_i / \sqrt{m_i}, \quad (6.36)$$

和

$$U_{ij} = \frac{2}{\sqrt{m_i m_j}} V_{ij}. \quad (6.37)$$

這樣 q_i 和 p_i 也是正則的:

$$[q_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}, \quad (6.38)$$

而罕密吞算符可以表達成

$$H = \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} q_i q_j. \quad (6.39)$$

我們要將 H 表達成上升與下降算符正如我們在一維振子情形所做一樣。程序包含兩個步驟: 第一是去找一組相對於位勢為對角形式的簡正座標 \tilde{q}_α , 而第二步是將座標和動量表達成上升與下降算符。

設座標 q_i 和 \tilde{q}_α 的關係為

$$\tilde{q}_\alpha = \sum_i C_{\alpha i} q_i. \quad (6.40)$$

因為 U_{ij} 被假設是實數而且是對稱的, 對角化的變換矩陣 $C_{\alpha i}$ 是正交:

$$\sum_i C_{\alpha i} C_{\beta i} = \delta_{\alpha\beta}; \quad \sum_\alpha C_{\alpha i} C_{\alpha j} = \delta_{ij}. \quad (6.41)$$

方程式(6.40)的反變換就是

$$q_i = \sum_\alpha C_{i\alpha} \tilde{q}_\alpha. \quad (6.42)$$

我們進一步假設 U_{ij} 所有的本徵值都是正的, 就是矩陣是正定(這樣保證 $q_i = 0$ 是一個穩定的平衡點)。將這些本徵值表示為 ω_α^2 ($\omega_\alpha > 0$), 我們有

$$\sum_{i,j} C_{\alpha j} C_{\beta j} U_{ij} = \omega_\alpha^2 \delta_{\alpha\beta},$$

而因此

$$\sum_{i,j} U_{ij} q_i q_j = \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 \tilde{q}_{\alpha}^2. \quad (6.43)$$

最後，我們定義 \tilde{p}_{α} 使得保持正則對易關係：

$$\tilde{p}_{\alpha} = \sum_i C_{\alpha i} p_i; \quad (6.44)$$

$$[\tilde{q}_{\alpha}, \tilde{p}_{\beta}] = i\hbar \delta_{\alpha\beta}. \quad (6.45)$$

我們努力的結果是

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (\tilde{p}_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 \tilde{q}_{\alpha}^2), \quad (6.46)$$

這表示我們有一個非耦合的簡諧振子系統(每一個 α 的值代表一個振子)。

利用第6.2節的方法，我們對每一個模態寫出下降和上升算符：

$$a_{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{\omega_{\alpha}} \tilde{q}_{\alpha} + \frac{i}{\sqrt{\omega_{\alpha}}} \tilde{p}_{\alpha} \right), \quad (6.47)$$

$$a_{\alpha}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{\omega_{\alpha}} \tilde{q}_{\alpha} - \frac{i}{\sqrt{\omega_{\alpha}}} \tilde{p}_{\alpha} \right), \quad (6.48)$$

$$\tilde{q}_{\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\alpha}}} (a_{\alpha} + a_{\alpha}^{\dagger}), \quad (6.49)$$

$$\tilde{p}_{\alpha} = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2}} (a_{\alpha} - a_{\alpha}^{\dagger}). \quad (6.50)$$

這樣

$$[a_{\alpha}, a_{\beta}] = [a_{\alpha}^{\dagger}, a_{\beta}^{\dagger}] = 0. \quad (6.51)$$

$$[a_{\alpha}, a_{\beta}^{\dagger}] = \delta_{\alpha\beta}, \quad (6.52)$$

$$H = \sum_{\alpha} \hbar\omega_{\alpha} (a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} + \frac{1}{2}). \quad (6.53)$$

對每一個 α ， H 的本徵態可以用 $a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}$ 的本徵值 n_{α} 來描寫。這樣

$$H|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} + \frac{1}{2}) \hbar\omega_{\alpha} |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle, \quad (6.54)$$

$$|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = \left[\prod_{\alpha} \frac{(a_{\alpha}^{\dagger})^{n_{\alpha}}}{\sqrt{n_{\alpha}!}} \right] |0, 0, 0, \dots\rangle, \quad (6.55)$$

其中基態 $|0, 0, 0, \dots\rangle$ 被定義為

$$a_\alpha|0, 0, 0, \dots\rangle = 0 \quad \text{對所有的}\alpha. \quad (6.56)$$

注意到基態的能量是 $\sum_\alpha \frac{1}{2}\hbar\omega_\alpha$ 。對一個有無窮自由度的系統而言(我們短期內就會考慮到)，這個量一般是無窮大。因為能量的零點只是定義上的問題(只有能階的差有實際上的物理重要性)，會比較方便去重新定義這一個系統的罕密吞算符使得基態能量就是零。這樣如果我們設

$$H = \frac{1}{2} \sum_\alpha (\tilde{p}_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 \tilde{q}_\alpha^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega_\alpha) \quad (6.57)$$

加上一個對應原來座標 q_i 表達的(但更複雜)公式，這樣

$$H = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha, \quad (6.58)$$

和

$$H|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = \sum_\alpha n_\alpha \hbar\omega_\alpha |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle. \quad (6.59)$$

6.5 聲子

以上一節所考慮的系統的態可以簡單詮釋成“沒有相互作用的聲子”。假設罕密吞算符由方程式(6.57)和(6.68)所給出，使得基態的能量為零。基態就是“真空態”而代表系統中一個完全沒有聲子的態。如果系統是在 $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$ 態我們說系統有類形是 α ($\alpha = 1, 2, 3, \dots$)的 n_α 個聲子。 n_α 就叫做“佔據數”。要注意到這個態的能量是 $n_1\hbar\omega_1 + n_2\hbar\omega_2 + \dots$ ，所以類形為 α 的一個單一聲子能量是 $\hbar\omega_\alpha$ 而總能是個別聲子的能量和。換句話說，聲子是沒有相互作用。

因為

$$a_\alpha^+ |n_1, \dots, n_{\alpha-1}, n_\alpha, n_{\alpha+1}, \dots\rangle = \sqrt{n_\alpha + 1} |n_1, \dots, n_{\alpha-1}, (n_\alpha + 1), n_{\alpha+1}, \dots\rangle, \quad (6.60)$$

$$a_\alpha |n_1, \dots, n_{\alpha-1}, n_\alpha, n_{\alpha+1}, \dots\rangle = \sqrt{n_\alpha} |n_1, \dots, n_{\alpha-1}, (n_\alpha - 1), n_{\alpha+1}, \dots\rangle, \quad (6.61)$$

我們可以稱 a_α^+ 和 a_α 為 α 類形聲子的生成和湮滅算符。 α 類形聲子的數目算符是 $a_\alpha^+ a_\alpha$ 而聲子的總數目算符是

$$N = \sum_{\alpha} a_\alpha^+ a_\alpha. \quad (6.62)$$

將真空態表達成 $|0\rangle$ ，而且設

$$|\alpha\rangle = a_\alpha^+ |0\rangle = 0, \dots, 0, 1, 0, \dots, \quad (6.63)$$

為 $n_\alpha = 1$ 和 $n_{\alpha'} = 0$ 當 $\alpha' \neq \alpha$ 的態。一個聲子就是由 $|\alpha\rangle$ 態所描寫的系統(就是 $|\alpha\rangle$ 組成的量子化希伯特空間的系統)。如果 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 是單一聲子態，則

$$\begin{aligned} \langle\alpha|\beta\rangle &= \langle 0|a_\alpha a_\beta^+|0\rangle \\ &= \langle 0|(a_\beta^+ a_\alpha + \delta_{\alpha\beta})|0\rangle \\ &= \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (6.64)$$

所以 $|\alpha\rangle$ 態是歸一正交的。對原來簡諧振子系統每一個振動的簡正模態對應於一個單一聲子態(因為它們都是用 α 來標誌)。

對兩個或更多的聲子我們也可以用一套相同的符號來定義

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle = a_{\alpha_1}^+ \cdots a_{\alpha_n}^+ |0\rangle. \quad (6.65)$$

這些態自然都是歸一化如果 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ 是不一樣；否則它們有一個大於一的模方。明確一點假設 α 取1, 2, 3的值。這樣有 n_1 個 α 等於1， n_2 個 α 等於2，等等的態是

$$\begin{aligned} |\underbrace{1, \dots, 1}_{n_1}, \underbrace{2, \dots, 2}_{n_2}, \dots\rangle &= (a_1^+)^{n_1} (a_2^+)^{n_2} \cdots |0\rangle \\ &= \sqrt{n_1! n_2! \cdots} |n_1, n_2, \dots\rangle \end{aligned} \quad (6.66)$$

所以它的模方是 $\sqrt{n_1! n_2! \cdots}$ 。

當我們只處理同一時間小數目的聲子時，通常比較方便用 $|\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle$ 的標記而不用佔有數 $|n_1, n_2, \dots\rangle$ 的描寫，特別是當 α 可以取連續的數值。生成和湮滅算符作用在 $|\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle$ 的結果是

$$a_\alpha^+ |\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle = |\alpha, \alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle, \quad (6.67)$$

$$a_\alpha |\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle = \sum_{k=1}^n \delta_{\alpha\alpha_k} |\alpha_1, \dots, \alpha_{k-1}, \alpha_{k+1}, \dots, \alpha_n\rangle. \quad (6.68)$$

方程式(6.68)來自方程式(6.65)和以下關係

$$[a_\alpha, a_{\alpha_1}^+ \cdots a_{\alpha_n}^+] = \sum_{k=1}^n \delta_{\alpha\alpha_k} a_{\alpha_1}^+ \cdots a_{\alpha_{k-1}}^+ a_{\alpha_{k+1}}^+ \cdots a_{\alpha_n}^+.$$

注意聲子就像玻色粒子(就我們可以稱它們是粒子*而言), 因為它們可以有隨意 α 的數目(就是說 $|\alpha, \dots, \alpha\rangle$ 可以有任意數目的 α)。它們的玻色子性質也從態的對稱性(例如, $|\alpha, \beta\rangle = |\beta, \alpha\rangle$)反映出來。在6.7節中我們會證明描寫多玻色粒子系統的量子力學普通的規矩怎樣導出一組態函數及算符正如我們現在所得出的一樣形式, 所以將振子詮釋成一個多玻色粒子系統是對的。

我們考慮振子系統非簡諧微擾的定性效果來結束這一章節。假如微擾的項是以下的形式

$$\sum_{i,j,k} \Gamma_{ijk} q_i q_j q_k \quad \text{和} \quad \sum_{i,j,k,l} \Gamma_{ijkl} q_i q_j q_k q_l.$$

表達成生成和湮滅算符, 立方項是以下的形式

$$a_\alpha^+ a_\beta^+ a_\gamma^+, a_\alpha^+ a_\beta^+ a_\gamma, \dots, a_\alpha a_\beta a_\gamma,$$

這一定會改變聲子的數目(例如, 第一項產生三個新的聲子)。這樣如果我們從一個確定數目的聲子開始而讓罕密吞量依時間向前驅動系統,

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-iHt} |\psi(0)\rangle \\ &= |\psi(0)\rangle - itH|\psi(0)\rangle + O(t^2), \end{aligned}$$

我們很快就會找到不同數目的粒子。四次方項同樣地改變粒子的數目, 除了像以下的項

$$a_\alpha^+ a_\beta^+ a_\gamma a_\delta, a_\alpha^+ a_\beta a_\gamma^+ a_\delta, \dots,$$

這保存了粒子的數目但是可視為它們之間的相互作用; 就是, 粒子就再不是獨立。一個相互作用的描寫會在以後更詳細地考慮。

*當振子系統在下一節用場的語言來描述, 聲子會更像粒子(例如, 它會攜帶動量和能量)。

練習: 驗證在方程式(6.62)所定義的聲子數目算符 N ，與生成和湮滅算符的任一個乘積對易。如果和只要如果在乘積中 a^+ 的數目等於 a 的數目。

6.6 場量子化

無窮多自由度的系統的一個值得注意的例子就是場。例子是聲波的振幅，鼓面的振動，光和等等。考慮一個實數純量*場 $\varphi(\mathbf{x})$ ，它的運動†是用以下的拉格朗日函數‡所描寫。

$$L(\varphi, \dot{\varphi}) = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \dot{\varphi}(\mathbf{x})\dot{\varphi}(\mathbf{x}) - \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{x}' K(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \varphi(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}'), \quad (6.69)$$

其中 $K(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = K(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ 。變化 $\varphi(\mathbf{x})$ 我們可得出古典運動方程式

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta L}{\delta \dot{\varphi}(\mathbf{x})} - \frac{\delta L}{\delta \varphi(\mathbf{x})} \\ &= \ddot{\varphi}(\mathbf{x}) + \int d^3\mathbf{x}' K(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \varphi(\mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (6.70)$$

注意方程式(6.69)和(6.70)與6.4節描寫的簡諧振子系統的對應方程式是如何類似：

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} q_i q_j, \\ 0 &= \ddot{q}_i + \sum_j U_{ij} q_j. \end{aligned}$$

這樣我們有理由將場看成是一個簡諧振子的系統(至少形式上): φ 對應於符號“ q ”而 \mathbf{x} 對應於“ i ”。對每一個 \mathbf{x} ， $\varphi(\mathbf{x})$ 可以想成是系統的一個分立座標。

作為一個例子，假設

$$K(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = -c^2 \nabla^2 \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (6.71)$$

*以下的步驟可以推廣到一個多分量的場只要我們對所有的量都加上標號。

†古典而言 $\varphi(\mathbf{x})$ 與 t 有關，但是(正如在7.4節的 q_i)我們不會明確地將時間顯示出來。再者，在薛丁格圖象下，算符 $\varphi(\mathbf{x})$ 是時間無關的。

‡我們假設系統在平移下是不變的，所以 K 只是 $\mathbf{x} - \mathbf{x}'$ 的函數。

這樣經過幾次部分積分，方程式(6.69)變成

$$L = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} [\dot{\varphi}(\mathbf{x})\dot{\varphi}(\mathbf{x}) - c^2 \nabla\varphi(\mathbf{x}) \cdot \nabla\varphi(\mathbf{x})], \quad (6.72)$$

而方程式(6.70)變成

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{x}) - \frac{1}{c^2}\ddot{\varphi}(\mathbf{x}) = 0, \quad (6.73)$$

這就是一般的波動方程。

如果我們假設對每一個 \mathbf{x} ， $\varphi(\mathbf{x})$ 是系統的一個座標， $\varphi(\mathbf{x})$ 的共軛動量就是

$$\Pi(\mathbf{x}) = \frac{\delta L}{\delta \dot{\varphi}(\mathbf{x})} = \dot{\varphi}(\mathbf{x}). \quad (6.74)$$

罕密吞算符就是

$$\begin{aligned} H &= \int d^3\mathbf{x} \Pi(\mathbf{x})\dot{\varphi}(\mathbf{x}) - L \\ &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \Pi(\mathbf{x})\Pi(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{x}' K(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\varphi(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (6.75)$$

要量子化這個系統我們設 $\varphi(\mathbf{x})$ 和 $\Pi(\mathbf{x})$ 為自伴算符滿足

$$[\varphi(\mathbf{x}), \varphi(\mathbf{x}')] = [\Pi(\mathbf{x}), \Pi(\mathbf{x}')] = 0, \quad (6.76)$$

$$[\varphi(\mathbf{x}), \Pi(\mathbf{x}')] = i\hbar\delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad (6.77)$$

而且假設罕密吞算符由方程式(6.75)給出，除了一個純量項使得基態能量是零。

我們下一步將所有的東西都用“簡正模態”表達出來。情況出來與6.4節的有點不一樣因為這裡比較方便用“複數”(就是，非自伴)簡正座標。

因為系統是平移不變，我們預期將場表達成“動量”表象會有很大的幫助。所以我們定義

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x} \varphi(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad (6.78)$$

$$\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x} \Pi(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}. \quad (6.79)$$

反變換是*

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad (6.80)$$

加上 $\Pi(\mathbf{x})$ 的一個相同公式。因為 $\varphi(\mathbf{x})$ 和 $\Pi(\mathbf{x})$ 是自伴，我們有

$$\tilde{\varphi}^+(\mathbf{k}) = \tilde{\varphi}(-\mathbf{k}); \quad \tilde{\Pi}^+(\mathbf{k}) = \tilde{\Pi}(-\mathbf{k}). \quad (6.81)$$

從方程式(6.76)和(6.77)我們得到

$$[\tilde{\varphi}(\mathbf{k}), \tilde{\varphi}(\mathbf{k}')] = [\tilde{\Pi}(\mathbf{k}), \tilde{\Pi}(\mathbf{k}')] = 0, \quad (6.82)$$

$$[\tilde{\varphi}(\mathbf{k}), \tilde{\Pi}(\mathbf{k}')] = i\hbar(2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k} + \mathbf{k}'). \quad (6.83)$$

現在設

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x} K(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}. \quad (6.84)$$

從 $K(\mathbf{x}) = K(-\mathbf{x}) = K^*(\mathbf{x})$ 可得結果

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \omega^2(\mathbf{k})^* = \omega^2(-\mathbf{k}). \quad (6.85)$$

重寫方程式(6.75)的罕密吞算符我們得出

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[\tilde{\Pi}(-\mathbf{k})\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) + \omega^2(\mathbf{k})\tilde{\varphi}(-\mathbf{k})\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) \right] \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[\tilde{\Pi}^+(\mathbf{k})\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) + \omega^2(\mathbf{k})\tilde{\varphi}^+(\mathbf{k})\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) \right]. \end{aligned} \quad (6.86)$$

我們假設 $\omega^2(\mathbf{k}) > 0$ ，所以罕密吞算符是正定。(這樣 $\omega(\mathbf{k})$ 是實數，而我們取 $\omega(\mathbf{k}) > 0$ 。)

在方程式(6.71)，(6.72)，和(6.73)描述的例子裡， $\omega^2(\mathbf{k}) = c|\mathbf{k}|$ 。

下一步我們要定義湮滅和生成算符(比較方程式(6.47)到(6.50)):

$$a(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left[\sqrt{\omega(\mathbf{k})} \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) + \frac{i}{\sqrt{\omega(\mathbf{k})}} \tilde{\Pi}(\mathbf{k}) \right], \quad (6.87)$$

*一直下來以下的積分會很有用:

$$\int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k}), \quad \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = \delta^3(\mathbf{x}).$$

$$a^+(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left[\sqrt{\omega(\mathbf{k})} \tilde{\varphi}(-\mathbf{k}) - \frac{i}{\sqrt{\omega(\mathbf{k})}} \tilde{\Pi}(-\mathbf{k}) \right], \quad (6.88)$$

或是

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k})}} [a(\mathbf{k}) + a^+(-\mathbf{k})], \quad (6.89)$$

$$\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{2}} [a(\mathbf{k}) - a^+(-\mathbf{k})]. \quad (6.90)$$

從方程式(6.82)和(6.83)對易關係是

$$[a(\mathbf{k}), a(\mathbf{k}')] = [a^+(\mathbf{k}), a^+(\mathbf{k}')] = 0, \quad (6.91)$$

$$[a(\mathbf{k}), a^+(\mathbf{k}')] = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (6.92)$$

如果我們用 a 和 a^+ 來表達 H ，視情形需要做一個變數變換 $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ ，我們得到

$$H = \frac{1}{2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar\omega(\mathbf{k}) [a^+(\mathbf{k})a(\mathbf{k}) + a(\mathbf{k})a^+(\mathbf{k})]$$

加上一個修正項使得真空能量為零。修正後的罕密吞算符明顯是

$$H = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar\omega(\mathbf{k}) a^+(\mathbf{k})a(\mathbf{k}). \quad (6.93)$$

[注意修正項是無窮量 $-\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{k} \hbar\omega(\mathbf{k}) \delta^3(\mathbf{0})$]。最後，我們將原來的場變數用生成和湮滅算符表達出來，利用方程式(6.80)，(6.89)，和(6.90)：

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k})}} [a(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + a^+(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}], \quad (6.94)$$

$$\Pi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sqrt{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{2}} [-ia(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + ia^+(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}]. \quad (6.95)$$

方程式(6.91)到(6.95)是量子化程序的重要結果。

方程式(6.92)的對易關係可能看起來是比較奇怪，就是 $[a(\mathbf{k}), a^+(\mathbf{k})]$ 是無窮(而不是一)，因為6.1節的分析並不能直接應用到 $a(\mathbf{k})$ 。但是，假設我們用一個比較沒有那麼奇異的表象。選擇一組完全而正交歸一的函

數 $\psi_\alpha(\mathbf{k})$ ，其中 α 是一個分立的標記：

$$\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \psi_\alpha^*(\mathbf{k})\psi_\beta(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha\beta}, \quad (6.96)$$

$$\sum_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{k})\psi_\beta^*(\mathbf{k}') = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (6.97)$$

和定義

$$a_\alpha = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \psi_\alpha^*(\mathbf{k})a(\mathbf{k}). \quad (6.98)$$

這樣

$$[a_\alpha, a_\beta^+] = \delta_{\alpha\beta}, \quad (6.99)$$

所以我們可以應用以前的結果而構造出 $|n_1, \dots, n_\alpha, \dots\rangle$ 。但是這些態不一定是 H 的本徵態。態

$$|\mathbf{k}\rangle = a^+(\mathbf{k})|0\rangle, \quad |\mathbf{k}, \mathbf{k}'\rangle = a^+(\mathbf{k})a^+(\mathbf{k}')|0\rangle,$$

等等，雖然不可以歸一化，但它們是 H 的本徵態。

那些不可以歸一化的態代表什麼樣的聲子呢？ $|\mathbf{k}\rangle$ 態是一個能量為 $\hbar\omega(\mathbf{k})$ 的聲子，而我們也可以說它有動量 $\hbar\mathbf{k}$ 。要發掘這個的理由，考慮以下的算符

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar\mathbf{k}a^+(\mathbf{k})a(\mathbf{k}), \quad (6.100)$$

它滿足

$$[\mathbf{P}, a^+(\mathbf{k})] = \hbar\mathbf{k}a^+(\mathbf{k}), \quad [\mathbf{P}, a(\mathbf{k})] = -\hbar\mathbf{k}a(\mathbf{k}), \quad (6.101)$$

所以

$$\mathbf{P}|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots\rangle = (\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 + \dots)|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots\rangle. \quad (6.102)$$

現在，從方程式(6.94)和(6.101)我們得到

$$[\mathbf{P}, \varphi(\mathbf{x})] = i\hbar\nabla\varphi(\mathbf{x}). \quad (6.103)$$

這樣我們可以證明

$$e^{\mathbf{a}\cdot\mathbf{P}/i\hbar}\varphi(\mathbf{x})e^{-\mathbf{a}\cdot\mathbf{P}/i\hbar} = \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{a}), \quad (6.104)$$

所以 \mathbf{P} 生成平移變換，就是動量算符。

在6.7和6.8節中我們會更一步描寫算符與它們生成和湮滅的態的互相關係，和其他算符，諸如罕密吞算符，在任何的基底下怎樣可以用生成和湮滅算符寫出來。

附註：在相對論量子力學裡，當我們量子化一個 $\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\mathbf{k}^2 + m^2}$ 的自由粒子場 ($\hbar = c = 1$)，對動量態我們會常用一個不同的歸一化和求和的公認公式。一切都可以用 $\int d^3\mathbf{k}/(2\pi)^3 2\omega(\mathbf{k})$ 和 $(2\pi)^3 2\omega(\mathbf{k})\delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ 表達出來，而這是相對論性不變；要完成這個歸一化的變換我們用一個“相對論性”的 $a(\mathbf{k})$ 等於我們的 $a(\mathbf{k})$ 乘上 $\sqrt{2\omega(\mathbf{k})}$ 。方程式(6.92)，(6.93)，和(6.94)這樣就變成

$$\begin{aligned} [a(\mathbf{k}), a^+(\mathbf{k}')] &= (2\pi)^3 2\omega(\mathbf{k})\delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}'); \\ H &= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3 2\omega(\mathbf{k})} \omega(\mathbf{k}) a^+(\mathbf{k}) a(\mathbf{k}); \\ \varphi(\mathbf{x}) &= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3 2\omega(\mathbf{k})} \left[a(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + a^+(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \right]. \end{aligned}$$

有一些書本上 $(2\pi)^3$ 項也會有不同的處理。我們在這裡不用相對論性的歸一化，但是我們要提醒大家可能在別處發現不同的公式而要經過變換才能和我們的公式一致。

6.7 不可分辨粒子的系統

在以上幾節中我們將一個振子系統考慮成一個叫做聲子的“粒子”的各個數目態。我們將某一些態檢定為單一聲子態，而其他就是含多於一個聲子的態。

在這一章節中我們會追隨另一個想法。我們從一個描寫單一粒子的態空間開始，一是玻色子或是費米子，而依照標準的方法構造出多粒子態。對玻色子情形我們最後得到一個系統，它的態函數和算符數學上相等於以前找出的振子系統，而因此證明將振子態詮釋成多聲子態與一般的多粒子系統的描寫相符。同時間我們也會發展一套理論用來處理費米粒子，在這個情形態函數並不與一個簡諧振子系統相像。

我們將會同時處理玻色與費米情形，用數字 ζ 分辨它們；

$$\zeta = \begin{cases} +1 & \text{如果是玻色粒子,} \\ -1 & \text{如果是費米粒子.} \end{cases} \quad (6.105)$$

我們會利用符號 ζ^P (其中 P 是一個排列方法)，對玻色情形表示為1而對費米情形表示為 $(-1)^P$ 。

首先考慮可分辨粒子的情形。如果 $|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_n\rangle$ 是單粒子態，這樣

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle|\psi_2\rangle \cdots |\psi_n\rangle \quad (6.106)$$

描寫 n -粒子態而第 i 個粒子是在 $|\psi_i\rangle$ 態。如果 $|\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle \cdots |\varphi_n\rangle$ ，則我們寫下

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\psi\rangle &= (\langle\varphi_1|\langle\varphi_2|\cdots\langle\varphi_n|)(|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle\cdots|\psi_n\rangle) \\ &= \langle\varphi_1|\psi_1\rangle\langle\varphi_2|\psi_2\rangle\cdots\langle\varphi_n|\psi_n\rangle, \end{aligned} \quad (6.107)$$

這定義了內積 $\langle\varphi|\psi\rangle$ 。描寫 n -粒子系統的希伯特空間是由所有方程式(6.106)形式的 n 秩張量所組成。

第 i 個粒子局限在 \mathbf{x}_i 點的態是 $|\mathbf{x}_1\rangle|\mathbf{x}_2\rangle\cdots|\mathbf{x}_n\rangle$ 。當每一個 \mathbf{x}_i 在所有空間取值時，出來的態形成一個 n -粒子空間的完全正交歸一的組態(略去自旋和其他變數):

$$(\langle\mathbf{x}_1|\cdots\langle\mathbf{x}_n|)(|\mathbf{y}_1\rangle\cdots|\mathbf{y}_n\rangle) = \delta^3(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_1)\cdots\delta^3(\mathbf{x}_n - \mathbf{y}_n), \quad (6.108)$$

$$\int d^3\mathbf{x}_1 \cdots \int d^3\mathbf{x}_n (|\mathbf{x}_1\rangle\cdots|\mathbf{x}_n\rangle)(\langle\mathbf{x}_1|\cdots\langle\mathbf{x}_n|) = 1. \quad (6.109)$$

利用這個基底我們可以在座標表象將 n -粒子態表達為:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = (\langle\mathbf{x}_1|\cdots\langle\mathbf{x}_n|)|\psi\rangle. \quad (6.110)$$

對方程式(6.106)的粒子 $|\psi\rangle$ ，利用方程式(6.107)我們有

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \psi_1(\mathbf{x}_1)\cdots\psi_n(\mathbf{x}_n), \quad (6.111)$$

其中 $\psi_i(\mathbf{x}_i) = \langle\mathbf{x}_i|\psi_i\rangle$ 。

下一步，讓我們考慮不可分辨的粒子。我們假設粒子服從玻色或費米統計，這表示我們一定要個別地對稱化或反對稱化方程式(6.106)得出的

態。所以我們定義

$$|\psi_1\rangle \times |\psi_2\rangle \times \cdots \times |\psi_n\rangle = (1/\sqrt{n!}) \sum_P \zeta^P |\psi_{P(1)}\rangle |\psi_{P(2)}\rangle \cdots |\psi_{P(n)}\rangle, \quad (6.112)$$

其中 P 取 n 個物體所有的排列方法。通常會比較方便將 $|\psi_1\rangle \times |\psi_2\rangle \times \cdots \times |\psi_n\rangle$ 寫成 $|\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\rangle$ 。

n -粒子態的整個空間是由所有像方程式(6.112)樣的“乘積”所組成。注意 $|\psi_1\rangle \times \cdots \times |\psi_n\rangle$ 在玻色子情形是完全對稱而在費米子情形是完全反對稱，這應該是如此。

例子: 設 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$ 為兩個單粒子態。如果 $\zeta = +1$ (玻色粒子),

$$|a\rangle \times |b\rangle = |a, b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle|b\rangle + |b\rangle|a\rangle),$$

$$|a\rangle \times |a\rangle = |a, a\rangle = \sqrt{2}|a\rangle|a\rangle.$$

如果 $\zeta = -1$ (費米粒子),

$$|a, b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle|b\rangle - |b\rangle|a\rangle),$$

$$|a, a\rangle = 0.$$

這樣我們有預期的結果，就是兩個費米子不能在一個態。

兩個這樣的 n -粒子態的內積是什麼? 答案是由以下的定理*所給出

$$\langle \varphi_1, \dots, \varphi_n | \psi_1, \dots, \psi_n \rangle = \begin{vmatrix} \langle \varphi_1 | \psi_1 \rangle & \cdots & \langle \varphi_1 | \psi_n \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \varphi_n | \psi_1 \rangle & \cdots & \langle \varphi_n | \psi_n \rangle \end{vmatrix}_\zeta, \quad (6.113)$$

這裡，對任何的 $n \times n$ 矩陣 $A = (A_{ij})$,

$$|A|_\zeta \equiv \sum_P \zeta^P A_{1P(1)} \cdots A_{nP(n)}. \quad (6.114)$$

*比較這個定理與三維空間出名的向量公式，

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = \begin{vmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{d} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{d} \end{vmatrix}.$$

就是， $|A|_-$ 是 A 的行列式，而 $|A|_+$ 就是通常所謂 A 的排列式。

證明：

$$\begin{aligned}
 & \langle \varphi_1, \dots, \varphi_n | \psi_1, \dots, \psi_n \rangle \\
 &= \frac{1}{n!} \sum_P \sum_Q \zeta^P \zeta^Q (\langle \varphi_{P(1)} | \dots \langle \varphi_{P(n)} |) (| \psi_{Q(1)} \rangle \dots | \psi_{Q(n)} \rangle) \\
 &= \frac{1}{n!} \sum_P \sum_Q \zeta^P \zeta^Q \langle \varphi_{P(1)} | \psi_{Q(1)} \rangle \dots \langle \varphi_{P(n)} | \psi_{Q(n)} \rangle \\
 &= \frac{1}{n!} \sum_P \sum_Q \zeta^P \zeta^Q \langle \varphi_1 | \psi_{QP^{-1}(1)} \rangle \dots \langle \varphi_n | \psi_{QP^{-1}(n)} \rangle
 \end{aligned}$$

(這裡我們將因子用 P 做排列)

$$= \frac{1}{n!} \sum_P \sum_Q \zeta^{QP^{-1}} \langle \varphi_1 | \psi_{QP^{-1}(1)} \rangle \dots \langle \varphi_n | \psi_{QP^{-1}(n)} \rangle$$

(因為 $\zeta^P = \zeta^{P^{-1}}$ 和 $\zeta^Q \zeta^{P^{-1}} = \zeta^{QP^{-1}}$)

$$= \frac{1}{n!} \sum_P \sum_R \zeta^R \langle \varphi_1 | \psi_{R(1)} \rangle \dots \langle \varphi_n | \psi_{R(n)} \rangle$$

(設 $R = QP^{-1}$)

$$\begin{aligned}
 &= \sum_R \zeta^R \langle \varphi_1 | \psi_{R(1)} \rangle \dots \langle \varphi_n | \psi_{R(n)} \rangle \\
 &= |(\langle \varphi_i | \psi_j \rangle)|_\zeta,
 \end{aligned}$$

這就是我們要的結果。

現在設 $\{|1\rangle, |2\rangle, \dots\}$ 為一完全正交歸一的組態：

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}; \quad \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1. \quad (6.115)$$

一個 n -粒子態的完全組合包含 $|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\rangle$ ，其中 $\alpha_1 \leq \dots \leq \alpha_n$ 對玻色情形，而 $\alpha_1 < \dots < \alpha_n$ 對費米情形。這些態都是互相垂直，但不一定歸一化。利用方程式(6.113)讀者可以證明，作為一組完全正交歸一的態我們可

以取

$$\frac{|\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} \quad (\alpha_1 \leq \dots \leq \alpha_n) \quad \text{對玻色子,}$$

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle \quad (\alpha_1 < \dots < \alpha_n) \quad \text{對費米子,}$$

其中 n_α 是 α 在數列 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ 出現的次數(對費米粒子, $n_\alpha = 0$ 或 1)。

對兩個情形完全關係可以用以下方便的方式寫下來:

$$\frac{1}{n!} \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_n} |\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle \langle \alpha_1, \dots, \alpha_n| = 1. \quad (6.116)$$

這裡每一個 α_i 的範圍都沒有限制, 因子 $1/n!$ 和歸一化已經顧及重覆的態。在費米子的情形, 有相同 α_i 的項當然就是零。方程式(6.116)右邊的1代表 n -粒子態(適當的對稱化)空間的單位算符。方程式(6.116)可以透過左邊作用上一個 $|\beta_1, \dots, \beta_n\rangle$ 態和利用方程式(6.113)和(6.114)而獲得驗證。

$n = 0$ 的情形可能需要一些解釋。零粒子態是零秩的張量, 就是純量(複數)。它們形成一個一維的空間, 所有的單元都正比於數目1。表示“態”1為 $|\text{真空}\rangle$ (或者有時為 $|0\rangle$), 這就叫做“真空態”。零粒子態就是由 $|\text{真空}\rangle$ 態所組成。

對每一個 n , 我們構造了一個希伯特空間, 它描寫一個 n -粒子的系統; 這樣我們有一個無窮系列的空間。在很多的過程裡面粒子數目並不是常數; 粒子可以被產生及消滅。要描寫這樣的過程我們需要一個希伯特空間包含粒子可變數目的態。要得到這樣的空間我們祇要將所有的 n -粒子空間合在一齊變成一個大空間叫做多粒子空間。一個多粒子空間的一般態就是這個形式

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\psi^{(2)}\rangle + |\psi^{(3)}\rangle + \dots, \quad (6.117)$$

其中 $|\psi^{(n)}\rangle$ 是一個 n -粒子態。

我們定義不同粒子數目的態互相垂直, 所以如果 $|\varphi\rangle$ 是另一個多粒子態和用方程式(6.117)的方式表達, 則

$$\langle \varphi | \psi \rangle \equiv \langle \varphi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle + \langle \varphi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle + \dots. \quad (6.118)$$

如果 $\{|\alpha\rangle\}$ 是一組完全正交歸一的態, 使得方程式(6.115)成立, 則利用

方程式(6.113), (6.115), 和(6.118)我們可以將正交性綜合成

$$\langle \alpha_1, \dots, \alpha_n | \beta_1, \dots, \beta_m \rangle = \delta_{nm} \begin{vmatrix} \delta_{\alpha_1 \beta_1} & \cdots & \delta_{\alpha_1 \beta_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \delta_{\alpha_n \beta_1} & \cdots & \delta_{\alpha_n \beta_n} \end{vmatrix}_\zeta. \quad (6.119)$$

從方程式(6.116)我們也有完全的關係為

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} |\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle \langle \alpha_1, \dots, \alpha_n| = 1. \quad (6.120)$$

在這個方程式中“1”代表整個多粒子空間的單位算符。

作為一個例子，假如我們在座標表象描述我們的態函數。(未歸一化)態 $|\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle$ 描寫有一個粒子在每一個 $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n$ 點上的情形。這樣方程式(6.119)和(6.120)變成

$$\langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n | \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m \rangle = \delta_{nm} \begin{vmatrix} \delta^3(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_1) & \cdots & \delta^3(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \delta^3(\mathbf{x}_n - \mathbf{y}_1) & \cdots & \delta^3(\mathbf{x}_n - \mathbf{y}_n) \end{vmatrix}_\zeta, \quad (6.121)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int d^3 \mathbf{x}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{x}_n |\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n| = 1. \quad (6.122)$$

利用方程式(6.122)，我們可以如下般展開一個隨意的多粒子態 $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int d^3 \mathbf{x}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{x}_n |\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle \psi^{(n)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n). \quad (6.123)$$

這裡

$$\psi^{(n)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n | \psi \rangle \quad (6.124)$$

是(如果 $|\psi\rangle$ 是歸一) $|\psi\rangle$ 態有 n 個粒子，每一個在 \mathbf{x}_i 的機率幅。注意根據它的統計 $\psi^{(n)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$ 是對稱或是反對稱。也注意如果 $|\psi\rangle$ 是一個 n -粒子態形式是 $|\psi_1, \dots, \psi_n\rangle$ ，其中每一個 $|\psi_i\rangle$ 是單粒子態，則

$$\psi^{(m)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = 0 \quad \text{除非 } m = n;$$

$$\psi^{(n)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_1(\mathbf{x}_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_n(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}_\zeta, \quad (6.125)$$

其中 $\psi_i(\mathbf{x}_j) = \langle \mathbf{x}_j | \psi_i \rangle$ 。方程式(6.125)從方程式(6.124)和(6.113)而來。在費米的情形行列式就叫做“史列特行列式”。

我們現在準備要定義生成和湮滅算符。有兩個原因可以說這算符是基本的; 第一我們構造出多粒子態使得我們可以描寫粒子的變化, 而我們需要有一些算符可以執行這些改變, 而第二其他算符諸如總能量後來發現可以簡單地用生成和湮滅算符來表達。

設 $|\varphi\rangle$ 為任一單粒子態。我們定義 $a^+(\varphi)$ 為一線性算符滿足

$$a^+(\varphi)|\psi_1, \dots, \psi_n\rangle = |\varphi, \psi_1, \dots, \psi_n\rangle \quad (6.126)$$

對任何 n 粒子態 $|\psi_1, \dots, \psi_n\rangle$ 。當 $n = 0$ 我們曉得是代表 $a^+(\varphi)|\text{真空}\rangle = |\varphi\rangle$ 。我們稱 $a^+(\varphi)$ 為態 $|\varphi\rangle$ 的生成算符, 而它的伴算符 $a(\varphi)$ 湮滅算符。

一個生成算符明顯地將一個 n -粒子態變換成一個 $(n + 1)$ -粒子態。很容易看到一個湮滅算符將一個 n -粒子態轉成 $(n - 1)$ -粒子態而且會將真空態消滅掉。要找出 $a(\varphi)$ 怎樣作用在 n -粒子態 $|\psi_1, \dots, \psi_n\rangle$ 我們將任意的 $(n - 1)$ -粒子態 $\langle \chi_1, \dots, \chi_{n-1} |$ 乘在左邊。

$$\begin{aligned} \langle \chi_1, \dots, \chi_{n-1} | a(\varphi) | \psi_1, \dots, \psi_n \rangle &= \langle \psi_1, \dots, \psi_n | a^+(\varphi) | \chi_1, \dots, \chi_{n-1} \rangle^* \\ &= \langle \psi_1, \dots, \psi_n | \varphi, \chi_1, \dots, \chi_{n-1} \rangle^* \\ &= \begin{vmatrix} \langle \psi_1 | \varphi \rangle & \langle \psi_1 | \chi_1 \rangle & \cdots & \langle \psi_1 | \chi_{n-1} \rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle \psi_n | \varphi \rangle & \langle \psi_n | \chi_1 \rangle & \cdots & \langle \psi_n | \chi_{n-1} \rangle \end{vmatrix}_\zeta^* \\ &= \left\{ \sum_{k=1}^n \zeta^{k-1} \langle \psi_k | \varphi \rangle \begin{vmatrix} \langle \psi_1 | \chi_1 \rangle & \cdots & \langle \psi_1 | \chi_{n-1} \rangle \\ \vdots & \text{沒有 } \psi_k & \vdots \\ \langle \psi_n | \chi_1 \rangle & \cdots & \langle \psi_n | \chi_{n-1} \rangle \end{vmatrix}_\zeta \right\}^* \end{aligned}$$

(小行列式的展開)

$$= \sum_{k=1}^n \zeta^{k-1} \langle \psi_k | \varphi \rangle^* \langle \psi_1, \dots, \text{沒有 } \psi_k, \dots, \psi_n | \chi_1, \dots, \chi_{n-1} \rangle^*$$

$$= \sum_{k=1}^n \zeta^{k-1} \langle \varphi | \psi_k \rangle \langle \chi_1, \dots, \chi_{n-1} | \psi_1, \dots, \text{沒有 } \psi_k, \dots, \psi_n \rangle.$$

因為這是對任意的 $\langle \chi_1, \dots, \chi_{n-1} |$ ，我們最後有，

$$a(\varphi) | \psi_1, \dots, \psi_n \rangle = \sum_{k=1}^n \zeta^{k-1} \langle \varphi | \psi_k \rangle | \psi_1, \dots, \text{沒有 } \psi_k, \dots, \psi_n \rangle. \quad (6.127)$$

這樣湮滅算符移走態 $|\psi_i\rangle$ ，一次一個，剩下一個 $(n-1)$ -粒子態的線性和。在玻色子的情形 ($\zeta = 1$) 所有的項全都是 + 符號，但是在費米子的情形 ($\zeta = -1$) 符號是正負參半。

方程式(6.126)和(6.127)描寫生成和湮滅算符怎樣作用在多粒子態。從方程式(6.126)可得出

$$a^+(\varphi_1) a^+(\varphi_2) = \zeta a^+(\varphi_2) a^+(\varphi_1),$$

或

$$[a^+(\varphi_1), a^+(\varphi_2)]_{-\zeta} = 0, \quad (6.128)$$

其中 $[A, B]_{-\zeta} \equiv AB - \zeta BA$; 就是， $[A, B]_{-}$ ($\zeta = +1$) 是對易子而 $[A, B]_{+}$ ($\zeta = -1$) 是反對易子。

取方程式(6.128)的伴我們得到進一步的結果

$$[a(\varphi_1), a(\varphi_2)]_{-\zeta} = 0. \quad (6.129)$$

這樣，對玻色粒子生成算符互相對易而對費米粒子相互反對易，湮滅算符也有同樣的結果。

現在問， $[a(\varphi_1), a^+(\varphi_2)]_{-\zeta}$ 是什麼？它會不會(或是其他相同的公式)約化成簡單的公式？我們首先計算

$$\begin{aligned} & a(\varphi_1) a^+(\varphi_2) | \psi_1, \dots, \psi_n \rangle \\ &= a(\varphi_1) | \varphi_2, \psi_1, \dots, \psi_n \rangle \\ &= \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle | \psi_1, \dots, \psi_n \rangle + \sum_{k=1}^n \zeta^k \langle \varphi_1 | \psi_k \rangle | \varphi_2, \psi_1, \dots, \text{沒有 } \psi_k, \dots, \psi_n \rangle, \end{aligned} \quad (6.130)$$

然後

$$\begin{aligned}
 a^+(\varphi_2)a(\varphi_1)|\psi_1, \dots, \psi_n\rangle & \\
 &= \sum_{k=1}^n \zeta^{k-1} \langle \varphi_1 | \psi_k \rangle a^+(\varphi_2) |\psi_1, \dots, \text{沒有 } \psi_k, \dots, \psi_n\rangle \\
 &= \sum_{k=1}^n \zeta^{k-1} \langle \varphi_1 | \psi_k \rangle |\varphi_2, \psi_1, \dots, \text{沒有 } \psi_k, \dots, \psi_n\rangle. \quad (6.131)
 \end{aligned}$$

將方程式(6.131)乘上 ζ 而從方程式(6.130)減去它，我們看到

$$[a(\varphi_1), a^+(\varphi_2)]_{-\zeta} = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle. \quad (6.132)$$

方程式(6.128), (6.129), 和(6.132)是生成和湮滅算符的基本“對易”關係。

我們導出的方程式通常都是用一個正交歸一的基底表達出來，而我們現在就要這樣做。設 $\{|\alpha\rangle\} = \{|1\rangle, |2\rangle, \dots\}$ 為一組完全正交歸一的單粒子態。通常會設 $a_\alpha = a(\alpha)$ 。這樣因為 $\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ ，我們有 $[a_\alpha, a_\beta^+]_{-\zeta} = \delta_{\alpha\beta}$ 。我們分別考慮玻色和費米情形。

玻色情形

設

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = \frac{|1, \dots, 1, 2, \dots, 2, \dots\rangle}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}}, \quad (6.133)$$

其中 n_α 是 α 出現在右邊括量的次數。這樣 $|n_1, n_2, \dots\rangle$ (每一個 $n_\alpha = 0, 1, 2, 3, \dots$)形成整個多粒子空間的一個正交歸一基底。從方程式(6.133), (6.126), 和(6.127)我們發現

$$a_\alpha^+ |n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots\rangle = \sqrt{n_\alpha + 1} |n_1, n_2, \dots, n_\alpha + 1, \dots\rangle, \quad (6.134)$$

$$a_\alpha |n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots\rangle = \sqrt{n_\alpha} |n_1, n_2, \dots, n_\alpha - 1, \dots\rangle. \quad (6.135)$$

對易關係是

$$[a_\alpha, a_\beta] = [a_\alpha^+, a_\beta^+] = 0; \quad [a_\alpha, a_\beta^+] = \delta_{\alpha\beta}. \quad (6.136)$$

方程式(6.134), (6.135), 和(6.136)相同於一個簡諧振子系統的上升和下降算符的方程式(6.60), (6.61), (6.51), 和(6.52)。態的粒子數目算符是

$$N_\alpha = a_\alpha^+ a_\alpha.$$

方程式(6.133)的標記(用“佔有數”表示)一般來說並不是最方便。實際上更自然一點我們可以延用這一章節中我們一直用出的標記，就是 $|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\rangle$ 的標記。這個標記在6.5節中討論聲子時用到。注意這一章節的方程式(6.126)和(6.127)當作用在 $|\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle$ 形式的態，會變成方程式(6.67)和(6.68)一樣。這樣一個玻色粒子系統的生成和湮滅算符看起來就像我們所謂的“聲子”系統。

費米情形

利用 $|\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle$ 的標記，我們有

$$a_\alpha^+ |\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle = |\alpha, \alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle, \quad (6.137)$$

和

$$a_\alpha |\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle = \sum_{k=1}^n (-1)^{k-1} \delta_{\alpha\alpha_k} |\alpha_1, \dots, \alpha_{k-1}, \alpha_{k+1}, \dots, \alpha_n\rangle. \quad (6.138)$$

我們也可以用佔有數標記

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = |\alpha_1, \alpha_2, \dots\rangle,$$

其中 $\alpha_1 < \alpha_2 < \dots$ ，而 n_α 是 α 出現在這個數列的次數($n_\alpha = 0$ 或 1)。如果 $n_\alpha = 0$ ，則 a_α^+ 改變它為 1 ，而另一方面 a_α 會消滅這個態。如果 $n_\alpha = 1$ ，則 a_α 改變它為 0 ，而另一方面 a_α^+ 會消滅這個態。也許會有 ± 1 的因子牽涉在裡面，這要看其他態佔據情形。最容易的是只要記得方程式(6.137)和(6.138)。

注意對任何單粒子態 $|\varphi\rangle$ ， $a(\varphi)^2 = a^+(\varphi)^2 = 0$ 。這個說明可以從方程式(6.128)和(6.129)得出來(讓 $\zeta = -1$ 和 $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$)，而這是等價於兩個費米子不能在同一個態，就是 $|\varphi, \varphi\rangle = 0$ 。

我們也可以直接從反對易關係

$$[a_\alpha, a_\beta]_+ = [a_\alpha^+, a_\beta^+]_+ = 0; \quad [a_\alpha, a_\beta^+]_+ = \delta_{\alpha\beta} \quad (6.139)$$

導出方程式(6.137)和(6.138)，正如在上章節中對簡諧振動系統 a_α 的計算一樣。但是對費米系統情形似乎並沒有先設原因來提出方程式(6.139)。(記得，對振子對應的對易關係是從正則的量子化過程得出來。)我們寧願認為方程式(6.139)只是從費米子的反對稱假設而導出來。

讓我們回到一般的情形當方程式(6.126)到(6.132)成立時。用這樣一般的形式導出這些結果的一個好處是我們並沒有限定在某一個特別的基底態。假如我們用動量本徵態的基底 $|\mathbf{p}\rangle$ 。因為 $\langle\mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle = (2\pi)^3\delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ 我們有

$$\begin{aligned} [a(\mathbf{p}), a^+(\mathbf{p}')]_{-\zeta} &= (2\pi)^3\delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}'), \\ [a(\mathbf{p}), a(\mathbf{p}')]_{-\zeta} &= [a^+(\mathbf{p}), a^+(\mathbf{p}')]_{-\zeta} = 0. \end{aligned} \quad (6.140)$$

從真空態我們可以構造出其他的態透過

$$|\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n\rangle = a^+(\mathbf{p}_1) \cdots a^+(\mathbf{p}_n)|\text{真空}\rangle. \quad (6.141)$$

如果我們用一個位置本徵態 $|\mathbf{x}\rangle$ 作為基底，則因為 $\langle\mathbf{x}|\mathbf{x}'\rangle = \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ ，

$$[a(\mathbf{x}), a^+(\mathbf{x}')]_{-\zeta} = \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad (6.142)$$

$$|\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle = a^+(\mathbf{x}_1) \cdots a^+(\mathbf{x}_n)|\text{真空}\rangle. \quad (6.143)$$

如果我們用氫原子能量本徵態 $|nlm\rangle$ 作為基底，則 $[a(nlm), a^+(n'l'm')]_{-\zeta} = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$ ，如此類推。

當我們改變基底時生成與湮滅算符怎樣改變？這個問題是很容易回答只要我們注意到如果

$$|\chi\rangle = \alpha|\psi\rangle + \beta|\varphi\rangle, \quad (6.144)$$

則

$$\begin{aligned} a^+(\chi) &= \alpha a^+(\psi) + \beta a^+(\varphi), \\ a(\chi) &= \alpha^* a(\psi) + \beta^* a(\varphi). \end{aligned} \quad (6.145)$$

這表示生成算符像括向量“變換”，而湮滅算符依包向量“變換”(因為 $\langle\chi| = \alpha^*\langle\psi| + \beta^*\langle\varphi|$)。方程式(6.145)可以容易地推廣到無窮系列和積分去。現在，例如如果我們從位置改變成動量表象，使得

$$\begin{aligned} |\mathbf{p}\rangle &= \int d^3\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}|\mathbf{p}\rangle = \int d^3\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}, \\ |\mathbf{x}\rangle &= \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\mathbf{x}\rangle = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}|\mathbf{p}\rangle e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}, \end{aligned} \quad (6.146)$$

生成算符間的關係是

$$\begin{aligned} a^+(\mathbf{p}) &= \int d^3\mathbf{x} a^+(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}, \\ a^+(\mathbf{x}) &= \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} a^+(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}. \end{aligned} \quad (6.147)$$

要聯繫湮滅算符 $a(\mathbf{p})$ 和 $a(\mathbf{x})$ ，只要取方程式(6.147)的厄米伴。對任何其他的基底改變我們可以用同樣的計算。

練習：假如我們有一組完全正交歸一的態 $|\alpha\rangle$ ，而我們設這些態的“波函數”為 $\langle\mathbf{x}|\alpha\rangle = u_\alpha(\mathbf{x})$ 。用 a_α^+ 和 a_α 寫下 $a^+(\mathbf{x})$ 和 $a(\mathbf{x})$ 的公式，和反過來的公式。

6.8 罕密吞算符和其他算符

在上一節我們發展一個方法用來描寫玻色或費米多粒子系統，而我們定義出粒子態的生成和湮滅算符。現在我們要證明這些算符除了只是產生及消滅態以外還有其他的用處。

假如 $A^{(1)}$ 是一個只作用在單粒子態的算符。我們希望去找出一個算符 A 代表對所有粒子“ $A^{(1)}$ 的總和”。就是，對任何 n -粒子態

$$|\psi\rangle = |\psi_1, \dots, \psi_n\rangle = |\psi_1\rangle \times \dots \times |\psi_n\rangle \quad (6.148)$$

我們要求 $A|\psi\rangle$ 滿足

$$\begin{aligned} A|\psi\rangle &= A^{(1)}|\psi_1\rangle \times \dots \times |\psi_n\rangle + |\psi_1\rangle \times A^{(1)}|\psi_2\rangle \times \dots \times |\psi_n\rangle \\ &+ \dots + |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle \times \dots \times A^{(1)}|\psi_n\rangle. \end{aligned} \quad (6.149)$$

要看這是什麼意思，假如每一個 $|\psi_i\rangle$ 是 $A^{(1)}$ 的本徵態而本徵值為 a_i 。這樣方程式(6.149)意味著

$$A|\psi\rangle = (a_1 + \dots + a_n)|\psi\rangle. \quad (6.150)$$

例如，如果 $A^{(1)}$ 是單粒子罕密吞算符，則 A 是總能量(略去相互作用，在這一章節後面我們會考慮這個效果)。如果 $A^{(1)}$ 是一個單粒子的動量算符，則 A 就是總動量。如果 $A^{(1)} = 1^{(1)}$ (單粒子態的單位算符)，則 $A = N$ ，“粒子數目算符”。

需要的算符 A 是很容易找到。我們首先對特殊的情形 $A^{(1)} = |\alpha\rangle\langle\beta|$ 找出

它。在這個情形方程式(6.149)變成

$$A|\psi\rangle = \langle\beta|\psi_1\rangle|\alpha, \psi_2, \dots, \psi_n\rangle + \langle\beta|\psi_2\rangle|\psi_1, \alpha, \dots, \psi_n\rangle \\ + \dots + \langle\beta|\psi_n\rangle|\psi_1, \psi_2, \dots, \alpha\rangle. \quad (6.151)$$

現在回頭看方程式(6.131)而注意當 $\varphi_2 = \alpha$ 和 $\varphi_1 = \beta$ 我們有

$$a^+(\alpha)a(\beta)|\psi\rangle = \sum_{k=1}^n \zeta^{k-1} \langle\beta|\psi_k\rangle|\alpha, \psi_1, \dots, (\text{沒有}\psi_k), \dots, \psi_n\rangle. \quad (6.152)$$

但是

$$\zeta^{k-1}|\alpha, \psi_1, \dots, (\text{沒有}\psi_k), \dots, \psi_n\rangle = |\psi_1, \dots, \psi_{k-1}, \alpha, \psi_{k+1}, \dots, \psi_n\rangle$$

由於 n -粒子態的對稱性質。將這方程式應用在方程式(6.152)上，而將它和方程式(6.151)作比較我們會發現

$$A = a^+(\alpha)a(\beta) \quad \text{當} \quad A^{(1)} = |\alpha\rangle\langle\beta|. \quad (6.153)$$

推廣方程式(6.153)到任何一個單粒子算符 $A^{(1)}$ 是直接的。我們選一個單粒子態的基底—任何一個基底— $|\alpha\rangle$ ，而寫成

$$A^{(1)} = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha\rangle\langle\alpha|A^{(1)}|\beta\rangle\langle\beta| = \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha\beta}^{(1)}|\alpha\rangle\langle\beta|. \quad (6.154)$$

這樣由於方程式(6.153)和線性性質，

$$A = \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha\beta}^{(1)}a^+(\alpha)a(\beta). \quad (6.155)$$

作為第一個例子我們考慮 $A^{(1)} = 1^{(1)}$ ，所以 $A = N$ ，粒子數目的算符。利用不同的基底我們有

$$1^{(1)} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \\ = \int d^3\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}| \\ = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|, \quad (6.156)$$

從這裡我們立即可以寫成

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_{\alpha} a_{\alpha}^+ a_{\alpha} \\
 &= \int d^3 \mathbf{x} a^+(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}) \\
 &= \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} a^+(\mathbf{p}) a(\mathbf{p}).
 \end{aligned} \tag{6.157}$$

下一步考慮動量算符。因為

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}^{(1)} &= \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} \mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| \\
 &= \int d^3 \mathbf{x} |\mathbf{x}\rangle \frac{1}{i} \nabla \langle \mathbf{x}|
 \end{aligned} \tag{6.158}$$

我們有總動量公式

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P} &= \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} \mathbf{p} a^+(\mathbf{p}) a(\mathbf{p}) \\
 &= \int d^3 \mathbf{x} a^+(\mathbf{x}) \frac{1}{i} \nabla a(\mathbf{x}).
 \end{aligned} \tag{6.159}$$

(將 \mathbf{P} 的第一個這些公式和方程式(6.100)比較，那是 \mathbf{P} 的另一個表達公式。)

最後假設一個單粒子罕密吞算符是

$$H^{(1)} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{x}), \tag{6.160}$$

其中 \mathbf{x} 是位置算符。在座標表象下，

$$\langle \mathbf{x} | H^{(1)} | \mathbf{x}' \rangle = -\frac{1}{2m} \nabla^2 \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + V(\mathbf{x}) \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \tag{6.161}$$

所以

$$\begin{aligned}
 H &= \int d^3 \mathbf{x} \int d^3 \mathbf{x}' \left[-\frac{1}{2m} \nabla^2 \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + V(\mathbf{x}) \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \right] a^+(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}') \\
 &= \int d^3 \mathbf{x} a^+(\mathbf{x}) \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \right] a(\mathbf{x}).
 \end{aligned} \tag{6.162}$$

在動量表象下*

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p} | H^{(1)} | \mathbf{p}' \rangle &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}') + \int d^3 \mathbf{x} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} V(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{x}} \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}') + \tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}'),\end{aligned}\quad (6.163)$$

其中

$$\tilde{V}(\mathbf{q}) = \int d^3 \mathbf{x} V(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}. \quad (6.164)$$

因此

$$\begin{aligned}H &= \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} a^+(\mathbf{p}) a(\mathbf{p}) + \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') a^+(\mathbf{p}) a(\mathbf{p}') \\ &= \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} a^+(\mathbf{p}) a(\mathbf{p}) + \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\mathbf{q}) a^+(\mathbf{p} + \mathbf{q}) a(\mathbf{p}).\end{aligned}\quad (6.165)$$

$\tilde{V}(\mathbf{q}) a^+(\mathbf{p} + \mathbf{q}) a(\mathbf{p})$ 項消滅掉一個動量為 \mathbf{p} 的粒子而再產生一個動量為 $\mathbf{p} + \mathbf{q}$ 的粒子，這個過程的機率幅是 $\tilde{V}(\mathbf{q})$ 。如果我們取 $H^{(1)}$ 的本徵態 $|\alpha\rangle$ 作為基底，使得

$$\langle \alpha | H^{(1)} | \beta \rangle = E_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (6.166)$$

這樣

$$H = \sum_{\alpha} E_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}, \quad (6.167)$$

這就是我們聲子的問題而 $E_{\alpha} = \hbar\omega_{\alpha}$ 。

H 的所有這些表達式可以互相導出來利用聯繫 $a^+(\mathbf{x})$ 和 $a^+(\mathbf{p})$ 等等的公式，這都在 6.7 節後面描述。但是通常最簡單的做法是正如我們現在所進行的直接從單粒子罕密吞算符算出這些公式。

一點 \mathbf{x} 的粒子密度(就是，每單位體積的數目)是以下的算符所給出

$$\rho(\mathbf{x}) = a^{\dagger}(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}), \quad (6.168)$$

* 第二項可以這樣得到，注意

$$V(\mathbf{X}_{\mathbf{p}}) = \int d^3 \mathbf{x} V(\mathbf{x}) |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|$$

和將這個夾在態 $|\mathbf{p}\rangle$ 和 $|\mathbf{p}'\rangle$ 之間。

(這對應於單粒子算符 $|\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}|$)。這樣方程式(6.157)的粒子數目的算符可以寫成

$$N = \int d^3\mathbf{x}\rho(\mathbf{x}),$$

而方程式(6.162)的位能項可以寫成

$$V = \int d^3\mathbf{x}V(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}).$$

這最後的方程式代表位能的積分加上密度作為權重。

這樣一來我們都描寫一個獨立粒子的系統，每一個粒子(可能)受一個外在的位勢作用但是兩個粒子不會互相影響。但是假設在任何兩個粒子在 \mathbf{x}_i 和 \mathbf{x}_j 間有多一個位勢 $V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$ (給出一個“二體”力)。我們假設 $V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = V^{(2)}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i)$ 。對二粒子態算符就是

$$V^{(2)} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} |\mathbf{x}, \mathbf{y}\rangle V^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \langle\mathbf{x}, \mathbf{y}|, \quad (6.169)$$

這可以將算符作用在二粒子態 $|\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2\rangle$ 來驗證。現在我們需要一個算符 V 作用在整個多粒子空間使得

$$\begin{aligned} V|\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle &= \sum_{i < j} V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) |\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) |\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle. \end{aligned} \quad (6.170)$$

看一看方程式(6.169)和注意 $a^+(\mathbf{x})a^+(\mathbf{y})$ 產生態 $|\mathbf{x}, \mathbf{y}\rangle$ ，但是 $a(\mathbf{x})a(\mathbf{y})$ 消滅同樣的態，我們可能猜想

$$V = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} a^+(\mathbf{x})a^+(\mathbf{y})V^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})a(\mathbf{y})a(\mathbf{x}). \quad (6.171)$$

實際上這是對的，我們可以將 V 作用在 $|\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle$ 而驗證。兩次應用方程式(6.127)，我們有

$$\begin{aligned} a(\mathbf{y})a(\mathbf{x})|\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle \\ = a(\mathbf{y}) \sum_{k=1}^n \zeta^{k-1} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) |\mathbf{x}_1, \dots, (\text{沒有}\mathbf{x}_k), \dots, \mathbf{x}_n\rangle \end{aligned}$$

$$= \sum_{k=1}^n \zeta^{k-1} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n \eta_{jk} \delta^3(\mathbf{y} - \mathbf{x}_j) |\mathbf{x}_1, \dots, (\text{沒有 } \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j), \dots, \mathbf{x}_n\rangle,$$

其中

$$\eta_{jk} = \begin{cases} \zeta^{j-1} & \text{如果 } j < k \\ \zeta^j & \text{如果 } j > k \end{cases}.$$

然後

$$\begin{aligned} & a^+(\mathbf{x}) a^+(\mathbf{y}) a(\mathbf{y}) a(\mathbf{x}) |\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle \\ &= \sum_{j \neq k} \zeta^{k-1} \eta_{jk} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \delta^3(\mathbf{y} - \mathbf{x}_j) |\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{x}_1, \dots, (\text{沒有 } \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j), \dots, \mathbf{x}_n\rangle \\ &= \sum_{j \neq k} \zeta^{k-1} \eta_{jk} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \delta^3(\mathbf{y} - \mathbf{x}_j) |\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, \dots, (\text{沒有 } \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j), \dots, \mathbf{x}_n\rangle \\ &= \sum_{j \neq k} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \delta^3(\mathbf{y} - \mathbf{x}_j) |\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle. \end{aligned}$$

乘上 $\frac{1}{2} V^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ ，再對 \mathbf{x} 和 \mathbf{y} 積分，我們會發現方程式(6.171)給出的 V 真正會滿足方程式(6.170)。

盤算方程式(6.168)和跟著它的註解，我們可能預期相互作用可以用粒子密度來表達成算符

$$V' = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} \int d^3 \mathbf{y} V^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{y}). \quad (6.172)$$

但是， V' 並不是跟 V 一樣。要看出差別我們寫下

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{y}) &= a^+(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}) a^+(\mathbf{y}) a(\mathbf{y}) \\ &= \zeta a^+(\mathbf{x}) a^+(\mathbf{y}) a(\mathbf{x}) a(\mathbf{y}) + \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{y}) a^+(\mathbf{x}) a(\mathbf{y}) \\ &= a^+(\mathbf{x}) a^+(\mathbf{y}) a(\mathbf{y}) a(\mathbf{x}) + \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{y}) a^+(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}), \end{aligned}$$

所以

$$V' = V + \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} V^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}). \quad (6.173)$$

因此 V' 包含一個額外項，這可以解釋為一個自能；就是只有一個粒子存在它也有貢獻。真正的相互作用 V 會是零除非有兩個或以上的粒子。我

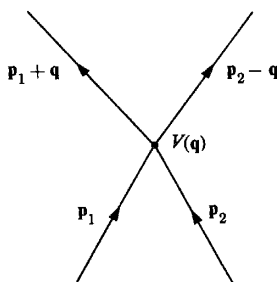


圖 6.1: 算符 V 對一個粒子加了 q 的動量而對另一個粒子減去同樣的動量。

們只想要相互作用，因為任何的自能(如果在大自然中存在)可以包括在方程式(6.162)的罕密吞算符裡面。除此之外，對很多位勢(例如，庫倫位勢)， V' 是無窮大而並不是我們所考慮的真正能量。

如果我們用動量表象來表示 V ，利用方程式(6.171)和(6.147)，和假設

$$V^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = V(\mathbf{y} - \mathbf{x}), \quad (6.174)$$

我們得到

$$V = \frac{1}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\mathbf{q}) a^+(\mathbf{p} + \mathbf{q}) a^+(\mathbf{p}' - \mathbf{q}) a(\mathbf{p}') a(\mathbf{p}). \quad (6.175)$$

這裡 $\tilde{V}(\mathbf{q})$ 就像方程式(6.164)所定義的(在證明方程式(6.175)我們用到 $\tilde{V}(\mathbf{q}) = \tilde{V}(-\mathbf{q})$ ，因為 $V(\mathbf{x}) = V(-\mathbf{x})$)。注意

$$V|p_1, p_2\rangle = \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\mathbf{q}) |p_1 + \mathbf{q}, p_2 - \mathbf{q}\rangle,$$

這說出 V 對一個粒子加了 q 的動量而從另一個粒子減去同樣的動量，機率幅就是 $\tilde{V}(\mathbf{q})$ 。這個過程就用圖6.1表示。總動量是守恆，正如我們所預期，因為方程式(6.174)表示相互作用是平移不變。

這裡所描寫的罕密吞算符和相互作用都保存粒子的數目(參考6.5節後面的練習)。

6.9 一個費米系統的基態

在這一章節我們會考慮費米子，所以6.7和6.8節的結果可以應用只要設 $\zeta = -1$ 。假如我們知道單粒子罕密吞算符 $H^{(1)}$ 的本徵態和本徵值：

$$H^{(1)}|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle, \quad (\alpha = 1, 2, 3, \dots). \quad (6.176)$$

然後，略去相互作用，對多粒子罕密吞算符我們有：

$$H = \sum_{\alpha} E_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}. \quad (6.177)$$

每一個態都可以利用生成算符作用在真空態而建立起來：

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_n\rangle = a_{\alpha_1}^{\dagger} \cdots a_{\alpha_n}^{\dagger} |\text{真空}\rangle. \quad (6.178)$$

(兩邊會是零除非全部 α_i 都是不一樣。)

像在方程式(6.178)中每一態都要從真空態開始通常是不方便。實際上我們可以考慮與“基態”只差多了或少了幾個粒子的態。假如存在 G 個粒子。假設能階是依次序排好

$$E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$$

這樣最低能量的態是

$$|\text{基態}\rangle = |1, \dots, G\rangle = a_1^{\dagger} \cdots a_G^{\dagger} |\text{真空}\rangle, \quad (6.179)$$

我們稱這個做基態；它的能量是

$$E_{\text{基態}} = E_1 + \dots + E_G. \quad (6.180)$$

任何其他的 G 粒子態會有一些能階 $1, \dots, G$ 是空的而一些高能階有粒子佔據。方便用|基態>作為一個參考點，用來描寫從 $1, \dots, G$ 移走一個粒子等於產生一個“洞”。在能階 $G+1, G+2, \dots$ 的粒子仍然叫做“粒子”。如果一個粒子從能階 α 激發到能階 β ($\alpha \leq G \leq \beta$)，我們就說這產生了一個洞能量為 $-E_\alpha$ 和一個粒子能量為 E_β 。

洞的觀念可以用數學的方式表達如下：定義

$$b_\alpha = a_\alpha^{\dagger} \quad \text{當 } \alpha \leq G. \quad (6.181)$$

從方程式(6.139)的反對稱關係我們有，如果 $\alpha, \alpha' > G$ 和 $\beta, \beta' \leq G$ ，

$$\begin{aligned} [a_\alpha, a_{\alpha'}]_+ &= [a_\alpha, b_\beta]_+ = [b_\beta, b_{\beta'}]_+ = 0, \\ [a_\alpha, a_{\alpha'}^+]_+ &= \delta_{\alpha\alpha'}; \quad [b_\beta, b_{\beta'}^+]_+ = \delta_{\beta\beta'}, \\ [a_\alpha, b_\beta^+]_+ &= 0. \end{aligned} \quad (6.182)$$

這樣算符 a_α^+ ($\alpha > G$)和 b_α^+ ($\alpha \leq G$)就像是生成算符。現在我們可以將態表達成這個形式

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_m, \beta_1, \dots, \beta_n, \text{基態}\rangle \equiv a_{\alpha_1}^+ \cdots a_{\alpha_m}^+ b_{\beta_1}^+ \cdots b_{\beta_n}^+ |\text{基態}\rangle \quad (6.183)$$

($\alpha_i > G, \beta_i \leq G$)。我們叫這個態有 m 個粒子和 n 個洞。基態就像真空態正如

$$a_\alpha |\text{基態}\rangle = b_\beta |\text{基態}\rangle = 0. \quad (6.184)$$

方程式(6.177)的罕密吞算符可以寫成以下形式

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha + \sum_{\alpha \leq G} E_\alpha b_\alpha b_\alpha^+ \\ &= \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha + \sum_{\alpha \leq G} E_\alpha (-b_\alpha^+ b_\alpha + 1) \\ &= E_{\text{基態}} + \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha - \sum_{\alpha \leq G} E_\alpha b_\alpha^+ b_\alpha, \end{aligned} \quad (6.185)$$

所以一個態 α 的洞能量為 $-E_\alpha$ 。換句話說，需要 $-E_\alpha$ 的能量去產生一個洞。粒子數目的算符是

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\alpha} a_\alpha^+ a_\alpha \\ &= \sum_{\alpha > G} a_\alpha^+ a_\alpha + \sum_{\alpha \leq G} (-b_\alpha^+ b_\alpha + 1) \\ &= G + \sum_{\alpha > G} a_\alpha^+ a_\alpha - \sum_{\alpha \leq G} b_\alpha^+ b_\alpha; \end{aligned} \quad (6.186)$$

一個洞就算成是 -1 。在基態外的粒子和洞的數目(就是，方程式(6.183) $m+$

n 的數目) 是以下的算符所給出

$$N' = \sum_{\alpha > G} a_{\alpha}^{+} a_{\alpha} + \sum_{\alpha \leq G} b_{\alpha}^{+} b_{\alpha}, \quad (6.187)$$

這裡一個洞就算成是+1。而基態算成是零。

現在假若一個微擾以一個外位勢的形式作用在系統

$$U = \sum_{\alpha, \beta} U_{\alpha\beta}^{(1)} a_{\alpha}^{+} a_{\beta}, \quad (6.188)$$

其中我們假設單粒子位勢 $U_{\alpha\beta}^{(1)}$ 可以是非對角化。然後

$$\begin{aligned} U = & \sum_{\substack{\alpha > G \\ \beta > G}} U_{\alpha\beta}^{(1)} a_{\alpha}^{+} a_{\beta} + \sum_{\substack{\alpha > G \\ \beta \leq G}} U_{\alpha\beta}^{(1)} a_{\alpha}^{+} b_{\beta}^{+} \\ & + \sum_{\substack{\alpha \leq G \\ \beta > G}} U_{\alpha\beta}^{(1)} b_{\alpha} a_{\beta} - \sum_{\substack{\alpha \leq G \\ \beta \leq G}} U_{\alpha\beta}^{(1)} b_{\beta}^{+} b_{\alpha} + \sum_{\alpha \leq G} U_{\alpha\alpha}^{(1)}. \end{aligned} \quad (6.189)$$

這個方程式的第一和第四項分別改變了粒子和洞的能量，而第五項改變基態的能量。第二項產生粒子、洞對，而第三項消滅它們。注意方程式(6.186)給出的 N 是守恆，但是在方程式(6.187)定義的 N' 不是。

更進一步假如有一個相互作用，一個二體位勢像6.8節所給出的形式：

$$V = \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} V_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{(2)} a_{\alpha}^{+} a_{\beta}^{+} a_{\gamma} a_{\delta}. \quad (6.190)$$

正如在方程式(6.189)中，我們可以將 V 用 a_{α} ($\alpha > G$)和 b_{α} ($\alpha \leq G$)表達，然後用方程式(6.182)的反對易規矩將 V 寫成一個形式使得在每一項所有的生成算符都在湮滅算符的左邊。這樣的項叫做“正規積”。結果是會有一定數目的項涉及四個算符，加上其他的項可以併入 U 或加進 $E_{\text{基態}}$ 。

6.10 一個聲子、電子系統的罕密吞算符

作為生成和湮滅算符方法的一個應用現在我們會考慮在一個晶體裡電子與晶格振動的作用。就是這個作用(也包括晶體雜質的存在和不完整性)使得在大部分的情形下產生金屬有限的導電性。(我們可能在不同的方

面預期從金屬的能帶理論出發只要電子在一個未填滿的能帶它會不受限制地移動，而導電值就是無窮。)我們會顯示出罕密吞算符是怎樣導得，而這是用生成和湮滅算符所表達。

我們開始考慮電子是在一個沒有振動的晶格上。設 $\mathbf{N} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ (其中 n_1, n_2, n_3 是整數) 描寫核心的位置。在晶格上電子感受到的位勢 $V(\mathbf{x})$ 是週期性的而有以下的形式

$$V_1(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{N}} V_0(\mathbf{x} - \mathbf{N}). \quad (6.191)$$

從6.8節在晶格上一個獨立電子系統的罕密吞算符是

$$H_{\text{電子}} = \int d^3 \mathbf{x} a^\dagger(\mathbf{x}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_1(\mathbf{x}) \right] a(\mathbf{x}). \quad (6.192)$$

現在，假如我們解決了問題這一部分而知道單粒子的本徵態 $|\alpha\rangle$ 和本徵值 E_α 。將 $\langle \mathbf{x} | \alpha \rangle$ 表達成 $\varphi_\alpha(\mathbf{x})$ 我們有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_1(\mathbf{x}) \right] \varphi_\alpha(\mathbf{x}) = E_\alpha \varphi_\alpha(\mathbf{x}). \quad (6.193)$$

這樣我們可以將電子的罕密吞算符表達成

$$H_{\text{電子}} = \sum_{\alpha} E_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha. \quad (6.194)$$

因為

$$|\mathbf{x}\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \mathbf{x} \rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \varphi_\alpha^*(\mathbf{x})$$

我們有

$$a^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} a_\alpha^\dagger \varphi_\alpha^*(\mathbf{x}), \quad (6.195)$$

而相同地

$$a_\alpha^\dagger = \int d^3 \mathbf{x} a^\dagger(\mathbf{x}) \varphi_\alpha(\mathbf{x}). \quad (6.196)$$

要得到湮滅算符間的關係我們只要取方程式(6.195)和(6.196)的厄米伴。

正如在6.9節所說，如果我們從一個基態來做所有態的參考(叫做“電子

海”)，一般情形下它都是填滿，然後利用那一節的符號我們寫出

$$H_{\text{電子}} = E_{\text{基態}} + \sum_{\alpha > G} E_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} - \sum_{\alpha \leq G} E_{\alpha} b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha}. \quad (6.197)$$

在以下我們會略去基態能量，所以電子的罕密吞算符變成 $H'_{\text{電子}}$ ：

$$H'_{\text{電子}} = \sum_{\alpha > G} E_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} - \sum_{\alpha \leq G} E_{\alpha} b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha}. \quad (6.198)$$

注意，用電子和電洞算符來表達，方程式(6.195)和它的厄米伴變成

$$\begin{aligned} a^{\dagger}(\mathbf{x}) &= \sum_{\alpha > G} a_{\alpha}^{\dagger} \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{x}) + \sum_{\alpha \leq G} b_{\alpha} \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{x}), \\ a(\mathbf{x}) &= \sum_{\alpha > G} a_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{x}) + \sum_{\alpha \leq G} b_{\alpha}^{\dagger} \varphi_{\alpha}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (6.199)$$

下一步考慮晶格的振動。對每一個 N 設 \mathbf{Z}_N 為對應的核心離開平衡位置 N 的位移。 \mathbf{Z}_N 形成一個簡諧振子系統的一組座標。找出正則模態和量子化這個系統的過程與6.6節的場量子化過程是一樣，除了傅立葉變換換成傅立葉級數，而聲子的“動量” \mathbf{k} 在一個有限的區域變化。正則座標 $q_{\mathbf{k},a}$ 與 \mathbf{Z}_N 的關係就是以下的形式(簡單地假設“ a ”是從1到3正如晶體的每一個晶胞有一個原子的情形)：

$$\begin{aligned} \frac{q_{\mathbf{k},a}}{\sqrt{V}} &= \sum_{\mathbf{N}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{N}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},a}^* \cdot \mathbf{Z}_N, \\ \mathbf{Z}_N &= \int_K \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^3 \mathbf{e}_{\mathbf{k},a} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{N}} \frac{q_{\mathbf{k},a}}{\sqrt{V}}. \end{aligned} \quad (6.200)$$

這裡積分的區域是 $K = \{\mathbf{k} | -\pi \leq \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i \leq \pi; i = 1, 2, 3\}$; $V = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3|$ 是晶格的晶胞體積(記得 \mathbf{a}_i 是描寫晶格週期性的向量)，而 $\mathbf{e}_{\mathbf{k},a}$ ($a = 1, 2, 3$)對每一個 \mathbf{k} 形成一個三度空間的一個正交歸一基底(這代表 $\mathbf{e}_{\mathbf{k},a}^* \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k},b} = \delta_{ab}$)，這樣的選擇使得模態 (\mathbf{k}, a) 是一個正則模態。

作為一個練習你們應該查核方程式(6.200)的一致性。我們可以方便地用以下關係

$$V \int_K \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{N} - \mathbf{N}')} = \delta_{\mathbf{N}, \mathbf{N}'},$$

而最容易的方法去驗證這個事情就是做一個變數變換 $r_i = \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i$ 。 $N - N'$ 可以寫成

$$\sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{a}_i,$$

其中 m_i 是整數，所以 $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{N} - \mathbf{N}') = \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}$ ，而變換的亞可比函數是

$$\left\| \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{r}} \right\| = \frac{1}{\left\| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{k}} \right\|} = \frac{1}{V}.$$

方程式(6.200)大致上是方程式(1.28)和(1.29)的一個特殊情形。符號的改變是

第一章	第六章
$Q_r(\mathbf{k})$	$q_{\mathbf{k},r}/\sqrt{V}$
$a_\alpha^r(\mathbf{k})$	$e_{\mathbf{k},r}$ 的 α 分量
$Z_{\alpha,N}$	Z_N 的 α 分量
V/n	V

方程式(6.100)中所用的歸一化規矩是很方便因為當晶格取連續的極限(就是 $\mathbf{a}_i \rightarrow 0$)， K 變成整個的動量空間，而設 $\mathbf{x} = \mathbf{N}$ ，我們有

$$V \sum_{\mathbf{N}} \rightarrow \int d^3 \mathbf{x} \quad \text{和} \quad \frac{1}{V} \delta_{\mathbf{N}\mathbf{N}'} \rightarrow \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad (6.201)$$

這樣我們得到6.6節場 $\varphi(\mathbf{x})$ 的歸一化，其中

$$\sqrt{M/V} Z_N \rightarrow \varphi(\mathbf{x})$$

依第6.6節的步驟我們會有一個 Z_N 的公式用生成和湮滅算符寫出來：

$$Z_N = \int_K \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \sqrt{\frac{\hbar V}{2M\omega(\mathbf{k}, a)}} \left[A(\mathbf{k}, a) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{N}} e_{\mathbf{k},a} + A^+(\mathbf{k}, a) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{N}} e_{\mathbf{k},a}^* \right], \quad (6.202)$$

其中

$$[A(\mathbf{k}, a), A^+(\mathbf{k}', a')] = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{aa'}. \quad (6.203)$$

M 是振動原子的質量，而 $\omega(\mathbf{k}, a)$ 是對應模態的頻率。振子系統的罕密吞算符(除了一個常數項)是

$$H_{\text{振子}} = \int_K \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \hbar \omega(\mathbf{k}, a) A^+(\mathbf{k}, a) A(\mathbf{k}, a). \quad (6.204)$$

(我們用 A 作為聲子算符*為了避免與電子的生成和湮滅算符混淆。)

已經寫下電子和聲子(晶格振動態)的罕密吞算符，我們現在轉去討論它們之間的作用。一個電子在一個還沒有擾動的晶格的位能由方程式(6.191)所給出。如果在 N 的核心位移了 \mathbf{Z}_N 的份量，則位能改變成

$$V_1(\mathbf{x}) + \Delta V_1(\mathbf{x}) = \sum_N V_0(\mathbf{x} - \mathbf{N} - \mathbf{Z}_N), \quad (6.205)$$

其中我們假設晶體內每一個原子在位移時就像剛體一樣，所以出來的位勢 V_0 就是因 \mathbf{Z}_N 的位移而來。(實際上，不是所有圍繞在核心的電子殼都移動一樣，所以位勢除了改變它的形狀也被位移了；但是我們略去這個事實。) 位勢 $V_1(\mathbf{x})$ 已經包含在 $H_{\text{電子}}$ 裡。寫下

$$V_0(\mathbf{x} - \mathbf{N} - \mathbf{Z}_N) \approx V_0(\mathbf{x} - \mathbf{N}) - \mathbf{Z}_N \cdot \nabla V_0(\mathbf{x} - \mathbf{N})$$

我們有作用能的公式(就是系統因晶格位移的額外能量):

$$\Delta V_1(\mathbf{x}) = - \sum_N \mathbf{Z}_N \cdot \nabla V_0(\mathbf{x} - \mathbf{N}). \quad (6.206)$$

對多電子系統作用的罕密吞算符是

$$\begin{aligned} H_{\text{相互}} &= \int d^3 \mathbf{x} \Delta V_1(\mathbf{x}) a^+(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}) \\ &= \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} a_{\alpha}^+ a_{\beta}, \end{aligned} \quad (6.207)$$

其中

$$V_{\alpha\beta} = \int d^3 \mathbf{x} \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{x}) \Delta V_1(\mathbf{x}) \varphi_{\beta}(\mathbf{x})$$

*注意 $A^+(\mathbf{k}, a)$ (加上它產生的態)的因次是(長度)^{3/2}，動量表象中其他粒子的對應算符也是一樣。

$$= - \sum_{\mathbf{N}} \mathbf{Z}_{\mathbf{N}} \cdot \int d^3\mathbf{x} \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{x}) \nabla V_0(\mathbf{x} - \mathbf{N}) \varphi_{\beta}(\mathbf{x}). \quad (6.208)$$

現在 $V_{\alpha\beta}$ 也是作用在聲子態的算符，因為 $\mathbf{Z}_{\mathbf{N}}$ 是一個算符。利用方程式(6.202)我們得到

$$V_{\alpha\beta} = \int_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_a [C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, a) A^+(\mathbf{k}, a) + C_{\beta\alpha}^*(\mathbf{k}, a) A(\mathbf{k}, a)], \quad (6.209)$$

其中

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, a) = - \sqrt{\frac{\hbar V}{2M\omega(\mathbf{k}, a)}} e_{\mathbf{k}, a} \cdot \sum_{\mathbf{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \int d^3\mathbf{x} \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{x}) \nabla V_0(\mathbf{x} - \mathbf{N}) \varphi_{\beta}(\mathbf{x}). \quad (6.210)$$

所以

$$H_{\text{相互}} = \int_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \sum_{\alpha, \beta} [C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, a) A^+(\mathbf{k}, a) + C_{\beta\alpha}^*(\mathbf{k}, a) A(\mathbf{k}, a)] a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}. \quad (6.211)$$

系統的總罕密吞算符是

$$H = H_{\text{電子}} + H_{\text{振子}} + H_{\text{相互}}. \quad (6.212)$$

註：我們系統的態是以下的形式

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_n; \mathbf{k}_1, a_1, \dots, \mathbf{k}_m, a_m\rangle \quad (n \text{ 個電子和 } m \text{ 個聲子}),$$

或是，如果我們用電洞的符號

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_n; \beta_1, \dots, \beta_m; \mathbf{k}_1, a_1, \dots, \mathbf{k}_p, a_p\rangle \\ (n \text{ 個電子, } m \text{ 個電洞和 } p \text{ 個聲子}).$$

一個生成算符 $A^+(\mathbf{k}, a)$ 作用在這一個態的效果可以定義為

$$A^+(\mathbf{k}, a) |\text{電子, 電洞, } \mathbf{k}_1, a_1, \dots\rangle = |\mathbf{k}, a, \text{電子, 電洞, } \mathbf{k}_1, a_1, \dots\rangle,$$

接連地也可以定義為

$$|\text{電子, 電洞, } \mathbf{k}, a, \mathbf{k}_1, a_1, \dots\rangle.$$

這個定義的結果就是所有的聲子算符與電子(和電洞)算符對易。(一般而言, 傳統是說不同粒子的生成和湮滅算符互相對易, 除非兩個粒子都是費米子。在後一個情形算符方便地定義成是反對易; 則所有東西都相符如果我們決定要稱粒子為同樣的粒子只是不同的態, 正如質子和中子一樣。)

如果我們將方程式(6.211)寫成用電子和電洞算符來表達, 我們得到一個四倍長的公式, 牽涉到以下形式的項

$$\begin{aligned} A^+a^+a, & \quad A^+a^+b^+, & \quad A^+ba, & \quad A^+bb^+, \\ Aa^+a, & \quad Aa^+b^+, & \quad Aba, & \quad Abb^+. \end{aligned}$$

這些項代表一個電子或一個電洞從一個態過渡去另一個態, 或是生成或消滅一個電子、電洞對。在每一個過程中都有一個聲子放出或吸收。

以上的推導假設晶體的每一個晶胞只有一個原子。但是, 如果每一個晶胞有更多(例如 A 個)的原子, 結果也是一樣, 最後結果的唯一差別就是對一個給定的 \mathbf{k} (a 是從1到 $3A$)會有更多的聲子模態。要做一些簡化, 一些模態結果可能不與電子“耦合”, 就是它們不會影響電子感覺到的位勢; 這些模態是獨立於其他的而可以略去。這就是(第八章)極化子問題的情形, 這裡每一個 \mathbf{k} 只有一個聲子模態有貢獻。

6.11 光子、電子相互作用

假如我們將光照射在6.10節的晶體上面。現在的罕密吞算符是什麼? 對 H 我們要加上一項 H_γ 自由電磁場(γ 代表光子)和一項 $H_{e\gamma}$ 代表電子和光子的作用。

對自由電磁場部分, 古典的拉格朗日密度是

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \frac{1}{2}(\mathbf{E}^2 - c^2\mathbf{B}^2) \\ &= \frac{1}{2} \left[\dot{\mathbf{A}}^2 - c^2(\nabla \times \mathbf{A})^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\dot{\mathbf{A}}^2 - c^2 \sum_{i,j=1}^3 (\nabla_i A_j \nabla_i A_j - \nabla_i A_j \nabla_j A_i) \right], \end{aligned} \quad (6.213)$$

其中 $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ 滿足輔助條件*

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (6.214)$$

從拉格朗日函數得出的運動方程是

$$0 = c^2 [\nabla^2 \mathbf{A} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A})] - \ddot{\mathbf{A}} = c^2 \left[\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{A}. \quad (6.215)$$

執行6.6節的量子化程序，我們找出 $\omega(\mathbf{k}) = c|\mathbf{k}| = ck$ ，和

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2ck}} \left[C(\mathbf{k}, r) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + C^+(\mathbf{k}, r) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right] \mathbf{e}_{\mathbf{k}, r}. \quad (6.216)$$

這裡 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, r}$ ($r = 1, 2$) 是兩個單位向量，互相垂直且與 \mathbf{k} 垂直， $C^+(\mathbf{k}, r)$ 是一個動量為 $\hbar \mathbf{k}$ 偏極化向量為 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, r}$ 的光子的生成算符：

$$[C(\mathbf{k}, r), C^+(\mathbf{k}', r')] = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{rr'}. \quad (6.217)$$

罕密吞算符是

$$H_\gamma = \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^2 \hbar ck C^+(\mathbf{k}, r) C(\mathbf{k}, r). \quad (6.218)$$

要找出光子與電子的相互作用我們將單粒子罕密吞算符中的算符 \mathbf{P} 換成 $\mathbf{P} + e\mathbf{A}(\mathbf{x})$ (電子的電荷是 $-e$)

$$H_{\text{電子}}^{(1)} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V_1,$$

所以

$$\begin{aligned} H_{\text{電子}}^{(1)} + H_{e\gamma}^{(1)} &= \frac{(\mathbf{P} + e\mathbf{A})^2}{2m} + V_1 \\ &= H_{\text{電子}}^{(1)} + \frac{e}{2m} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}) + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2. \end{aligned} \quad (6.219)$$

*我們也假設純量勢為零。我們用的是“有理化單位”但是設 $\epsilon_0 = 1$ ；這樣 $e^2/4\pi\hbar c \approx 1/137$ 而 $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho$, $\nabla \times \mathbf{B} = (1/c^2)(\mathbf{j} + \partial \mathbf{E}/\partial t)$, 等等。

† \mathbf{P} 和 \mathbf{X} 是電子的動量和位置算符，而 $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ 作用在光子態，所以 $\mathbf{A}(\mathbf{X})$ (參考方程式(6.219')) 作用在光子和電子上。

寫出

$$\mathbf{A}(\mathbf{X}) = \int d^3\mathbf{x} \mathbf{A}(\mathbf{x}) |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|, \quad (6.219')$$

我們有

$$H_{e\gamma}^{(1)} = - \int d^3\mathbf{x} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{x}) + \frac{e^2}{2m} \int d^3\mathbf{x} \mathbf{A}(\mathbf{x})^2 |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|, \quad (6.220)$$

其中

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{x}) &= -\frac{e}{2m} (\mathbf{P}|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}| + |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}| \mathbf{P}) \\ &= -\frac{e\hbar}{2m} i [(\nabla|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}| - |\mathbf{x}\rangle \langle \nabla|\mathbf{x}|)] . \end{aligned} \quad (6.221)$$

注意 $\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{x})$ 等於電荷 $-e$ 乘上機率流量密度算符。它對任何單電子態 $|\psi\rangle$ 的期望值是

$$\langle \psi | \mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{x}) | \psi \rangle = -\frac{e\hbar}{2m} i [\psi(\mathbf{x}) \nabla \psi^*(\mathbf{x}) - \psi^*(\mathbf{x}) \nabla \psi(\mathbf{x})] .$$

檢查一下方程式(6.220)，對光子與任意數目的電子系統它們的相互作用是

$$H_{e\gamma} = - \int d^3\mathbf{x} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}) + \frac{e^2}{2m} \int d^3\mathbf{x} \mathbf{A}(\mathbf{x})^2 a^+(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}), \quad (6.222)$$

其中

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{e\hbar}{2m} i [\nabla a^+(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}) - a^+(\mathbf{x}) \nabla a(\mathbf{x})] \quad (6.223)$$

是電磁場流量密度算符。

在方程式(6.222)中， $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ 本身對每一個 \mathbf{x} 是一個算符由方程式(6.216) 給出。如果我們將方程式(6.216)代入方程式(6.222)，而同時利用方程式(6.195)將 $a^+(\mathbf{x})$ 表達成 a_α^+ ，我們得出的項會有

$$C^+(\mathbf{k}, r) a_\alpha^+ a_\beta, C(\mathbf{k}, r) a_\alpha^+ a_\beta, C(\mathbf{k}, r) C(\mathbf{k}', r') a_\alpha^+ a_\beta, C(\mathbf{k}, r) C^+(\mathbf{k}', r') a_\alpha^+ a_\beta,$$

等等，它們可以用聲子與電子作用的相同方式來詮釋。

在方程式(6.223)定義的電磁流可以在動量表象表達成：

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -e \int \frac{d^3\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathbf{p}' + \mathbf{p}}{2m} a^+(\mathbf{p}') a(\mathbf{p}) e^{-i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{x} / \hbar}. \quad (6.224)$$

這個公式在6.12節中會有用處。

6.12 費曼圖

現在介紹一個圖表方法，現在稱為“費曼圖”。這個方法證明對處理複雜罕密吞算符的微擾理論是非常方便的。這些圖表可以作為“簿記”功具，追蹤和記錄所有的微擾項和給出一個指引如何寫下每一項的值。(這些圖表最有用時是在相對論的情形，但是我們這裡不考慮)。要顯示出這些方法怎樣運作我們將會考慮一個單一自由電子跟電磁場作用的罕密吞算符：

$$H = H_{\text{自由}} + H_{\text{相互}},$$

其中

$$H_{\text{自由}} = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} a^+(\mathbf{p})a(\mathbf{p}) + \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^2 ck A^+(\mathbf{k}, r)A(\mathbf{k}, r) \quad (6.225)$$

和

$$H_{\text{相互}} = - \int d^3\mathbf{x} \mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) + \int d^3\mathbf{x} \frac{e^2}{2m} a^+(\mathbf{x})a(\mathbf{x})\mathbf{A}(\mathbf{x})^2. \quad (6.226)$$

這裡我們將光子生成算符表示成 $A^+(\mathbf{k}, r)$ 而不是 $C^+(\mathbf{k}, r)$ ：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^2 \sqrt{\frac{1}{2ck}} \left[A(\mathbf{k}, r)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + A^+(\mathbf{k}, r)e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \right] \mathbf{e}_{\mathbf{k}, r}, \quad (6.227)$$

而 $\mathbf{j}(\mathbf{x})$ 是由方程式(6.223)和(6.224)所給出來。在這一節中， $\hbar = 1$ 。

我們考慮的態是以下的形式

$$|\mathbf{p}; \mathbf{k}_1, r_1; \dots; \mathbf{k}_n, r_n\rangle \quad (\text{一個電子和}n\text{個光子}). \quad (6.228)$$

根據標準的量子力學技巧，一個從初始態 $|i\rangle$ 躍遷到終態 $|f\rangle$ 的機率幅可以用罕密吞量如下表達出來(至二階)：

$$(2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) M_{fi} = \langle f|H|i\rangle + \sum_n \frac{\langle f|H|n\rangle\langle n|H|i\rangle}{E_i - E_n + i\varepsilon} + O(H^3). \quad (6.229)$$

截面和躍遷速率正比於機率幅的絕對平方：

$$\text{速率} = \sum_f |M_{fi}|^2 (2\pi)^4 \delta^3(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) \delta(E_f - E_i).$$

實際上，態 $|i\rangle$ 和態 $|f\rangle$ 通常是方程式(6.228)給出來的形式的態，就是特定動量的粒子態。所以就比較方便將 $H_{\text{相互}}$ 表達成 $A(\mathbf{k}, r)$ ，將方程式(6.227)代入方程式(6.226)，而用方程式(6.224)作為 $\mathbf{j}(\mathbf{x})$ 。

$$H_{\text{相互}} = H_1 + H_2, \quad (6.230)$$

其中

$$\begin{aligned} H_1 = & \int \frac{d^3\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_r \frac{\mathbf{p}' + \mathbf{p}}{2m} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k},r} \frac{1}{\sqrt{2ck}} \\ & \times [(2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}) a^+(\mathbf{p}') a(\mathbf{p}) A(\mathbf{k}, r) \\ & + (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}' + \mathbf{k} - \mathbf{p}) a^+(\mathbf{p}') a(\mathbf{p}) A^+(\mathbf{k}, r)], \end{aligned} \quad (6.231)$$

和

$$\begin{aligned} H_2 = & \int \frac{d^3\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r',r} \frac{e^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2ck'}\sqrt{2ck}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}',r'} \mathbf{e}_{\mathbf{k},r} \\ & \times [(2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}) a^+(\mathbf{p}') a(\mathbf{p}) A(\mathbf{k}', r') A(\mathbf{k}, r) \\ & + (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}' + \mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}) a^+(\mathbf{p}') a(\mathbf{p}) A^+(\mathbf{k}', r') A(\mathbf{k}, r) \\ & + (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}' + \mathbf{k} - \mathbf{p} - \mathbf{k}') a^+(\mathbf{p}') a(\mathbf{p}) A(\mathbf{k}', r') A^+(\mathbf{k}, r) \\ & + (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}' + \mathbf{k}' + \mathbf{k} - \mathbf{p}) a^+(\mathbf{p}') a(\mathbf{p}) A^+(\mathbf{k}', r') A^+(\mathbf{k}, r)]. \end{aligned} \quad (6.232)$$

注意總動量是守恆。

在方程式(6.231)和(6.232)裡每一項都可以用一個圖表來表示，一條直線表示一個電子而一條波浪線表示一個光子。對 H_1 圖表是由圖6.2a和6.2b所給出，而每一個的機率幅是

$$e \frac{\mathbf{p}' + \mathbf{p}}{2m} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k},r} \frac{1}{\sqrt{2ck}}.$$

對 H_2 ，圖6.3a到6.3d所顯示的是它的圖表而每一個的機率幅是

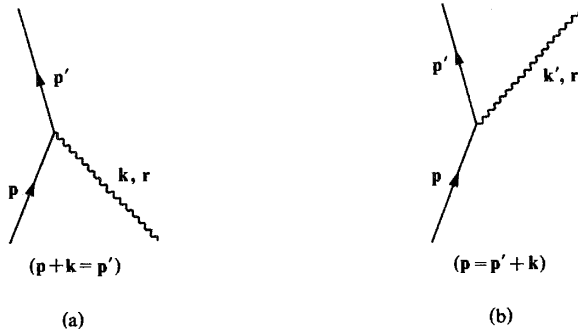


圖 6.2: H_1 的費曼圖。

$$\frac{e^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2ck'}\sqrt{2ck}} e_{\mathbf{k}',r'} \cdot e_{\mathbf{k},r}$$

注意圖6.3的b和c部分代表基本上同樣的過程。實際上做完了積分後方程式(6.232)的第二和第三項是相等*；所以牽涉到這些項的任何過程我們只需要計算顯示在圖6.3b的情形而乘以2。

現在假如我們要計算某一個機率幅，例如康卜吞散射。整個過程可用圖6.4來表示。要找出機率幅我們利用圖6.2和圖6.3劃出跟圖6.4有同樣的進入和出去線的圖表。這樣我們得出三個情形顯示在圖6.5a, b, 和c。6.5a和b的部分對應於方程式(6.229)的二階項，在這裡中間態 $|n\rangle$ 包含一個電子和 $H = H_1 + O(e^2)$ 。(在圖6.5b光子線交叉並沒有重要性。)利用方程式(6.229)和(6.231)，移走 $(2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}_2 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{p}_1 - \mathbf{k}_1)$ 因子，我們得到這些對機率幅的貢獻

$$M^{(a)} = \frac{\left(\frac{e}{\sqrt{2ck_2}} \frac{\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_1 + \mathbf{k}_1}{2m} \cdot e_{\mathbf{k}_2,r_2} \right) \left(\frac{e}{\sqrt{2ck_1}} \frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{k}_1 + \mathbf{p}_1}{2m} \cdot e_{\mathbf{k}_1,r_1} \right)}{\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + ck_1 - \frac{(\mathbf{p}_1 + \mathbf{k}_1)^2}{2m}}, \tag{6.233}$$

和

*我們略去電子的無窮自能，這一項從重新排列方程式(6.232)中第三項的 A 和 A^+ 而出來。

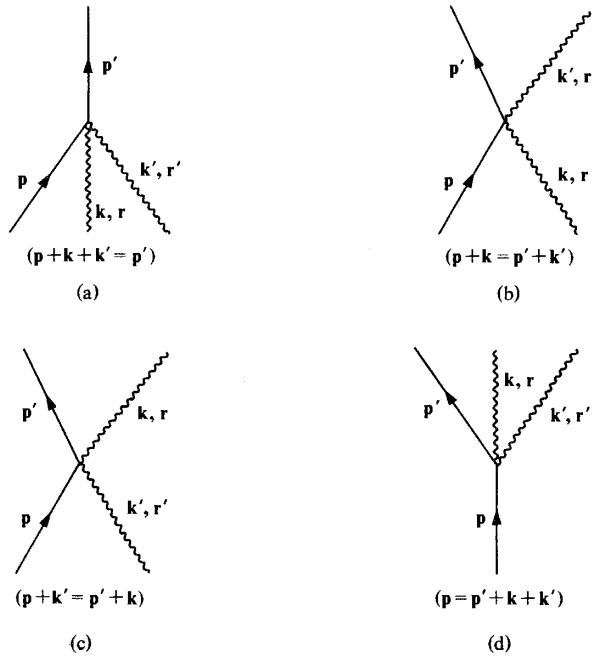


圖 6.3: H_2 的費曼圖。

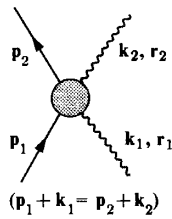


圖 6.4: 康卜吞散射的費曼圖。

$$M^{(b)} = \frac{\left(\frac{e}{\sqrt{2ck_1}} \frac{\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_1 - \mathbf{k}_2}{2m} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_1, r_1} \right) \left(\frac{e}{\sqrt{2ck_2}} \frac{\mathbf{p}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{p}_1}{2m} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_2, r_2} \right)}{\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + ck_1 - \frac{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{k}_2)^2}{2m}} \quad (6.234)$$

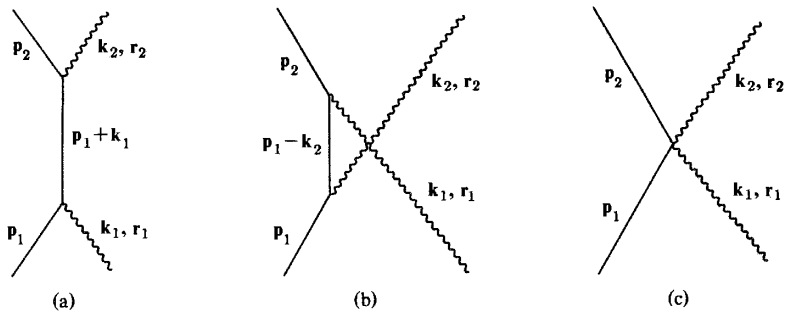


圖 6.5: 跟圖6.4有同樣的進入和出去線的費曼圖。

我們可以將分子上的兩個因子指定成每一個頂點的因子，而分母就是中間態電子的“傳播子”。

圖6.5c對應於方程式(6.229)的一階項在這裡面只有 H_2 才可貢獻。記得2的因子因為這個過程可以在方程式(6.232)出現兩次，我們得到

$$M^{(c)} = 2 \cdot \frac{e^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2ck_2}\sqrt{2ck_1}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}_2, r_2} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_1, r_1}. \quad (6.235)$$

康卜吞散射的總機率幅是

$$M = M^{(a)} + M^{(b)} + M^{(c)} + O(e^4). \quad (6.236)$$

在方程式(6.233)和(6.234)

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{k}_1 = \mathbf{p}_2 + \mathbf{k}_2 \quad \text{和} \quad \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_1, r_1} = \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_2, r_2} = 0.$$

實際上，如果初始的電子是不動(就是 $\mathbf{p}_1 = 0$)，則 $M^{(a)}$ 和 $M^{(b)}$ 都是零。

我們導出的結果只對低光子能量($ck_1 \ll mc^2$)才成立。對高能量我們要用相對論理論和同時也要將電子的自旋考慮進去。

第七章 自旋波

7.1 自旋、自旋作用

在這一章節中我們會考慮相互作用將兩個自旋耦合起來，形式是

$$H \propto \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (7.1)$$

在以後章節中我們會找出當有這樣的耦合在一個充滿自旋的晶格裡會發生什麼事情。

首先方程式(7.1)的作用形式可以考慮是來自兩個磁偶極的磁作用。兩個磁偶 $\boldsymbol{\mu}_1$ 和 $\boldsymbol{\mu}_2$ 分隔開 r 距離的作用是

$$H = \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] - \frac{8\pi}{3} \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \delta^3(\mathbf{r}) = H' + H'', \quad (7.2)$$

其中 H' 就是括號中的項目。(H'' 的 $\delta^3(\mathbf{r})$ 項是從一個偶極磁場的對應項出來的，當我們計算 $\nabla \times (\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r})/r^3$ 時它就會出現。)

假設兩個原子互相繞著運動(正如在一個原子裡)而我們考慮 H 的矩陣元相對於軌道角動量 l 和 l' 的兩個態。作為 \mathbf{r} 的方向 (θ, φ) 的函數， H' 是二階球譜函數的組合；因此矩陣元是零除非 $|l - 2| \leq l' \leq l + 2$ 。特別的是 S -態($l = l' = 0$)的一階分裂是零。(這個講法只是另一個方法說 S 態是球對稱而對所有方向的平均是零。)但是 H'' 只對 S 態有貢獻，因為只有 S 態在 $\mathbf{r} = 0$ 處有非零的波函數(一個角動量為 l 的態在原點附近為 r^l 。)所以對 S 態我們有一個作用正比於 $\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2$ ，就是正比於 $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ 因為

$$\boldsymbol{\mu}_i = g_i \frac{q_i}{2m_i c} \mathbf{S}_i \quad (7.3)$$

對一個粒子質量為 m_i ，電荷為 q_i ，和 g -因數為 g_i (方程式(7.3)實際上定義出 g_i)。

除了直接磁作用外，像方程式(7.1)一樣形式的一項可以間接的出現，這是因為自旋無關的作用加上不相容原理的結果。作為一個例子，考慮氫分子；取核心是固定的而且忽略它們的自旋。兩個電子可以用它們的位置 \mathbf{x}_1 和 \mathbf{x}_2 和它們的自旋 \mathbf{S}_1 和 \mathbf{S}_2 的某些分量來描寫。如果 ψ_a 和 ψ_b 是一個電子能量分別為 E_a 和 E_b 的能量本徵值函數，則

$$\psi_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi_a(\mathbf{x}_1)\psi_b(\mathbf{x}_2) \quad (7.4)$$

有能量 $E_a + E_b$ ，當我們略去電子間的相互作用。態 $\psi_{ba}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi_b(\mathbf{x}_1)\psi_a(\mathbf{x}_2)$ 有相同的能量。

如果我們加上一個相互作用 $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = V(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$ ，這是電子間自旋無關的，則雙電子本徵值函數變成

$$\begin{aligned} \psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{ab} + \psi_{ba}), \\ \psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{ab} - \psi_{ba}), \end{aligned} \quad (7.5)$$

它們分別的能量是

$$\begin{aligned} E_S &= E_a + E_b + I - J, \\ E_A &= E_a + E_b + I + J. \end{aligned} \quad (7.6)$$

這裡

$$\begin{aligned} I &= \int \psi_{ab}^* V \psi_{ab} d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 = \int \psi_{ba}^* V \psi_{ba} d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2, \\ J &= - \int \psi_{ab}^* V \psi_{ba} d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 = - \int \psi_{ba}^* V \psi_{ab} d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (7.7)$$

就如符號所含意的，在交換 \mathbf{x}_1 和 \mathbf{x}_2 ， ψ_S 是對稱的而 ψ_A 是反對稱的。

我們還沒有算到電子的自旋或是不相容原理。我們要將空間波函數乘上旋量，這是用來描寫電子的可能自旋，而總波函數在同時交換座標和自旋時一定要是反對稱的。現在對兩個自旋 $\frac{1}{2}$ 的粒子，對稱的自旋態的總自旋為1，而反對稱態的總自旋為0(參看7.2節)。總波函數因此會是以下形式

$$\Psi_S = \psi_S \chi^{(0)}, \quad \Psi_A = \psi_A \chi^{(1)}, \quad (7.8)$$

其中 $\chi^{(s)}$ 是任一雙電子總自旋為 s 的自旋態。(注意 S 與 A 只是表示空間的

對稱)。換句話說，能量的本徵態也是總電子自旋的本徵態。這樣我們就可以如下般將能量寫成自旋的函數：如果 \mathbf{S} 是總自旋， $\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}$ 的本徵值為 $s(s+1) = 0$ 和 2 。一個態總自旋為 s 的能量可以寫成這樣的形式

$$E = E_S + (E_A - E_S) \frac{s(s+1)}{2}, \quad (7.9)$$

因為當 $s = 0$ 時它等於 E_S 而當 $s = 1$ 時它是 E_A 。因此我們可以將系統的相互作用罕密吞量寫成這個形式

$$H = E_S + (E_A - E_S) \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}}{2}. \quad (7.10)$$

現在

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (7.11)$$

因為

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{4}.$$

所以

$$\begin{aligned} H &= E_S + (E_A - E_S) \left(\frac{3}{4} + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \right) \\ &= \frac{1}{4}(E_S + 3E_A) + (E_A - E_S) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \\ &= E_a + E_b + I + \frac{1}{2}J + 2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \end{aligned} \quad (7.12)$$

換句話說，能階的分裂就是

$$\Delta H = 2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (7.13)$$

這就是方程式(7.1)的形式。我們就可以取一個電子間自旋無關的作用(例如，一個庫倫位勢)，然後令它看成是自旋-自旋作用。要注意的是分裂大小正比於方程式(7.7)定義出來的“交換積分” J ，這個積分跟波函數 $\psi_a(\mathbf{x})$ 與 $\psi_b(\mathbf{x})$ 的重疊大小有關。也要注意方程式(7.12)的推導跟電子的自旋是 $\frac{1}{2}$ 有很重大的關係；對更高的自旋如果我們重覆相同的步驟我們會得到一個 $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ 的多項式。

方程式(7.13)的作用，來自交換積分，結果會是非常強大如果我們將它與通常的磁偶極比較。

7.2 厄立自旋代數

對我們來說當處理一個自旋為 $\frac{1}{2}$ 的粒子，厄立自旋矩陣的應用是很方便和傳統的：

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7.14)$$

自旋就是

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} \quad (7.15)$$

其中

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \mathbf{e}_x + \sigma_y \mathbf{e}_y + \sigma_z \mathbf{e}_z \quad (7.16)$$

而其中我們取 $\hbar = 1$ (否則 $\mathbf{S} = \hbar\boldsymbol{\sigma}/2$)。方程式(7.14)表示了我們在用了態的一個基底使得自旋的 z -分量是對角化；態

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (7.17)$$

是自旋向上($S_z = \frac{1}{2}$)和自旋向下($S_z = -\frac{1}{2}$)的態。從方程式(7.14)我們有

$$\begin{aligned} \sigma_x|\alpha\rangle &= |\beta\rangle, & \sigma_y|\alpha\rangle &= i|\beta\rangle, & \sigma_z|\alpha\rangle &= |\alpha\rangle, \\ \sigma_x|\beta\rangle &= |\alpha\rangle, & \sigma_y|\beta\rangle &= -i|\alpha\rangle, & \sigma_z|\beta\rangle &= -|\beta\rangle. \end{aligned} \quad (7.18)$$

σ -矩陣的代數就是：

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z, \quad (7.19)$$

和對 x, y, z 作循環排列；

$$\sigma_x\sigma_x = \sigma_y\sigma_y = \sigma_z\sigma_z = 1. \quad (7.20)$$

或者是說我們可以將方程式(7.20)寫成以下優雅的形式：

$$(\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (7.21)$$

其中 a_i 和 b_i 是數目字(或是其他的算符，只要它們與 $\boldsymbol{\sigma}$ 可交換)。

下一步考慮一個系統含兩個自旋為 $\frac{1}{2}$ 的粒子(略去空間和其他的自由

度)。我們可以取

$$|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle, \quad (7.22)$$

作為一個基底，其中例如 $|\alpha\beta\rangle$ 為第一個粒子有向上的自旋和第二個粒子有向下的自旋的態。然後我們定義 σ_1 只作用在第一個自旋而 σ_2 作用在第二個自旋。就是，例如，

$$\begin{aligned}\sigma_{1y}|\alpha\alpha\rangle &= i|\beta\alpha\rangle, \\ \sigma_{2y}|\alpha\alpha\rangle &= i|\alpha\beta\rangle.\end{aligned}$$

注意 $\sigma_{1i}\sigma_{2j} = \sigma_{2j}\sigma_{1i}$ ，就是說不同粒子的算符互相可交換。

我們之前有考慮到(跟著的章節也會繼續考慮)算符 $S_1 \cdot S_2 = \frac{1}{4}\sigma_1 \cdot \sigma_2$ 。直接的計算，我們發現

$$\begin{aligned}\sigma_1 \cdot \sigma_2|\alpha\alpha\rangle &= |\alpha\alpha\rangle \\ \sigma_1 \cdot \sigma_2|\alpha\beta\rangle &= 2|\beta\alpha\rangle - |\alpha\beta\rangle, \\ \sigma_1 \cdot \sigma_2|\beta\alpha\rangle &= 2|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle, \\ \sigma_1 \cdot \sigma_2|\beta\beta\rangle &= |\beta\beta\rangle.\end{aligned} \quad (7.23)$$

寫下 $|\alpha\alpha\rangle = 2|\alpha\alpha\rangle - |\alpha\alpha\rangle$ ，同樣地對 $|\beta\beta\rangle$ 有相同的公式，我們立刻得到這個有用的關係

$$\sigma_1 \cdot \sigma_2 = 2p^{1,2} - 1, \quad (7.24)$$

其中 $p^{1,2}$ 是交換粒子自旋的數符；就是

$$p^{1,2}|\alpha\alpha\rangle = |\alpha\alpha\rangle, \quad p^{1,2}|\alpha\beta\rangle = |\beta\alpha\rangle, \quad \text{等等}.$$

對稱態

$$|1, 1\rangle = |\alpha\alpha\rangle, \quad |1, 0\rangle = \frac{|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |1, -1\rangle = |\beta\beta\rangle \quad (7.25)$$

都滿足 $p^{1,2}|1, m\rangle = |1, m\rangle$ ，因此 $\sigma_1 \cdot \sigma_2|1, m\rangle = |1, m\rangle$ ($m = 1, 0, -1$)。反對稱態

$$|0, 0\rangle = \frac{|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle}{\sqrt{2}} \quad (7.26)$$

滿足 $p^{1,2}|0, 0\rangle = -|0, 0\rangle$ 和 $\sigma_1 \cdot \sigma_2|0, 0\rangle = -3|0, 0\rangle$ 。因此 $\sigma_1 \cdot \sigma_2$ 的本徵值

是1和-3。現在總自旋是

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_2 \quad (7.27)$$

而它的平方是

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2. \quad (7.28)$$

因此

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}|1, m\rangle = 2|1, m\rangle, \quad \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}|0, 0\rangle = 0,$$

所以(正如我們從符號所預期)態 $|1, m\rangle$ 自旋為1, 而 $|0, 0\rangle$ 的自旋為0。對稱態的自旋為1而反對稱態自旋為0也可以直接從以下的關係看出來

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} = p^{1,2} + 1, \quad (7.29)$$

這是可以從方程式(7.27)和(7.28)導出來。

7.3 晶格上的自旋波

考慮一個晶格, 第 i 個點上的自旋為 $\boldsymbol{\sigma}_i$ 。自旋間的作用是由於交換效應, 而罕密吞算符是

$$H = \sum_{i,j} A_{ij} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j. \quad (7.30)$$

考慮一個立方晶格, 晶格上的一點可以用整數 $\mathbf{N} = a(n_x \mathbf{e}_x + n_y \mathbf{e}_y + n_z \mathbf{e}_z)$ 向量來表示, 其中 a 是晶格隔距。這樣

$$H = \sum_{\mathbf{N}, \mathbf{N}'} A_{\mathbf{N}, \mathbf{N}'} \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}'}. \quad (7.31)$$

很清楚的相互作用只跟距離 $\mathbf{N} - \mathbf{N}' = \mathbf{M}$ 有關, 而且如果我們加上假設只有最近鄰作用才重要,

$$H = \sum_{\mathbf{N}} A_1 (\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}+a\mathbf{e}_x} + \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}+a\mathbf{e}_y} + \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}+a\mathbf{e}_z}). \quad (7.32)$$

有時次近鄰作用也會是重要的。它們有可能甚至比最近鄰作用更重要, 但是這一個情形可以用我們現在用的方式同樣去分析。

我們現在回到方程式(7.32)而考慮一維的情形。緊接地可以推廣到三維。同時我們也對強磁情形($A_1 < 0$)有興趣, 而我們可以忽略邊界效果如

果我們考慮系統是一個封閉的圈。設有 N 個晶格點; $\sigma_{N+1} \equiv \sigma_1$ 。這樣

$$H = -A \sum_n \sigma_n \cdot \sigma_{n+1}, \quad (7.33)$$

其中 $A = -A_1$ 。 A 之前的負符號是要突顯在強磁鐵的情形， $-A < 0$ 。就是，能量是最負的當所有的自旋都是平行的。 $-A > 0$ 的情形(比較稀有)是因為雙交換效應。記得我們用 α 代表向上自旋和 β 是向下自旋，而我們定義自旋交換算符 $p^{1,2} = \frac{1}{2}(1 + \sigma_1 \cdot \sigma_2)$ 滿足

$$\begin{aligned} p^{1,2}|\alpha\alpha\rangle &= |\alpha\alpha\rangle, \\ p^{1,2}|\beta\beta\rangle &= |\beta\beta\rangle, \\ p^{1,2}|\alpha\beta\rangle &= |\beta\alpha\rangle, \\ p^{1,2}|\beta\alpha\rangle &= |\alpha\beta\rangle. \end{aligned} \quad (7.34)$$

這樣

$$H = -A \sum_{n=1}^N (2p^{n,n+1} - 1) = NA - 2A \sum_{n=1}^N p^{n,n+1}. \quad (7.35)$$

要解以上罕密吞算符的薛丁格方程，我們要找出 H 的本徵態和本徵值。要這樣做首先要注意方程式(7.34)意指 H 作用在一個固定數目的 β 態上給出一個有同樣數目的 β 態。因為所有的態可以表達成固定數目的 β 態的線性組合，我們就有一個方法部分地去對角化 H 。

我們不準備完全對角化 H ，我們只要找出低能量的本徵態。

我們懷疑最低態(能量最負)是當所有的自旋都是平行的。例如 $|\alpha\alpha \cdots \alpha\rangle$ 就是這樣的態。更一般的，當我們說所有的自旋都是平行，我們就是說總自旋的大小是越大越好，而可以證明滿足這個條件的態就是完全對稱的態。完全對稱的態對 $p^{n,n+1}$ 是不變的; 所以在計算那些態的能量時可以用1來代替 $p^{n,n+1}$ 。這樣我們預期

$$\begin{aligned} E_{\text{基態}} &= \langle \text{完全對稱自旋態} | H | \text{完全對稱自旋態} \rangle \\ &= NA - 2A \sum_{n=1}^N 1 = -NA \end{aligned}$$

是最低的能量態。這是最低的能量是明顯不過的。 $p^{n,n+1}$ 的本徵值是 ± 1 ; 因此可以想像出來的最低能量就是對所有的 n 我們要得出 $p^{n,n+1}$ 的最大可能

值，就是我們將 $p^{n,n+1}$ 換成是+1。

問題: 如果 $-A > 0$ ，最低態及最低能量是什麼?

為了要取基態作為能譜的零點，定義

$$H' = H + NA = -2A \sum_{n=1}^N (p^{n,n+1} - 1).$$

我們會懷疑次低能量態會是所有的自旋除了一個之外都是平行。但是，是那一個? 很清楚的

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= |\beta\alpha\alpha\cdots\alpha\rangle, & |\psi_2\rangle &= |\alpha\beta\alpha\cdots\alpha\rangle, \\ |\psi_n\rangle &= |\alpha\cdots\alpha\beta\alpha\cdots\alpha\rangle & (\beta \text{ 在 } n \text{ 位置}) \end{aligned} \quad (7.36)$$

是等價但是沒有一個是本徵函數。我們尋找的一個 $|\psi_n\rangle$ 線性組合。設

$$|\psi\rangle = \sum a_n |\psi_n\rangle. \quad (7.37)$$

要解 $H'|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ 的方程式，

$$\begin{aligned} \sum_n (Ea_n) |\psi_n\rangle &= E|\psi\rangle = H'|\psi\rangle \\ &= -2A \sum_{n=1}^N a_n \sum_{m=1}^N (p^{m,m+1} - 1) |\psi_n\rangle \\ &= -2A \sum_{n=1}^N a_n [(p^{n,n+1} - 1) + (p^{n-1,n} - 1)] |\psi\rangle \\ &= -2A \sum_{n=1}^N a_n [|\psi_{n+1}\rangle + |\psi_{n-1}\rangle - 2|\psi_n\rangle]. \end{aligned}$$

因為 $|\psi\rangle$ 是正交的，我們可以將 $|\psi\rangle$ 的係數相等得出

$$Ea_n = -2A(a_{n+1} + a_{n-1} - 2a_n). \quad (7.38)$$

要解這一組的方程式，設 $a_n = e^{i\delta n}$ 而代進方程式(7.38)。我們因此得到

$$E = -2A(e^{i\delta} - 2 + e^{-i\delta}) = 4A(1 - \cos \delta) = 8A \sin^2 \frac{\delta}{2}. \quad (7.39)$$

忽略邊界條件，這等價於我們假設 N 個晶格點排列成一個圓圈，或是說 $N + 1$ 點也是第一點。換句話說，

$$a_{N+1} = a_1, \text{ 或 } e^{i\delta(N+1)} = e^{i\delta}, \text{ 或 } e^{iN\delta} = 1.$$

這表示 $\delta = (2\pi/N)l$; 其中 l 是一個整數;

$$-N/2 \leq l \leq N/2. \quad (7.40)$$

從方程式(7.39)和(7.40)我們有:

$$E = 8A \sin^2 \frac{\delta}{2} = 8A \sin^2 \frac{2\pi l}{N} \frac{1}{2}. \quad (7.41)$$

這個函數在圖7.1中劃出來。就是說會有一個能帶，最低的能量出現在 $\delta = 0$ 。如果 $\delta = 0$ 我們有一個完全對稱的態，而之前我們已經結論是最低的可能能量， $E = 0$ 。另一個方式看出 $\delta = 0$ 的態跟 $|\alpha\alpha\cdots\alpha\rangle$ 有相同的能量可如下般說。讓每一個自旋從它的“向上”方向轉動一個角度 θ ，其中 θ 是很小。這一個態可以寫成

$$|\chi\rangle = |(\cos \frac{\theta}{2}\alpha + \sin \frac{\theta}{2}\beta)(\cos \frac{\theta}{2}\alpha + \sin \frac{\theta}{2}\beta)\cdots\rangle.$$

因為 $\theta/2$ 是很小， $\cos \theta/2 \approx 1$ 和 $\sin \theta/2 \approx \eta \ll 1$ ($\eta = \theta/2$)。這樣

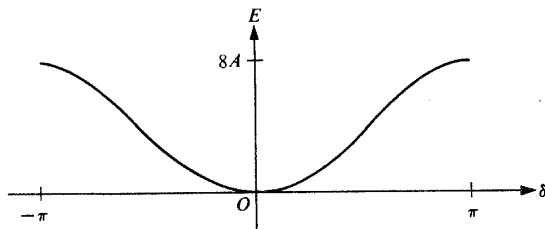


圖 7.1: 能量作為 δ 的函數。

$$|\chi\rangle = |(\alpha + \eta\beta)(\alpha + \eta\beta)\cdots\rangle.$$

略去 η^2 或更高幕次的 η ，我們有

$$|\chi\rangle = |\alpha\alpha\cdots\rangle + \eta(|\beta\alpha\alpha\cdots\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\cdots\alpha\rangle + \cdots).$$

減去基態項，我們得到 $|\chi'\rangle = \sum_n \eta |\psi_n\rangle$ ，其中 $|\psi_n\rangle$ 由方程式(7.36)給出。因為 $|\chi\rangle$ 一定是 H 的本徵態而本徵值(能量)和 $|\alpha\alpha\cdots\alpha\rangle^*$ 的一樣， $|\chi'\rangle$ 也一樣，而 $(1/\eta)|\chi'\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle$ 。

對 $\delta \neq 0$ ，我們看到所有的自旋相位會相異。這可引進一個波的概念，而我們現在重寫 $e^{i\delta n}$ 使得波的性質更清楚顯示出來。

一維整數“向量”是 na ，其中 a 是晶格隔距。我們可以將 a_n 寫成 $a_n = e^{i\delta n} = e^{ik(an)}$ ，這描寫一個波數為 k 的平面波。這些波就叫做“自旋波”。這樣，

$$E = 4A(1 - \cos ka), \quad k = \frac{\delta}{a} = \frac{2\pi l}{Na}. \quad (7.42)$$

對小的 ka ，這表示長波， $\cos ka \approx 1 - k^2 a^2/2$ ，和

$$E \approx 2Aa^2 k^2 \quad (\text{長波長}). \quad (7.43)$$

推廣到三維不會給我們任何的麻煩：最低態又是所有的自旋都平行。減去基態能量，我們得到

$$H' = - \sum_{N,M} A_M (\sigma_N \cdot \sigma_{N+M} - 1),$$

而取如一維情形一樣的程序，

$$|\psi\rangle = \sum_N e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}a} |\psi_N\rangle \quad \text{和} \quad E = - \sum_M A_M (e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}} - 1).$$

對最近鄰作用(在一個立方體晶格內)，

$$\begin{aligned} E &= -2A \{ (e^{iK_x a} - 1) + (e^{-iK_x a} - 1) + (e^{iK_y a} - 1) + \cdots \} \\ &= 8A \left\{ \sin^2 \frac{K_x a}{2} + \sin^2 \frac{K_y a}{2} + \sin^2 \frac{K_z a}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (7.44)$$

* 因為在沒有外在作用時當所有的自旋都轉動某一個角時並沒有任何能量的改變。

對長波

$$E \approx 2Aa^2 K^2 = K^2/2\mu, \quad (7.45)$$

其中

$$1/2\mu = 2Aa^2.$$

要找下一個能帶的能量，我們要考慮所有的自旋除了兩個都是平行的情形。但是我們先離開主題一下去討論自旋波的半古典詮釋。對只有自旋的問題通常都有一個即時的半古典詮釋。讓我們看自旋波的情形。

7.4 自旋波的半古典詮釋

罕密吞算符是

$$H = -2A \sum_{n=1}^N (p^{(n,n+1)} - 1) = -A \sum_{n=1}^N (\boldsymbol{\sigma}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{n+1} - 1). \quad (7.46)$$

第 n 個自旋的海森伯運動方程是

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}}_n = \frac{i}{\hbar} (H \boldsymbol{\sigma}_n - \boldsymbol{\sigma}_n H). \quad (7.47)$$

我們利用對易關係

$$\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x = 2i \sigma_z, \quad \text{等等}. \quad (7.48)$$

去做變換使得

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_1) \sigma_{1x} - \sigma_{1x} (\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_1) &= (\sigma_{2x} \sigma_{1x} + \sigma_{2y} \sigma_{1y} + \sigma_{2z} \sigma_{1z}) \sigma_{1x} - \sigma_{1x} (\dots) \\ &= 2i(\sigma_{1y} \sigma_{2z} - \sigma_{1z} \sigma_{2y}) \\ &= 2i(\boldsymbol{\sigma}_1 \times \boldsymbol{\sigma}_2)_x. \end{aligned} \quad (7.49)$$

在方程式(7.47)用上方程式(7.49)我們可以寫下

$$\hbar \dot{\boldsymbol{\sigma}}_n = 2A(\boldsymbol{\sigma}_n \times \boldsymbol{\sigma}_{n+1} - \boldsymbol{\sigma}_{n-1} \times \boldsymbol{\sigma}_n). \quad (7.50)$$

我們可以將這看成是向量 $\boldsymbol{\sigma}_n$ 的古典運動方程。這是個非線性方程，但是如果我們考慮 σ_{nz} 很接近1時我們可以將方程線性化，而在這個情形我們

可以這樣做近似:

$$\begin{cases} \hbar\dot{\sigma}_{nx} \approx 2A(2\sigma_{ny} - \sigma_{n+1y} - \sigma_{n-1y}) \\ \hbar\dot{\sigma}_{ny} \approx -2A(2\sigma_{nx} - \sigma_{n+1x} - \sigma_{n-1x}). \end{cases} \quad (7.51)$$

我們預期向量 σ_n 繞著 z -軸轉動，而我們也預期解是這個形式

$$\begin{aligned} \sigma_{nx} &\approx c \sin \omega t e^{inak}, \\ \sigma_{ny} &\approx c \cos \omega t e^{inak}, \end{aligned} \quad (7.52)$$

其中是 a 晶格常數。當我們用了方程式(7.52)我們可看出

$$\hbar\omega = 4A(1 - \cos ak). \quad (7.53)$$

7.5 兩個自旋波

當在 n_1 和 n_2 位置的自旋都指向下時我們定義波函數 φ_{n_1, n_2} :

$$|\varphi_{n_1, n_2}\rangle = |\alpha \cdots \alpha \beta \alpha \cdots \alpha \beta \alpha \cdots \alpha\rangle, \quad (7.54)$$

其中的 β 就是在 n_1 和 n_2 的位置。罕密吞算符就和方程式(7.46)一樣，而薛丁格方程是

$$H|\psi^{(2)}\rangle = 4A\varepsilon^{(2)}|\psi^{(2)}\rangle; \quad \text{能量} = 4A\varepsilon^{(2)}, \quad (7.55)$$

其中

$$|\psi^{(2)}\rangle = \sum_{n_1 < n_2} a_{n_1, n_2} |\varphi_{n_1, n_2}\rangle. \quad (7.56)$$

當將方程式(7.56)應用到方程式(7.55)而對 φ_{n_1, n_2} 的係數做比較我們可以分辨出兩個情形。當 $n_2 \neq n_1 + 1$ ，換句話說，當兩個在 n_1 和 n_2 向下指的自旋不是相鄰時，我們有

$$\begin{aligned} 2\varepsilon a_{n_1, n_2} &= (a_{n_1, n_2} - a_{n_1-1, n_2}) + (a_{n_1, n_2} - a_{n_1+1, n_2}) \\ &\quad + (a_{n_1, n_2} - a_{n_1, n_2-1}) + (a_{n_1, n_2} - a_{n_1, n_2+1}). \end{aligned} \quad (7.57)$$

另一個情形，當 $n_2 = n_1 + 1$ ，兩個向下的自旋是相鄰，這時方程式(7.57)並不成立。這樣我們有

$$2\varepsilon a_{n,n+1} = (a_{n,n+1} - a_{n-1,n+1}) + (a_{n,n+1} - a_{n,n+2}). \quad (7.58)$$

在嚴格的解出方程式(7.57)和(7.58)之前，讓我們先導出一些近似的結果。因為 $n_2 = n_1 + 1$ 的情形只是 N 個中之一(N 是晶格點的數目)，對大部分的情形方程式(7.57)成立。所以最先粗略的近似是取兩個沒有作用的波：

$$a_{n_1, n_2} = e^{ik_1 n_1 a} e^{ik_2 n_2 a}. \quad (7.59)$$

當我們應用方程式(7.59)到方程式(7.57)時我們可看出

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(2)} &= (1 - \cos k_1 a) + (1 - \cos k_2 a) \\ &= \varepsilon(k_1) + \varepsilon(k_2), \end{aligned} \quad (7.60)$$

其中 $4A\varepsilon(k_1)$ 是一個波數為 k_1 的自旋波的能量。

在低溫時，只有最低態被激發；這樣對一個自旋波，能量會是

$$E = \frac{k^2}{2\mu} \quad \left(\mu = \frac{1}{4Aa^2} \right),$$

而對兩個自旋波

$$E = \frac{k_1^2}{2\mu} + \frac{k_2^2}{2\mu}.$$

我們可以組成群速是 $\partial\omega/\partial k$ 的波包，其中 $E = \hbar\omega$ 而相速是 ω/k 。上面的敘述顯著地帶領出自旋波與晶體振動或是聲子的相似。類似於“聲子”，“光子”，等等的觀念，我們稱一個自旋波激發態做“磁子”。因為以上討論的近似系統是由獨立的玻色粒子所組成，我們可以用我們以前討論過的公式。自由能 F 是

$$F = kT \int \ln(1 - e^{-\beta E(\mathbf{k})}) \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (7.61)$$

對低溫而言只有在底部的 $E(\mathbf{k})$ 才重要，所以我們可以做近似

$$E(k) \approx k^2/2\mu,$$

和

$$F = kT \int_0^\infty \ln(1 - e^{-(k^2/2\mu k_B T)}) \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}. \quad (7.62)$$

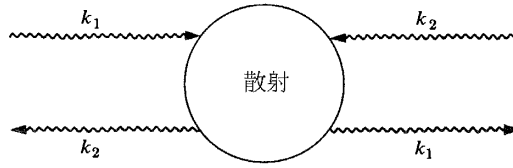


圖 7.2: 兩個自旋波，或是兩個準粒子的散射

能量是

$$U = \int_0^{\infty} \frac{k^2 2\mu}{e^{k^2/2\mu k_B T} - 1} \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}. \quad (7.63)$$

這個能量與 T 的 $5/2$ 次方有關:

$$U \propto T^{5/2}.$$

所以比熱是正比於 T 的 $3/2$ 方:

$$C \propto T^{3/2}.$$

自旋波的這個結果是布洛赫導出的。

雖然系統是理想玻色粒子所組成，玻色、愛恩斯坦凝結不可能發生因為粒子數目並不是固定的。

問題: 當有一個外磁場時，導出自旋波的能量。找出磁化率。

7.6 兩個自旋波(嚴緊的計算)

貝特曾經嚴格的處理一個直線系統的兩個自旋波的問題*。當在系統中有兩個自旋波，系統可以看成是兩個準粒子在散射，正如圖7.2所顯示。在散射過程中能量與動量是守恆的，而本徵態是入射波與出射波的疊加:

$$a_{n_1, n_2} = \alpha e^{i(k_1 n_1 a + k_2 n_2 a)} + \beta e^{i(k_2 n_1 a + k_1 n_2 a)}. \quad (7.64)$$

從這點開始我們設 $a = 1$ 。就是，為了方便我們一是假設晶格隔距為一

*參考A. Sommerfeld and H. Bethe, *Handbuch der Physik*, Vol. XXIV/2, p.604 (1933)

或是將因子 a 吸收進 k 。正如以前所提起的， $n_1 < n_2$ 。係數 α/β 的比率與散射引起的相位移有關，而它是從散射方程所決定。

方程式(7.64)的左手邊的 a_{n_1, n_2} 要滿足方程式(7.57)和(7.58)。首先，當我們將 a_{n_1, n_2} 代進方程式(7.57)，可看出

$$\varepsilon^{(2)} = (1 - \cos k_1) + (1 - \cos k_2). \quad (7.65)$$

這個方程式和方程式(7.60)有同樣的形式，雖然我們預期現在 k_1 會滿足一個跟之前在7.1節中不一樣的關係。

下一步我們將方程式(7.64)代入方程式(7.58)。我們暫不這樣做，反而我們要注意到方程式(7.58)是方程式(7.57)的一個特別情形如果我們定義 $a_{n, n}$ (之前我們還沒有指定)成

$$2a_{n, n+1} = a_{n, n} + a_{n+1, n+1}. \quad (7.66)$$

然後，將方程式(7.64)代入方程式(7.66)等價於將方程式(7.64)代入方程式(7.58)。從方程式(7.66)和(7.64)我們有

$$2(\alpha e^{ik_2} + \beta e^{ik_1}) = \alpha + \beta + \alpha e^{i(k_1+k_2)} + \beta e^{i(k_1+k_2)}.$$

結果是

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{\beta} &= -\frac{1 + e^{i(k_1+k_2)} - 2e^{ik_1}}{1 + e^{i(k_1+k_2)} - 2e^{ik_2}} \\ &= -\frac{\cos(k_1 + k_2)/2 - e^{i(k_1-k_2)/2}}{\cos(k_1 + k_2)/2 - e^{-i(k_1-k_2)/2}}. \end{aligned} \quad (7.67)$$

如果 k_1 和 k_2 是實數，

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{z}{z^*}, \quad \text{其中 } z = i \cos \frac{k_1 + k_2}{2} - ie^{i(k_1-k_2)/2}.$$

所以 $|\alpha/\beta| = 1$ ，而實在

$$\alpha/\beta = e^{i\varphi}, \quad (7.68)$$

其中 $\varphi/2$ 是 z 的相位:

$$\cot \frac{\varphi}{2} = \frac{\Re z}{\Im z} = \frac{\sin(k_1 - k_2)/2}{\cos(k_1 + k_2)/2 - \cos(k_1 - k_2)/2}$$

$$= \frac{1}{2} \left(\cot \frac{k_1}{2} - \cot \frac{k_2}{2} \right),$$

或

$$2 \cot \frac{\varphi}{2} = \cot \frac{k_1}{2} - \cot \frac{k_2}{2}. \quad (7.69)$$

我們也考慮 k_1 和 k_2 是複數的情形。這樣 $|\alpha/\beta|$ 就不是1，但是 φ 仍然可以由方程式(7.68)定義(φ 現在會是複數)。方程式(7.69)在這個情形可以看成是一個代數恆等式或是實數 φ 的解析延續。

對散射問題我們假設 k_1 和 k_2 是實數。這樣 $|\alpha/\beta| = 1$ 正如期待的，而 φ 在這個情形是實數，就是散射後的相位移。一個特殊解是

$$\begin{aligned} \alpha &= e^{i\varphi/2}, \\ \beta &= e^{-i\varphi/2}. \end{aligned} \quad (7.70)$$

將方程式(7.70)代入方程式(7.64)，這會變成

$$a_{n_1, n_2} = e^{i(k_1 n_1 + k_2 n_2 + \varphi/2)} + e^{i(k_2 n_1 + k_1 n_2 - \varphi/2)}. \quad (7.71)$$

當我們加上週期為 N 的週期性需求，我們看到

$$a_{n_2, n_1 + N} = a_{n_1, n_2}. \quad (7.72)$$

(因為 $n_1 + N > n_2$ ，我們不能夠寫成 $a_{n_1 + N, n_2} = a_{n_1, n_2}$)。方程式(7.72)會滿足如果，從方程式(7.71)，

$$\begin{cases} Nk_1 = 2\pi m_1 + \varphi \\ Nk_2 = 2\pi m_2 - \varphi, \end{cases} \quad (7.73)$$

其中 m_1 和 m_2 是整數。這裡一定要注意到的是並不像一個自旋波時 Nk_1 並不等於 $2\pi m_1$ ，但是它改變一點點加上 φ 。利用方程式(7.69)和(7.73)我們可以消去 k_1 和 k_2 而將 φ 寫成是 m_1 和 m_2 的函數。

可以證明實數的 k 並沒有耗盡了所有的可能性。我們可以檢驗複數波數的情形將波數寫成

$$\begin{aligned} k_1 &= u + iv, \\ k_2 &= u - iv. \end{aligned} \quad (7.74)$$

方程式(7.70)至(7.73)仍然成立(雖然 φ 是複數)。用了方程式(7.74)我們可以將方程式(7.73)用 u 和 v 寫出來:

$$u = \frac{\pi}{N}(m_1 + m_2), \quad (7.75)$$

$$\varphi = \pi(m_2 - m_1) + iNv. \quad (7.76)$$

從方程式(7.75)可得 u 是實數。將方程式(7.74)代入方程式(7.67)，和方程式(7.76)代入方程式(7.68)，我們得到 u 與 v 的一個關係式:

$$e^{i\pi(m_2 - m_1)} e^{-Nv} = -\frac{\cos u - e^{-v}}{\cos u - e^v}.$$

現在如果我們令 v 固定而讓 $N \rightarrow \infty$ ，左手邊 $\rightarrow \infty$ ；所以對大的 N 我們有

$$e^{-v} \approx \cos u, \quad (7.77)$$

使得 v 差不多是一個實數。(我們已假設 $\Re v > 0$ ，但是跟著的結果會是一樣就算 $\Re v < 0$ 。) 能量可以從方程式(7.65)和(7.74)導出；用到方程式(7.77)會得出

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(2)} &= 2 - \cos(u + iv) - \cos(u - iv) \\ &= 2(1 - \cos u \cosh v) \\ &\approx \sin^2 u = \frac{1}{2}(1 - \cos k), \end{aligned} \quad (7.78)$$

其中我們定義

$$k = 2u = k_1 + k_2. \quad (7.79)$$

要得到 a_{n_1, n_2} 我們將方程式(7.74)和(7.76)代入方程式(7.71)。結果是(歸一化做了改變)

$$\begin{aligned} a_{n_1, n_2} &= e^{i(n_1 + n_2)k/2} \cosh v \left(\frac{N}{2} + n_1 - n_2 \right) \quad \text{或} \\ a_{n_1, n_2} &= e^{i(n_1 + n_2)k/2} \sinh v \left(\frac{N}{2} + n_1 - n_2 \right), \end{aligned} \quad (7.80)$$

根據到底 $m_1 + m_2$ 是偶數或奇數。 a_{n_1, n_2} 有一個尖銳的最大值在 $n_1 = n_2$ (或是 $n_1 = n_2 - N$)而當 $n_2 - n_1$ 增加時會減少(記得我們假設 $n_1 \leq n_2$)。

我們的解代表一個束縛態。這個準粒子的束縛能量是多少？當有兩個

獨立的自旋波同時有波數為 K 時，能量是

$$\varepsilon = 2(1 - \cos K) = K^2 - K^4/12 + \dots \quad (7.81)$$

對一個波數 $2K$ 的準粒子，從方程式(7.78)我們發現能量是

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(1 - \cos 2K) = K^2 - K^4/3 + \dots \quad (7.82)$$

方程式(7.82)比方程式(7.81)給出更低的能量，但是差距是非常小，就是 $K^4/4$ 。換句話說，束縛是非常的弱，而它跟 K 有關使得長波長自旋波並不作用得很大。這就是為什麼不互相作用自旋波近似在低溫時是一個很好的近似的理由。

7.7 兩個自旋波的散射

在這一章節及下一章節中我們要從一個稍為不同的方向去處理兩個自旋波的系統。在7.6節我們找出對兩個自旋波罕密吞算符的本徵態。這裡我們會考慮7.5節的簡單波，它不是 H 的本徵值而它只是描寫一對獨立的自旋波。然後我們會應用微擾理論是計算這些波的散射幅度。

三維自旋波的一般罕密吞算符可以寫成是

$$H = - \sum_{M,N} 2A_M (p^{N,N-M} - 1); \quad (7.83)$$

其中 A_M 是一個常數。對一維最近鄰交換作用情形，我們可以寫出

$$H = -2A \sum_n (p^{n,n+1} - 1). \quad (7.84)$$

這一節我們只討論一維情形的兩個自旋波的散射，雖然相同的分析可以應用到三維的情形。

我們知道方程式(7.84)的一個基態是

$$|\varphi^{(0)}\rangle \equiv |\alpha\alpha \cdots \alpha\rangle, \quad (7.85)$$

這時候所有的自旋都向上。當其中一個自旋指向下時，

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{ikn} |\varphi_n\rangle, \quad (7.86)$$

是方程式(7.84)的本徵態而本徵值是

$$E_k = 4A(1 - \cos k). \quad (7.87)$$

當有兩個自旋指向下時，

$$|\psi_{k_1, k_2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N^2}} \sum_{n_1, n_2} e^{ik_1 n_1} e^{ik_2 n_2} |\varphi_{n_1, n_2}\rangle \quad (7.88)$$

描寫一個態有兩個自旋波存在。但是方程式(7.88)並不是方程式(7.84)的本徵函數，正如我們在上面所看到的，兩個自旋波互相散射。讓我們檢查兩個自旋波怎樣作用。根據定義 $|\varphi_{n_1, n_2}\rangle = |\varphi_{n_2, n_1}\rangle$ 是自旋在 n_1 和 n_2 指向下的態而 $|\varphi_{n_1, n_1}\rangle = 0$ 。我們要計算

$$\sqrt{N^2} H |\psi_{k_1, k_2}\rangle = \sum_{n_1, n_2} e^{ik_1 n_1} e^{ik_2 n_2} H |\varphi_{n_1, n_2}\rangle.$$

這裡分四個情形來計算 $H|\varphi_{n_1, n_2}\rangle$:

- i) n_1 與 n_2 是分開的，就是 $n_2 \neq n_1$ ， $n_2 \neq n_1 + 1$ ， $n_2 \neq n_1 - 1$ 。
- ii) $n_2 = n_1 + 1$ 。
- iii) $n_2 = n_1 - 1$ 。
- iv) $n_2 = n_1$ 。這個情形 $|\varphi_{n_1, n_1}\rangle = 0$ 。

對(i)的情形，

$$H|\varphi_{n_1, n_2}\rangle = -2A[(|\varphi_{n_1+1, n_2}\rangle - |\varphi_{n_1, n_2}\rangle) + (|\varphi_{n_1-1, n_2}\rangle - |\varphi_{n_1, n_2}\rangle) + (|\varphi_{n_1, n_2+1}\rangle - |\varphi_{n_1, n_2}\rangle) + (|\varphi_{n_1, n_2-1}\rangle - |\varphi_{n_1, n_2}\rangle)]. \quad (7.89)$$

對(ii)的情形

$$H|\varphi_{n, n+1}\rangle = -2A[(|\varphi_{n-1, n+1}\rangle - |\varphi_{n, n+1}\rangle) + (|\varphi_{n, n+2}\rangle - |\varphi_{n, n+1}\rangle)].$$

為了要與方程式(7.89)配合我們將以上的方程式寫成這個形式

$$H|\varphi_{n, n+1}\rangle = -2A[-2|\varphi_{n, n+1}\rangle + (|\varphi_{n-1, n+1}\rangle - |\varphi_{n, n+1}\rangle) + (|\varphi_{n, n+2}\rangle - |\varphi_{n, n+1}\rangle)] - 4A|\varphi_{n, n+1}\rangle, \quad (7.90)$$

其中方括號的項是方程式(7.89)代入 $n_2 = n_1 + 1$ 。同樣的，對(iii)的情形，

$$H|\varphi_{n,n-1}\rangle = -2A[-2|\varphi_{n,n-1}\rangle + (|\varphi_{n,n-2}\rangle - |\varphi_{n,n-1}\rangle) + (|\varphi_{n+1,n-1}\rangle - |\varphi_{n,n-1}\rangle)] - 4A|\varphi_{n,n-1}\rangle. \quad (7.91)$$

對(iv)的情形，

$$H|\varphi_{n,n}\rangle = 0 \\ = -2A[|\varphi_{n+1,n}\rangle + |\varphi_{n-1,n}\rangle + |\varphi_{n,n+1}\rangle + |\varphi_{n,n-1}\rangle] \\ + 4A[|\varphi_{n,n+1}\rangle + |\varphi_{n,n-1}\rangle]. \quad (7.92)$$

這裡第一項是方程式(7.89)代入 $n_1 = n_2$ 。

當我們用了方程式(7.89)至(7.92)去計算 $\sqrt{N^2}H|\psi_{k_1,k_2}\rangle$ 時，方程式(7.90)，(7.91)，和(7.92)的第一項與方程式(7.89)合起來給出方程式(7.92)對 n_1 和 n_2 的無限制求和；這樣

$$\begin{aligned} \sqrt{N^2}H|\psi_{k_1,k_2}\rangle &= -2A \sum_{n_1,n_2} e^{i(k_1 n_1 + k_2 n_2)} |\varphi_{n_1,n_2}\rangle \\ &\quad [(e^{ik_1} - 1) + (e^{-ik_1} - 1) + (e^{ik_2} - 1) + (e^{-ik_2} - 1)] \\ &\quad - 4A \sum_n [e^{i(k_1 n + k_2(n+1))} |\varphi_{n,n+1}\rangle + e^{i(k_1 n + k_2(n-1))} |\varphi_{n,n-1}\rangle \\ &\quad - e^{i(k_1 n + k_2 n)} (|\varphi_{n,n+1}\rangle + |\varphi_{n,n-1}\rangle)] \\ &= 4A[(1 - \cos k_1) + (1 - \cos k_2)] \sqrt{N^2} |\psi_{k_1,k_2}\rangle + \sqrt{N^2} |x\rangle. \end{aligned} \quad (7.93)$$

“餘數” $|x\rangle$ 可以寫成

$$\sqrt{N^2} |x\rangle = -4A \sum_n e^{i(k_1 + k_2)n} (e^{ik_2} + e^{ik_1} - 1 - e^{i(k_1 + k_2)}) |\varphi_{n,n+1}\rangle. \quad (7.94)$$

方程式(7.93)的第一項是，正如在方程式(7.88)所見的，一個對 n 的雙求和，而方程式(7.94)是對 n 的單求和。所以，方程式(7.93)的第二項可以看成是代表出現在方程式(7.93)的第一項的兩個自旋波的散射。

注意當 H 作用在 $|\psi_{k_1,k_2}\rangle$ 時一個新態出現，但是新態仍然是兩個自旋反過來的態的線性組合。換句話說，當兩個自旋波相遇，兩個自旋波會跑出來。

用上了方程式(7.87)我們可以將方程式(7.93)寫成

$$H|\psi_{k_1, k_2}\rangle = (E_{k_1} + E_{k_2})|\psi_{k_1, k_2}\rangle + |x\rangle, \quad (7.95)$$

其中

$$|x\rangle = -\frac{4A}{\sqrt{N^2}} \sum_n e^{i(k_1+k_2)n} \xi |\varphi_{n, n+1}\rangle, \quad (7.96)$$

加上

$$\xi = e^{ik_2} + e^{ik_1} - 1 - e^{i(k_1+k_2)}. \quad (7.97)$$

7.8 非正交性

散射的一般理論告訴我們截面 σ 滿足

$$\sigma v = \frac{2\pi}{h} |M_{fi}|^2 \times \frac{\text{最終態的數目}}{\Delta E}, \quad (7.98)$$

其中 v 是碰撞粒子的速度。從微擾理論，

$$M_{fi} = H'_{fi} + \sum_{n \neq i} \frac{H'_{fn} H'_{ni}}{E_i - E_n} + \dots \quad (7.99)$$

H'_{fi} 是微擾罕密吞量起始與終極態間的矩陣元。在這一節討論會限制於方程式(7.99)的第一項而已。

我們對從起始態 $|\psi_{k_1, k_2}\rangle$ 散射到終極態 $|\psi_{L_1, L_2}\rangle$ 有興趣，其中

$$E_{k_1} + E_{k_2} = E_{L_1} + E_{L_2}. \quad (7.100)$$

這樣我們就不能用方程式(7.99)等等，因為態 $|\psi_{k_1, k_2}\rangle$ 不是互相正交。這可以如下證明。利用方程式(7.88)我們可以計算內積

$$\langle \psi_{L_1, L_2} | \psi_{k_1, k_2} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{n_1, n_2} \sum_{n'_1, n'_2} e^{i(k_1 n_1 + k_2 n_2 - L_1 n'_1 - L_2 n'_2)} \langle \varphi_{n'_1, n'_2} | \varphi_{n_1, n_2} \rangle. \quad (7.101)$$

從 $|\varphi_{n_1, n_2}\rangle$ 的定義，我們看到

$$\langle \varphi_{n'_1, n'_2} | \varphi_{n_1, n_2} \rangle = 1 \quad \text{當 } n'_1 = n_1 \neq n_2 = n'_2 \text{ 或 } n'_1 = n_2 \neq n_1 = n'_2,$$

$$= 0 \quad \text{其他情形, 包括 } n'_1 = n_1 = n_2 = n'_2. \quad (7.102)$$

這樣我們可以寫成

$$\begin{aligned} \langle \psi_{L_1, L_2} | \psi_{k_1, k_2} \rangle &= \frac{1}{N^2} \sum_{n_1, n_2} \{ e^{i[(k_1 - L_1)n_1 + (k_2 - L_2)n_2]} + e^{i[(k_1 - L_2)n_1 + (k_2 - L_1)n_2]} \} \\ &\quad - \frac{2}{N^2} \sum_n e^{i(k_1 + k_2 - L_1 - L_2)n}. \end{aligned} \quad (7.103)$$

在方程式(7.103)的第一個求和，要對 n_1 和 n_2 沒有限制的求和，所以我們看到

$$\begin{aligned} \frac{1}{N^2} \sum_{n_1, n_2} e^{i[(k_1 - L_1)n_1 + (k_2 - L_2)n_2]} &= 1 \quad \text{當 } k_1 = L_1 \text{ 和 } k_2 = L_2, \\ &= 0 \quad \text{其他情形}. \end{aligned} \quad (7.104)$$

如果方程式(7.103)的第二項是不在的話，上面方程式就證明 $|\psi_{k_1, k_2}\rangle$ 的正交性。如果 k_1, k_2 不等於 L_1, L_2 ，但

$$(k_1 + k_2) - (L_1 + L_2) = "0" \quad (7.105)$$

其中“0”表示 2π 的任何整數倍。這樣，雖然方程式(7.103)的第一項為零，最後一項會貢獻出 $-2/N$ 。這樣嚴格來說， $|\psi_{k_1, k_2}\rangle$ 並不是真正的正交。

要計算散射幅度我們考慮方程式(7.99)的第一項，我們取微擾罕密吞算符為

$$H' = H - (E_{k_1} + E_{k_2}). \quad (7.106)$$

所以

$$M_{fi} = \langle \psi_{L_1, L_2} | (H - (E_{k_1} + E_{k_2})) | \psi_{k_1, k_2} \rangle = \langle \psi_{L_1, L_2} | x \rangle, \quad (7.107)$$

這裡我們用了方程式(7.95)。利用方程式(7.96)和(7.88)我們看出來

$$\begin{aligned} M_{fi} &= \frac{-4A}{N^2} \sum_n \sum_{n_1, n_2} e^{i(k_1 + k_2)n} e^{-i(L_1 n_1 + L_2 n_2)} \xi \langle \varphi_{n_1, n_2} | \varphi_{n, n+1} \rangle \\ &= \frac{-4A}{N^2} \sum_n e^{i(k_1 + k_2 - L_1 - L_2)n} (e^{-iL_2} + e^{-iL_1}) \xi, \end{aligned} \quad (7.108)$$

因為

$$\langle \varphi_{n_1, n_2} | \varphi_{n, n+1} \rangle = 1 \quad \text{當 } n_1 = n, n_2 = n+1 \text{ 或 } n_1 = n+1, n_2 = n, \\ = 0 \quad \text{其他情形.}$$

更進一步，在方程式(7.108)

$$\sum_n e^{i(k_1+k_2-L_1-L_2)n} = N \quad \text{當 } k_1 + k_2 = L_1 + L_2 + \text{“0”}, \\ = 0 \quad \text{其他情形.}$$

因此利用方程式(7.97)我們有

$$M_{fi} = -\frac{4A}{N} (e^{-iL_1} + e^{-iL_2}) (e^{ik_1} + e^{ik_2} - 1 - e^{i(k_1+k_2)}) \quad (7.109)$$

當 $k_1 + k_2 = L_1 + L_2 + \text{“0”}$ 。因為有這一個 k 和 L 的關係，和方程式(7.100)的關係， M_{fi} 對 k 和 L 是對稱的。

當我們對小 k 展開 M_{fi} ，我們看出

$$|M|^2 \sim (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2)^2.$$

所以，除非 k_1 是大，散射截面會是很小。

7.9 算符方法

我們可以將自旋波的罕密吞算符重寫成用生成算符和湮滅算符來表達出來。

利用自旋算符 σ_x 和 σ_y ，我們定義 σ_+ 和 σ_-

$$\sigma_+ = \frac{\sigma_x + i\sigma_y}{2}; \quad \sigma_- = \frac{\sigma_x - i\sigma_y}{2}. \quad (7.110)$$

記得

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (7.111)$$

我們有

$$\sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.112)$$

很容易去證明

$$\sigma_+ \sigma_- = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sigma_z. \quad (7.113)$$

當 $|\varphi_0\rangle$ 是“真空”態代表所有的自旋都向上時，我們可以將態 $|\varphi_N\rangle$ 代表一個自旋在 N 指向下寫成

$$|\varphi_N\rangle = \sigma_{N-} |\varphi_0\rangle. \quad (7.114)$$

方程式(7.86)的態 $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$ (推廣到三維)可以表達成

$$|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \sigma_{N-} \right) |\varphi_0\rangle = a_{\mathbf{k}}^+ |\varphi_0\rangle, \quad (7.115)$$

其中我們定義一個磁子的生成算符成

$$a_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \sigma_{N-}. \quad (7.116)$$

這樣湮滅算符就是

$$a_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \sigma_{N+}. \quad (7.117)$$

進一步，方程式(7.88)的 $|\psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}\rangle$ 就是

$$|\psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}\rangle = a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_2}^+ |\varphi_0\rangle. \quad (7.118)$$

要看到這是對的，記得

$$\sigma_- \sigma_- = 0.$$

方程式(7.117)可以解出 σ_{N+} 來

$$\sigma_{N+} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} a_{\mathbf{k}}. \quad (7.119)$$

方程式(7.83)的罕密吞算符包含 $p^{N, N+M}$ ，這個包含 $\sigma_N \cdot \sigma_{N+M}$ 或是

這樣形式的項

$$\sigma_x^1 \sigma_x^2 + \sigma_y^1 \sigma_y^2 + \sigma_z^1 \sigma_z^2,$$

這裡面前兩項可以重寫成兩個 a 的乘積。最後一項對應於四個 a 的乘積，這是從方程式(7.113)出來的結果。

現在讓我們找出 a 是否滿足像這樣的對易關係

$$[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{L}}^+] = \delta_{\mathbf{kL}}. \quad (7.120)$$

答案是否定的，就是因為 $|\psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}\rangle$ 互相不是正交的。我們可以證明方程式(7.120)是不對的如果我們用了方程式(7.116)和(7.117)加上 $[\sigma_+, \sigma_-] = \sigma_z$:

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{L}}^+] &= \frac{1}{N} \sum_{N_1, N_2} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{N}_1} e^{i\mathbf{L} \cdot \mathbf{N}_2} [\sigma_{N_1-}, \sigma_{N_2+}] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{N} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{L}) \cdot N} \sigma_{Nz} \\ &= \delta_{\mathbf{kL}} + \frac{1}{N} \sum_{N} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{L}) \cdot N} (\sigma_{Nz} - 1), \end{aligned} \quad (7.121)$$

因為

$$\frac{1}{N} \sum_{N} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{L}) \cdot N} = \delta_{\mathbf{kL}}.$$

由於方程式(7.121)的第二項，方程式(7.120)不是完全成立，雖然數字上第二項大小是差不多 $1/N$ 當只有小數的自旋是向下時。

7.10 自旋波的散射-振子的類比

圖7.3 顯示兩個動量為 \mathbf{K}_1 和 \mathbf{K}_2 的波互相作用，然後以動量 \mathbf{L}_1 和 \mathbf{L}_2 出來。散射矩陣 M_{fi} 可以給成是

$$M_{fi} = -2A \sum_{\mathbf{M}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{M}} (1 - e^{-i\mathbf{M} \cdot \mathbf{K}_2})(1 - e^{-i\mathbf{M} \cdot \mathbf{K}_1}). \quad (7.122)$$

對小的 K_1 和 K_2 ， $M_{fi} \sim K_1 K_2 \sim K^2$ 。散射截面 σ 可以近似的給成是

$$\sigma \sim |M|^2 \sim K^4. \quad (7.123)$$

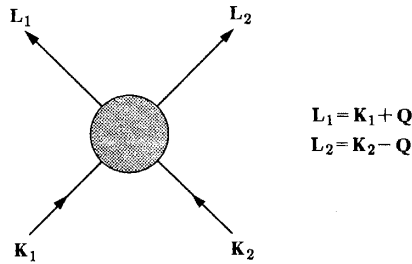


圖 7.3: 兩個自旋波的散射。

在一個溫度 T , $\hbar K^2/2\mu = kT$ 和 $K^2 \approx T$ 。從方程式(7.122)和(7.123), $\sigma \sim T^2$ 。對普通的粒子, $M_{fi} \sim 1$; 這樣 $\sigma \sim 1$, 而維里係數 $b_2 \sim T^{1/2}$ 。但是對自旋波的情形 $\sigma \sim T^2$ 而這樣

$$b_2 \sim T^{5/2}. \quad (7.124)$$

似乎合理的去假設在一個維里展開我們先要考慮獨立的自旋波, 第二項是二粒子碰撞, 然後三個, 等等。這樣的猜測可以用“簡諧子類比”來嚴格化。

在這個類比之下, 我們取第 i 個振子受激發到第一能階而其他都沒有激發的振子態對應於第 i 個自旋指向下的自旋態。這樣, 00100 對應於 $\alpha\alpha\beta\alpha\alpha$, 等等。讓 α_N^\dagger 代表振子的生成算符。就是 α_N^\dagger 產生一個聲子在第 N 個振子。

$$a_K^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_N \alpha_N^\dagger e^{-iK \cdot N}. \quad (7.125)$$

現在真正的 H (對自旋波) 作用如下:

$$H(\alpha\alpha\beta\alpha\alpha) \rightarrow \begin{pmatrix} \alpha\beta\alpha\alpha\alpha \\ \alpha\alpha\alpha\beta\alpha \end{pmatrix}. \quad (7.126)$$

我們現在要找出一個振子的類比的 H 使得

$$H(00100) \rightarrow \begin{pmatrix} 01000 \\ 00010 \end{pmatrix}.$$

現在

$$\begin{aligned} H &= \sum_i [-2A(\alpha_{i+1}^+ \alpha_i - \alpha_i^+ \alpha_i) - 2A(\alpha_{i-1}^+ \alpha_i - \alpha_i^+ \alpha_i)] \\ &= - \sum_N A_M (\alpha_{M+N}^+ - \alpha_N^+) \alpha_M = \sum_K \varepsilon_K a_K^+ a_K, \end{aligned} \quad (7.127)$$

其中

$$\varepsilon_K = - \sum_M A_M (e^{iK \cdot M} - 1)$$

會完成它的功能只要只有一個 β 存在。但是，考慮以下情形

$$H(\alpha\alpha\beta\beta\alpha\alpha) \rightarrow \begin{matrix} (\alpha\beta\alpha\beta\alpha\alpha) \\ (\alpha\alpha\beta\alpha\beta\alpha) \end{matrix}. \quad (7.128)$$

但是方程式(7.127)定義出來的 H 的作用是不同的:

$$\begin{aligned} H(001100) &\rightarrow (010100) \\ &\quad (001010) \\ \sqrt{2} (000200) &\leftarrow \\ \sqrt{2} (002000) &\leftarrow \end{aligned} \quad (7.129)$$

注意在方程式(7.129)中加上箭頭的函數在方程式(7.128)其並沒有對應的類比。所以我們一定要對 H 加上一些項使得這些加上箭頭的項會消失掉; 就是我們要定義一個新的 $H' = H + \Delta$ 使得

$$H'(001100) \rightarrow \begin{matrix} (010100) \\ (001010) \end{matrix}.$$

所以加上 H 的 Δ 項是這樣作用

$$\Delta(001100) \rightarrow \begin{matrix} -\sqrt{2}(000200) \\ -\sqrt{2}(002000) \end{matrix}.$$

這樣

$$\Delta = \sum 2A[\alpha_{i+1}^+ \alpha_{i+1}^+ \alpha_{i+1} \alpha_i - \alpha_{i+1}^+ \alpha_i^+ \alpha_{i+1} \alpha_i] \quad (7.130)$$

是我們要的新的項。例如， $\alpha_{i+1} \alpha_i$ 消滅兩個在 i 點和 $i + 1$ 點鄰近的聲子，而 $\alpha_{i+1}^+ \alpha_{i+1}^+$ 在 $i + 1$ 點產生兩個。

以上定義出來的 $H' = H + \Delta$ 並不是自伴，而像 $\alpha_{i+1}^+ \alpha_i^+ \alpha_i \alpha_i$ 的項要加上去。 H 是真正的 H 一個正確的類比如果我們只考慮一個 β ； H' 是正確的 H 如果只考慮一個或兩個 β 的態，如此類推。

注意態(00200)可能貢獻一個能量 E_i 使得 $e^{-\beta E_i}$ 不可以略去，在這個情形在計算配分函數 $e^{-\beta E_n}$ 組成時要減去 $e^{-\beta E_i}$ 項。

問題：利用 α_N 和 α_N^+ 滿足反對易關係可以解決多於一個“粒子”的態的問題。困難在那裡？

第八章 極化子問題

8.1 簡介

一個電子在一個離子性晶體會在它的附近極化晶格。這個作用改變了電子的能量，而且當電子在移動時極化態也跟著它移動。一個移動的電子帶著晶格的扭曲有時就叫做極化子。它有一個比電子大的有效質量。我們希望計算出這樣的一個電子的能量和有效質量。

就算沒有任何振動，還是會有一個(週期性)位勢作用在電子上。這個位勢可以近似成它的存在使電子可以看成是一個自由粒子但有一個有效質量 M 。這樣在沒有晶格振動時電子的能量為 $P^2/2M$ ，其中 P 就是電子的動量。

回想起在晶體裡的色散關係正如圖8.1所顯示。

我們有興趣在光學分支的差不多平坦的區域，光學分支就是正離子與鄰近負離子以相反的方向移動的振動模態。

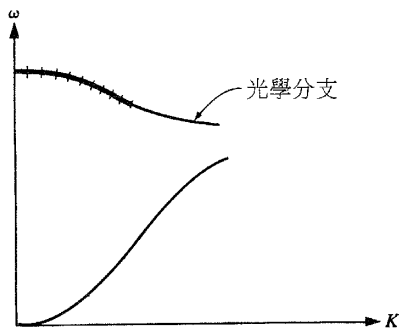


圖 8.1: 晶體內色散。

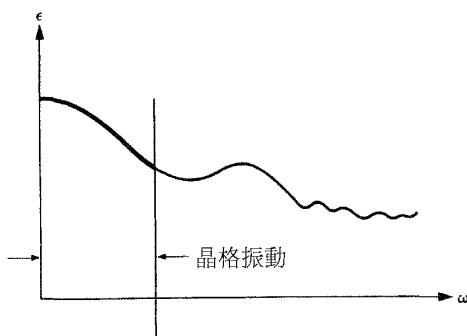


圖 8.2: 介電係數作為頻率的函數。

如果我們考慮介電係數是頻率的函數(圖8.2)，對我們有興趣的部分是那裡晶格振動是重要的部分。

讓我們設晶體晶格是一個連續體每一點 \mathbf{x} 是一個晶胞。晶格振動是根據6.10節般量子化，其中從一個分立的晶格過渡到連續情形是依照那一節方程式(6.201)進行。在寫下罕密吞函數前讓我們考慮那一個振動模式實際上跟電子作用；其他的可以在這個問題裡不討論。

利用6.10節的標記符號，我們假設沒有擾動的晶格對電子位勢的影響一是零或是用之前討論過的約化質量來考量。如果晶格被移動了，電子感受到的位勢 $\Delta V_1(\mathbf{x})$ 就是由於位移所引起的電荷密度 $\rho(\mathbf{x})$ 而產生，而電荷密度是因極化度 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 引起：

$$\nabla^2 \Delta V_1(\mathbf{x}) = e\rho(\mathbf{x}) = -e\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x}), \quad (8.1)$$

(其中電子的電荷為 $-e$)。假設晶體晶格在每一晶胞內有一個正離子和一個負子。對每一個波數 \mathbf{K} 就有六個振動模態。在三個模態裡兩個離子同時同方向移動同一個距離；當 $\mathbf{K} \rightarrow 0$ 這些模態接近是整個晶體的剛性平移而 $\omega(\mathbf{K}) \rightarrow 0$ 。這些模態對極化度 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 沒有多大的貢獻。其他的三個模態正離子及負離子在每個晶胞裡依相反的方向移動，產生一個與模態振幅成正比的極化度。對這些模態振動頻趨近於一個非零值的 ω 當 $\mathbf{K} \rightarrow 0$ 而我們就做一個近似假設 $\omega(\mathbf{K}) = \omega$ 對所有的 \mathbf{K} 。這就是說，我們假設頻率是與波數無關。

設 $a^+(\mathbf{K}, a)$ 為聲子的生成算符。應用方程式(6.200)和(6.202)相同的公式(那裡面 $A^+(\mathbf{k}, a)$ 是聲子的生成算符)我們看出來極化度(一定正比於位

移)會是以下形式

$$P(\mathbf{x}) = \alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^3 [a(\mathbf{K}, a) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{e}_{\mathbf{K},a} + a^+(\mathbf{K}, a) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{e}_{\mathbf{K},a}^*]$$

其中 α' 是一個實數常數。電荷密度就是

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) &= -\nabla \cdot P(\mathbf{x}) \\ &= i\alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^3 [a(\mathbf{K}, a) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{K},a} - a^+(\mathbf{K}, a) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{K},a}^*]. \end{aligned}$$

作為一個很好的近似我們有一個 $\mathbf{e}_{\mathbf{K},a}$ 在 \mathbf{K} 的方向(縱向光學模態)和兩個垂直於 \mathbf{K} 的方向(橫向光學模態)。實際上它們的頻率不一樣,它們的頻率比率為 $(\varepsilon_0/\varepsilon_\infty)^{1/2}$,其中 ε_0 和 ε_∞ 為晶體的靜態與高頻介電常數。只有縱向模態($\mathbf{e}_{\mathbf{K},a} \parallel \mathbf{K}$)貢獻到 $\rho(\mathbf{x})$;將那個模態的生成算符標記為 $a_{\mathbf{K}}^\dagger$ 而略去其他模態。這樣

$$\rho(\mathbf{x}) = i\alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} K [a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}}^\dagger e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}], \quad (8.2)$$

所以,從方程式(8.1),因晶格振動的電子位能是

$$\begin{aligned} \Delta V_1(\mathbf{x}) &= -ie\alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{K} [a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}}^\dagger e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}] \\ &= i(\sqrt{2\pi}\alpha)^{1/2} \left(\frac{\hbar^5 \omega^3}{M} \right)^{1/4} \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{K} [a_{\mathbf{K}}^\dagger e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}], \end{aligned} \quad (8.3)$$

其中 α 是一個沒有因次的常數。可以證明

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \frac{e^2}{\hbar\omega} \left(\frac{2M\omega}{\hbar} \right)^{1/2} \quad (8.4)$$

其中 ε_0 與 ε_∞ 也就是晶體的靜態與高頻介電常數。在一個典型的情形例如氯化鈉, α 大概是5,而一般是可以從1到20。

自由電子與晶格的罕密吞函數是

$$H_{\text{電子}} + H_{\text{振動}} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \hbar\omega \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{K}}^{\dagger} a_{\mathbf{K}}, \quad (8.5)$$

其中我們只考慮一個電子動量算符為 \mathbf{P} ，而我們忽略掉其他的晶格模態(根據我們的假設這些模態不會與電子作用)。

稍為簡化以下章節的計算我們會取單位為 $\hbar = M = \omega = 1$ 。同時我們也會有時用以下的符號

$$\sum_{\mathbf{K}} = \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}; \quad \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{K} - \mathbf{K}').$$

加上以上的假設(科烈茲* 首先提出來)，問題可以簡約成找出以下罕密吞函數的性質：

$$H = \frac{1}{2}\mathbf{P}^2 + \sum_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{K}}^{\dagger} a_{\mathbf{K}} + i(\sqrt{2}\alpha\pi)^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K} [a_{\mathbf{K}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}}]. \quad (8.6)$$

這裡， \mathbf{X} 是電子的向量位置， \mathbf{P} 它的共軛動量，而 $a_{\mathbf{K}}^{\dagger}$ 與 $a_{\mathbf{K}}$ 是動量為 \mathbf{K} 的聲子的生成與湮滅算符。

極化子問題並不是十分重要，但是我們將它簡約成一個數學問題。我們用來解這個數學問題的方法可以應用到同性質的不同的問題。我們的方法對任何的耦合都成立，但是我們先假設小的 α ，而用傳統的微擾理論首先去得出一個答案跟任何耦合的結果做一個比較，跟著我們要得出當電子走得太快時有什麼事情會發生。

8.2 極化子問題的微擾處理

我們希望找出 ΔE_0 ，微擾能量當原本前沒有晶格振動。罕密吞函數為 $H = H_0 + H'$ ，其中

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2} + \sum_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{K}}^{\dagger} a_{\mathbf{K}},$$

$$H' = i(\sqrt{2}\alpha\pi)^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K} (a_{\mathbf{K}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}}),$$

*H. Fröhlich, Adv. in Physics **3**, 325 (1954).

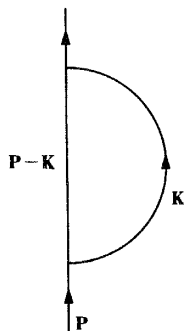


圖 8.3: 動量為 $(P - K)$ 的電子和動量為 K 的聲子。

$$\Delta E_0 = H'_{00} + \sum_n \frac{H'_{0n} H'_{n0}}{E_0^0 - E_n^0} + \dots, \quad (8.7)$$

這裡 $H'_{mn} = \langle m | H' | n \rangle$, $|m\rangle$ 與 $|n\rangle$ 是 H_0 的本徵態和 E_n^0 是對應於 $|n\rangle$ 的 H_0 本徵值。

因為 H' 作用在一個態上改變聲子的數目，我們有 $H'_{00} = 0$ 。一個電子以 P 的動量前進，我們對它的能量有興趣。因此我們考慮圖 8.3。這裡初始態是一個動量為 P 的電子而並沒有聲子。在中間態時電子的動量為 $P - K$ 而且有一個動量為 K 的聲子。這樣能量 E_0^0 與 E_n^0 為

$$\begin{aligned} E_0^0 &= \frac{P^2}{2}, \\ E_n^0 &= \frac{(P - K)^2}{2} + 1. \end{aligned} \quad (8.8)$$

這裡在的“1”就是聲子的能量(在我們現在的單位)。

$$H_{n0} = i(\sqrt{2\pi\alpha})^{1/2} \langle n | \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K} (a_{\mathbf{K}}^+ e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}}) | P; \text{沒有聲子} \rangle,$$

這是零除非 $|n\rangle$ 代表一個態有一個聲子和一個動量為 P' 的電子。如果聲子有動量 K ,

$$H_{n0} = i(\sqrt{2\pi\alpha})^{1/2} \langle P'; \text{沒有聲子} | (1/K) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}} | P; \text{沒有聲子} \rangle. \quad (8.9)$$

因為 $e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}}|\mathbf{P}\rangle = |\mathbf{P} - \mathbf{K}\rangle$ ，正如預期 \mathbf{P}' 一定等於 $\mathbf{P} - \mathbf{K}$ ，所以

$$H_{n0} = i(\sqrt{2\pi\alpha})^{1/2}(1/K)\delta_{\mathbf{P}',\mathbf{P}-\mathbf{K}},$$

和

$$\Delta E_0 = -\sqrt{2\pi\alpha} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K^2} \frac{1}{(\mathbf{P} - \mathbf{K})^2/2 + 1 - \mathbf{P}^2/2} \times 2. \quad (8.10)$$

額外2的因子是因電子的自旋而來的。有兩個動量為的 $\mathbf{P} - \mathbf{K}$ 中間態。推廣方程式(8.10)到三維而將總和寫成積分，我們發現

$$\Delta E_0 = -2\sqrt{2\pi\alpha} \int \frac{2d^3\mathbf{K}/(2\pi)^3}{K^2(K^2 - 2\mathbf{P}\cdot\mathbf{K} + 2)}. \quad (8.11)$$

在計算這個積分時我們用了等式

$$\frac{1}{ab} = \int_0^1 \frac{dx}{[ax + b(1-x)]^2}. \quad (8.12)$$

考慮 $b = K^2$ 和 $a = K^2 - 2\mathbf{P}\cdot\mathbf{K} + 2$ ，我們可以將方程式(8.11)寫成

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= -4\sqrt{2\alpha}\pi \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \int_0^1 \frac{dx}{[x(K^2 - 2\mathbf{P}\cdot\mathbf{K} + 2) + (1-x)K^2]^2} \\ &= -4\sqrt{2\alpha}\pi \int_0^1 dx \int \frac{d^3\mathbf{K}/(2\pi)^3}{(K^2 - 2x\mathbf{P}\cdot\mathbf{K} + 2x)^2} \\ &= -4\sqrt{2\alpha}\pi \int_0^1 dx \int \frac{d^3\mathbf{K}/(2\pi)^3}{[(\mathbf{K} - x\mathbf{P})^2 + (2x - x^2\mathbf{P}^2)]^2}. \end{aligned}$$

現在我們利用積分式：

$$\int \frac{d^3\mathbf{K}/(2\pi)^3}{[K^2 + a]^2} = \frac{1}{8\pi\sqrt{a}}$$

去找出

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= -4\sqrt{2\alpha}\pi \int_0^1 \frac{dx}{8\pi\sqrt{2x - x^2\mathbf{P}^2}} \\ &= -\frac{4\sqrt{2\alpha}\pi}{8\pi} \frac{2}{\mathbf{P}} \sin^{-1} \frac{\mathbf{P}}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

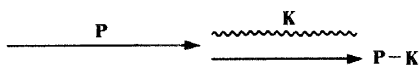


圖 8.4: 電子因產生一個聲子而消耗能量。

因此，最後，

$$\Delta E_i = -\alpha \frac{\sqrt{2}}{P} \sin^{-1} \frac{P}{\sqrt{2}}. \quad (8.13)$$

當 $P = 0$ 時，方程式(8.13)給出

$$\Delta E_i = -\alpha. \quad (8.14)$$

如果微擾展開更推進下一階*，方程式(8.14)變成

$$\Delta E = -\alpha + 1.26(\alpha/10)^2.$$

這就是電子靜止時的微擾能量。當 P 是小時，我們可以展開方程式(8.13)成

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= -\alpha \frac{\sqrt{2}}{P} \left[\frac{P}{\sqrt{2}} + \frac{1}{6} \left(\frac{P}{\sqrt{2}} \right)^2 + \dots \right] \\ &= -\alpha - \frac{P^2}{12} \alpha + \dots. \end{aligned} \quad (8.15)$$

當我們將這個微擾項與動能結合起來，總能就是

$$E = \frac{P^2}{2} - \alpha - \frac{P^2}{12} \alpha + \dots = \frac{P^2}{2(1 + \alpha/6)} - \alpha + \dots. \quad (8.16)$$

方程式(8.16)顯示電子的質量因為與聲子作用而增加了 $(1 + \alpha/6)$ 倍。就是

$$\frac{m_{\text{有效}}}{m} = 1 + \frac{\alpha}{6}. \quad (8.17)$$

在方程式(8.13)，如果 $P > \sqrt{2}$ ， ΔE_i 變成虛數。這意思說因產生一個

*E. Haga, Prog. Theor. Phys. (Japan) 11, 449 (1954).

聲子電子的能量被消耗了，正如像在契忍可夫輻射一樣。讓我們計算最小值的 P 足夠引起這樣的衰變。很明顯的，會給出最小可能的 P 的過程就是當 \mathbf{P} 與 \mathbf{K} 同方向。考慮圖8.4所顯示的情形。因為能量守恆，我們知道

$$\frac{(\mathbf{P} - \mathbf{K})^2}{2} + 1 = \frac{P^2}{2}. \quad (8.18)$$

方程式(8.18)可以寫成

$$\frac{K}{2} + \frac{1}{K} = P. \quad (8.19)$$

能夠滿足方程式(8.19)的最小的 P 對應於左手邊的最小值，這就是 $\sqrt{2}$ ，所以

$$P \geq \sqrt{2} \quad (8.20)$$

就是“契忍可夫”效應發生的條件，當然我們可以從方程式(8.16)預期的。

下一步我們計算這個契忍可夫效應的速率。這個速率的公式是

$$\text{速率} = \sum_{\text{最終態}} 2\pi |H_{f0}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (8.21)$$

起始態 i 包含一個動量為 \mathbf{P} 的電子，而在終態時我們有一個動量為 $(\mathbf{P} - \mathbf{K})$ 的電子和一個動量為 \mathbf{K} 的聲子。從方程式(8.6)我們有

$$H_{fi} = \langle \mathbf{P}'; 1_{\mathbf{K}} | H_{\text{相互}} | \mathbf{P} \rangle = \frac{i}{K} (\sqrt{2\pi\alpha})^{1/2} \delta_{\mathbf{P}', \mathbf{P}-\mathbf{K}},$$

其中 $1_{\mathbf{K}}$ 代表一個動量為 \mathbf{K} 的聲子。因此

$$\text{速率} = \frac{1}{\tau} = 2\pi \int \frac{\sqrt{2\pi\alpha}}{K^2} \delta\left(\frac{(\mathbf{P} - \mathbf{K})^2}{2} + 1 - \frac{P^2}{2}\right) \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} 2. \quad (8.22)$$

δ 函數保證能量守恆。我們可以寫下

$$d^3\mathbf{K} = 4\pi K^2 dK (d\Omega/4\pi)$$

所以

$$\text{速率} = 2\sqrt{2}\alpha \int \frac{d\Omega}{4\pi} \int dK \delta\left(-PK \cos\theta + \frac{K^2}{2} + 1\right), \quad (8.23)$$

其中 θ 是 P 與 K 間的夾角。

當 K_θ 是

$$-PK_\theta \cos \theta + \frac{K_\theta^2}{2} + 1 = 0,$$

的一個解，我們可以變換

$$\begin{aligned} \int dK \delta \left(-PK \cos \theta + \frac{K^2}{2} + 1 \right) \\ = \int dK \delta \left[\frac{1}{2} \left((K - P \cos \theta)^2 - (K_\theta - P \cos \theta)^2 \right) \right] \\ = \frac{2}{|K_\theta - P \cos \theta|}. \end{aligned}$$

因此方程式(8.23)變成

$$\text{速率} = 4\sqrt{2}\alpha \int \frac{d\Omega}{4\pi |K_\theta - P \cos \theta|}. \quad (8.24)$$

當入射電子的動量 P 被給出來，生成聲子的 K_θ 是角度 θ 的函數，而可以從方程式(8.24)給出。解出方程式(8.24)我們得到

$$\text{速率} = 2\sqrt{2}\alpha \int_0^{P \cos \theta = \sqrt{2}} \frac{\sin \theta d\theta}{\sqrt{P^2 \cos^2 \theta - 2}} = 2\alpha \frac{\sqrt{2}}{P} \cosh^{-1} \frac{P}{\sqrt{2}}. \quad (8.25)$$

應該注意的是因為 $P/\sqrt{2} > 1$ ，我們可以寫成

$$\sin^{-1} \frac{P}{\sqrt{2}} = \frac{\pi}{2} + i \cosh^{-1} \frac{P}{\sqrt{2}}.$$

因此，在方程式(8.25)中的 $\cosh^{-1} P/\sqrt{2}$ 是 $\sin^{-1} P/\sqrt{2}$ 的虛數部分，一個我們在方程式(8.13)已經得出的因子。方程式(8.13)與(8.25)的關係可以如以下這樣了解。當躍遷率是 γ 時，停留在原始態的機率幅會有一個因子 $e^{-\gamma t/2}$ ，而時間相關的波函數會有一個因子

$$e^{-(\gamma/2)t} e^{iEt} = e^{-i(E-i\gamma/2)t};$$

這樣 $-\gamma/2$ 是能量的虛數部分。方程式(8.25)與方程式(8.13)相符因為大家都是小 α 的極限和兩個都是根據微擾處理。

雖然我們發現方程式(8.25)與方程式(8.13)相洽，你可能反對說；方

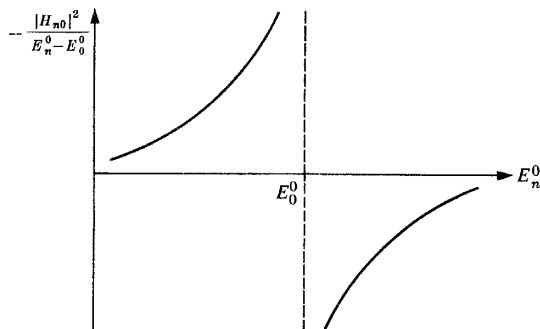


圖 8.5: 方程式(8.7)的被加項。

程式(8.13)只有當 $P < \sqrt{2}$ 才成立。事情可以如以下般澄清。嚴格來說當 $E_n^0 = E_0^0$ 時方程式(8.7)並不成立，或是說當我們對 E_n^0 相加時在 E_0^0 時會發散。示意性的劃出來，方程式(8.7)中的被加項有像圖8.5的形狀。處理 E_0^0 附近區域的正確方法是將微擾寫成

$$\Delta E_0 = \sum_n \frac{H_{0n} H_{n0}}{E_0^0 - E_n^0 + i\varepsilon} \quad (8.7')$$

然後取 $\varepsilon \rightarrow 0$ 極限。

我們看到

$$\frac{1}{x + i\varepsilon} = \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2} - \frac{i\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2}.$$

第一項有如圖8.6的形狀，而去利用這一項等價於在積分時取主值。虛數部分當 $\varepsilon \rightarrow 0$ 時趨近於 π 乘以一個 δ -函數，因為

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} dx = \pi.$$

這樣我們可以寫下

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x + i\varepsilon} = \text{主值} \left(\frac{1}{x} \right) - i\pi\delta(x). \quad (8.26)$$

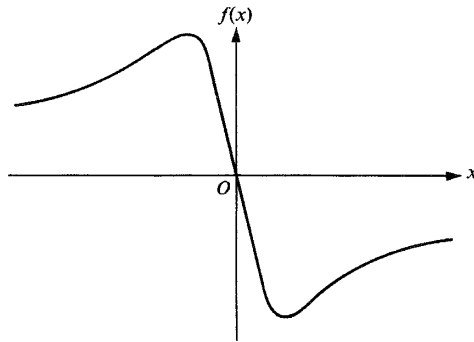


圖 8.6: 函數 $f(x) = \frac{-x}{x^2 + \epsilon^2}$.

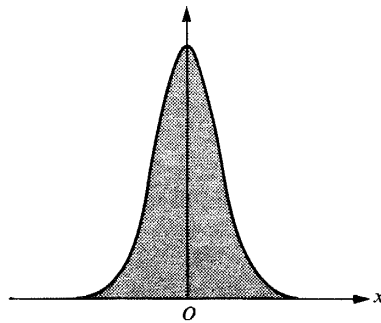


圖 8.7: 積分 $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} dx = \pi$ 。

這樣方程式(8.7')可以寫成

$$\Delta E_0 = \sum_n \frac{H_{0n}H_{n0}}{E_0^0 - E_n^0} - i\pi \sum_f |H_{f0}|^2 \delta(E_f - E_0). \quad (8.27)$$

主值部分

方程式(8.27)表示方程式(8.7)與(8.21)的相洽性。雖然方程式(8.13)原來是對 $P < \sqrt{2}$ 而計算，解析延續自然假設可將極點稍為移上。

問題: 對低頻的聲波

$$\omega = KC_s,$$

C_s 是聲音的速度。計算輻射出聲音的臨界值 P 。計算出來的聲波的方向作為能量的函數。計算放射的速率。

8.3 變分處理的方案

配分函數可以寫成

$$e^{-\beta F} = \text{Tr}[e^{-\beta H}] = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (8.28)$$

當 $\beta \rightarrow \infty$ ，最前一項是 $e^{-\beta E_0}$ 。所以我們主張

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{\beta} \ln(\text{Tr} e^{-\beta H}) \right] = E_{\text{最小}}. \quad (8.29)$$

這樣，我們首先計算配分函數，然後再算 $E_{\text{最小}}$ 。我們特別對大 β 的情形有興趣。

利用路徑積分表像，配分函數可以寫成

$$\text{Tr}(e^{-\beta H}) = \int e^{-S} \mathcal{D}(\text{路徑}). \quad (8.30)$$

我們用路徑積分時罕密吞函數要寫成是位置與動量的函數。

因為 H 是用生成算符及湮滅算符寫出來我們首先要還原將它寫成位置與動量的函數。如果我們對一個晶體的運動量子化，我們要將生成與湮滅算符選成

$$\begin{aligned} q_{\mathbf{K}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{\mathbf{K}}^+ + a_{-\mathbf{K}}), \\ p_{\mathbf{K}} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(a_{-\mathbf{K}}^+ - a_{\mathbf{K}}). \end{aligned} \quad (8.31)$$

但是電子與聲子的相互作用是以下的形式

$$H_{\text{相互}} = i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{|\mathbf{K}|} [a_{\mathbf{K}}^+ e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}}]$$

$$\begin{aligned}
&= i(\sqrt{2\pi\alpha})^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{|\mathbf{K}|} (a_{-\mathbf{K}}^+ - a_{\mathbf{K}}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}} \\
&= \sqrt{2}(\sqrt{2\pi\alpha})^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{|\mathbf{K}|} p_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}}.
\end{aligned}$$

我們會發現以上 $H_{\text{相互}}$ 的形式並不合適，因為在路徑積分裡我們需要位勢寫成是位置的函數，而不是動量的函數。我們可以將 $q_{\mathbf{K}}$ 與 $p_{\mathbf{K}}$ 的角色對換一是在晶體運動量子化之前(利用正則變換)或是在之後，如以下的步驟。

設 $a'_{\mathbf{K}} = -ia_{-\mathbf{K}}$ 。然後如果我們正如在方程式(8.31)定義 $q'_{\mathbf{K}}$ 與 $p'_{\mathbf{K}}$ ，我們發現

$$q'_{\mathbf{K}} = p_{\mathbf{K}}; \quad p'_{\mathbf{K}} = -q_{\mathbf{K}}.$$

結果出來的罕密吞量(省掉上面一撇)是

$$H = \frac{1}{2}P^2 + \sum_{\mathbf{K}} \left(\frac{1}{2}p_{\mathbf{K}}^2 + \frac{1}{2}q_{\mathbf{K}}^2 \right) + \sqrt{2}(\sqrt{2\pi\alpha})^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{q_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}}}{K}. \quad (8.32)$$

這樣，罕密吞量寫成是電子的座標 \mathbf{X} 與動量 \mathbf{P} ，聲子的座標 $q_{\mathbf{K}}$ 與動量 $p_{\mathbf{K}}$ 的函數。我們寫下

$$\text{Tr}(e^{-\beta H}) = \int_{\substack{\mathbf{X}(0)=\mathbf{X}(\beta) \\ q_i(0)=q_i(\beta)}} e^{-S} \mathcal{D}x(u) \mathcal{D}q_1(u) \mathcal{D}q_2(u) \cdots \quad (8.33)$$

其中作用積分量 S 是

$$\begin{aligned}
S = \int \left[\frac{\dot{\mathbf{X}}(u)^2}{2} + \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{2} (\dot{q}_{\mathbf{K}}^2(u) + q_{\mathbf{K}}^2(u)) \right. \\
\left. + \sqrt{2}(\sqrt{2\pi\alpha})^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{q_{\mathbf{K}}(u) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}(u)}}{K} \right] du. \quad (8.34)
\end{aligned}$$

這個方法的優點就是對聲子座標的路徑積分可以做出來因為 $q_{\mathbf{K}}$ 與 $\dot{q}_{\mathbf{K}}$ 兩個都在方程式(8.34)出現成二次方(也有線性的)。我們利用以前證明的結果^{*}，而找出

^{*} 方程式(3.39).

$$\begin{aligned} & \int \exp \left\{ - \int_0^\beta \left[\frac{1}{2} (\dot{q}^2 + \omega^2 q^2) + q(u) \gamma(u) \right] du \right\} \mathcal{D}q(u) \\ &= \exp \left\{ + \frac{1}{4\omega} \int_0^\beta \int_0^\beta \gamma(t) \gamma(s) e^{-\omega|t-s|} dt ds \right\}. \end{aligned} \quad (8.35)$$

因為在這裡 γ 與 q 是複數，我們修改方程式(8.35)將 $\gamma(t)\gamma(s)$ 改成 $\gamma^*(t)\gamma(s)$ 。在方程式(8.36)後我們都需要做這樣的改變。同時方程式(8.35)只是一個近似公式，因為 $e^{-\beta\omega}$ 被忽略了*。當我們用了方程式(8.35)，方程式(8.33)可以寫成

$$\begin{aligned} \text{Tr}(e^{-\beta H}) &= \int e^{-S} \mathcal{D}\mathbf{x}(u) \\ &= \int \exp \left(- \frac{1}{2} \int_0^\beta \dot{X}^2(u) du \right) \exp \left(2\sqrt{2}\pi\alpha \sum_{\mathbf{K}} \int_0^\beta \int_0^\beta \frac{1}{2K^2} \right) \\ &\quad \times \exp \left(i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)) e^{-|t-s|} dt ds \right) \mathcal{D}\mathbf{X}(u), \end{aligned}$$

或是改變 $\sum_{\mathbf{K}}$ 成 $\int d^3\mathbf{K}/(2\pi)^3$,

$$S = \frac{1}{2} \int_0^\beta \dot{X}^2 du - \sqrt{2}\pi\alpha \int_0^\beta \int_0^\beta \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s))}}{K^2} e^{-|t-s|} dt ds.$$

所以

$$S = \frac{1}{2} \int_0^\beta \dot{X}^2 du - \frac{\alpha}{\sqrt{8}} \int_0^\beta \int_0^\beta \frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|} dt ds. \quad (8.36)$$

實際上當我們如以前在方程式(8.35)一樣將所有的 $q_{\mathbf{K}}$ 看成是獨立的實變數，我們是錯誤的。 $q_{\mathbf{K}}$ 是複數，而且 $q_{\mathbf{K}}^* = q_{-\mathbf{K}}$ 。但是如果我們不怕麻煩去做正當的處理，方程式(8.36)仍然是一樣。

我們用這個路徑積分方法的目的是要將它與以前描寫的變分法定理連合在一起。我們寫出

*在方程式(8.35)完整的形式可以寫出來將 $e^{-\omega|t-s|}$ 換成是

$$\frac{e^{-\omega|t-s|}}{1 - e^{-\beta\omega}} + \frac{e^{\omega|t-s|} e^{-\beta\omega}}{1 - e^{-\beta\omega}}.$$

但是記得 β 是很大。

$$\begin{aligned}\int e^{-S} \mathcal{D}(\text{路徑}) &= \frac{\int e^{-(S-S_0)} e^{-S_0} \mathcal{D}(\text{路徑})}{\int e^{-S_0} \mathcal{D}(\text{路徑})} \int e^{-S_0} \mathcal{D}(\text{路徑}) \\ &= \langle e^{-(S-S_0)} \rangle \int e^{-S_0} \mathcal{D}(\text{路徑}),\end{aligned}\quad (8.37)$$

其中 S_0 是的一個適當選擇的 S 近似值。我們利用不等式

$$\langle e^{-f} \rangle \geq e^{-\langle f \rangle}$$

將方程式(8.37)寫成

$$\int e^{-S} \mathcal{D}(\text{路徑}) \geq e^{-\langle S-S_0 \rangle} \int e^{-S_0} \mathcal{D}(\text{路徑}), \quad (8.38)$$

其中

$$\langle S - S_0 \rangle = \frac{\int (S - S_0) e^{-S_0} \mathcal{D}(\text{路徑})}{\int e^{-S_0} \mathcal{D}(\text{路徑})}. \quad (8.39)$$

因為對罕密吞函數的近似選擇，自由能 F_0 可以寫成

$$e^{-\beta F_0} = \int e^{-S_0} \mathcal{D}(\text{路徑}),$$

我們可以將方程式(8.38)寫成

$$F \leq F_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle. \quad (8.40)$$

在選擇 S_0 之前，讓我們檢查一下方程式(8.36)中 S 的意義。第一項與動能相似，而第二項代表位能。這個位勢的一個特點是在 t 的位勢，其中 t 可以想成是一個“時間”變數，與過去有關，而且有一個權重 $e^{-|t-s|}$ 。這是一種的推遲位勢，而與過去作用的重要性就是移動電子引起的微擾需要“時間”去傳播到晶體各處。

當 α 是小時，我們可以取方程式(8.36)的第一項為 S_0 :

$$S_0 = \frac{1}{2} \int \dot{X}^2(u) du.$$

然後從方程式(8.40)和(8.29)，我們得到

$$E \leq E_0 + \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle.$$

這樣給出以前微擾答案

$$E - E_0 \leq -\alpha.$$

8.4 變分法處理

我們已經看出來利用 S_0 作為動能 $\frac{1}{2} \int_0^\beta \dot{X}^2 dt$ 給出微擾結果 $\Delta E \leq -\alpha$ (二階微擾)，而更進一步這個結果證明是一個上限(用一般的方法我們要花很大的功夫去證明這個結果)。

但是我們可以用一個更好的 S_0 來更貼切的模仿實際的情形，這樣可以得出 E 的一個更好估計。第二個明顯要嘗試的 S_0 就是考慮一個電子在一個古典位勢 $V(X)$ 的束縛作用量。這個選擇可以證明等價於在普通(瑞茲)變分方法中選擇一些測試波函數。特別，如果我們選擇 $V(X)$ 是一個庫倫位勢，我們得出 E (在大的 α) 的結果與取測試波函數為 e^{-Kr} 的結果一樣。如果我們選擇 $V(X)$ 是一個簡諧位勢，則我們可以得到 E 的一個改良估計，這個結果也可以用一個測試波函數 e^{-KX^2} (至少在大 α 時) 得出。

但是，可以證明當 α 小於大概 6 時，沒有 $V(X)$ 可以改進 $V = 0$ 的結果! 這樣指示出一個古典的位勢並不是物理情形的一個很好的表達，除了可能在很大的束縛能時。這裡有兩個主要的理由。

第一，電子並不限定在晶體的任何特別部分，它是可以隨意活動。任何的位勢很明顯的會令電子停留在最低點。

第二，從精確作用量的形式我們可以看出電子在任何“時間”感覺到的位勢跟它之前的位置有關，有一個權重 $e^{-|t-s|}$ 。就是說，電子作用在晶體的效果以一個有限的速度傳播而在後一點的時間再會作用回電子本身。這個效果對緊束縛情形是比較小，因為晶體的反作用比較快; 這樣一個的古典位勢可以想到對緊束縛來說是相當好的近似。

我們現在要引進一個模型它不會有以上的任一個缺點。本來電子跟晶格耦合，現在我們想像它是透過一些“彈簧”連上另一個粒子而一對粒子是可以自由移動。參考，例如圖 8.8。系統的測試作用量當質量 M 的座標被消掉後是

$$S_0 = \frac{1}{2} \int_0^\beta \dot{X}^2 dt + \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta [\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)]^2 e^{-W|t-s|} dt ds, \quad (8.41)$$

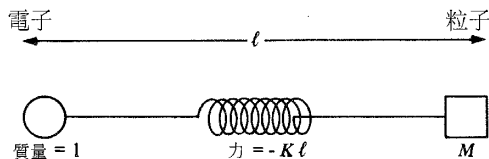


圖 8.8: 一個電子透過一個“彈簧”連上另一個質量為 M 的粒子。

其中 $W \equiv \sqrt{K/M}$ 而 $C' = MW^3/4$ 。

當然從數學上我們可以看出來 S_0 並沒有以上所提出來的缺點而我們並不需要從任何物理模型導出 S_0 ，因為我們可以隨意的選擇測試波函數的任何形式(如果它不是太複雜的話)。但是認識 S_0 的真正物理性質大大的幫助我們去避開數學上的困難當邊界條件的問題，漸近問題及等等出現時，而且也可以簡化我們的計算(看以下)。

根據我們的變分原理我們寫下

$$E \leq E_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle, \quad (8.42)$$

其中 E_0 是我們模型的束縛能量而 $\langle \rangle$ 代表“依權重 e^{-S_0} 作平均”。

設

$$\begin{aligned} I(\mathbf{K}, t, s) &= \langle e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s))} \rangle \\ &= \frac{\int e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s))} e^{-S_0} \mathcal{D}X}{\int e^{-S_0} \mathcal{D}X}. \end{aligned}$$

如果我們計算了 $I(\mathbf{K}, t, s)$ ，則很容易去找出 $\langle S - S_0 \rangle$ ：

$$\begin{aligned} \langle S - S_0 \rangle &= -\frac{\alpha}{\sqrt{8}} \left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta \frac{e^{-|t-s|} dt ds}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|} \right\rangle \\ &\quad - \frac{C}{2} \left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta |\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|^2 e^{-W|t-s|} dt ds \right\rangle. \end{aligned}$$

例如

$$\begin{aligned} & \left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta |\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|^2 e^{-W|t-s|} dt ds \right\rangle \\ &= \int_0^\beta \int_0^\beta dt ds e^{-W|t-s|} \langle |\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|^2 \rangle \\ &= \int_0^\beta \int_0^\beta dt ds e^{-W|t-s|} [-\nabla_{\mathbf{K}}^2 I(\mathbf{K}, t, s)]_{\mathbf{K}=0}. \end{aligned}$$

一般來說，對任何 $|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|$ 的 f 函數，我們可以用傅立葉分析 f 來計算 $\langle f(|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|) \rangle$ 。

$$\left\langle \frac{1}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|} \right\rangle = \left\langle \frac{\int 4\pi e^{i\mathbf{K} \cdot [\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)]} d^3\mathbf{K}}{K^2} \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \right\rangle = \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{K^2} I(\mathbf{K}, t, s).$$

要計算 $I(\mathbf{K}, t, s)$ 我們會處理更廣義的

$$I(\mathbf{g}, t, s) = \left\langle \exp \left[i \int_0^\beta \mathbf{g}(u) \cdot \mathbf{X}(u) du \right] \right\rangle,$$

然後專注到 $\mathbf{g}(u) = \mathbf{K}[\delta(u-t) - \delta(u-s)]$ 的情形。我們可以有幾種方法去計算這個一般的路徑積分：

a) 如果將“時間”分許多小的段，我們有這樣形式的一個問題

$$\iiint \cdots dX_1 dX_2 dX_3 \cdots \exp \left(- \sum_{ij} A_{ij} X_i X_j + i \sum_i B_i X_i \right). \quad (8.43)$$

這個積分對一個正定而自伴的矩陣曾經討論過*。結果是(8.43)表達式變成：

$$(\pi)^{n/2} (\text{Det} A)^{-1/2} \exp \left[-\frac{1}{4} \sum_{i,j} B_i B_j (A^{-1})_{ij} \right]. \quad (8.44)$$

這裡 n 是 β 內時間分隔的數目，而它可以趨近無窮如果我們用適當的歸一化令得這個數量趨近1當 $B_i \rightarrow 0$ 。用了這個方法我們加進端點條件 $X_n = X_0 = 0$ 再利用以下任一個技巧(諸如加進一項外推力 \mathbf{B})。

*B. Friedman, *Principles and Techniques of Applied Math*, Wiley, N.Y., 1964.

b) 另一個方法是從物理模型的了解我們可以將 S_0 分解成不同的“振動模式”，就是，有一個自由粒子質量為 $M + 1$ 加上一個簡諧振子頻率為 $\nu = \sqrt{W^2 + 4C/W}$ 和約化質量 $M/(1 + M)$ 。我們之前已經算過一個驅動的自由粒子和一個簡諧振子的路徑積分，所以我們可以立刻寫下需要的結果。

c) 或者是我們可以用一個特殊技巧*去計算這個積分(在前一些講義時我們用了這個技巧去解簡諧振子)，包括找出路徑 $\mathbf{X}'(t)$ 使得驅動的作用量是一個極值和注意(在一個歸一化因子之內)需要的結果是

$$I = \exp \left[\frac{1}{2} \int_0^\beta \mathbf{g}(t) \cdot \mathbf{X}'(t) dt \right].$$

我們會引進第四個方法。設

$$\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(0) = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{a}_n \sin \frac{n\pi t}{\beta}.$$

注意 $\mathbf{X}(t)$ 滿足 $\mathbf{X}(0) = \mathbf{X}(\beta)$ 的需求。對所有的路徑積分等價於對所有的 $\mathbf{X}(0)$ 及所有 \mathbf{a}_n 的積分。只算一維的積分(為了簡單起見)，我們首先需要用 $X(0)$ 和 a_n 找出 S_0 。

$$\int_0^\beta \frac{\dot{X}^2}{2} = \frac{1}{2} \int_0^\beta \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \frac{n^2 \pi^2}{\beta^2} \cos^2 \frac{n\pi t}{\beta} dt = \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \frac{n^2 \pi^2}{\beta}. \quad (8.45)$$

$$\begin{aligned} \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta [X(t) - X(s)]^2 e^{-W|t-s|} dt ds \\ = \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta \left[\sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\sin \frac{n\pi t}{\beta} - \sin \frac{n\pi s}{\beta} \right) \right]^2 e^{-W|t-s|} dt ds \\ \approx \frac{C}{W} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{n^2 \pi^2 / \beta}{W^2 + n^2 \pi^2 / \beta^2} \right) a_n^2. \end{aligned} \quad (8.46)$$

方程式(8.46)只是近似的成立因為我們做了一些近似在高 β 的極限下是成立的。這樣

*R. P. Feynman, Phys. Rev. **97**, 660 (1955).

$$i \int_0^\beta g(u)X(u)du = X(0)b_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n b_n = \sum_{n=1}^{\infty} a_n b_n, \quad (8.47)$$

其中

$$b_n = i \int_0^\beta g(u) \sin \frac{n\pi u}{\beta} du = iK \left(\sin \frac{n\pi t}{\beta} - \sin \frac{n\pi s}{\beta} \right),$$

和

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \frac{\iiint_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\sum_{n=1}^{\infty} (A_n a_n^2 - a_n b_n) \right] da_1 da_2 \cdots}{\iiint_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\sum_{n=1}^{\infty} A_n a_n^2 \right] da_1 da_2 \cdots}, \quad (8.48)$$

其中

$$A_n = \frac{n^2 \pi^2}{4\beta} \left(1 + \frac{4C/W}{W^2 + n^2 \pi^2 / \beta^2} \right).$$

從方程式(8.48)可得出

$$\begin{aligned} I(\mathbf{K}, t, s) &= \exp \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n^2}{4A_n} \right) \\ &= \exp \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{-K^2 (\sin(n\pi t/\beta) - \sin(n\pi s/\beta))^2}{n^2 \pi^2 / \beta (1 + (4C/W)/(W^2 + n^2 \pi^2 / \beta^2))} \right). \end{aligned} \quad (8.49)$$

當 β 趨近於 ∞ 時，方程式(8.49)的總和變成一個積分而 $n\pi/\beta \rightarrow x$ ， $\pi/\beta = (\pi/\beta)dn \rightarrow dx$ 。這個積分可以計算出來給出

$$\begin{aligned} I(\mathbf{K}, t, s) &= \exp \left[-\frac{K^2}{2} \left\{ \frac{W^2}{V^2} |t-s| + \frac{4C}{WV^3} [1 - e^{-|t-s|V}] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + e^{-(t+s)V} - \frac{1}{2} e^{-2Vt} - \frac{1}{2} e^{-2Vs} \right\} \right], \end{aligned} \quad (8.50)$$

其中

$$V^2 = W^2 + 4C/W.$$

$I(\mathbf{K}, t, s)$ 只有在大 β 時對 s 和 t 積分才用得到。在這樣的積分裡只有當 $K^2 W^2 / 2V^2 |t-s|$ 比一不是大很多時才有貢獻，就是說，在一個面積大小為 $2\beta V^2 / K^2 W^2$ 之內(在 s 與 t 軸形成的平面)。基本上對所有的積分區域， β 大代

表 $e^{-(t+s)V}$, e^{-2Vt} , 和 e^{-2Vs} 都很小, 而我們可以寫成

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \exp \left[-\frac{K^2}{2} \left\{ \frac{W^2}{V^2} |t-s| + \frac{4C}{WV^3} [1 - e^{-|t-s|V}] \right\} \right]. \quad (8.51)$$

從方程式(8.51)對一維情形我們得到

$$\begin{aligned} & \left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta (X(t) - X(s))^2 e^{-W|t-s|} dt ds \right\rangle \\ &= - \int_0^\beta \int_0^\beta dt ds e^{-W|t-s|} \frac{d^2}{dK^2} I(K, t, s) \Big|_{K=0} \sim \frac{2\beta}{VW} \quad \text{當 } \beta \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

對三維而言我們要有三倍的結果(因為 $\nabla \cdot \mathbf{K} = 3$ 在三維的情形)。我們發現

$$\frac{C}{2} \left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta |\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|^2 e^{-W|t-s|} \right\rangle = \frac{3\beta C}{VW}. \quad (8.52)$$

我們現在可以如下的在方程式(8.42)找出我們需要的 E_0 : $e^{-\beta F_0(C)} = \int e^{-S_0(C)} \mathcal{D}X$ 在大 β 時表示

$$\begin{aligned} E_0'(C) &= F_0'(C) = \frac{1}{-\beta e^{-\beta F_0(C)}} \frac{d}{dC} e^{-\beta F_0(C)} \\ &= -\frac{1}{\beta} \left\langle -\frac{1}{2} \iint dt ds |\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|^2 e^{-W|t-s|} \right\rangle \\ &= \frac{3}{VW} = \frac{3}{W \sqrt{W^2 + 4C/W}}. \end{aligned}$$

做了積分, 和利用 $E_0(0) = 0$, 我們有

$$E_0(C) = \frac{3}{2}(V - W). \quad (8.53)$$

要得到 $\langle S - S_0 \rangle$ 我們需要計算

$$\int_0^\beta \int_0^\beta \left\langle \frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|} \right\rangle dt ds = \int \frac{d^3 \mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{K^2} \int_0^\beta \int_0^\beta I(\mathbf{K}, t, s) e^{-|t-s|} dt ds.$$

設 $I(\mathbf{K}, t, s) e^{-|t-s|} = g(|t-s|)$ 。這裡我們假設方程式(8.51)成立因為 β 很大。這樣可以很容易證明

$$\int_0^\beta \int_0^\beta g(|t-s|) dt ds = 2 \int_0^\beta (\beta-u)g(u) du.$$

因為 $g(u) \approx 0$ 對大的 u , $\beta g(u) \gg ug(u)$ 每當對積分有一個貢獻; 所以我們可以忽略 $ug(u)$ 。我們也可以讓積分的上限是 ∞ 。這樣

$$\begin{aligned} & \int_0^\beta \int_0^\beta \left\langle \frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|} \right\rangle dt ds \\ &= \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{2\beta(4\pi)}{K^2} \int_0^\beta du \exp \left[- \left\{ \frac{K^2}{2} \left[\frac{W^2 u}{V^2} + \frac{4C}{WV^3} (1 - e^{-uV}) \right] + u \right\} \right] \\ &= \frac{4\beta V}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-u} du}{\sqrt{W^2 u + [(V^2 - W^2)/V](1 - e^{-uV})}}. \end{aligned} \quad (8.54)$$

利用方程式(8.52), (8.53), 和(8.54), 我們可導出最後的結果:

$$\begin{aligned} E &\leq E_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle \\ &\xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} \frac{3}{4V} (V - W)^2 - \frac{\alpha V}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{du e^{-u}}{[W^2 u + ((V^2 - W^2)/V)(1 - e^{-uV})]^{1/2}}. \end{aligned} \quad (8.55)$$

我們現在可以改變 V 和 W 去得出最低的上限。(這些結果是一直以來這個問題得出的最低上限)。

對小的 α 。最好的是 $W = 3$ 和 $V = 3(1 + 2\alpha(1 - P)/3W)$, 其中

$$P \equiv \frac{2}{W} [(1 - W)^{1/2} - 1].$$

從這我們得出

$$E \leq -\alpha - \alpha^2/81 = -\alpha - 1.23(\alpha/10)^2. \quad (8.56)$$

從微擾理論到這個階次的正確結果是

$$E = -\alpha - 1.26(\alpha/10)^2.$$

對大的 α 。最好的是 $W = 1$ 和 $V = (4\alpha^2/9\pi) - (4(\ln 2 + C/2) - 1)$, $C =$

歐拉、馬徹朗尼常數 = 0.5772, ..., 和

$$E \leq -\alpha^2/2\pi - \frac{3}{2}(2 \ln 2 + C) - \frac{3}{4} + O(1/\alpha^2) + \dots \quad (8.57)$$

這裡到 $\alpha = 10^3$, 都低於任何其他的估計, 上限或者是其他。

對中間的 α 。這個方法的一大好處就是從弱到中等再到強的耦合它都給出 E 的一個平滑結果, 而且只有它才給出這個問題在中等耦合區域唯一已知可靠的結果。不幸的是, 一點小小的機器計算需要用來做 $1/\beta(S)$ 的積分。假如你喜歡比較一下一些這樣的結果, 我們在表 8.1 中給出舒茲*利用方程式(8.55) 和一臺計算機得出的結果。

Table 8.1:

$\alpha =$	3	5	7	9	11
E 的上限:	-3.1333	-5.4401	-8.1127	-11.986	-15.710

當用到近似方法時, 我們喜歡會有一些誤差大小的感覺。我們的近似是假設不等式

$$\langle e^{-f} \rangle \geq e^{-\langle f \rangle}$$

代表一個等式。要檢查這個假設所牽涉到的錯誤, 可以如下進行:

$$\begin{aligned} \langle e^{-f} \rangle &= \left\langle 1 - f + \frac{f^2}{2!} + \dots \right\rangle = 1 - \langle f \rangle + \frac{1}{2} \langle f^2 \rangle - \dots \\ &= e^{-\langle f \rangle} + \frac{1}{2} (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2) - \dots \end{aligned}$$

對小的 f , 一個好的近似是忽略除了 $e^{-\langle f \rangle}$ 項外所有在右邊的其他項。但是一個更好的近似(對小的 f)是去取

$$\langle e^{-f} \rangle = \exp[-\langle f \rangle + \frac{1}{2} (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)] + \text{高階項}.$$

令 $e^{-\beta(F-F_0)} = \langle e^{-(S-S_0)} \rangle_0$, 我們得到

$$\begin{aligned} F \approx F_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_0 - \frac{1}{2\beta} [\langle |S - S_0|^2 \rangle_0 - \langle S - S_0 \rangle_0^2] \\ + (S - S_0) \text{ 更高階項}. \end{aligned}$$

*T. D. Schultz, *Electron-Lattice Interaction in Polar Crystals*, 論文, MIT, 1956.

如果 $(S - S_0)$ 不是小的話，修正項，

$$-\frac{1}{2\beta}[\langle |S - S_0|^2 \rangle_0 - \langle S - S_0 \rangle_0^2]$$

不一定可以改進結果，但它應該是一個在非修正估計中的誤差大小的一個數量級的估計， $F \approx F_0 + (1/\beta)\langle S - S_0 \rangle$ 。對極化子能量的這樣一個誤差數量級的估計曾經計算過，而結果的是這個量是很小。

8.5 有效質量

沿以上路線出來的變分原理並不能計算極化子的有效質量因為我們需要知道路徑 $e^{-S'}$ ，其中 S' 是複數。實際上，對一個速度為 U 的電子的最低能量我們需要做路徑積分而用到

$$\begin{aligned} S'(X) &= \frac{1}{2} \int \dot{X}^2 dt - 2^{-3/2} \alpha \iint |\mathbf{X}_t - \mathbf{X}_s + 2i\mathbf{U} \cdot (t - s)|^{-1} e^{-|t-s|} dt ds \\ &= S(\mathbf{X}_t + i\mathbf{U}t), \end{aligned}$$

正如我們預期的“虛數時間”空間。但是，如果 U 是一個虛數，這樣我們就可以有一個實數的 S' 而我們可以用變分方法。現在我們可以證明 $E(|U|)$ ，考慮成是一個複數變數的函數，在 $|U| = 0$ 附近是解析的。因此只要我們知道虛數 $|U|$ 的 E 我們就可以在 $|U| = 0$ 的附近計算出 E 。所以對小的速度我們可以推導出有效質量可以寫成

$$m = 1 + \frac{1}{3}\pi^{-1/2}\alpha V^3 \int_0^\infty \frac{d\tau \tau^2 e^{-\tau}}{[W^2 \tau + ((V^2 - W^2)/V)(1 - e^{-V\tau})]^{3/2}}, \quad (8.58)$$

其中 V 和 W 是對 $E(U = 0)$ 找出的最好的參數。我們會有興趣去注意到方程式(8.58) 給出 m 的一個值，而它永遠都是測試模型*的總質量， $1 + M = V^2/W^2$ ，的幾個百分比之內。

*要更詳細的資料，參考R. P. Feynman, Phys. Rev. **97**, 660 (1955)

第九章 金屬中的電子氣體

9.1 簡介：態函數 φ

金屬的實際行為是非常複雜的：金屬的電子與晶格作用，與晶格振動作用，電子間也互相作用。作為第一階的近似，我們會假設晶格是剛硬的而且我們忽略靜電與磁性作用，我們只考慮電子會受到其他電子引起的平均位勢及週期性晶格的影響。

這樣罕密吞函數可以給成是

$$H = h_1 + h_2 + \cdots; \quad h_1 = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m} + V(\mathbf{R}_1), \quad (9.1)$$

能量給出來是

$$h_i u_i = \varepsilon_i u_i, \quad E = \sum_i n_i \varepsilon_i, \quad \text{和} \quad \sum_i n_i = N. \quad (9.2)$$

因為泡利的不相容原理， $n_i = 0$ 或 1 ，而整個電子氣體的波函數一定是反對稱的。在中等的溫度電子氣體差不多是在基態裡。就是說， N 個電子都—差不多—佔據最低的 N 個態。對一個氣體它所有的自旋都是指向同一個方向(例如所有都向上或所有都向下，基態波函數是

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P u_1(P\mathbf{R}_1) u_2(P\mathbf{R}_2) \cdots. \quad (9.3)$$

\sum_P 表示對所有的排列求和，一個偶排列權重為 1 ，而奇排列權重為 -1 。 $P\mathbf{R}_1$ 或是更好寫成 \mathbf{R}_{P1} 表示電子的一個排列。歸一化因子 $1/\sqrt{N!}$ 以後再導出來。

有了這些 \sum_p 及 $P\mathbf{R}_i$ 的定義，可以看出來方程式(9.3)可以寫成

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \times \text{Det}[u_i(\mathbf{R}_j)] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{R}_1) & u_2(\mathbf{R}_1) & \cdots \\ u_1(\mathbf{R}_2) & u_2(\mathbf{R}_2) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}. \quad (9.4)$$

假設 $V(\mathbf{R}) = 0$ 。然後(複習一下第一章得到的結果)，我們有

$$h = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \quad \text{和} \quad u(\mathbf{R}) \equiv \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}}{\sqrt{V}}. \quad (9.5)$$

能量是*

$$E = \sum_i \varepsilon_i = \sum_{\mathbf{K}} \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \rightarrow \int \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \frac{d^3 \mathbf{K}}{(2\pi)^3} V F(\mathbf{K}). \quad (9.6)$$

V 是體積而如果 $|\mathbf{K}| \leq K_0$, $F(\mathbf{K}) = 1$, $F(\mathbf{K}) = 0$ 如果 $|\mathbf{K}| > K_0$, 其中 $\hbar K_0$ 是最大的動量, 就是說 $E_0 = \hbar^2 K_0^2 / 2m =$ 費米階。

$$E = V \int_0^{K_0} \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3} dK = V \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2\pi^2} K_0^5, \quad (9.7)$$

$$N = V \int_0^{K_0} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3} dK = \frac{4}{3} \pi K_0^3 \frac{V}{(2\pi)^3}.$$

這樣如果 $\rho_0 = N/V$ 和 $\varepsilon = E/V$,

$$\varepsilon = \frac{3}{5} \rho_0 \frac{\hbar^2 K_0^2}{2m} = \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{4m\pi^2} (6\pi^2)^{5/3} \rho_0^{5/3} = a \rho_0^{5/3}. \quad (9.8)$$

有時候比較方便去定義 r_0 與 r_s 使得

$$1/\rho_0 = \text{每一電子的體積} = (4\pi/3)r_0^3, \quad r_s = r_0/a_0,$$

其中

$$a_0 = \hbar^2 / Zme^2 = \text{波耳半徑}. \quad (9.9)$$

r_s 當然是沒有因次, 而對大部分的金屬 r_s 是介於2與6之間。能量通常用芮得柏表示而一芮得柏 $= me^4 / 2\hbar^2$ 。

*我們假設週期性邊界條件。

方程式(9.7)和(9.8)的結果，加上其他更多的結果都可以從方程式(9.3)的 φ 得出來。首先出現在方程式(9.3)的歸一化因子將會導出來*。我們需要 $\int \varphi^* \varphi d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2 \cdots d^3 \mathbf{R}_n = 1$ 。考慮方程式(9.3)總和中的一個特定項，沒有加上任何的歸一化因子。譬如這一項可以是 $u_1(\mathbf{R}_2)u_2(\mathbf{R}_1) \cdots$ 。因為 u_i 都是正交歸一，

$$\int u_1^*(\mathbf{R}_1)u_2^*(\mathbf{R}_2) \cdots u_1(\mathbf{R}_2)u_2(\mathbf{R}_1) \cdots d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2 \cdots = 0.$$

我們也有

$$\int u_1^*(\mathbf{R}_1)u_2^*(\mathbf{R}_2) \cdots u_1(\mathbf{R}_1)u_2(\mathbf{R}_2) \cdots d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2 \cdots = 1.$$

換句話說，

$$\int \varphi^* u_1(\mathbf{R}_2)u_2(\mathbf{R}_1) \cdots d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2 \cdots = 1, \text{ 等等.}$$

總共有 $N!$ 項是 $u_1(\mathbf{R}_1)u_2(\mathbf{R}_2) \cdots$ 形式，而對一個還沒有歸一的 φ ， $\int \varphi^* \varphi d^{3N} \mathbf{R} = N!$ 。當 $u_i(\mathbf{R})$ 已歸一，所以歸一化因子是 $1/\sqrt{N!}$ 。

動能 T 也可以用算歸一化積分同樣的方式計算出來。

$$T = \left(\varphi, \sum_i \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \varphi \right) \right) = - \int \varphi^* \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \varphi d^{3N} \mathbf{R}. \quad (9.10)$$

考慮 φ 中的一個單項，而現在假設它是歸一化的。這一項是 $1/\sqrt{N!} u_1(\mathbf{R}_2)u_2(\mathbf{R}_1) \cdots$ 而(省略掉因子 $1/\sqrt{N!}$)，

$$-\hbar^2(\nabla_1^2/2m)u_1(\mathbf{R}_2)u_2(\mathbf{R}_1) \cdots = u_1(\mathbf{R}_2)u_3(\mathbf{R}_3) \cdots (-\hbar^2(\nabla_1^2/2m)u_2(\mathbf{R}_1)).$$

雖然預先並不明顯看出來

$$-\hbar^2(\nabla_1^2/2m)u_2(\mathbf{R}_1) = \lambda_2 u_2(\mathbf{R}_1),$$

其中 λ_2 是某些本徵值，這一定是這樣因為第一個電子除了 u_2 沒有其他地方可去。就是， ∇_1^2 只作用在 $u_2(\mathbf{R}_1)$ 而不會管別的電子。以前用來討論歸一化

* $1/N!$ 的因子並不出現在方程式(6.125)裡因為那裡歸一化是 $1/N! \int \varphi^* \varphi d^3 \mathbf{R}_1 \cdots d^3 \mathbf{R}_n = 1$ 。

積分的方法可以再用在這裡，而因為

$$T = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m}, \quad T = \sum_i \lambda_i.$$

因為位能 $V = 0^*$ ，動能 T 等於總能 E 而 u_i 是平面波。這樣 $\lambda_{\mathbf{K}} = \hbar^2 K^2 / 2m$ 和

$$\frac{E}{V} = \sum_{\mathbf{K}} \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \int \frac{\hbar^2 K^2}{2m} F(\mathbf{K}) \frac{d^3 \mathbf{K}}{(2\pi)^3} = \frac{3}{5} \rho_0 \frac{\hbar^2 K_0^2}{2m}. \quad (9.11)$$

方程式(9.11)與(9.8)是一樣的。

每一電子的能量 $= \frac{3}{5} (\hbar^2 / 2m) K_0^2 = 2.22 / r_s^2$ 芮得伯，其中我們用了方程式(9.9)。

9.2 聲波

我們有興趣去問在一個電子氣體裡聲音速度 c_0 是什麼。我們可以引進密度的一個微擾 $\rho = \rho_{\text{平均}} + (\delta\rho) \cos kx$ ，然後定出它怎樣傳播去算出聲速，或是更直接一點去計算 $c_0^2 = \partial P / \partial \rho$ 其中 P 是方程式(1.53)給出來的而 $\rho =$ 質量密度(不是數目密度 ρ_0)。然後

$$c_0 = \sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}} = \frac{\hbar K_0}{\sqrt{3}m} = \frac{P_0}{\sqrt{3}m}. \quad (9.12)$$

一個激發態的速度是

$$V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial K_0} = \frac{\hbar K_0}{m} = \frac{P_0}{m}, \quad V_g > c_0, \quad (9.13)$$

其中 P_0 是費米動量(不是壓力)。

方程式(9.12)是個一般性的結果：如果一個氣體粒子的速度是一個常數 C ，則聲音的速度是 $C/\sqrt{3}$ 。因為，假設 P 是氣體的壓力， ε 它的內能密度和 ρ 它的內動量密度。這樣，對聲音微擾的一階次，利用標準的流體力學我們得出

$$\dot{\rho} = -\nabla P,$$

* 不要被 $V =$ 體積和 $V =$ 位勢混淆。

$$\dot{\varepsilon} = -C^2 \nabla \cdot \mathbf{p} \quad (\text{能量守恆}).$$

對常速度而言我們也有 $P = \frac{1}{3}\varepsilon$ 。結合這兩個方程式我們得到

$$\ddot{\varepsilon} - \frac{C^2}{3} \nabla^2 \varepsilon = 0,$$

這代表一個傳播速度為 $C/\sqrt{3}$ 的波。

在沒有碰撞的電子中聲音的傳播是不可能的。這可能是一個頗為驚嚇的結論。換句話說一個密度擾動的能量會很快的被消耗掉。這可以如下看出來：考慮一個費米球(圖9.1)。

一個動量為 \mathbf{K} 的給定的激發態可以增加氣體的總能，這個增加量可以是我們喜歡的任意一個小量(例如當一個電子從 A 激發到 B 與費米面成切線)。這樣一個給定的動量增加可以產生很多能階的激發態。這些能階是在一個聲波的能量之下而這樣聲波能量就很快被消耗了。

9.3 $P(\mathbf{R})$ 的計算

我們現在移走 $V = 0$ 的限制。設

$$V = \sum_{ij} V(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j).$$

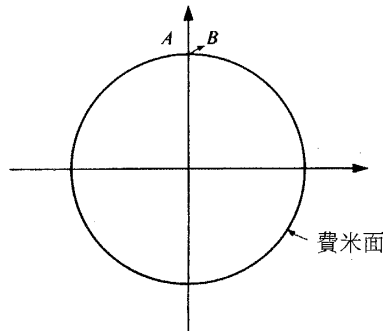


圖 9.1: 一個費米球。

讀者會很容易驗證

$$\left(\varphi, \sum_{ij} V(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \varphi \right) = \sum_{ij} \int [u_i^*(\mathbf{R}_1) u_j^*(\mathbf{R}_2) - u_i^*(\mathbf{R}_2) u_j^*(\mathbf{R}_1)] \\ \times V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) [u_i(\mathbf{R}_1) u_j(\mathbf{R}_2)] d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2. \quad (9.14)$$

兩個電子(同一樣的自旋)相互距離是 R 的機率 $P(R)$ 是什麼? 一個電子特別在 \mathbf{a} 而另一個在 \mathbf{b} 的機率是

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \left(\varphi, \sum_{ij} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{a}) \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{b}) \varphi \right)$$

這與方程式(9.14)的形式是一樣的, 所以

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \sum_{ij} \{ |u_i(\mathbf{a})|^2 |u_j(\mathbf{b})|^2 - [u_i^*(\mathbf{a}) u_j(\mathbf{a})] [u_j^*(\mathbf{b}) u_i(\mathbf{b})] \}. \quad (9.14)$$

取 $V = 0$ 。這樣 $u_{\mathbf{K}} \sim e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}}/\sqrt{V}$, 和 $\sum_i \rightarrow \int d^3 \mathbf{K}/(2\pi)^3$, 所以

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \iint \frac{d^3 \mathbf{K} d^3 \mathbf{L}}{(2\pi)^6} [1 - e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{L})\cdot(\mathbf{a}-\mathbf{b})}] \frac{F(\mathbf{K})F(\mathbf{L})}{N^2} \\ = \frac{1}{V^2} \left| \int e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{a}-\mathbf{b})} \frac{F(\mathbf{K})}{N} \frac{d^3 \mathbf{K}}{(2\pi)^3} \right|^2, \quad (9.15)$$

$$P(R) \equiv \int d^3 \mathbf{a} d^3 \mathbf{b} P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \delta(\mathbf{a} - \mathbf{b} - \mathbf{R}) \\ = \frac{4\pi R^2}{V} \left\{ 1 - \left[\frac{3}{K_0^3 R^3} (\sin K_0 R - K_0 R \cos K_0 R) \right]^2 \right\}. \quad (9.16)$$

方程式(9.16)是一個重要的結果。例如, 它告訴我們單一自旋的硬球模型應該會很容易表達出來, 因為在大部分的情形電子不會很緊密($P(R) = 0$ 在 $R = 0$)。短程庫倫作用現在可以理解成並不重要—雖然長程的是重要的。很清楚的方程式(9.14)可以寫成

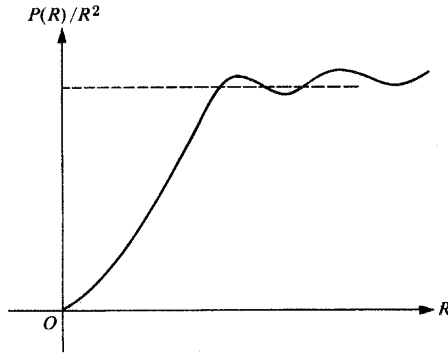


圖 9.2: 兩個電子(同一自旋)距離為 R 的機率 $P(R)$ 。

$$\left(\varphi, \sum_{ij} V(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \varphi \right) = \int V(\mathbf{a}, \mathbf{b}) P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) d^3 \mathbf{a} d^3 \mathbf{b}. \quad (9.17)$$

平均的位能就是將在 \mathbf{a} 與 \mathbf{b} 的兩個粒子的位能乘以兩個粒子在 \mathbf{a} 與 \mathbf{b} 的機率，然後再對 \mathbf{a} 與 \mathbf{b} 積分。

假如我們想知道在一個區域 R 的電子數目 n 。

$$n = \sum_i R(\mathbf{R}_i) = \sum_i \int \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{a}) R(\mathbf{a}) d^3 \mathbf{a} = \int \rho(\mathbf{a}) R(\mathbf{a}) d^3 \mathbf{a},$$

其中

$$R(\mathbf{a}) = \begin{cases} 1 & \text{在 } R \text{ 裡面,} \\ 0 & \text{在 } R \text{ 外面,} \end{cases}$$

和

$$\rho(\mathbf{a}) = \sum_i \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{a})$$

是在 \mathbf{a} 點的電子密度。

我們也可以處理起伏效應。例如，利用 $P(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ 的定義，我們有

$$\begin{aligned}
 (\varphi, n^2 \varphi) &= \left(\varphi, \sum_{ij} \int \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{a}) \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{b}) R(\mathbf{a}) R(\mathbf{b}) d^3 \mathbf{a} d^3 \mathbf{b} \varphi \right) \\
 &= \int R(\mathbf{a}) R(\mathbf{b}) P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) d^3 \mathbf{a} d^3 \mathbf{b}, \tag{9.18}
 \end{aligned}$$

$$\rho_{\mathbf{K}} = \int \rho(\mathbf{a}) e^{+i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}} d^3 \mathbf{a},$$

或是

$$\rho_{\mathbf{K}} = \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i} = \sum_i \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{a}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}} d^3 \mathbf{a}. \tag{9.19}$$

很清楚的 $\langle \rho_{\mathbf{K}} \rangle = 0$ 當 $\mathbf{K} \neq 0$ 時。但是如果我們對方程式(9.19)平方，我們可導出

$$\langle |\rho_{\mathbf{K}}|^2 \rangle = (\varphi, |\rho_{\mathbf{K}}|^2 \varphi) = \int e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{a} - \mathbf{b})} P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) d^3 \mathbf{a} d^3 \mathbf{b} = VS(\mathbf{K}),$$

其中 $S(\mathbf{K}) = \int e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} P(\mathbf{R}, 0) d^3 \mathbf{R} = P(\mathbf{R}, 0)$ 的傅立葉變換。從方程式(9.15)我們可看到

$$S(\mathbf{K}) = \frac{V^2}{N^2} \int F(\mathbf{L}) F(\mathbf{K} - \mathbf{L}) \frac{d^3 \mathbf{L}}{(2\pi)^3}, \quad \mathbf{K} \neq 0. \tag{9.20}$$

記得

$$F(\mathbf{K} - \mathbf{L}) = \begin{cases} 1 & \text{如果 } |\mathbf{K} - \mathbf{L}| \leq K_0, \\ 0 & \text{如果 } |\mathbf{K} - \mathbf{L}| > K_0, \end{cases}$$

我們可以證明 $S(\mathbf{K})$ 就是圖9.3的陰影部分。計算這個體積後，我們得到

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{K}) &= -\frac{3(2\pi)^3}{4\pi K_0^3} \left[1 - \frac{3}{4} \frac{K}{K_0} + \frac{1}{16} \left(\frac{K}{K_0} \right)^3 \right] \quad \text{當 } K \leq 2K_0, \quad K \neq 0, \\
 S(\mathbf{K}) &= 0, \quad K > 2K_0. \tag{9.21}
 \end{aligned}$$

問題: 計算聲波的 $\langle |\rho_{\mathbf{K}}|^2 \rangle$ 。這些起伏比真正的電子氣體的起伏是大還是小?

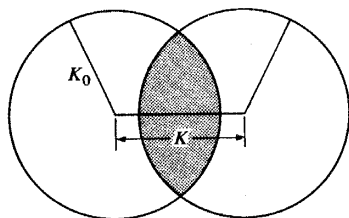


圖 9.3: 兩個圓球半徑為 K_0 , 中心分隔為 K 的相交。

9.4 關聯能量

考慮一個電子氣體有一個均勻的正電荷背景。電子的行列式波函數 φ (方程式(9.4)) 導致圖9.2劃出來的禁閉體積徑向分佈函數 $P(R)$ 。這樣庫倫能量可以算出來，結果是

$$\left(\varphi, \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi \right) = \int \frac{e^2}{R} P(\mathbf{R}) d^3 \mathbf{R} = \int \frac{4\pi e^2}{K^2} S(\mathbf{K}) \frac{d^3 \mathbf{K}}{(2\pi)^3}, \quad (9.22)$$

其中 $S(\mathbf{K})$ 是 $P(\mathbf{R})$ 的傅立葉變換。利用方程式(9.21)中 $S(\mathbf{K})$ 的形式，我們計算方程式(9.22)可得

$$\left(\varphi, \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi \right) = -\frac{0.916}{r_s} \text{ 芮得柏}. \quad (9.23)$$

這裡 r_s 已在方程式(9.9)定義成 $r_s = r_0/a_0$ ，而 a_0 = 波耳半徑和 $(4\pi/3)r_0^3$ = 每電子的體積。

這個系統的總能通常是寫成

$$E = 2.22/r_s^2 - 0.916/r_s + \varepsilon_c \text{ 芮得柏}. \quad (9.24)$$

第一項是9.1節中計算出來的動能。 ε_c 叫做關聯能量，但實際上它是真正能量 E 與方程式(9.24)右邊的前兩項的差。 ε_c 有時候也稱為愚昧能量 E_s 。

有人曾經嘗試計算 ε_c 。當電子密度是很低而 r_s 大時，從方程式(9.24)我們可以看出比起位能部分動能就顯得不重要。當我們將電子排成一個規律

的位置，體心立方結構會給出最低的位能，這就是

$$E_{\text{位能}} = -\frac{1.7}{r_s} \text{ 芮得柏} \quad \text{對大的 } r_s. \quad (9.25)$$

比較方程式(9.24)和(9.25)我們看出來

$$\varepsilon_c = \frac{-0.88}{r_s} \quad \text{對大的 } r_s. \quad (9.26)$$

威格納也有檢驗小 r_s 的情形，而他的最佳猜測是*

$$\varepsilon_c = \frac{-0.88}{r_s + 7.8} \text{ 芮得柏}. \quad (9.27)$$

當計算方程式(9.26)，電子排在一個體心立方陣列，而波函數取成是 δ -函數。我們可以得出能量更好的估計如果我們利用另一個波函數。一個計算是取電子繞體心立方晶格的一點是一個高斯分佈，而我們可以改變高斯分佈的形狀。這樣可得出一個合理的數字結果。

9.5 離子體振盪

在一個導體內，當雜質加進去的時候電阻會增加，額外的電阻是因電子被額外的正電荷散射所引起。但是從散射計算出來的電阻率比觀察量大很多。這表示額外的正電荷部分被聚在正電荷附近的更高的電子密度所中和。例如在費米、托馬士模型，電子密度的變化與(緩慢變化)位勢 φ 的關係是以下形式

$$\frac{\delta n}{n} = \frac{3}{2} \frac{\delta E_F}{E_F} = \frac{3}{2} \frac{e\varphi}{E_F},$$

其中 E_F 是費米能量。這樣

$$\text{div} \mathbf{D} = \text{div} \mathbf{E} - 4\pi e \delta n = \left[\nabla^2 - \frac{6\pi n e^2}{E_F} \right] \varphi,$$

所以介電常數是

$$\varepsilon(k) = \frac{k^2 + 6\pi n e^2 / E_F}{k^2}.$$

* 參考E. P. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934); Trans. Far. Soc. **34**, 678 (1938)。對修正理論，參考D. Pine, Solid State Physics **1**, 375 (1955) 的腳註。

明顯的，這個意思是一個點電荷的電場在一個的距離 $(E_F/6\pi n e^2)^{1/2}$ 內(費米、托馬士波長)衰減成零，而在點電荷附近的 δn 也是一樣。點電荷(如果是正的)因此被電子屏障，電子在附近形成一個小群團。

以上討論對導體中各個單一電子也成立，現在 δn 是負的，所以每一個電子產生自己的一個“洞”當它在動時。這是圖9.2以外的效果。同樣的電子的密度起伏產生離子體振盪。這可以如下計算：

讓我們考慮一維的電子密度(數目)的正弦起伏：

$$\rho = \rho_{\text{平均}} + (\delta\rho) \cos kx. \quad (9.28)$$

因為局部密度變化引起的位能可以寫成

$$E_1 = \frac{1}{2} \int \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2} (\delta\rho)^2 \cos^2 kx dx, \quad (9.29)$$

其中 ε 是費米球能量，這跟密度有關。從聲學的理論我們知道聲波的速度 c_0 可以寫成

$$\partial^2 \varepsilon / \partial \rho^2 = (m / \rho_{\text{平均}}) c_0^2, \quad (9.30)$$

其中 m 是電子的質量。對帶電荷粒子的離子體，我們的位能有另一項的貢獻，就是靜電位能。這可以從帕松方程式計算出來

$$-\nabla^2 V = -4\pi e (\delta\rho) \cos kx, \quad (9.31)$$

它的解是

$$V = -4\pi e (\delta\rho) \frac{\cos kx}{k^2}. \quad (9.32)$$

靜電位能就是

$$\begin{aligned} E_2 &= \frac{1}{2} \int (-e\rho) d(\text{體積}) \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{4\pi e^2}{k^2} (\delta\rho)^2 \cos^2 kx dx. \end{aligned} \quad (9.33)$$

將方程式(9.29)和(9.33)加起來，我們發現總位能是

$$E_1 + E_2 = \frac{1}{2} \int \left(\frac{m}{\rho_{\text{平均}}} c_0^2 + \frac{4\pi e^2}{k^2} \right) (\delta\rho)^2 \cos^2 kx dx. \quad (9.34)$$

這個數量等於方程式(9.28)中波的動能:

$$K = \frac{1}{2} \int \frac{m}{\rho_{\text{平均}}} \frac{\omega_k^2}{k^2} (\delta\rho)^2 \cos^2 kx dx, \quad (9.35)$$

其中 ω 是波的角速度:

$$u = Ae^{i(\omega_k t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})}.$$

將方程式(9.34)等於(9.35)我們可以寫成

$$c^2 = c_0^2 + 4\pi e^2 n_0 / mk^2, \quad (9.36)$$

其中我們設

$$c = \omega_k / k,$$

而 $\rho_{\text{平均}}$ 代成是 n_0 。對方程式(9.36)的第二項我們引進 ω_P ，離子體頻率，寫成是

$$\omega_P = (4\pi e^2 n_0 / m)^{1/2}.$$

然後方程式(9.36)可以寫成

$$\omega_k = \sqrt{\omega_P^2 + c_0^2 k^2}. \quad (9.37)$$

要激發離子體振盪的最低能量是 $\hbar\omega_P$ ，這大概是10到15 eV。這個現象可從送進一束電子透過薄的鋁片或鈹片而觀察到。

我們會覺得奇怪這個半古典的計算怎樣能配合簡併電子氣體的量子力學圖像。要看到這個我們要注意到要從費米海產生一個波向量為 \mathbf{q} 的激發態的最簡單的方法是透過算符 $a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}}$ 加上一個允許的 \mathbf{k} 令得 $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ 是在費米球之外而 \mathbf{k} 是在裡面。因為沒有理由限制我們只考慮一個特別的 \mathbf{k} ，我們做出

$$\hat{O} = \sum f(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}}.$$

態的平均能量 $\hat{O}|0\rangle$ 是

$$E = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_0 + \theta(\mathbf{k}, \mathbf{q})) |f(\mathbf{k})|^2 + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (V(\mathbf{q}) - V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')) f^*(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}'),$$

$$\left(\theta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m} + \frac{q^2}{2m} \right)$$

而讓我們嘗試找它的最小值加上歸一化條件

$$\sum_{\text{允許的 } \mathbf{k}} |f(\mathbf{k})|^2 = 1.$$

很明顯的，這就等於去對角化一個矩陣 A (允許的 \mathbf{k} 而已)，

$$A_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = (\varepsilon_0 - \lambda + \theta(\mathbf{k}, \mathbf{q})) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} + V(\mathbf{q}) - V(\mathbf{k} - \mathbf{k}').$$

對大的 \mathbf{q} , $\theta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ 似乎掌控了結果使得比較有利的激發是電子-電洞對, $f(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_0}$ 。但是當 \mathbf{q} 是夠小的話, 長程的庫倫位勢意味著 $V(\mathbf{q})$ 掌控結果, 使得 $f(\mathbf{k}) \sim$ 常數會產生 $f(\mathbf{k})$ 最小值。這樣比較有利的 \hat{O} 是

$$\hat{O} \sim \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}},$$

這正就是波數是 \mathbf{q} 的密度起伏的算符。

所以我們做結論說, 用了這個定量的計算, 對小的 \mathbf{q} , 密度起伏會扮演一個重要的角色。

現在讓我們看我們怎樣可以令這個微觀圖像更正確。

9.6 無規相近似法

玻姆與派斯用以下的方式來討論離子體振盪。罕密吞函數是

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (9.38)$$

位能做傅立葉變換可以寫成

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}'} \frac{4\pi e^2}{K'^2} \left[\sum_i e^{i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{R}_i} \sum_j e^{-i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{R}_j} - N \right]. \quad (9.39)$$

(減去 N 會消去 $i = j$ 的自能項。)

我們繼續寫下密度起伏的運動方程。密度算符

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{x}) \quad (9.40)$$

的傅立葉分量是

$$\rho_{\mathbf{K}} = \sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}. \quad (9.41)$$

讓我們檢查 $\rho_{\mathbf{K}}$ 的海森伯運動方程。

$\rho_{\mathbf{K}}$ 的運動方程可以如下計算出來

$$\dot{\rho}_{\mathbf{K}} = i(H\rho_{\mathbf{K}} - \rho_{\mathbf{K}}H) = i \sum e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l} \frac{\mathbf{K} \cdot (\mathbf{P}_l + \mathbf{K}/2)}{m}, \quad (9.42)$$

其中 \mathbf{P}_l 是第 l 個電子的動量算符。在導出方程式(9.42)時，我們用了方程式(9.41)中的 $\rho_{\mathbf{K}}$ 與方程式(9.39)的位能可以交換，而同時我們用了這個關係

$$\mathbf{P}_l e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l} - e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l} \mathbf{P}_l = \mathbf{K} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l}, \quad (9.43)$$

(記得在我們的單位下 $\hbar = 1$)。在計算 $\dot{\rho}_{\mathbf{K}}$ 時，我們注意到方程式(9.42)不再與方程式(9.39)的位能部分交換，所以我們得到

$$\begin{aligned} \ddot{\rho}_{\mathbf{K}} = & - \sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i} \frac{[\mathbf{K} \cdot (\mathbf{P}_i + \mathbf{K}/2)]^2}{m} \\ & - \frac{1}{V} \sum_{\substack{\mathbf{K}' \\ l,j}} \frac{4\pi e^2}{mK'^2} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l} e^{-i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}_j} \mathbf{K} \cdot \mathbf{K}'. \end{aligned} \quad (9.44)$$

現在我們做一個粗糙的近似：

$$\sum_l e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l} \frac{[\mathbf{K} \cdot (\mathbf{P}_l + \mathbf{K}/2)]^2}{m} \approx \frac{K^2 p_f^2}{3m} \sum_l e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l} = \frac{K^2 p_f^2}{3m} \rho_{\mathbf{K}}, \quad (9.45)$$

其中 p_f 是費米面的動量。分母的“3”來自對三個方向的平均。

對方程式(9.44)的第二項，我們將 $\mathbf{K}' = \mathbf{K}$ 與 $\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}$ 的項分開來。前一項給出

$$\frac{4\pi e^2}{m} \frac{N}{V} \sum_j e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_j} = \frac{4\pi e^2 n}{m} \rho_{\mathbf{K}}, \quad (9.46)$$

其中 $n = N/V$ 是每單位體積電子的數目。對 $\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}$ ，我們可以寫下

$$\sum_{\substack{\mathbf{K}', j \\ \mathbf{K}' \neq \mathbf{K}}} \frac{4\pi e^2}{mK'^2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{K}' e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}_j} \sum_l e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}')\cdot\mathbf{R}_l}. \quad (9.47)$$

玻姆與派斯證明對相對高密度的情形這一項是很小。當我們忽略了這一項我們稱這個結果無規相近似法。這個近似法可以實體性詮釋成如果 \mathbf{R}_i 是分佈在很多的可能位置上總和 \sum_i 是很小的，因為做成這一項的各個分量項向相互抵消。要強調的是玻姆與派斯證明這個近似法而不是簡單地假設它。

經過這些考慮，方程式(9.44)簡化成

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{K}} = -\omega_{\mathbf{K}}^2 \rho_{\mathbf{K}}, \quad (9.48)$$

加上

$$\omega_{\mathbf{K}}^2 = p_f^2 K^2 / 3m^2 + 4\pi e^2 n / m. \quad (9.49)$$

最後一項給出離子體頻率

$$\omega_p^2 = 4\pi e^2 n / m. \quad (9.50)$$

9.7 變分法方向

離子態可以用一個變分法來審查。可以看成是自由電子態加上離子體模態的修改。這樣，我們可以用一個測試函數

$$\varphi_{\text{測試}} = \exp \left[- \sum_{\mathbf{K}} \alpha_{\mathbf{K}} |\rho_{\mathbf{K}}|^2 \right] \varphi_{\text{自由}}, \quad (9.51)$$

其中 $\rho_{\mathbf{K}}$ 是密度算符

$$\rho_{\mathbf{K}} = \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i}.$$

的傅立葉分量。在方程式(9.51)中 $\alpha_{\mathbf{K}}$ 是變分參數。當我們求能量最小值我們發現玻姆與派斯的處理方法對應於 $\alpha_{\mathbf{K}}$ 取以下的選擇：

$$\alpha_{\mathbf{K}} = \begin{cases} \frac{2\pi e^2}{\hbar \omega_p K^2} & \text{當 } K < K_{\text{臨界}}, \\ 0 & \text{當 } K > K_{\text{臨界}}. \end{cases} \quad (9.52)$$

這樣，離子體振盪的基態是

$$\varphi = \exp \left[- \sum_{|\mathbf{K}| < K_{\text{臨界}}} \frac{2\pi e^2}{\hbar \omega_p K^2} |\rho_{\mathbf{K}}|^2 \right] \varphi_{\text{自由}}. \quad (9.53)$$

用以上形態的函數*做變分法給出關聯能量對小 r_s 時稍大於威格納的值，但是對 $r_s \gtrsim 4$ 時相符合。這些關聯能量值也大於RPA修正理論對更大的密度(更實際一點)得出的結果†。

9.8 關聯能量與費曼圖

下一個我們關切要計算的是一個電子氣體的關聯能量。雖然有一個比較容易的方法去做這個事情(以後會證明出來)，現在的方法是基於布烈拿和蓋爾曼†的一篇論文，它有一個好處就是它示範了費曼圖的程序。圖像方法證明十分有用而且在量子電動力學中有很廣泛的應用。實在的這些圖像就是在這後一個的領域中首先發明出來的(參考第六章，12節)。

問題可以如下般說明：在一個金屬電子氣體中，電子透過庫倫位勢作用。罕密吞算符是

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (9.54)$$

我們希望找出庫倫作用產生的關聯能量 ΔE 。方程式(9.54)可以轉換成生成算符與湮滅算符的語言。設 $a_{\mathbf{P}}^{\dagger}$ 為一電子生成算符，就是說， $a_{\mathbf{P}}^{\dagger}$ 產生一個動量為 $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{K}$ 的電子，而波函數為 $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$ 。這樣 $a_{\mathbf{P}}$ 消滅一個電子，而正如一般的 $a_{\mathbf{P}'} a_{\mathbf{P}}^{\dagger} + a_{\mathbf{P}}^{\dagger} a_{\mathbf{P}'} = \delta_{\mathbf{P}, \mathbf{P}'}$ 。利用第六章第8節的方法，方程式(9.54)現在可以寫成

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{P}} \frac{P^2}{2m} a_{\mathbf{P}}^{\dagger} a_{\mathbf{P}} + \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V} \sum_{\mathbf{Q}} \frac{1}{Q^2} \sum_{\mathbf{P}_1} \sum_{\mathbf{P}_2} a_{\mathbf{P}_1 - \mathbf{Q}}^{\dagger} a_{\mathbf{P}_2 + \mathbf{Q}}^{\dagger} a_{\mathbf{P}_2} a_{\mathbf{P}_1} \\ &= H_0 + H_1, \end{aligned} \quad (9.55)$$

其中與 \mathbf{Q} 的相關可以形式上從方程式(9.54)作傅立葉分析得出。但是， \mathbf{Q} 只不過是庫倫作用的動量轉移；這樣的動量轉換的幅度是 $4\pi e^2 / Q^2$ 。可以做幾個的簡化。主要的就是引進 b 與 b^+ ，電洞的湮滅與生成算符。在 $T = 0$ 時，

*T. Gaskell, Proc. Phys. Soc. (London) **72**, 685 (1958).

†J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. (London) **A243**, 336 (1957); P. Nozières and D. Pines, Phys. Rev. **111**, 442 (1958).

‡關聯能量的一些相關參考資料是：D. Pines, Solid State Physics **I**, 367 (1955). D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev. **92**, 609 (1953). M. Gell-Mann and K.A. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957). D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids*, W.A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California, 1966.

低於費米能階 $\epsilon_0 = P_0^2/2m$ 的態都被填滿。這樣我們可以如下定義出 b^+ 與 b :

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{P}} &= a_{\mathbf{P}} && \text{如果 } |\mathbf{P}| > P_0 \\ a_{\mathbf{P}} &= b_{-\mathbf{P}}^+ && \text{如果 } |\mathbf{P}| < P_0 \\ a_{\mathbf{P}}^+ &= a_{\mathbf{P}}^+ && \text{如果 } |\mathbf{P}| > P_0 \\ a_{\mathbf{P}}^+ &= b_{-\mathbf{P}} && \text{如果 } |\mathbf{P}| < P_0 \end{aligned} \quad (9.56)$$

換句話說，如果一個在費米階之下的電子跳過了費米階我們就是說一個電洞和一個電子產生出來，諸如此類。我們也有 $P_0 = \hbar/\alpha r_0$ ，其中 $V = N(4\pi/3)r_0^3$ 定義出 r_0 (N 是電子的數目， V 是氣體的體積)和 $\alpha = (4/9\pi)^{1/3}$ 。動量 P 將會表達成費米動量單位($P_0 = 1$)和能量表達成芮得伯。

從普通的微擾理論可得

$$\Delta E = \langle 0|H_1|0\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{(H_1)_{0n}(H_1)_{n0}}{E_0 - E_n} + \sum_{n \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{(H_1)_{0m}(H_1)_{mn}(H_1)_{n0}}{(E_0 - E_m)(E_0 - E_n)} + \dots \quad (9.57)$$

方程式(9.57)可以寫成

$$\begin{aligned} \Delta E \text{ “等於” } & \langle 0|H_1|0\rangle + \langle 0|H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1|0\rangle \\ & + \langle 0|H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1|0\rangle + \dots \end{aligned} \quad (9.58)$$

方程式(9.58)裡“等於”上的引號表示方程式成立需要附加上一個註解。當我們用費曼圖的語言來表達這個附註，結果會是相當的簡單。等一下我們就會談到這個。方程式(9.57)和(9.58)的符號大家已十分熟悉。就是， $\langle 0|H_1|0\rangle = \int \varphi_0^* H_1 \varphi_0 dx$ 而

$$(H_1)_{mn} = \int \varphi_m^* H_1 \varphi_n dx, \text{ 等等, 其中 } H_0 \varphi_n = E_n \varphi_n. \quad (9.59)$$

在繼續下去之前，讓我們嘗試去了解方程式(9.58)的“意思”。首先，很容易證明方程式(9.57)與(9.58)的(差不多)相等。利用矩陣相乘的普通規則，

$$\begin{aligned} \langle 0|H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1|0\rangle & \equiv \left(H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 \right)_{00} \\ & = \sum_{n,m} (H_1)_{0m} \left(\frac{1}{E_0 - H_0} \right)_{mn} (H_1)_{n0}. \end{aligned} \quad (9.60)$$

但是，排除掉特殊的病態情形，

$$\int \varphi_m^* f(H_0) \varphi_n dx = f(E_n) \int \varphi_m^* \varphi_n dx = \delta_{mn} f(E_n).$$

這樣，

$$\left(\frac{1}{E_0 - H_0} \right)_{mn} = \delta_{mn} \frac{1}{E_0 - E_n},$$

和方程式(9.60)等於

$$\sum_n \frac{(H_1)_{0n}(H_1)_{n0}}{E_0 - E_n}.$$

要在方程式(9.58)加上的附註是當我們乘開所有的矩陣時我們除去 $n = 0$ 的項。我們可以將這個更精確的表達成用 $(1 - |0\rangle\langle 0|)/(E_0 - H_0)$ 代替 $1/(E_0 - H_0)$ 。

第二，我們可以更直接了解為什麼方程式(9.58)代表一個微擾展開。我們不在這裡證明除了要說出證明的重點是以下的矩陣等式收斂*

$$\frac{1}{A+B} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A}B\frac{1}{A} + \frac{1}{A}B\frac{1}{A}B\frac{1}{A} - \dots \quad (9.61)$$

我們現在回到問題的主流。利用方程式(9.55)和(9.56)我們可以例證 H_1 所有可能的基本過程就是圖9.4的一組的圖表。一個向下的箭頭代表一個電洞而一個向上的箭頭是一個電子。虛線以下的空間代表“作用之前”而以上的空間代表“作用之後”。

對圖9.4加上一些評語會有好處。過程(a)是唯一可以從真空或基態開始的。(a)的詮釋是一個電子及電洞產生出來，動量差 Q 沿著虛線傳遞，和另一電子電洞對也產生了，總動量是守恆的。一般來說每一個圖接點代表一個動量守恆的兩粒子作用。作為另一個例子，(c)描寫一個電子湮滅掉和產生兩個電子(不同的動量)和一個電洞。

*方程式(9.61)可以如以下證明。寫下

$$S = \frac{1}{A} - \frac{1}{A}B\frac{1}{A} + \frac{1}{A}B\frac{1}{A}B\frac{1}{A} - \dots$$

從左邊將這乘上 A :

$$AS = 1 - B\frac{1}{A} + B\frac{1}{A}B\frac{1}{A} - \dots = 1 - BS,$$

$$(A+B)S = 1.$$

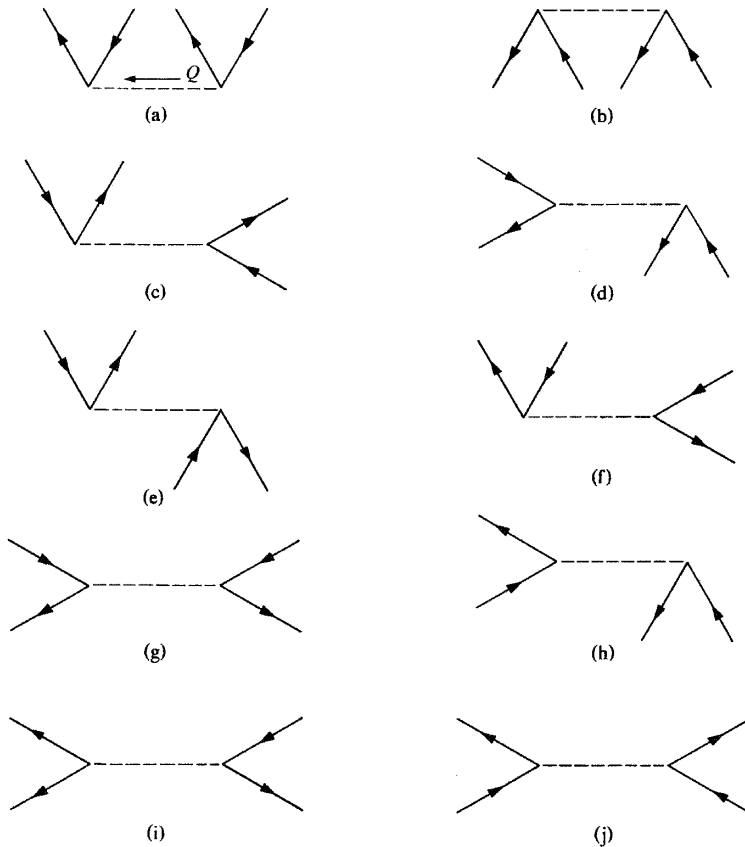


圖 9.4: H_1 允許的所有基本過程。

要示範證明圖9.4怎樣可以用來計算方程式(9.58)想要的矩陣元，我們首先集中注意在二階項，

$$\langle 0 | H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 | 0 \rangle = \varepsilon^{(2)}.$$

第一個算符 H_1 作用在基態波函數而這樣第一個作用一定是圖9.4的(a)。

H_1 下一個作用一定要將我們帶回基態，因為 $\langle 0 | A | 0 \rangle = 0$ 除非 $A\varphi_0 = a\varphi_0$ 。 ($(E_0 - H_0)^{-1}$ 的作用不會改變態的形式。) 所有可能的作用都在圖9.4 給出來，很快可以看到只有(b)加在(a)上才可以令我們回到基態或是真空

條件。參考圖9.5。

$$\epsilon^{(2)} = \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2}$$

圖 9.5: 圖9.4a和b加起來的作用

在討論圖9.5中每個圖表得出來的機率幅或數字之前，我們停一下看看一些三階及四階的圖表——圖9.6及9.7。圖9.6(a)及(b)都是由圖9.4(a), (b), 及(c)的基本圖表所組成的。

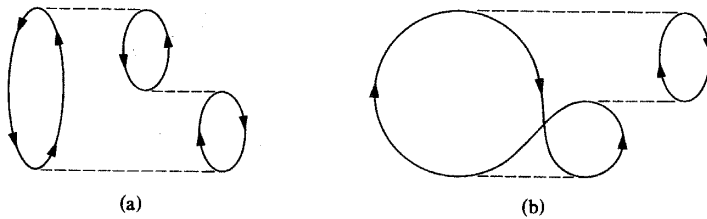


圖 9.6: 兩個三階的圖表。

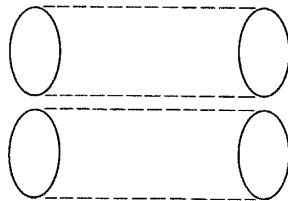


圖 9.7: 一個四階的圖表。

當我們到達第四階時一個新的成分出現。圖9.7的圖表顯示一個明顯可能的過程。但是注意這個圖表包含兩個獨立的部分——或是不連結的部分。可以證明不連結的部分可以忘掉或是不算(因為它們在方程式(9.58)的展開

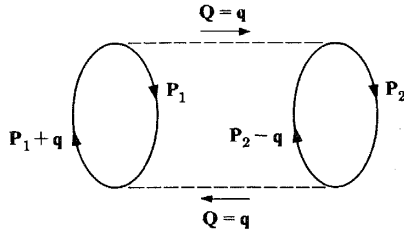


圖 9.8: 圖9.5的第一個圖表。

涉及中間態 $|n\rangle = |0\rangle$)。換句話說，圖9.7 顯示出來的圖表是不對的而不會發生。不連結的部分圖表不應該算進去的說明要加進方程式(9.58)中的以上提過的附註上。加上這個說明以上方程式的引號就可以移走。

回到 $\epsilon^{(2)}$ 的計算我們要問圖9.5中每一個圖表相關的數字是什麼? 第一，所有的基礎圖表(圖9.4)都有一個機率幅 $2\pi e^2 \hbar^2 / V Q^2$ ，其中 Q 是庫倫作用的動量(參考方程式(9.55))。現在考慮圖9.5的第一個圖，在圖9.8又一次出現。 $q, P_1,$ 和 P_2 是隨意的但是所有其他的量是固定的。

從方程式(9.58)可得

$$\epsilon^{(2)} = \langle 0 | H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 | 0 \rangle. \tag{9.62}$$

從方程式(9.62)我們看到對一個給定的 q ，機率幅一定是

$$\left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{\text{體積}} \right)^2 \frac{1}{q^2} \frac{1}{q^2} \frac{1}{E_0 - H_n}, \tag{9.63}$$

其中 $|n\rangle$ 是圖9.8的中間態。現在

$$E_n - E_0 = \frac{(P_1 + q)^2}{2m} - \frac{P_1^2}{2m} + \frac{(P_2 - q)^2}{2m} - \frac{P_2^2}{2m}$$

$$= \frac{1}{m} (q^2 + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2)) . \quad (9.64)$$

注意一個電洞的能量是負的因為我們量測能量是從費米階開始。 $1/(E_0 - H_0)$ 就叫做傳播算符，而 $-m/[q^2 + (\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2) \cdot \mathbf{q}]$ 就叫做傳播算符因子。 $(2\pi e^2 \hbar^2 / \text{體積})^2 (1/q^2)(1/q^2)$ 就是耦合量。這樣對一個給定的 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \mathbf{q}$ ，圖9.8出來的機率幅是

$$A = \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V} \right)^2 \frac{1}{q^2} \frac{1}{q^2} \frac{-m}{q^2 + (\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2) \cdot \mathbf{q}} . \quad (9.65)$$

要找出總機率幅 A_T (圖9.8中的圖表) 我們要對所有的 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2$, 和 \mathbf{q} 積分，這樣:

$$A_T = \iiint \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V} \right)^2 \frac{1}{q^2} \frac{1}{q^2} \frac{-m}{q^2 + (\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2) \cdot \mathbf{q}} \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi \hbar)^3} V \frac{d^3 \mathbf{P}_1}{(2\pi \hbar)^3} \frac{d^3 \mathbf{P}_2}{(2\pi \hbar)^3} . \quad (9.66)$$

積分就是取 R 代表費米球而 \mathbf{P}_2 是在 R 裡面， \mathbf{P}_1 在 R 裡面，而 $\mathbf{P}_1 + \mathbf{q}$ 和 $\mathbf{P}_2 + \mathbf{q}$ 在 R 外面。對所有的電子自旋相加給出一個4的因子，每個圈是2。

下一個考慮圖9.5的第二個圖表，再在圖9.9顯示出來。

檢查一下圖9.9，我們可以立刻寫下它的機率幅:

$$A_T = (-1) \iiint \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V} \right) \frac{1}{q^2} \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V} \right) \frac{1}{(\mathbf{P}_1 + \mathbf{q} - \mathbf{P}_2)^2} \frac{-m}{q^2 + (\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2) \cdot \mathbf{q}}$$

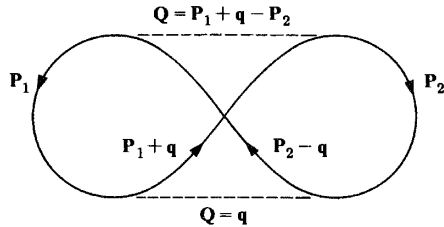


圖 9.9: 圖9.5的第二個圖表。

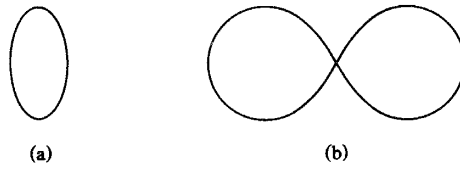


圖 9.10: 這裡的每一個都被考慮成是一個封閉的物質圈。

$$\times V^3 \frac{d^3 \mathbf{q} d^3 \mathbf{P}_1 d^3 \mathbf{P}_2}{(2\pi\hbar)^9} f(\mathbf{P}_1) f(\mathbf{P}_2) [1 - f(\mathbf{P}_1 + \mathbf{q})] [1 - f(\mathbf{P}_2 - \mathbf{q})]. \quad (9.67)$$

這裡

$$f(\mathbf{P}) = \begin{cases} 1 & \text{當 } |\mathbf{P}| < P_0, \\ 0 & \text{當 } |\mathbf{P}| > P_0. \end{cases}$$

最後因子(涉及 $f(\mathbf{P})$)的引進讓我們不需要加方程式(9.66)後的附註來解釋積分的上下限。現在積分可以是從 $-\infty$ 到 ∞ 。每一個幅度的符號可以這樣決定。對費米、狄拉克統計(現在的情形)，對每一個封閉的物質圈符號是 -1 。對玻色、愛因斯坦統計每一個封閉的物質圈的符號是 $+1$ 。圖9.10(a)和(b)各被看成是一個封閉物質圈。圖9.11被看成是兩個的物質圈。因此圖9.5的第一項的符號是(+)而第二項是(-)。對圖9.5的第二個圖表所有的自旋相加給出方程式(9.67)的另一個2的因子。

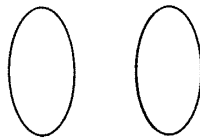


圖 9.11: 兩個封閉的物質圈。

9.9 高階的微擾

考慮圖9.12的圖表。要注意相互作用的波向量永遠是用 \mathbf{q} 表達。這個圖表貢獻的微擾能量可以計算成(包括對所有自旋的相加)

$$(-1)^3 2^3 \int \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V q^2} \right)^3 \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi \hbar)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{P}_1}{(2\pi \hbar)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{P}_2}{(2\pi \hbar)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{P}_3}{(2\pi \hbar)^3} V^4$$

$$\times \frac{-m}{\left(\frac{1}{2} q^2 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{P}_1 \right) + \left(\frac{1}{2} q^2 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{P}_2 \right) \left(\frac{1}{2} q^2 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{P}_1 \right) + \left(\frac{1}{2} q^2 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{P}_3 \right)}, \quad (9.68)$$

其中要對適當的區域積分。

因為在分母時存在 q 的冪級函數，這一類型的圖表當對 q 積分時會發散，就算加上積分範圍的限制。但是最終我們有興趣的量是這些圖表的貢獻總和，而最後的結果預期是不會發散的。為了要達到最後的結果而不需要涉及這些發散，要首先利用一個小的 ε 改變 $1/q^2$ 成 $1/(q^2 + \varepsilon^2)$ ，而要包括 ε 做積分，最後一步要將 ε 取成是零。

最壞的發散來自像圖9.13一般的圖表。這些就叫做香腸圖表，而所有的 q 對所有的作用都是一樣的都用虛線顯示出來。

考慮以下的積分

$$F_{\mathbf{q}}(t) = \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} F(\mathbf{p}) (1 - F(\mathbf{p} + \mathbf{q})) e^{-|t|(q^2/2 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{p})}, \quad (9.69)$$

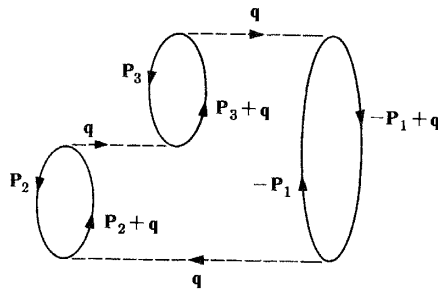


圖 9.12: 這一類型的圖表當對 q 積分時會發散。

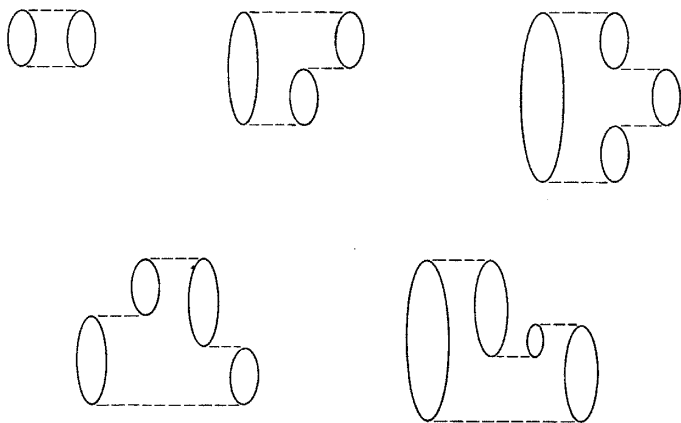


圖 9.13: 香腸圖表。

和

$$A_n = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \cdots dt_n \delta(t_1 + t_2 + \cdots + t_n) \times F_{\mathbf{q}}(t_1) F_{\mathbf{q}}(t_2) \cdots F_{\mathbf{q}}(t_n). \quad (9.70)$$

A_n 的最簡單情形是

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int \delta(t_1 + t_2) e^{-|t_1|(q^2/2 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_1)} e^{-|t_2|(q^2/2 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_2)} \\ &\quad \times \frac{d^3 \mathbf{p}_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3 \mathbf{p}_2}{(2\pi)^3} \\ &= \int \frac{d^3 \mathbf{p}_1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{p}_2}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-|t_1|(q^2 + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2))} \\ &= \int \frac{d^3 \mathbf{p}_1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{p}_2}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2 + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)}, \end{aligned} \quad (9.71)$$

其中所有的積分都要對適當的區域進行。

這樣我們看到一個 n -圈圖表的貢獻是

$$C_n = \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V q^2} \right)^n A_n(\mathbf{q}) (-1)^n. \quad (9.72)$$

利用 δ -函數的積分表達公式

$$\delta(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iut} \frac{du}{2\pi},$$

我們可簡化 $A_n(\mathbf{q})$ 使得方程式(9.70)變成

$$\begin{aligned} A_n &= \frac{1}{n} \int dt_1 \cdots dt_n e^{i(t_1+t_2+\cdots+t_n)u} F_{\mathbf{q}}(t_1) F_{\mathbf{q}}(t_2) \cdots F_{\mathbf{q}}(t_n) \frac{du}{2\pi} \\ &= \frac{1}{n} \int \frac{du}{2\pi} \left[\int dt e^{itu} F_{\mathbf{q}}(t) \right]^n. \end{aligned} \quad (9.73)$$

將方程式(9.72)代入方程式(9.71)我們可以將所有香腸圖表的總和寫成是

$$\begin{aligned} \sum_n C_n &= \sum_n \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} A_n(\mathbf{q}) \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{Vq^2} \right)^n (-1)^n \\ &= \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{du}{2\pi} \sum_n \frac{(-1)^n}{n} \left[\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{Vq^2} \int dt e^{itu} F_{\mathbf{q}}(t) \right]^n \\ &= \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{du}{2\pi} \ln \left[1 + \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{Vq^2} \int dt e^{itu} F_{\mathbf{q}}(t) \right]. \end{aligned} \quad (9.74)$$

對 $\int dt \cdots$ 的積分對小 \mathbf{q} 的情形曾經算過出來而結果是

$$\begin{aligned} Q_{\mathbf{q}}(u) &= \int dt e^{itu} F_{\mathbf{q}}(t) = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{2(\frac{1}{2}q^2 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{p})}{(\frac{1}{2}q^2 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{p})^2 + u^2} F(\mathbf{p}) [1 - F(\mathbf{p} + \mathbf{q})] \\ &\approx 4\pi \left(1 - \frac{u}{q} \tan^{-1} \frac{q}{u} \right). \end{aligned} \quad (9.75)$$

這樣對小的 q ,

$$Q_{\mathbf{q}}(u) \approx \frac{4\pi}{3} \frac{q^2}{u^2}. \quad (9.76)$$

因此對小的 q , $Q_{\mathbf{q}}(u)$ 是有限的。

所有香腸圖表的貢獻的最後答案是

$$\varepsilon = \frac{2}{\pi^2} (1 - \ln 2) \left[\ln \frac{4\alpha r_s}{\pi} + \frac{\int (\ln R) R^2 dy}{\int R^2 dy} - \frac{1}{2} \right] \quad (9.77)$$

其中

$$\begin{aligned} R &= 1 - y \tan^{-1} y, \\ \alpha &= (4/9\pi)^{1/3}. \end{aligned} \quad (9.78)$$

r_s 是電子互相間的平均隔距用波耳半徑作為單位來測量。應該注意到有一個 $\ln r_s$ 的項出現在方程式(9.76)。總能的最後結果是

$$E = \frac{2.22}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + 0.0622 \ln r_s - 0.096 + O(r_s). \quad (9.79)$$

這裡最後的常數項 -0.096 是除了圖表和外計算出來的交換項。

應該記得的就是這一節的數學只能夠將像圖9.13的所有香腸圖表相加。雖然每個個別的圖表會給出最壞的發散，整個理論並不完整如果其他的像圖9.9的圖被忽略掉。蓋爾曼和布烈拿也檢驗了這些圖表的貢獻而 -0.096 就是它的結果；正如所預期的它是比香腸圖表的貢獻小(對小的 r_s)，但是它不應被忽略。

第十章 超導

10.1 實驗結果與早期理論

對任何一般的材料，只要降溫到某一個臨界溫度之下可能轉變成超導態，這時候材料沒有任何可量測的電阻。那個溫度跟材料有關係；對 $\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{Ge}$ 可高達 $\sim 21^\circ\text{K}$ 。雖然電阻的消失可能是超導體最聚焦的現象，我們可能可以從別的效果找出解釋超導的線索。其中一個這樣的效果就是在臨界溫度比熱的不連續性。

總比熱減去晶格的貢獻部分 aT^3 給出電子的比熱 C_e 。我們比較正常元素和超導態可得出兩條曲線在圖10.1表示出來。對正常的元素 C_e 變化如 T ，因為熱力能是 kT 而只有在費米表面附近能量變化範圍為 kT 的電子才會受激發。這樣熱力能變化為 T^2 。

對比熱曲線做積分顯示出超導體比正常元素有更低的能量。

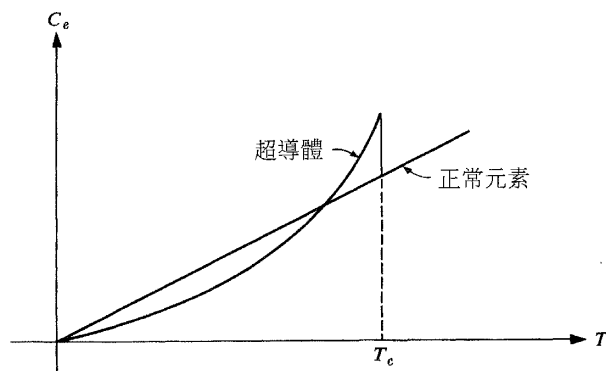


圖 10.1: 超導體和正常元素電子的比熱作為溫度的函數。

麥士納效應 一個變化的磁場會產生電場，所以零電阻的物體不能有變化的電場。如果一個超導球體放進磁場中，磁力線會被迫離開球體。如果一個環狀體在磁場中下降溫度直至變成超導，當外場的源關掉後穿過圓環的磁通量仍會留下來。顯然地如果電阻是精確為零時，實驗上磁通量會無限地保持不變(只要圓環不允許熱起來。)

更奇怪的就是麥士納效應。如果一個(單連通)固體的超導材料放進磁場中然後降溫到臨界溫度之下，磁場會被推出超導體之外。技術上來說，一些磁力線會困在物體中，因為有一些部分比其他先到達超導態。此外如果磁場是足夠強，它可能全然不會被推出去。在這樣的一個情形物體不會變成超導。它的電阻和比熱都是正常狀況。因為有磁域，所以鐵不能冷凍成超導體。

吉布士函數定義為 $G = F + PV$ ，其中 P 是壓力而 V 是體積。這裡壓力是可以取成是每單位體積需要將場推出去的能量。從古典的熱力學可得出，一個可逆的態轉變在常溫和常壓力下 G 不會改變。所以臨界磁場的特質是

$$F_{\text{超導}} + \frac{\mu H_{\text{臨界}}^2}{8\pi} V = G_{\text{超導}} = G_{\text{正常}} = F_{\text{正常}}. \quad (10.1)$$

在臨界溫度時， $H_{\text{臨界}} = 0$ ，而當溫度下降時 $F_{\text{正常}}$ 增加，所以 $H_{\text{臨界}}$ 增加。

對麥士納效應，倫敦觀察到如果 n = 電子的密度，質量 = m ，電荷 = $-e$ 和電場 = E ，則加速度可以給出為

$$-eE = m\ddot{x},$$

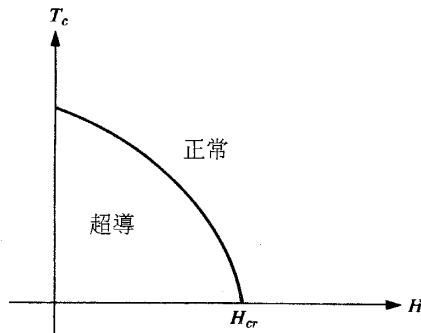


圖 10.2: 臨界磁場與溫度的變化。

而電流密度是

$$-ne\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{j}.$$

在一個矢位勢為 \mathbf{A} 的磁場(如果我們用 cgs 單位),

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

給出電流密度的一個改變速率為

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = -\Lambda \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}.$$

因此

$$-\Lambda(\mathbf{A} - \mathbf{A}_{\text{恆定}}) = \mathbf{j},$$

其中 $\Lambda = ne^2/mc = \text{常數}$ 。 $\mathbf{A}_{\text{恆定}}$ 對時間是常數,但是可以隨位置而變化。它是依麥士納效應而定出來,使得沒有任意的磁場可以進入超導區域。

倫敦提議說 $\mathbf{A}_{\text{恆定}}$ 在超導體內可以設成是零。然後我們一定要滿足邊界條件在超導體的表面 $\mathbf{j}_{\text{正常}} = 0$, 所以 $\mathbf{A}_{\text{正常}} = 0$ 。我們可以適當選擇一個規範做到這一點,這叫做“橫向”規範。

這樣我們下結論說

$$\mathbf{j} = -\Lambda \mathbf{A}. \quad (10.2)$$

方程式(10.2)表示我們要修正這句話說在超導體內並沒有磁場。因為

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j} = \frac{4\pi}{c} \Lambda \mathbf{A}, \quad (10.3)$$

當我們進入一個超導體磁場並沒有突然下跌為零。例如在一維情形,

$$A \propto \exp(\pm \sqrt{4\pi\Lambda/cx}),$$

其中我們選擇冪指數的符號使得 A 隨進入固體的距離增加而減少。磁場滲入了一個數量級為 700\AA 的深度 $(\sqrt{c/4\pi\Lambda})$ 。一個有限的滲入深度的存在可以用實驗來測出來,我們可以量度小滴超導材料的反磁磁化率,或是用薄膜。

以上的理論提議出來 Λ 可以從那裡出來而大概的大小應該是怎樣。但是記得在金屬中的電子並不是自由的,所以 Λ 不是精確地等於 ne^2/mc 。取 $\mathbf{j} = -\Lambda \mathbf{A}'$ 可以將理論表達得更對應於實際情形,其中 \mathbf{A}' 是利用一個合

適的函數對所有的位置對 \mathbf{A} 平均。例如在一維時可以取如下般的平均值：

$$\mathbf{A}' = \text{歸一化常數} \times \int \mathbf{A}(y) e^{-|x-y|/\xi} dy.$$

對“硬性”或“第二型”超導體， ξ 是比滲入深度小很多。對“軟性”或“第一型超導體”，我們有大的 ξ 。雜質會令超導體變硬性。

倫敦的另一個貢獻來自引進量子力學電流觀念，這就是 $-e$ 乘上機率流：

$$\mathbf{j} = \frac{-\hbar e}{2im} (\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi)^* \psi).$$

在一個磁場裡動量算符變成 $\mathbf{p} + e/c\mathbf{A}$ ，所以電流就是

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \frac{-e}{2m} \left\{ \psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \psi + \left[\left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \psi \right]^* \psi \right\} \\ &= \frac{-\hbar e}{2im} [\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi)^* \psi] - \frac{e^2 \mathbf{A}}{mc} \psi^* \psi. \end{aligned} \quad (10.4)$$

如果 $\mathbf{A} = 0$ 我們得出

$$\mathbf{j} = \frac{-\hbar e}{2im} [\psi_0^* \nabla \psi_0 - (\nabla \psi_0)^* \psi_0] = 0.$$

如果 $\mathbf{A} \neq 0$ ， ψ_0 就變成 ψ 。如果 $\psi \approx \psi_0$ ，則方程式(10.4)給出

$$\mathbf{j} = -\frac{e^2 \mathbf{A}}{mc} \psi^* \psi = -\frac{ne^2}{mc} \mathbf{A} = -\Lambda \mathbf{A}. \quad (10.2)$$

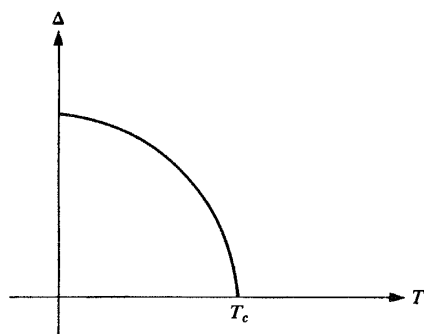
我們這樣看到如果波函數是“剛硬”的(就是，如果當 \mathbf{A} 被引進時它並不改變多少) 則方程式(10.4)就是方程式(10.2)。什麼會引起這個剛硬性？

從微擾理論，我們有

$$\psi = \psi_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | H_{\text{微擾}} | 0 \rangle}{E_n - E_0} | n \rangle,$$

其中 E_0 是基態能而 E_n 是一個激態的能量。如果在基態與第一激發態之間有一個能隙，則 $E_n - E_0$ 是很大而 $\psi \approx \psi_0$ 。

假設能隙的存在也可以解釋比熱的一些異例。原本能量的變化是 T^2 ，但是一個能隙會令它變成是 $e^{-\Delta/kT}$ ，其中 Δ 是能隙的大小。能隙的存在更直接證實可以透過一些微波的實驗。需要激發過能隙的能量甚至可以測量

圖 10.3: 能隙 Δ 與溫度的變化。

成溫度的函數，而 Δ 隨溫度增加而減少。

要經過差不多五十年的努力才使超導的問題約化成解釋能隙的問題。在以後的陳述我們將依隨巴丁、庫珀、施理弗理論來解釋能隙。這個理論基本是對的，但我相信它需要修改成更明顯地正確。它現在的情況是仍然有一些未盡完整之處。

10.2 建立起罕密吞量

能隙是 $\Delta \simeq kT_c \simeq 10^{-3} \text{eV/電子}$ ，這是個小的數量但是質量上它可產生很大的效果。因此因為庫倫關聯能量是太大，所以可以略去。

如果這個略去庫倫效果看起來很奇怪，記得我們不是嘗試去解釋和預測固體的所有量。我們只是嘗試去瞭解超導。如果一些效果與某一相關能量是太大，則我們知道那個效果不是超導的原因。同樣地當我們知道與超導相關聯的能量是很小，我們會預期某些現象(諸如 e^+e^- 的湮滅)不會對超導有多大的影響。

如果我們改變組成超導體的同位素，臨界溫度會改變。自旋-自旋與自旋-軌道作用不會隨同位素改變而改變，所以它們可以被略去。

聲音的速度確定跟超導體的原子質量有關。我們很合理地去猜想超導會跟電子與聲子的作用有一些關係。讓我們試寫下以下形式的罕密吞算符

$$H = \sum_{\mathbf{K}} \epsilon_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{K}}^{\dagger} a_{\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}} \omega_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}}^{\dagger} C_{\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} M_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} C_{\mathbf{K}'}^{\dagger} - \mathbf{K} a_{\mathbf{K}}^{\dagger} a_{\mathbf{K}}$$

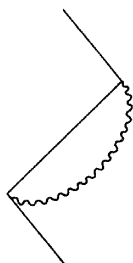


圖 10.4: 一個產生很大能量改變的效應。

$$+ \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} M_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^* C_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}}^+ a_{\mathbf{K}}^+ a_{\mathbf{K}'}. \quad (10.5)$$

$a_{\mathbf{K}}^+$ 產生一個電子， $C_{\mathbf{K}}^+$ 產生一個聲子。 $\epsilon_{\mathbf{K}}$ 是動量為 \mathbf{K} 的一個獨立電子的能量，而 $\omega_{\mathbf{K}}(\hbar = 1)$ 是一個獨立聲子的能量。我們從費米表面量度電子的能量，而電洞看成是負 ϵ 的電子。方程式(10.5)的最後兩項代表聲子與電子間的作用。通常這個作用會產生電阻。正常溫度的高電阻表示高的 M ，而這代表 M 越大越有可能產生超導。

有很多效果可以產生很大的能量改變，但這些都很容易被理解跟超導無關。例如圖10.4所代表的效應改變電子的能量，而這個能量比能隙大但它不會產生一個能隙。

圖10.5的圖只是修改聲子的性質。

最後我們看到超導一定牽涉到多於一個電子與一個聲子的作用。我們

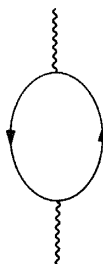


圖 10.5: 一個修改聲子性質的效應。

要考慮諸如圖10.6的圖。實際上這個圖可以詮釋成一個電子扭曲了晶格而被扭曲的晶格再作用上另一個電子。圖10.7表示兩個電子 \mathbf{K}_1 和 \mathbf{K}_2 透過一個聲子來作用，改變成 \mathbf{K}'_1 和 \mathbf{K}'_2 。對動量而言關係是

$$\begin{aligned}\mathbf{K}'_1 - \mathbf{K}_1 &= \mathbf{Q}, \\ \mathbf{K}_2 - \mathbf{K}'_2 &= \mathbf{Q}.\end{aligned}$$

開始的能量是 $E_{\text{起始}} = \varepsilon_{\mathbf{K}_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2}$ 在中間的區域，而虛擬能量是

$$E_{\text{虛擬}} = \varepsilon_{\mathbf{K}'_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2} + \hbar\omega_{\mathbf{Q}}.$$

因圖10.7的機制的微擾能量是

$$\begin{aligned}V_1 &= M_{\mathbf{K}_2\mathbf{K}'_2} \frac{1}{E_{\text{起始}} - E_{\text{虛擬}}} M_{\mathbf{K}'_1\mathbf{K}_1}^* \\ &= M_{\mathbf{K}_2\mathbf{K}'_2} \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{K}_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2}) - (\varepsilon_{\mathbf{K}'_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2} + \hbar\omega_{\mathbf{Q}})} M_{\mathbf{K}'_1\mathbf{K}_1}^*.\end{aligned}\quad (10.6)$$

圖10.8顯示出一個同樣類型的另一個機制。這個機制出來的微擾能量是

$$V_2 = M_{\mathbf{K}_1\mathbf{K}'_1} \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{K}_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2}) - (\varepsilon_{\mathbf{K}_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}'_2} + \hbar\omega_{\mathbf{Q}})} M_{\mathbf{K}'_2\mathbf{K}_2}^*.\quad (10.7)$$

對微擾能量的計算，初始態和終態有同樣的能量：

$$\varepsilon_{\mathbf{K}_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2} = \varepsilon_{\mathbf{K}'_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}'_2} \quad \text{或} \quad \varepsilon_{\mathbf{K}_2} - \varepsilon_{\mathbf{K}'_2} = -(\varepsilon_{\mathbf{K}_1} - \varepsilon_{\mathbf{K}'_1}).$$

微擾能量是 $V_{\mathbf{K}'_1\mathbf{K}'_2;\mathbf{K}_1\mathbf{K}_2}$ 的總和。我們主要關心在費米表面的電子，所

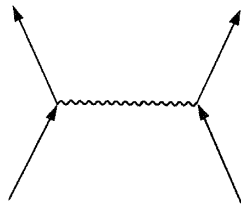


圖 10.6: 一個兩個電子的效應。

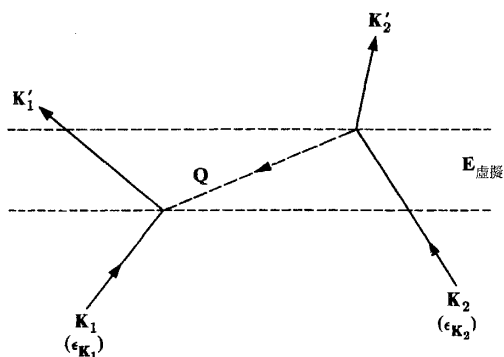


圖 10.7: 一個電子扭曲了晶格，而另一個電子受扭曲影響。

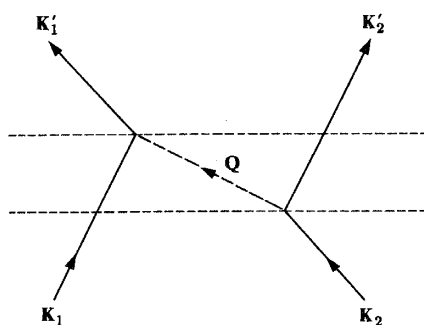


圖 10.8: 另一個兩個電子的過程，與圖10.7同一類型。

以我們取所有的 ϵ 大概都相等。這樣

$$V_{\mathbf{K}'_1 \mathbf{K}'_2; \mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2} \approx -\frac{1}{\hbar \omega_Q} (M_{\mathbf{K}_2 \mathbf{K}'_2} M_{\mathbf{K}'_1 \mathbf{K}_1}^* + M_{\mathbf{K}_1 \mathbf{K}'_1} M_{\mathbf{K}'_2 \mathbf{K}_2}^*). \quad (10.8)$$

如果 M 大概都相等，微擾能量是負的；所以在費米表面的電子會互相吸引。

在金屬裡費米表面是彎曲的。如果我們不管表面的曲率，罕密吞算符可以精確地處理。但是當我們這樣做我們發現不會有超導。所以費米面的曲率對超導是重要的。

圖 10.9: $|K_1 - K_1'|$ 是大的一個情形。

電子間的庫倫作用給出作用能量

$$V_{\text{庫倫}} = \frac{4\pi e^2}{|K_1 - K_1'|^2 + (\text{常數})^2} \quad (10.9)$$

這永遠都是正的，所以作用是排斥性。“(常數)²”項是屏障的一個結果。為了要得出結果是電子間的力是吸引的我們需要

$$V + V_{\text{庫倫}} < 0.$$

檢查方程式(10.8)和(10.9)我們看到要得出結果是吸引力時，當 $\varepsilon_{K_1} \approx \varepsilon_{K_1'}$ ，比較大的 $|K_1 - K_1'|$ 值會比較有利。例如參考圖10.9所顯示出來的情形。

我們可以將這些結果做一個總結寫下一個新的罕密吞算符只含電子項而已。聲子的效應只是改變電子的 ε_K 和電子和電子間作用使得作用在某些情形下是吸引的。我們將會用以下的罕密吞算符來計算

$$H = \sum_{\mathbf{K}} \varepsilon_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{K}}^{\dagger} a_{\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}_1' \mathbf{K}_2'; \mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2} V_{\mathbf{K}_1' \mathbf{K}_2'; \mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2} a_{\mathbf{K}_1'}^{\dagger} a_{\mathbf{K}_2'}^{\dagger} a_{\mathbf{K}_1} a_{\mathbf{K}_2}. \quad (10.10)$$

我們的問題是去找出方程式(10.10)如何得出一個特別低能量的基態。

10.3 一個有用的定理

考慮一個罕密吞量

$$H = H_0 + U$$

H_0 的本徵值和本徵函數可以寫成是 E_i 和 φ_i 。

$$U_{ij} = (\varphi_i, U \varphi_j).$$

如果所有的 E_i 都是差不多相等，同時所有的 U_{ij} 也是差不多相等，這樣可以得出一個很大的能量降低。這可以如下證明出來：嘗試引進一個波函數

$$\psi = \sum_i a_i \varphi_i$$

和計算出這個態的能量期望值：

$$\xi = \sum_i E_i |a_i|^2 + \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j.$$

依照假設讓我們設

$$E_i \approx E_0, \quad U_{ij} \approx -V.$$

a_i 的歸一化是

$$\sum_i |a_i|^2 = 1.$$

然後

$$\xi = E_0 - V \sum_{ij} a_i^* a_j. \quad (10.11)$$

假如有 m 個這樣性質的態；什麼的 a_i 是最好選擇使得方程式(10.11)的 ξ 是最小？答案是*對

$$a_i = 1/\sqrt{m},$$

當方程式(10.11)變成

$$\xi = E_0 - mV.$$

因此，當 V 是正時，或是 U_{ij} 是負時，穩定性是加強 m -倍。

10.4 超導體的基態

有了上一節的定理作為我們的指引，我們繼續去找出這樣的一組 φ_i 使得 U_{ij} 差不多相等而且是負的，而 E_i 也是差不多全部相等。

*要證明這個，用薛華茲不等式：

$$\sum_{ij} a_i^* a_j = \left| \sum_i 1 \cdot a_i \right|^2 \leq \sum_i 1^2 \sum_j |a_j|^2 = m$$

等號是當 $(a_1, a_2, \dots) \propto (1, 1, \dots)$ ，就是，如果 a_i 都相等(而可以選成是實數)。

在 k -空間，一個波函數可以用態的佔據或空缺的狀況來定義。對 U_{ij} 考慮

$$\langle \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta, \dots, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 | V | \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta, \dots, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle,$$

其中

$$V = \sum_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2; \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}'_1}^+ a_{\mathbf{k}'_2}^+ a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2}.$$

我們可以考慮上面這個總和的限制是 $k'_1 > k'_2$ 和 $k_1 > k_2$ 。記得 $a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2} = -a_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1}$ 和 $a_{\mathbf{k}'_1}^+ a_{\mathbf{k}'_2}^+ = -a_{\mathbf{k}'_2}^+ a_{\mathbf{k}'_1}^+$ 。兩個態的分別只是在 k'_1, k'_2 和 k_1, k_2 。這個矩陣元是

$$\langle \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta, \dots, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 | V | \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta, \dots, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle = \pm V_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2; \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}. \quad (10.12)$$

\pm 符號來自 k 的排序，而這個規矩可以很容易從費米統計得出。這個符號是 $(-1)^{N+N'}$ 其中 N =描寫初始形態的函數中 \mathbf{k}_1 和 \mathbf{k}_2 之間態的數目，而 N' =描寫最終態的函數中 \mathbf{k}'_1 和 \mathbf{k}'_2 之間態的數目。例如，

$$\langle \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_\beta, \mathbf{k}'_2 | V | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta, \mathbf{k}_2 \rangle = (-1)^{1+2} V_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2; \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}.$$

巴丁、庫伯和施里弗跟著證明如果選出一個特別的組合形態，我們可以令方程式(10.12)的 $V_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2; \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$ 全部都是實數而且是負的，而且在前面的符號永遠都是正的。這個想法就是成對地取 k -空間的電子對態。這表示這一對 \mathbf{k}_1 和 \mathbf{k}_2 的態一是全部佔滿了或是全部都是空的，而只有一個態是佔住而另一個態是空的形態是不允許的。當我們做了這個形態的需求我們可以證明方程式(10.12)的符號永遠都是正的。假設所有的 k -態排列成一個次序所有的電子對態都排成像圖(10.10)般的邊對邊。利用 $(-1)^{N+N'}$ 的規則和 $N = N' = 0$ 的事實，我們可看出這個符號永遠都是正的。

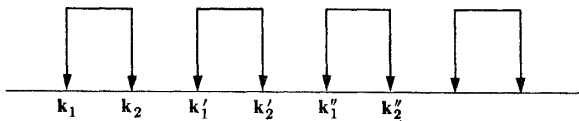
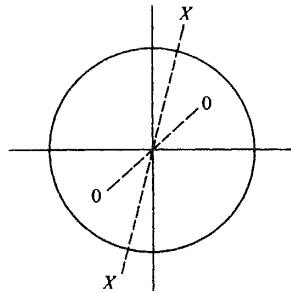


圖 10.10: 併排的電子對組成的 k -態。

圖 10.11: k -空間的電子對態。

因為 $V_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2; \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$ 不應該是零，對每一對我們需要

$$\mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{p} = \text{常數}.$$

這個常數 \mathbf{p} 可以取成是任何的向量，但是對基態我們要選

$$\mathbf{p} = 0.$$

因此，我們要考慮的電子對態是

$$\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1.$$

自旋要怎麼樣？在計算位勢時我們包括了圖10.12a的圖但略去圖10.12b，

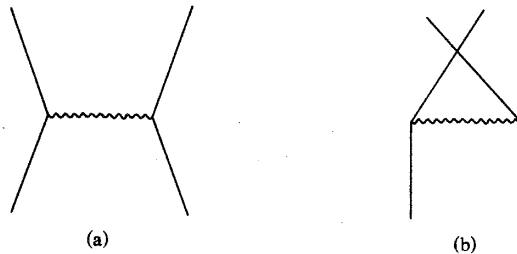


圖 10.12: 在位勢的計算包括和排除態。

加和減。加的符號是對空間對稱的態，就是，自旋是反對稱的態。要令位勢盡可能的大和負，我們取總自旋為反對稱的態，就是總自旋等於零。我們選

$$\sigma_2 = -\sigma_1.$$

要簡化標記符號，在這一節電子對($\mathbf{k} \uparrow; -\mathbf{k} \downarrow$)用“ \mathbf{k} ”來表示。考慮 \mathbf{k} -空間的所有電子對而將它們順一定的次序排列

$$\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \dots$$

一個電子對 \mathbf{k}_i 一是佔據或是不佔據。

讓我們定義：

$$|\varphi_{\mathbf{k}}(0)\rangle = \mathbf{k} \uparrow \text{ 和 } -\mathbf{k} \downarrow \text{ 同時都沒有被佔據的波函數,}$$

和

$$|\varphi_{\mathbf{k}}(1)\rangle = \mathbf{k} \uparrow \text{ 和 } -\mathbf{k} \downarrow \text{ 同時都被佔據的波函數.}$$

這樣，一個可能的候選基態波函數是

$$|\psi\rangle = \prod_i |\psi_{\mathbf{k}_i}\rangle, \quad (10.13)$$

其中

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = U_{\mathbf{k}}|\varphi_{\mathbf{k}}(1)\rangle + V_{\mathbf{k}}|\varphi_{\mathbf{k}}(0)\rangle,$$

和

$$|U_{\mathbf{k}}|^2 + |V_{\mathbf{k}}|^2 = 1.$$

真正的基態是方程式(10.13)給出來的形式的態的某一個線性組合，但是我們做一個簡化假設只要對 $U_{\mathbf{k}}$ 和 $V_{\mathbf{k}}$ 做適當的選擇，方程式(10.13)就是基態。調整 $|\varphi_{\mathbf{k}}(1)\rangle$ 和 $|\varphi_{\mathbf{k}}(0)\rangle$ 的相位我們可以將 $U_{\mathbf{k}}$ 和 $V_{\mathbf{k}}$ 取成是實數。我們的程序就是先要變化 $U_{\mathbf{k}}$ 和 $V_{\mathbf{k}} = \sqrt{1 - U_{\mathbf{k}}^2}$ 來找出基態能量。然後我們要找激發態的能量，結果會是激發態能量是基態之上一個有限而巨觀的數量。

候選基態的能量是

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \langle \psi | \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}} | \psi \rangle + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}' \mathbf{k}} \langle \psi | a_{\mathbf{k}'}^+ a_{-\mathbf{k}'}^+ a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} | \psi \rangle, \quad (10.14)$$

其中所有的求和是對一半的 \mathbf{k} 而 $V_{\mathbf{k}' \mathbf{k}} = V_{\mathbf{k}', -\mathbf{k}'; \mathbf{k}, -\mathbf{k}}$ 。這樣

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle \psi_{\mathbf{k}} | a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}' \mathbf{k}} \langle \psi_{\mathbf{k}'} | \langle \psi_{\mathbf{k}} | a_{\mathbf{k}'}^+ a_{-\mathbf{k}'}^+ a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle.$$

設

$$\begin{aligned} s_{\mathbf{k}} &= \langle \psi_{\mathbf{k}} | a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle, \\ t_{\mathbf{k}} &= \langle \psi_{\mathbf{k}} | a_{\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}}^+ | \psi_{\mathbf{k}} \rangle. \end{aligned} \quad (10.15)$$

則

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}' \mathbf{k}} t_{\mathbf{k}'} t_{\mathbf{k}}^*. \quad (10.16)$$

如果

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = U_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(1)\rangle + V_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(0)\rangle,$$

則

$$\begin{aligned} s_{\mathbf{k}} &= 2U_{\mathbf{k}}^2, \quad t_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} = t_{\mathbf{k}}^*. \\ E &= \sum_{\mathbf{k}} 2\varepsilon_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}^2 + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}' \mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (10.17)$$

非微擾態的 $U_{\mathbf{k}}$ 是

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{k}} &= 1 && \text{當 } k < k_{\text{費米}}. \\ U_{\mathbf{k}} &= 0 && \text{當 } k > k_{\text{費米}}. \end{aligned}$$

基態波函數的最佳選擇可以對方程式(10.17)求最小值透過變化 $U_{\mathbf{k}}$ ， $V_{\mathbf{k}}$ 看成是 $U_{\mathbf{k}}$ 的函數。在最小化過程中不需要公開地固定電子的總數目。在改變 $U_{\mathbf{k}}$ 和 $V_{\mathbf{k}}$ ，我們改變電子的數目。如果我們選擇 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 的一個合適零點，最後在求出總能的最小值我們可得出電子的正確數目密度。我們會取能量的零點在費米表面上，所以 $\varepsilon_{\text{費米}}=0$ 。

10.5 超導體的基態(續)

依照我們的程序我們需要求相對於 $U_{\mathbf{k}}$ 方程式(10.17)的最小值。我們會得到一組方程式:

$$4\varepsilon_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} \left(V_{\mathbf{k}} - \frac{U_{\mathbf{k}}^2}{V_{\mathbf{k}}} \right) = 0. \quad (10.18)$$

因為 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ 是負的實數，我們可以定義

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} > 0 \quad (10.19)$$

而我們將方程式(10.18)寫成

$$2\varepsilon_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}} = \Delta_{\mathbf{k}} \frac{1 - 2U_{\mathbf{k}}^2}{\sqrt{1 - U_{\mathbf{k}}^2}}. \quad (10.20)$$

引進 x ，

$$U_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}(1 + x) \quad (10.21)$$

所以

$$1 - U_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}(1 - x)$$

和

$$1 - 2U_{\mathbf{k}}^2 = -x. \quad (10.22)$$

平方方程式(10.20)和利用方程式(10.21)和(10.22)來解出 x^2 :

$$x^2 = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}^2}, \quad (10.23)$$

其中我們定義

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}. \quad (10.24)$$

取正確的符號從方程式(10.23)我們得出:

$$-(1 - 2U_{\mathbf{k}}^2) = x = -\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \quad (10.25)$$

所以對 $\varepsilon_{\mathbf{k}} < 0$ (在費米階之下) $x > 0$ 和 $U_{\mathbf{k}} > V_{\mathbf{k}}$ ，而這應該是這樣。將這個

代回方程式(10.21)我們有

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{k}}^2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \\ V_{\mathbf{k}}^2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right). \end{aligned} \quad (10.26)$$

$U_{\mathbf{k}}^2$ 是電子對態 \mathbf{k} 被佔據的機率。在方程式(10.26)中 $U_{\mathbf{k}}^2$ 的形式定性地表示 $U_{\mathbf{k}}^2$ 的分佈是一個圓角的費米分佈。假設 $\Delta_{\mathbf{k}}$ 是很小，我們看到

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{k}}^2 &\rightarrow 1 \quad \text{費米球的很裡面} (\varepsilon_{\mathbf{k}} < 0), \\ U_{\mathbf{k}}^2 &\rightarrow 0 \quad \text{費米球的很外面} (\varepsilon_{\mathbf{k}} > 0). \end{aligned} \quad (10.27)$$

這些極限提供出圖10.13所顯示出來的分佈。

要完成整個計算我們要解出 $\Delta_{\mathbf{k}}$ 。如果我們要用方程式(10.19)我們要找出 $U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}$ 。因為方程式(10.26)給出

$$U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}^2}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}}, \quad (10.28)$$

方程式(10.19)可以寫成

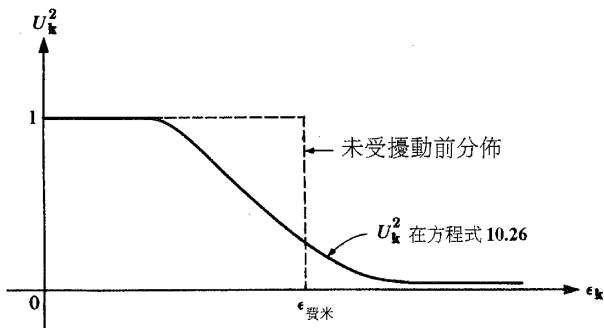


圖 10.13: 圓角的費米分佈。

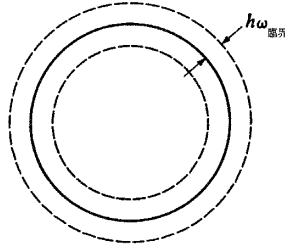


圖 10.14: 巴丁、庫珀、和施里弗假設 $V_{kk'}$ 的非零範圍。

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{\mathbf{k}'}}}. \quad (10.29)$$

這就是要來解 $\Delta_{\mathbf{k}}$ 的方程式。

為了要得出一些理解，巴丁、庫珀、和施里弗假設對 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 在費米表面 $\hbar\omega_{臨界}$ 上下範圍內 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ 是一個常數，而在其他範圍是零。參看圖 10.14。當我們做了這個假設方程式 (10.28) 中的 $\Delta_{\mathbf{k}}$ 變成一個與 \mathbf{k} 無關的常數，而它的方程式就是

$$1 = -V \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}}.$$

將 $\sum_{\mathbf{k}}$ 改變成對 ε 的積分，我們有

$$1 = \left| \frac{V}{2} \right| \int_{-\hbar\omega_{臨界}}^{\hbar\omega_{臨界}} \frac{M(\varepsilon)d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \approx |V|M(0) \int_0^{\hbar\omega_{臨界}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}}.$$

$M(\varepsilon)$ 是能量 ε 的態密度；在費米表面附近它是接近一個常數 $M(0)$ 。解出 Δ ，我們得到

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_{臨界}}{\sinh(1/|V|M(0))}. \quad (10.30)$$

10.6 激發態

現在我們準備要找激發能量。要描寫激發態我們要考慮給出的一對電

子動量一半會被佔據的可能。定義

$$\varphi_{\mathbf{k}}(2) = a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \varphi_{\mathbf{k}}(0), \quad \varphi_{\mathbf{k}}(3) = a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \varphi_{\mathbf{k}}(0). \quad (10.31)$$

這樣 $|\psi_n\rangle$ 是以下四個正交歸一化態的線性組合：

$$\begin{aligned} |\psi_{\mathbf{k}}(0)\rangle &= U_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(1) + V_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(0) = \text{基態的適當}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle; \\ |\psi_{\mathbf{k}}(1)\rangle &= V_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(1) - U_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(0) = \text{電子對激發態的}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle; \\ |\psi_{\mathbf{k}}(2)\rangle &= \varphi_{\mathbf{k}}(2) = \text{一個激發態, } -\mathbf{k} \downarrow \text{沒有被佔據的}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle; \\ |\psi_{\mathbf{k}}(3)\rangle &= \varphi_{\mathbf{k}}(3) = \text{一個激發態, } \mathbf{k} \uparrow \text{沒有被佔據的}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle. \end{aligned} \quad (10.32)$$

如果對 $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_1$ ， $\psi_{\mathbf{k}_1} = \varphi_{\mathbf{k}_1}(2)$ 和 $\psi_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(1) + V_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(0)$ ，則我們所稱的能量 E' 會由方程式(10.16)所給出。取 E_0 為基態能量。則 $s_{\mathbf{k}_1} = 1$ 和 $t_{\mathbf{k}_1} = 0$ ，所以

$$\begin{aligned} E' - E_0 &= \varepsilon_{\mathbf{k}_1} - 2\varepsilon_{\mathbf{k}_1}U_{\mathbf{k}_1}^2 - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1}(U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}) - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}(U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}) \\ &= \varepsilon_{\mathbf{k}_1}(1 - 2U_{\mathbf{k}_1}^2) - 2 \left(\sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}} \right) U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}. \end{aligned}$$

我們用了 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} = V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}^* = V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}$ 的事實。利用方程式(10.19)，(10.25)，和(10.28)我們看到

$$E' - E_0 = \varepsilon_{\mathbf{k}_1} \left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}_1}}{E_{\mathbf{k}_1}} \right) - 2(-\Delta_{\mathbf{k}_1}) \left(\frac{\Delta_{\mathbf{k}_1}}{2E_{\mathbf{k}_1}} \right) = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}_1}^2 + \Delta_{\mathbf{k}_1}^2}{E_{\mathbf{k}_1}} = E_{\mathbf{k}_1}. \quad (10.33)$$

如果 $\psi_{\mathbf{k}_1} = \varphi_{\mathbf{k}_1}(3)$ ， $s_{\mathbf{k}_1} = 1$ 和 $t_{\mathbf{k}_1} = 0$ ，所以方程式(10.33)仍然成立。如果 $\psi_{\mathbf{k}_1} = V_{\mathbf{k}_1}\varphi_{\mathbf{k}_1}(1) - U_{\mathbf{k}_1}\varphi_{\mathbf{k}_1}(0)$ ，能量變成 E'' 。很容易證明 $s_{\mathbf{k}_1} = 2V_{\mathbf{k}_1}^2$ ， $t_{\mathbf{k}_1} = -U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}$ ，而

$$E'' - E_0 = 2E_{\mathbf{k}_1}. \quad (10.34)$$

注意 $E_{\mathbf{k}_1} > \Delta_{\mathbf{k}_1}$ 。

假如 $\psi_{\mathbf{k}_1} = \varphi_{\mathbf{k}_1}(2)$ 和 $\psi_{\mathbf{k}_2} = \varphi_{\mathbf{k}_2}(2)$ 。這樣，如果我們細心地不要重覆多數 $V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}$ 項，我們就得到

$$E - E_0 = E_{\mathbf{k}_1} + E_{\mathbf{k}_2} + 2V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}U_{\mathbf{k}_2}V_{\mathbf{k}_2} \approx E_{\mathbf{k}_1} + E_{\mathbf{k}_2},$$

因為 $V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}U_{\mathbf{k}_2}V_{\mathbf{k}_2}$ 是一個微小項。因此

$$E_{\text{兩個激發態}} - E_0 = E_{\mathbf{k}_1} + E_{\mathbf{k}_2}. \quad (10.35)$$

如果 $\psi_{\mathbf{k}_1} = V_{\mathbf{k}_1}\varphi_{\mathbf{k}_1}(1) - U_{\mathbf{k}_1}\varphi_{\mathbf{k}_1}(0)$ ，合理地考慮激發態是一個雙激發態， \mathbf{k}_1 和 $-\mathbf{k}_1$ 同時都被激發。

我們結論是在基態和激發態之間有一個能隙，而激發態包含電子對的拆開。激發能是在每一電子對中每一個激發電子的 $E_{\mathbf{k}}$ 的總和。

10.7 有限溫度

要找在有限溫度下一個系統的能量，我們要用到：

$$\begin{aligned} \text{能量的期望值} &= E \\ &= \sum_i (i\text{態的機率}) \times (i\text{態的能量}). \end{aligned}$$

將一個態描寫成乘積 $\prod_j |\psi_{\mathbf{k}_j}(n_j)\rangle$ ，或是用數列 n_1, n_2, \dots ，其中 $n_j = 0, 1, 2$ ，或 3。

如果 $P_{\mathbf{k}}(n)$ 是 $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\psi_{\mathbf{k}}(n)\rangle$ 的機率，則一個態的機率是 $\prod_j P_{\mathbf{k}_j}(n_j)$ 。當然 $\sum_n P_{\mathbf{k}}(n) = 1$ 。這樣

$$\begin{aligned} E &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \prod_j P_{\mathbf{k}_j}(n_j) \left[\sum_l \varepsilon_{\mathbf{k}_l} s_{\mathbf{k}_l}(n_l) + \sum_{lm} V_{\mathbf{k}_l\mathbf{k}_m} t_{\mathbf{k}_l}(n_l) t_{\mathbf{k}_m}^*(n_m) \right] \\ &= \sum_i \left(\sum_{\substack{n_1, \dots \\ \text{沒有 } n_l}} \prod_{j \neq l} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) \right) \sum_{n_l} P_{\mathbf{k}_l}(n_l) \varepsilon_{\mathbf{k}_l} s_{\mathbf{k}_l}(n_l) \\ &+ \sum_{lm} \left(\sum_{\substack{n_1, \dots \\ \text{沒有 } n_l, n_m}} \prod_{j \neq l, m} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) \right) \sum_{n_l, n_m} P_{\mathbf{k}_l}(n_l) P_{\mathbf{k}_m}(n_m) V_{\mathbf{k}_l\mathbf{k}_m} t_{\mathbf{k}_l}(n_l) t_{\mathbf{k}_m}^*(n_m). \end{aligned}$$

但

$$\sum_{\substack{n_1, \dots \\ \text{沒有 } n_l}} \prod_{j \neq l} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) = \prod_{j \neq l} \sum_{n_j} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) = \prod_{j \neq l} 1 = 1,$$

和同樣地，

$$\sum_{\substack{n_1, \dots \\ \text{沒有 } n_l, n_m}} \prod_{j \neq l, m} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) = 1.$$

因此，

$$E = \sum_l \sum_n P_{\mathbf{k}_l}(n) \varepsilon_{\mathbf{k}_l} s_{\mathbf{k}_l}(n) + \sum_{lm} \sum_{nn'} P_{\mathbf{k}_l}(n) P_{\mathbf{k}_m}(n') V_{\mathbf{k}_l \mathbf{k}_m} t_{\mathbf{k}_l}(n) t_{\mathbf{k}_m}^*(n'). \quad (10.36)$$

假如我們叫一個 \mathbf{k} 態被激發的機率為 $f_{\mathbf{k}}$ 。這樣一個給出 \mathbf{k} 電子對態沒有被激發的機率是

$$P_{\mathbf{k}}(0) = (1 - f_{\mathbf{k}})^2. \quad (10.37a)$$

其中一個態(就說是 \mathbf{k})被激發而其他都沒有的機率是

$$P_{\mathbf{k}}(2) = P_{\mathbf{k}}(3) = f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}}). \quad (10.37b)$$

一個電子對的兩個態都被激發的機率是

$$P_{\mathbf{k}}(1) = f_{\mathbf{k}}^2. \quad (10.37c)$$

從方程式(10.37)和(10.15)，

$$\begin{aligned} s_{\mathbf{k}}(0) &= 2U_{\mathbf{k}}^2, & t_{\mathbf{k}}(0) &= U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}, \\ s_{\mathbf{k}}(1) &= 2V_{\mathbf{k}}^2, & t_{\mathbf{k}}(1) &= -U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}, \\ s_{\mathbf{k}}(2) &= s_{\mathbf{k}}(3) = 1, & t_{\mathbf{k}}(2) &= t_{\mathbf{k}}(3) = 0. \end{aligned}$$

因此，從方程式(10.36)和(10.37)，

$$E = \sum_{\mathbf{k}} 2\varepsilon_{\mathbf{k}} [U_{\mathbf{k}}^2(1 - 2f_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}}] + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} (1 - 2f_{\mathbf{k}'}) (1 - 2f_{\mathbf{k}}). \quad (10.38)$$

這裡我們假設 $U_{\mathbf{k}}^2 + V_{\mathbf{k}}^2 = 1$ ，但是我們並沒有假設 $U_{\mathbf{k}}$ 是零溫時令 E 為最小的值。 $U_{\mathbf{k}}$ 和 $f_{\mathbf{k}}$ 是溫度的函數。

對一組給出的正交歸一化態 $U_{\mathbf{k}}$ 和 $f_{\mathbf{k}}$ ，定義一組 $P_i=i$ 態的機率。這樣

$$\begin{aligned} E &= \sum_i E_i P_i, \\ S &= -k \sum_i P_i \ln P_i \quad (k = \text{波茲曼常數}) \\ F(P_i) &= E - TS. \end{aligned} \quad (10.39)$$

如果 P_i 是正比於 $e^{-E_i/kT}$ ，則 $F(P_i)$ 是自由能。很容易去證明如果 $F(P_i)$ 是對 P_i 最小化的話(加上 $\sum P_i = 1$ 的條件)，則 P_i 對溫度有正確的數字。

利用拉格朗日乘子的方法，我們得出

$$0 = \frac{\partial F}{\partial P_i} - \lambda \frac{\partial \sum P_i}{\partial P_i} = E_i + kT(\ln P_i + 1) - \lambda.$$

這樣 $P_i = e^{(\lambda/kT-1)} e^{-E_i/kT}$ 。

λ 一定要選成使得 $\sum P_i = 1$ ，在這個情形 P_i 就是正確的平衡態值。

對有限溫度的超導體情形，相對於 P_i 最小化 F 等價於相對於 $U_{\mathbf{k}}$ 和 $f_{\mathbf{k}}$ 做最小化。

在做這個之前，注意到我們真正地是在考慮一個沒有固定電子數目的 F 。我們然後要做最小化加上一個條件就是粒子數目的期望值是一個給定的數目。所以，例如， P_i 應該寫成 $P(n_1, n_2, \dots)$ 其中 n_1, n_2, \dots 依次是態 $1, 2, \dots$ 的粒子數目。除了這個條件

$$\sum_{n_1, n_2, \dots} P(n_1, n_2, \dots) = 1$$

還要加上

$$\sum_{n_1, n_2, \dots} (n_1 + n_2 + \dots) P(n_1, n_2, \dots) = \text{固定數目}.$$

拉格朗日乘子的方法就給出對應於第一章第6節中化學勢。當處理超導時，我們不明顯地寫出化學勢來因為我們可以取能量的一個合適零點來兼顧這一點。

$$S = \text{熵} = -k \sum_i (i\text{態的機率}) \times \ln(i\text{態的機率})$$

$$= -k \sum_{\mathbf{k}} \sum_n P_{\mathbf{k}}(n) \ln P_{\mathbf{k}}(n).$$

結果是

$$\begin{aligned} TS &= -2\beta^{-1} \sum_{\mathbf{k}} [f_{\mathbf{k}} \ln f_{\mathbf{k}} + (1 - f_{\mathbf{k}}) \ln(1 - f_{\mathbf{k}})]. \\ 0 &= \frac{\delta F}{\delta f_{\mathbf{k}}} = \frac{\delta E}{\delta f_{\mathbf{k}}} - \frac{\delta(TS)}{\delta f_{\mathbf{k}}} \\ &= 2\varepsilon_{\mathbf{k}}(1 - 2U_{\mathbf{k}}^2) - 4 \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} (1 - 2f_{\mathbf{k}'}) + 2\beta^{-1} \ln \frac{f_{\mathbf{k}}}{1 - f_{\mathbf{k}}}. \end{aligned} \quad (10.40)$$

設

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}(1 - 2U_{\mathbf{k}}^2) - 2 \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} (1 - 2f_{\mathbf{k}'}). \quad (10.41)$$

這樣

$$f_{\mathbf{k}} = 1/(e^{\beta\mathcal{E}_{\mathbf{k}}} + 1). \quad (10.42)$$

如果我們現在取

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta F}{\delta U_{\mathbf{k}}} = \frac{\delta E}{\delta U_{\mathbf{k}}} \\ &= \left[4\varepsilon_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} \left(V_{\mathbf{k}} - \frac{U_{\mathbf{k}}^2}{V_{\mathbf{k}}} \right) (1 - 2f_{\mathbf{k}'}) \right] (1 - 2f_{\mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (10.43)$$

(原則上)我們有了方程式用來同時解出 $U_{\mathbf{k}}$ 和 $f_{\mathbf{k}}$ 。現在定義

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} (1 - 2f_{\mathbf{k}'}). \quad (10.44)$$

這樣方程式(10.43)變成與方程式(10.20)一樣。從方程式(10.20)到(10.28)我們的所有結果在有限溫度時也是對的。方程式(10.41)變成

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}(1 - 2U_{\mathbf{k}}^2) + 2U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) + 2 \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \Delta_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}, \quad (10.45)$$

其中我們用到了方程式(10.44)，然後方程式(10.25)和(10.28)，而最後是方程式(10.24)。

最後的結果是

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathbf{k}} &= - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{E_{\mathbf{k}'}}{2kT}, \\ E_{\mathbf{k}}^2 &= \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2.\end{aligned}\quad (10.46)$$

要簡化這個方程式，假設

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -V < 0 \quad \text{當 } |\varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_{\text{臨界}}.$$

這樣 $\Delta_{\mathbf{k}}$ 變得與 \mathbf{k} 無關，而方程式(10.46)約化成

$$\frac{1}{M(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_{\text{臨界}}} \frac{d\varepsilon}{E} \tanh \frac{E}{2kT}, \quad (10.47)$$

其中 $M(0)$ 是費米表面每單位能量態的數目。方程式(10.46)中分母的“2”不見了因為 $\int_{-\hbar\omega_{\text{臨界}}}^0 d\varepsilon$ 和 $\int_0^{\hbar\omega_{\text{臨界}}} d\varepsilon$ 相等。當 $T \rightarrow 0$ ，方程式(10.47)給出

$$\frac{1}{M(0)V} \approx \sinh^{-1} \frac{\hbar\omega_{\text{臨界}}}{\Delta} - 2 \int_0^{\hbar\omega_{\text{臨界}}} \frac{d\varepsilon \exp \left[-\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}/kT \right]}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}}. \quad (10.48)$$

假設 $M(0)V$ 是小的，我們得出

$$\frac{1}{M(0)V} \approx \ln \frac{2\hbar\omega_{\text{臨界}}}{\Delta(0)}; \quad \Delta(0) = \Delta \quad \text{當 } T = 0. \quad (10.48')$$

很容易看到當 T 增加時， Δ 減少。對所有的溫度 Δ 不可能都有值，因為在高溫極限時我們可得出一個與 Δ 無關的方程式：

$$\frac{1}{M(0)V} \approx \int_0^{\hbar\omega_{\text{臨界}}} \frac{d\varepsilon}{2kT} = \frac{\hbar\omega_{\text{臨界}}}{2kT},$$

而這個方程式可能並不成立。

在方程式(10.47)中， Δ 只出現在平方根之內(在 $E = \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}$)。 Δ 減少的效應是減少 $E(\varepsilon)$ 。但是 $E(\varepsilon)$ 不可能降低過 $\Delta = 0$ 時它有的值。這樣臨界溫度是當 $\Delta = 0$ 時，而在這溫度之上 Δ 沒有解。在方程式(10.47)代入 $\Delta = 0$ ，我們有

$$\frac{1}{M(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_{\text{臨界}}} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \tanh\left(\frac{\varepsilon}{2kT_c}\right) \approx \ln\left(1.14 \frac{\hbar\omega_{\text{臨界}}}{kT_c}\right). \quad (10.49)$$

將方程式(10.48')和(10.49)相等，我們得到

$$2\Delta(0) = 3.52kT_c. \quad (10.50)$$

我們寫下的公式是“ $2\Delta(0)$ ”因為在實驗裡一個超導體被激發，我們同時產生一個電洞和一個電子。方程式(10.50)實驗上證明是非常的好。設 $T = T_c - \tau$ 。當 τ 從零開始增加很明顯地如果我們要求方程式(10.47)仍是對的， E 要從 ε 改變一個正比於 τ 的量。但是 $E = \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2} \approx \varepsilon + \Delta^2/2\varepsilon$ ，所以 Δ^2 正比於 τ 。就是如果 $T \approx T_c$ ，

$$\Delta^2 = A(T_c - T)$$

對一些正的常數 A 。我們的結論是 $\Delta(T)$ 的一般形狀就像圖 10.15 所顯示一樣。

實驗上的另一個查核就是比熱，我們只關心電子的部分。正常態的比熱 $C_{e,n}$ 正比於 T ：

$$C_{e,n} = \gamma T,$$

γ 是一個常數。對超導體來說，用 γT_c 的單位劃出 $C_{e,s}$ 來。它是在圖 10.16 顯示出來，這跟實驗符合。

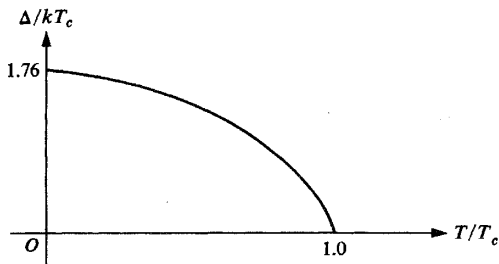


圖 10.15: $\Delta(T)$ 作為 T/T_c 的函數。

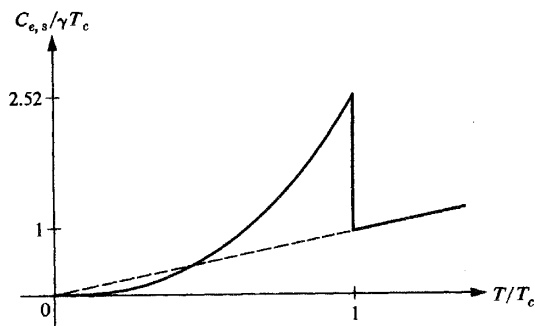


圖 10.16: 一個超導體的比熱, $C_{e,s}$, 作為 T/T_c 的函數。

10.8 電子對態和能隙存在的真正檢驗

任何的現象只要牽涉到電子的散射都可以作為電子對態存在的檢驗。聲子的衰減和順磁弛豫都是例子。

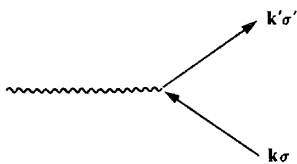
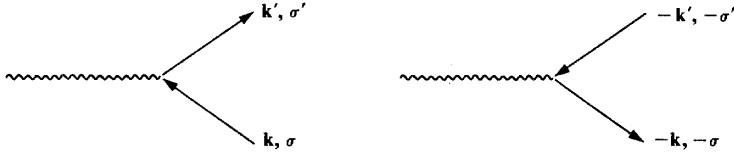


圖 10.17: 電子散射。

在這樣的現象罕密吞算符的相互作用部分包括以下的形式

$$H' = \sum_{k\sigma, k'\sigma'} B_{k'\sigma', k\sigma} a_{k'\sigma'}^+ a_{k\sigma} \quad (10.51)$$

其中 σ 是自旋座標。方程式(10.51)代表一個電子帶 $k\sigma$ 被散射到 $k'\sigma'$ 的波幅，正如圖10.17所顯示的。當BCS (巴丁、庫珀、和施里弗) 理論提出電子對態存在時，一個電子 $k \uparrow$ 的散射引導出一個與 $-k \downarrow$ 電子對的干涉。

圖 10.18: 係數 B 的對稱

係數 B 通常有一個如圖 10.18 所顯示的對稱。我們要分辨開兩個情形:

$$\begin{aligned} B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma} &= B_{-\mathbf{k}, -\sigma; -\mathbf{k}', -\sigma'} & (\text{第一個情形}), \\ B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma} &= -B_{-\mathbf{k}, -\sigma; -\mathbf{k}', -\sigma'} & (\text{第二個情形}). \end{aligned} \quad (10.52)$$

在普通的散射情形我們可以寫下以下的表:

	$\mathbf{k} \uparrow$	$\mathbf{k}' \uparrow$
開始	佔據	空
最後	空	佔據

就是，我們考慮一個電子從 $\mathbf{k} \uparrow$ 散射到 $\mathbf{k}' \uparrow$ 。

對 BCS 情形，表要包含 $\mathbf{k} \uparrow$ 和 $-\mathbf{k} \downarrow$ 在一起。當我們講到一個 $\mathbf{k} \uparrow$ 的電子散射到 $\mathbf{k}' \uparrow$ ，我們的意思是開始的波函數含 $\psi_{\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}}(2)$ 和 $\psi_{\mathbf{k}'} = U_{\mathbf{k}'}\varphi_{\mathbf{k}'}(1) + V_{\mathbf{k}'}\varphi_{\mathbf{k}'}(0)$ 。這樣終態波函數是 $\psi_{\mathbf{k}'} = \varphi_{\mathbf{k}'}(2)$ 和 $\psi_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(1) + V_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(0)$ 。這樣躍遷矩陣元是

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | H' | \psi_1 \rangle &= \langle \varphi_{\mathbf{k}'}(2) | \langle U_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(1) + V_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(0) | (B_{\mathbf{k}'\uparrow\mathbf{k}'\uparrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}\uparrow} \\ &\quad + B_{-\mathbf{k}\downarrow-\mathbf{k}'\downarrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{-\mathbf{k}'\downarrow}) | \varphi_{\mathbf{k}}(2) \rangle | U_{\mathbf{k}'}\varphi_{\mathbf{k}'}(1) + V_{\mathbf{k}'}\varphi_{\mathbf{k}'}(0) \rangle \\ &= B_{\mathbf{k}'\uparrow\mathbf{k}'\uparrow} V_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'} + B_{-\mathbf{k}\downarrow-\mathbf{k}'\downarrow} U_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'} \\ &= B_{\mathbf{k}'\uparrow\mathbf{k}'\uparrow} (V_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'} \pm U_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'}). \end{aligned} \quad (10.53)$$

± 符號給出方程式兩個交替的情形 (I) 和 (II)。將符號從正變成負對散射而言會產生很大的差別。定性地我們可以理解這個改變當我們考慮 $\mathbf{k}' \approx \mathbf{k}$ 的情形。這樣我們可以看到

$$U_{\mathbf{k}}^2 + V_{\mathbf{k}}^2 = 1; \quad V_{\mathbf{k}}^2 - U_{\mathbf{k}}^2 = 1 - 2U_{\mathbf{k}}^2 = \varepsilon_{\mathbf{k}}/E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}/\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}. \quad (10.54)$$

當符號是正時，散射會被加強，但當它是負時效應會減低。

諸如聲波的衰減，熱傳導係數，和順磁的損失的現象都經過查檢，而理論都能夠很好地解釋實驗。

讓我們現在討論一些能隙的實驗。假如我們做出一個接頭由一個有一層薄的絕緣體(例如超導材料的氧化物)的超導體與另一種金屬相連，金屬可以是正常金屬或是超導體。如果一個電壓接在接頭兩端，電流的大小會受到能隙的存在所影響。半定量性地我們可以如下般將問題設立：

將金屬標記為1和2。電子在金屬1的“ \mathbf{k} ”態會有一個波幅走到金屬2的“ \mathbf{q} ”態。設這個波幅在我們有興趣的範圍(在費米面附近)為一常數 M 。金屬1的 \mathbf{k} 態過渡到金屬2的一些態的機率是

$$\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} |M|^2 (\mathbf{k}\text{態被佔據的機率}) \times (1 - \mathbf{q}\text{態被佔據的機率}) \times \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{q}}).$$

其中 $E_{\mathbf{k}}$ 和 $E_{\mathbf{q}}$ 是個別態的能量。 \mathbf{k} 態被佔據的機率是

$$f(E_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\exp[E_{\mathbf{k}}/kT] + 1}.$$

和同樣地對態 \mathbf{q} 。如果一個 $-V$ 電壓作用在金屬2， \mathbf{q} 態的能量變成 $E'_{\mathbf{q}} = E_{\mathbf{q}} - V$ ，而 \mathbf{q} 態被佔據的機率跟之前還是一樣，就是 $f(E_{\mathbf{q}}) = f(E'_{\mathbf{q}} + V)$ 。

從金屬1流到金屬2的電流是

$$\frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mathbf{kq}} |M|^2 f(E_{\mathbf{k}}) [1 - f(E'_{\mathbf{q}} + V)] \delta(E_{\mathbf{k}} - E'_{\mathbf{q}}).$$

如果

$$I = \text{總電流} = \text{從1到2的電流} - \text{從2到1的電流},$$

我們發現

$$\begin{aligned} I &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mathbf{kq}} |M|^2 \{ f(E_{\mathbf{k}}) [1 - f(E'_{\mathbf{q}} + V)] \\ &\quad - f(E'_{\mathbf{q}} + V) [1 - f(E_{\mathbf{k}})] \} \delta(E_{\mathbf{k}} - E'_{\mathbf{q}}) \\ &= \frac{2\pi e}{\hbar} |M|^2 \sum_{\mathbf{kq}} [f(E_{\mathbf{k}}) - f(E'_{\mathbf{q}} + V)] \delta(E_{\mathbf{k}} - E'_{\mathbf{q}}). \end{aligned}$$

現在 $\sum_{\mathbf{kq}}$ 可以替換成 $\int dE_{\mathbf{k}} dE_{\mathbf{q}} \rho_1(E_{\mathbf{k}}) \rho_2(E_{\mathbf{q}})$ ，其中 $\rho_1(E_{\mathbf{k}})$ 和 $\rho_2(E_{\mathbf{q}})$ 是個別

金屬的態密度函數。這樣

$$I(T) = \frac{2\pi e}{\hbar} |M|^2 \int dE [f(E) - f(E + V)] \rho_1(E) \rho_2(E + V).$$

在絕對零度時，

$$I(0) = \frac{2\pi e}{\hbar} |M|^2 \int_{-V}^0 dE \rho_1(E) \rho_2(E + V). \quad (10.55)$$

因此電流與兩個金屬的費米能階 E_F 附近的態密度有關。對常態的金屬我們可以考慮 $\rho(E)$ 大概是一個常數，但對超導體而言電子間的作用使能譜扭曲。沒有作用之前的能量為 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ ，但作用後真正的能量是 $|E_{\mathbf{k}}| = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$ 。為了簡化取 $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$ ，這與 \mathbf{k} 無關。因此在 $E_{\mathbf{k}} = 0$ 附近有一個能隙。 $dN/d\varepsilon$ (如果沒有作用這就是態密度)大概是常數，而

$$\rho(E_{\mathbf{k}}) = \left| \frac{dN}{dE_{\mathbf{k}}} \right| = \frac{dN}{d\varepsilon_{\mathbf{k}}} \frac{1}{|dE_{\mathbf{k}}/d\varepsilon_{\mathbf{k}}|} = \frac{dN}{d\varepsilon_{\mathbf{k}}} \frac{|E_{\mathbf{k}}|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}$$

昇高到無窮當接近能隙時，然後下降至零在能隙之內。

如果金屬1和2都是常態的， $\rho_1(E)$ 和 $\rho_2(E + V)$ 都是常數，而 I 會正比於 V 。但是如果金屬1是超導體，除非 $V > \Delta$ ，對在方程式(10.55)積分的所有的 E ， $\rho_1(E)$ 是零。因此對 $V < \Delta$ 就沒有電流。對 $V > \Delta$ 時，用我們的簡化條件很容易證明 $I \propto \sqrt{V^2 - \Delta_1^2}$ ，而像圖形10.19。在有限溫度時，曲線會像圖10.20的函數。

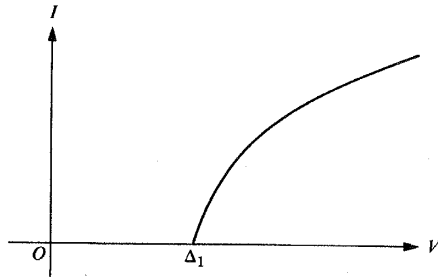


圖 10.19: 在零溫時流過有一端為超導金屬接頭的電流。

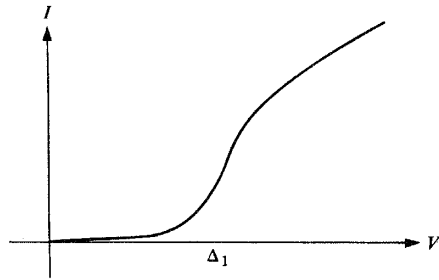


圖 10.20: 在有限溫度時同一個接頭的電流。

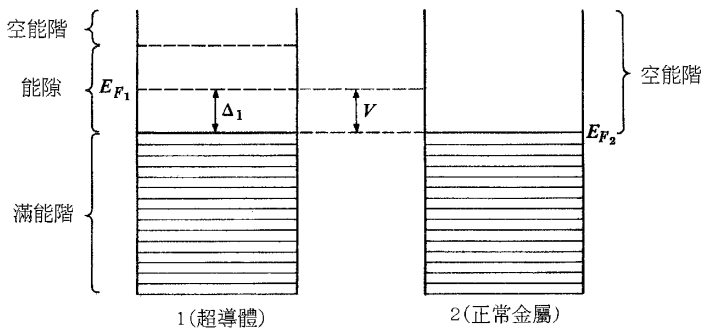


圖 10.21: 兩個金屬接頭，由一層絕緣體分隔的能階。金屬1是超導體而金屬2是常態金屬。

金屬1為超導體而金屬2為常態金屬的這個情形可以想像成圖10.21所顯示。在 $V = 0$ 時， E_{F1} 就跟 E_{F2} 一樣。當 V 降低 E_{F2} 到 E_{F1} 之下多於 Δ_1 時，電流就從1流到2。

假如金屬1和金屬2都是超導體。電流作為電壓的函數就像圖10.22的曲線。從圖10.22中的第二條曲線，可得出 Δ_1 和 Δ_2 的值。要知道能隙更詳細情形，參考*Progress in Low Temperature Physics*, 第四卷, 97頁和以後(特別是140頁之後)。

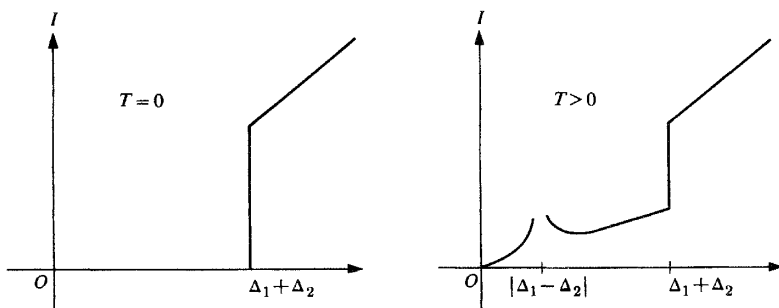


圖 10.22: 一個全是超導體的接頭的電流，在零溫和有限溫度。

10.9 帶電流的超導體

在10.4節中，我們假設電子對有零的總動量，所以 $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0$ 。更廣義的情形是對所有的電子對 $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 2\mathbf{Q} = \text{常數}$ ，在這個情形存在一個電流。正如以前一樣，我們可以用一個單一的動量向量 \mathbf{k} 來描寫一個電子對，但在這個情形，

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \mathbf{k} + \mathbf{Q}, \\ \mathbf{k}_2 &= -\mathbf{k} + \mathbf{Q}. \end{aligned}$$

之前，一個電子對的能量是 $\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}} = 2\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 。但

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{Q})^2 + \frac{\hbar^2}{2m}(-\mathbf{k} + \mathbf{Q})^2 = 2\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2\frac{\hbar^2 Q^2}{2m},$$

所以

$$\varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} = 2\varepsilon_{\mathbf{k}} + 2(\hbar^2 Q^2 / 2m).$$

類比於我們之前所做的，我們定義 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(Q)}$ 為 $V_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}, -\mathbf{k}+\mathbf{Q}; \mathbf{k}'+\mathbf{Q}, -\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}$ 。但是注意 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(Q)} \approx V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + \text{階次為 } Q^2 \text{ 或更小的項}$ 。 Q^2 階的 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ 的改變與移動物體發出聲波的都卜勒頻移相像。略去“都卜勒頻移”，我們修改方程式(10.17)而只將 $2\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 換成是 $2\varepsilon_{\mathbf{k}} + 2\hbar^2 Q^2 / 2m$ 。基態能量增加了 $(\hbar^2 Q^2 / 2m) \sum_{\mathbf{k}} 2U_{\mathbf{k}}^2$ 。

電子的粒子密度是 $\mathcal{N} = \int 2U_{\mathbf{k}}^2$ ，而我們可以定義 $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{Q}/m$ 。這樣

$$\text{多餘能量} = \mathcal{N}(mv^2/2). \quad (10.56)$$

電流是

$$\mathbf{J} = \left\langle \psi \left| \frac{-e}{m} \mathbf{p} \right| \psi \right\rangle,$$

其中 \mathbf{p} 是動量算符。我們可以得出

$$\mathbf{J} = \frac{-e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} [(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) + (-\mathbf{k} + \mathbf{Q})] U_{\mathbf{k}}^2 = -e \frac{\hbar\mathbf{Q}}{m} \sum_{\mathbf{k}} 2U_{\mathbf{k}}^2 = -\mathcal{N}e\mathbf{v}. \quad (10.57)$$

將電子對 $\pm\mathbf{k}$ 換成電子對 $\pm\mathbf{k} + \mathbf{Q}$ 波函數會有什麼改變呢？ $U_{\mathbf{k}}$ 的方程式可以更新，將 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 換成 $\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar^2 Q^2/2m$ 。除了 $\hbar^2 Q^2/2m$ 外我們還需要加上另一個常數使得能量的零點合於電子正確的粒子密度。最後結果是能量的零點又再是費米表面，而 $U_{\mathbf{k}}$ 跟之前是一樣。但是現在 $U_{\mathbf{k}}$ 描寫 $\pm\mathbf{k} + \mathbf{Q}$ 被佔據的波幅。

假如我們用 $\psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots)$ 來描述基態的波函數。我們想改變這個波函數成 $\psi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots)$ 。我們可以將動量 \mathbf{p} 的每一個分量換成一個同一個波幅的分量而動量為 $\mathbf{p} + \hbar\mathbf{Q}$ 來達成這個改變。就是， $e^{i\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{x}_e/\hbar}$ 要乘上 $e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}_e}$ 。這樣

$$\psi_{\mathbf{Q}} = \exp\left(i\mathbf{Q} \cdot \sum_e \mathbf{x}_e\right) \psi_0 = \exp\left[i\frac{m\mathbf{v}}{\hbar} \cdot \sum_e \mathbf{x}_e\right] \psi_0. \quad (10.58)$$

應該要去注意的是方程式(10.56)和(10.58)簡單地代表薛丁格方程式的伽立略變換後果。根據我們的近似，有電流的超導體就跟一個移動的觀察者看到的基態超導體是一樣的。

在一個真正的金屬中電流可以隨位置而變化。因為 k 在費米表面附近是很大，如果電流的變化是很緩慢最低能量的波函數的能量不會受很大的影響。

要看出怎樣處理電流隨位置而變化我們假設一個金屬分成不同的區域。每一個電子只能在一個給定的區域移動，而對每一個區域會有一個不同的電流。這樣波函數變成

$$\psi = \exp\left(i\frac{m}{\hbar} \mathbf{v}_1 \cdot \sum_{\text{區域1的電子}} \mathbf{x}_e\right) \exp\left(i\frac{m}{\hbar} \mathbf{v}_2 \cdot \sum_{\text{區域2的電子}} \mathbf{x}_e\right) \cdots \psi_0$$

$$= \exp\left(i\frac{m}{\hbar} \sum_e \mathbf{v}(\mathbf{x}_e) \cdot \mathbf{x}_e\right) \psi_0. \quad (10.59)$$

我們現在可以讓 $\mathbf{v}(\mathbf{x}_e)$ 慢慢地隨 \mathbf{x}_e 變化。但這並不太對。要瞭解為什麼這樣的 ψ 改變是不準確，我們要記得電流密度的方程式包含有導數。 $\mathbf{v}(\mathbf{x}_e)$ 不是常數會改變電流。

要改進我們對超導體中電流的描寫，讓我們下一步嘗試

$$\psi = \exp\left(i \sum_e \theta(\mathbf{x}_e)\right) \psi_0.$$

電子的粒子密度公式是

$$\mathcal{N}(\mathbf{R}) = \sum_e \int \psi^* \psi \delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{R}) d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 \cdots,$$

而電流密度是以下公式所給出

$$\mathbf{j}(\mathbf{R}) = \sum_e \frac{-\hbar e}{2im} \int [\psi^* \nabla_e \psi - (\nabla_e \psi)^* \psi] \delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{R}) d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 \cdots.$$

如果我們記得 $\psi = \psi_0$ 的電流是零，我們發現

$$\mathbf{j}(\mathbf{R}) = -\mathcal{N}e \frac{\hbar}{m} \nabla \theta. \quad (10.60)$$

例如，如果 $\theta = m\mathbf{v} \cdot \mathbf{x}/\hbar$ ， $\mathbf{j}(\mathbf{R})$ 就會是方程式(10.57)所給出的公式。

注意我們只有描寫那些電流滿足 $\nabla \times \mathbf{j} = 0$ 。對穩定態， $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ 。

在一個圓環，以上的條件可以有非零的電流來滿足。在這個情形， $\oint \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s} = -\mathcal{N}e(\hbar/m)\Delta\theta$ ，其中 $(\Delta\theta)$ 是當我們繞過圓環一圈 θ 的相差。 $\Delta\theta$ 不需要是零，但它一定是 2π 的倍數，因為我們要求波函數是單值。如果我們定義 $\mathbf{v} = -\mathbf{j}/\mathcal{N}e = (\hbar/m)\nabla\theta$ ，則

$$\oint \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s} = 2\pi n \frac{\hbar}{m}, \quad (10.61)$$

其中 n 是一個整數。如果圓環中間的洞縮小成一點， n 可以取成大於零的唯一方法就是有一些線條在這上面沒有超導。

叫 $\mathbf{v} = -\mathbf{j}/\mathcal{N}e$ ，我們已經暗示這個量可以想成是一個速度。這個詮釋

可以由能量的期望值計算來證實。

$$\begin{aligned}
 E &= \int \psi^* H \psi = \int \psi^* \left[\sum_e \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 + V \right] \psi \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_e \int \nabla_e \psi^* \cdot \nabla_e \psi + \int \psi^* V \psi \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_e \int d^3 \mathbf{R} \int (\nabla_e \psi^* \cdot \nabla_e \psi) \delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{R}) + \int \psi^* V \psi. \\
 \psi^* V \psi &= \psi_0^* V \psi_0. \tag{10.62}
 \end{aligned}$$

同時也有

$$\nabla \psi^* \cdot \nabla \psi = \nabla \psi_0^* \cdot \nabla \psi_0 + i \nabla \theta \cdot [\psi_0 \nabla \psi_0^* - \psi_0^* \nabla \psi_0] = (\nabla \theta)^2 \psi_0^* \psi_0.$$

方程式(10.62)變成(如果 E_0 是對 $\psi = \psi_0$ 的能量):

$$\begin{aligned}
 E &= E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 \mathbf{R} i \nabla \theta(\mathbf{R}) \cdot \int \sum_e [\psi_0 \nabla_e \psi_0^* - \psi_0^* \nabla_e \psi_0] \delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{R}) \\
 &\quad + \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 \mathbf{R} |\nabla \theta(\mathbf{R})|^2 \sum_e \psi_0^* \psi_0 \delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{R}) \\
 &= E_0 + \frac{\hbar}{e} \int d^3 \mathbf{R} \nabla \theta(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{j}_0(\mathbf{R}) + \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 \mathbf{R} |\nabla \theta(\mathbf{R})|^2 \mathcal{N}(\mathbf{R}). \tag{10.63}
 \end{aligned}$$

但是 $\mathbf{j}_0(\mathbf{R})$ =基態的電流=0。所以

$$E = E_0 + \int d^3 \mathbf{R} (\frac{1}{2} m v^2) \mathcal{N}(\mathbf{R}), \tag{10.64}$$

正如我們從 $\mathbf{v}(\mathbf{R})$ 的詮釋為速度所期待一樣。

10.10 電流對上磁場

在方程式中 $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\Lambda \mathbf{A}'(\mathbf{r})$ ， \mathbf{A}' 是 \mathbf{r} 點附近區域的平均值。換言之我們要用一種“分散開”的 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 。我們可以解讀這種分散是電子對大小的效果，而我們可以利用BCS理論來計算這個分散。

經驗地我們有

$$\mathbf{A}'(\mathbf{r}') = C \int \frac{[\mathbf{A}(\mathbf{r})e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\xi_0} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')](\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^4} d^3\mathbf{r}, \quad (10.65)$$

其中 C 是一個合適的歸一化因子(使得常數 \mathbf{A} 給出 $\mathbf{A}' = \mathbf{A}$)。注意方程式(10.65)有褶合的形式。如果我們寫下

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{q}) &= \int \mathbf{j}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, & \mathbf{A}(\mathbf{q}) &= \int \mathbf{A}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \\ \mathbf{K}(\mathbf{q}) &= \int \mathbf{K}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, & \mathbf{K}(\mathbf{r}) &= \frac{Ce^{-r/\xi_0}\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^4}, \end{aligned} \quad (10.66)$$

這樣

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = \mathbf{A}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{K}(\mathbf{q}). \quad (10.67)$$

跟著而來我們要算出 $\mathbf{j}(\mathbf{q})$ 在 $\mathbf{A}(\mathbf{q})$ 方向的分量。

假如 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 是在 z -方向而大小為 $A_0e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}$ ，其中 \mathbf{q} 是垂直於 \mathbf{A} (我們取的規範是 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$)。這樣

$$A_z(\mathbf{q}') = \int A_z(\mathbf{x})e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{x}} d^3\mathbf{x} = A_0\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'},$$

其中所有項都是在一個單位體積歸一化。

在10.1節，如果波函數是“剛性的”， $\mathbf{j}_D = -\Lambda\mathbf{A}$ 。假如波函數不是剛性的，我們有一個順磁電流的貢獻

$$\mathbf{j} = \frac{-\hbar e}{2im} [\psi^*\nabla\psi - (\nabla\psi)^*\psi], \quad \mathbf{j}_{\text{總}} = \mathbf{j} + \mathbf{j}_D.$$

設 $\hbar = 1$ 。將 ψ 考慮成是一個算符(正如在二次量子化情形) 我們可以得出 $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ 的算符。但是我們會用一個稍為不一樣的方法。

對單一粒子， $\mathbf{j}_1(\mathbf{r})$ 算符是

$$\mathbf{j}_1(\mathbf{r}) = \frac{-e}{2m} [\mathbf{P}_1\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) + \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\mathbf{P}_1],$$

其中 \mathbf{r}_1 是位置算符而 \mathbf{r} 是一個向量(一組三個數字)。這樣

$$\mathbf{j}_1(\mathbf{q}) = \int \langle \mathbf{j}_1(\mathbf{r}) \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \int \langle \psi | \mathbf{j}_1(\mathbf{r}) | \psi \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

$$= \frac{-e}{2m} \iint d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}_1) \left[\frac{1}{i} \nabla_1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \frac{1}{i} \nabla_1 \right] \psi(\mathbf{r}_1) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

經過一些運算我們發現

$$\mathbf{j}_1(\mathbf{q}) = \frac{-e}{2m} \langle \psi | \mathbf{P}_1 e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} \mathbf{P}_1 | \psi \rangle.$$

對所有粒子求和，我們得到

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = \sum_l \mathbf{j}_l(\mathbf{q}) = \frac{-e}{2m} \langle \psi | \sum_l [\mathbf{P}_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} \mathbf{P}_l] | \psi \rangle. \quad (10.68a)$$

對 $\sum_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} \mathbf{P}_l$ 而言，這是代表作用在所有粒子的算符，而 $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{P}$ 代表單粒子算符 (\mathbf{r} 和 \mathbf{P} 是算符)。利用

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|,$$

和

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3\mathbf{P}}{(2\pi)^3} \mathbf{P} | \mathbf{P} \rangle \langle \mathbf{P}|.$$

可以很容易證明

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} | \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k}|.$$

在第六章第8節我們學習過怎樣找出作用在任何數目的粒子的相對算符。結果是

$$\sum_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} \mathbf{P}_l = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} a^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) a(\mathbf{k}).$$

同樣地，

$$\sum_l \mathbf{P}_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} = \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{k} - \mathbf{q}) a^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) a(\mathbf{k}).$$

方程式(10.68a)變成

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = \frac{-e}{2m} \langle \psi | \sum_{\mathbf{k}} (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}} | \psi \rangle. \quad (10.68b)$$

因為 \mathbf{q} 是與 z 軸(就是 \mathbf{A} 的方向)垂直，

$$j_z(\mathbf{q}) = \frac{-e}{m} \langle \psi | \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} | \psi \rangle. \quad (10.69)$$

波函數 $|\psi\rangle$ 可以很容易地從微擾理論得到。

沒有磁場的超導體的罕密吞算符有一項

$$\sum_l \frac{\mathbf{P}_l^2}{2m}.$$

這要改變成

$$\frac{1}{2m} \sum_l \left(\mathbf{P}_l + \frac{e\mathbf{A}(\mathbf{x}_l)}{c} \right)^2.$$

利用 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ 的事實和略去 \mathbf{A} 的二階項，我們看到罕密吞算符改變成

$$H' = \frac{e}{mc} \sum_l \mathbf{A}(\mathbf{x}_l) \cdot \mathbf{P}_l = \frac{e}{mc} \sum_l A_0 e^{iq \cdot \mathbf{x}_l} P_{lz} \rightarrow \frac{eA_0}{mc} \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}}. \quad (10.70)$$

波函數是

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_n \lambda_n |\psi_n\rangle$$

其中

$$\lambda_n = \frac{\langle n | H' | 0 \rangle}{E_0 - E_n} = \frac{-eA_0}{mc} \frac{\langle n | \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} | 0 \rangle}{E_n - E_0}. \quad (10.71)$$

這裡我們交替地用 $|n\rangle$ 和 $|\psi_n\rangle$ 。 $|\psi_0\rangle$ 是10.4和10.5節描述的基態波函數。將方程式(10.71)和(10.69)整合在一起，我們得到

$$j_z(\mathbf{q}) \approx \frac{-e}{m} \left[\langle 0 | \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} | 0 \rangle + \sum_n \lambda_n^* \langle n | \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} | 0 \rangle + \sum_n \lambda_n \langle 0 | \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} | n \rangle \right].$$

我們將會計算以上結果的第三項，我們應該很容易看出前兩項給出零。

$$\langle 0 | \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} | n \rangle = \langle n | \left(\sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} \right)^+ | 0 \rangle^*.$$

從

$$\left(\sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} \right)^+ = \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} \quad (\text{因為 } k_z + q_z = k_z)$$

而設 $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}'$ ，我們發現

$$j_z(\mathbf{q}) = \frac{e^2 A_0}{m^2 c} \sum_n \frac{|\langle n | \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0}. \quad (10.72)$$

基態波函數是這樣的項

$$\psi_{\mathbf{k}}(0) = U_{\mathbf{k}} |\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle + V_{\mathbf{k}} |0, 0\rangle.$$

的乘積。 $k_z a_{\mathbf{k}'}^+ a_{\mathbf{k}\uparrow}$ 作用在 $\psi_{\mathbf{k}}(0)\psi_{\mathbf{k}'}(0)$ 給出 $k_z U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'} |0, -\mathbf{k} \downarrow\rangle |\mathbf{k}' \uparrow, 0\rangle$ 。換言之， $k_z a_{\mathbf{k}'}^+ a_{\mathbf{k}\uparrow}$ 將態

$$\begin{array}{cc} \mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow & \mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow \\ \text{佔據} & \text{空} \end{array}$$

變成

$$\begin{array}{cc} -\mathbf{k} \downarrow, \mathbf{k}' \uparrow & \mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow \\ \text{佔據} & \text{空} \end{array}$$

而波幅是 $k_z U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'}$ 。我們可用算符 $-k_z a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{-\mathbf{k}'\downarrow}$ 來得出同樣的終態。這個算符將

$$\begin{array}{cc} \mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow & \mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow \\ \text{空} & \text{佔據} \end{array}$$

變成之前用算符 $k_z a_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}\uparrow}$ 得出同樣的態，但波幅是 $-k_z U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}}$ 。這樣

$$\begin{aligned} j_z(\mathbf{q}) &= \frac{e^2 A_0}{m^2 c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k} \text{ 和 } \mathbf{k}' \text{ 被激發 } | (k_z a_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}\uparrow} - k_z a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{-\mathbf{k}'\downarrow}) | 0 \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}'}} \\ &= \frac{e^2 A_0}{m^2 c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{k_z^2 (U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'} - V_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'})^2}{E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}'}}. \end{aligned} \quad (10.73)$$

以上推導的代數運算並不嚴謹。例如，正負符號沒有毫無異議地證明出來。讀者應該自己做運算來檢查諸如符號的正確性問題。重點就是要自

洽; 決定, 例如, $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$ 究竟是來自 $a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ |0, 0\rangle$ 或是 $a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ |0, 0\rangle$ 。以下的步驟是直接了當:

$$(U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'} - V_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'})^2 = U_{\mathbf{k}}^2 V_{\mathbf{k}'}^2 + V_{\mathbf{k}}^2 U_{\mathbf{k}'}^2 - 2U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'}$$

從方程式(10.26)和(10.28), 右邊變成

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}'} \varepsilon_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}'}} \right),$$

而方程式(10.73)變成(因為 $j_z(\mathbf{q}) = K_{zz}(\mathbf{q}) A_z(\mathbf{q})$)

$$K_{zz}(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{2m^2 c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{k_z^2}{E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}'}} \left(1 - \frac{\Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}'} \varepsilon_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}'}} \right)$$

和 $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$ (方程式(10.24))。

巴丁、庫珀、和施里弗找出非零溫度對任何分量相對的 $\mathbf{K}(\mathbf{q})$ 。他們也證明在零溫時, 結果近似於方程式(10.65)的經驗方程式, 這時 $\xi_0=0.15$ 到 0.27 代替了 0.18 的因子。考慮我們所做的近似(和巴丁、庫珀、和施里弗所做), 理論結果是非常的好。

10.11 有限溫度下的電流

要計算有電流的超導體在一個非零溫度下的能量, 我們只要如表 10.1 般修改方程式(10.36)和(10.37)。

能量是

$$\begin{aligned} E = & \sum_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) U_{\mathbf{k}}^2 \\ & + \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) V_{\mathbf{k}}^2 \\ & + \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} (1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \sum_{\mathbf{k}} f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \\ & + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(\mathbf{Q})} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} [(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}] \\ & \times [(1 - f_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}})(1 - f_{-\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}) - f_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}} f_{-\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}] \end{aligned}$$

表 10.1:

以前是	現在變成
$\varepsilon_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}(0) = 2\varepsilon_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}^2$	$(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) U_{\mathbf{k}}^2$
$\varepsilon_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}(1) = 2\varepsilon_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^2$	$(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) V_{\mathbf{k}}^2$
$\varepsilon_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}(2) = \varepsilon_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$
$\varepsilon_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}(3) = \varepsilon_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$
$P_{\mathbf{k}}(0) = (1 - f_{\mathbf{k}})(1 - f_{-\mathbf{k}})$ $= (1 - f_{\mathbf{k}})^2$	$(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) = (\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ 和 $(-\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ 都沒有被激發的機率
$P_{\mathbf{k}}(1) = f_{\mathbf{k}}^2$	$f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$
$P_{\mathbf{k}}(2) = f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}})$	$f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) = (\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ 被激發而 $(-\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ 沒有被激發的機率
$P_{\mathbf{k}}(3) = f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}})$	$f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\mathbf{k}} [(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) U_{\mathbf{k}}^2 (1 - 2f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) + 2\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}] \\
&\quad + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(\mathbf{Q})} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} (1 - 2f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(1 - 2f_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}). \quad (10.74)
\end{aligned}$$

這裡我們用到 $U_{\mathbf{k}} = U_{-\mathbf{k}}$, $V_{\mathbf{k}} = V_{-\mathbf{k}}$ 和 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(\mathbf{Q})} = V_{-\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(\mathbf{Q})} = V_{\mathbf{k},-\mathbf{k}'}^{(\mathbf{Q})}$ 。

到目前為止，我們都不知道 $f_{\mathbf{k}}$ 和 $U_{\mathbf{k}}$ 是什麼。正如以前一樣，我們要對 $F = E - TS$ 最小化，其中

$$\begin{aligned}
TS &= -\beta^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \sum_n P_{\mathbf{k}}(n) \log P_{\mathbf{k}}(n) \\
&= -\beta^{-1} \sum_{\mathbf{k}} [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \log f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \log f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \\
&\quad + (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \log(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) + (1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \log(1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})] \\
&= -2\beta^{-1} \sum_{\mathbf{k}} [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \log f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \log(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})]. \quad (10.75)
\end{aligned}$$

如果我們對 $U_{\mathbf{k}}$ 做變化，而設

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(\mathbf{Q})} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} (1 - 2f_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}), \quad (10.76)$$

這樣我們得到一個與方程式(10.20)相似的方程式。實際上，如果我們略去階次為 Q^2 的錯誤，我們正確地得出方程式(10.20)，而一切從方程式(10.20)至(10.28)再次又是對的。更一般地，我們可以定義 $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})$ ，而我們將 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 換成 $\varepsilon(\mathbf{k})$ 則方程式(10.20)到(10.28)會成立。

下一步對 $f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ 做變化。結果是

$$\begin{aligned} 0 &= -2\varepsilon(\mathbf{k})U_{\mathbf{k}}^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + 2\Delta_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}} + \beta^{-1} \log \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}{1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} \\ &= \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - \varepsilon(\mathbf{k}) + E_{\mathbf{k}} + \beta^{-1} \log \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}{1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} \\ &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}}{m} + E_{\mathbf{k}} + \beta^{-1} \log \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}{1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}, \end{aligned} \quad (10.77)$$

從這裡我們可發現

$$f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = \frac{1}{\exp\{\beta[E_{\mathbf{k}} + \hbar^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}/m)]\} + 1}. \quad (10.78)$$

方程式(10.78)就是我們期望會從一個速度為 $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{Q}/m$ 的伽立略變換得出的。

我們也會預期電流應該是速度乘以總密度。事實上這並不對。實際的電流會比這個少，因為激發的能量令到它們比較喜歡往流動的相反方向去。

以上所描寫的效果不應該與“逆流”混淆，這是另一個效果，可以如以下說明。考慮在一個超導體一個激發電子的波包問題。這樣的一個波包可以用一個近似的波函數來描寫，而跟著可以找出能量和局部化的電流。但是結果是第一次用的近似波函數並不令電流守恆。一個改良試探波函數(這並不會改進能量多少)確實可以令電流守恆。“逆流”就是多出來的電流從波函數的修正而來。

現在讓我們看對一個超導體均勻電流選定的波函數我們可以得出多少的電流。

電流 $\times m(-e) =$ 動量

$$\begin{aligned} &= \sum_i (i\text{態的機率}) \times i\text{的動量} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_n P_{\mathbf{k}}(n) \times (\pm\mathbf{k} + \mathbf{Q}\text{對動量期望值的貢獻}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) U_{\mathbf{k}}^2 [(k + Q) + (-k + Q)] \\
&\quad + \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(k + Q) + \sum_{\mathbf{k}} f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(-k + Q) \\
&\quad + \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} V_{\mathbf{k}}^2 [(k + Q) + (-k + Q)] \\
&= Q \sum_{\mathbf{k}} [2U_{\mathbf{k}}^2(1 - 2f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) + 2f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}] + \sum_{\mathbf{k}} k(f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}). \quad (10.79)
\end{aligned}$$

Q 乘上的項可以寫成

$$Q \sum_{\mathbf{k}} 2U_{\mathbf{k}}^2 + Q \sum_{\mathbf{k}} (1 - 2U_{\mathbf{k}}^2)(2f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) = \mathcal{N}Q + 2Q \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{E_{\mathbf{k}}}$$

(參考方程式(10.25))。

$\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \varepsilon(\mathbf{k})/E_{\mathbf{k}}$ 差不多是零。要了解這個原因，考慮 $f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ 和 $\varepsilon(\mathbf{k})/E_{\mathbf{k}}$ 是能量 ε 的函數(參考圖10.23)。 $f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ 對費米能量差不多是對稱的，而 $\varepsilon(\mathbf{k})/E_{\mathbf{k}}$ 差不多是反對稱。它們的乘積差不多是反對稱，所以積分後就是零。

所以 Q 的項是 $\mathcal{N}Q$ 。電流的其他項是

$$\sum_{\mathbf{k}} k(f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) = \sum_{\mathbf{k}} 2k f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$$

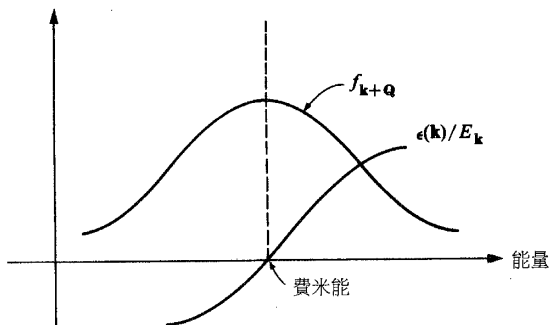


圖 10.23: 函數 $f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ 和 $\varepsilon(\mathbf{k})/E_{\mathbf{k}}$ 。

$$= 2 \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{k}}{\exp\{\beta[E_{\mathbf{k}} + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}/m)]\} + 1}.$$

到 \mathbf{Q} 的一次階，這個項的被積分函數是

$$\frac{\mathbf{k}}{\exp\{\beta[E_{\mathbf{k}} + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}/m)]\} + 1} \approx \frac{\mathbf{k}}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1} - \frac{\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}/m)\beta e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2}.$$

積分後唯一的貢獻來自被積分函數的第二項，而因為對稱它的值是

$$-2 \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}/m)\beta e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2} = -\frac{2\beta \mathbf{Q}}{3m} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k^2 e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2}.$$

總結一下，我們看到方程式(10.79)給出：

$$\mathbf{j} = -\mathcal{N}_s e \mathbf{v},$$

其中 \mathcal{N}_s =超導電子的有效密度= $\mathcal{N} - \mathcal{N}_n$;

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= 2 \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} U_{\mathbf{k}}^2 = \text{電子的數字上密度,} \\ \mathcal{N}_n &= \frac{2\beta}{3m} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k^2 e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2}, \\ \mathbf{v} &= \frac{\mathbf{Q}}{m}. \end{aligned} \quad (10.80)$$

當溫度趨近於零時， β 趨近於無窮， \mathcal{N}_n 趨近於零，而 \mathcal{N}_s 趨近於 \mathcal{N} 。 \mathcal{N}_n 來自激發，而可以看成是常態(非超導性)電子的一個數目密度。

要幫助我們看到 \mathcal{N} 的行為是怎樣，讓我們做一些近似。假設 \mathcal{N} 的被積分函數只有在 \mathbf{k} 空間的費米表面附近才有明顯的貢獻。這個假設是圖10.23假設 $f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ 只有在費米表面附近才貢獻的一個後果。這樣我們可以將 k^2 換成 k_F^2 ，和

$$\int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} M(0) d\varepsilon,$$

其中 $M(0)$ 是在 $\varepsilon = 0$ 的態密度。我們有

$$M(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{4\pi k m k dk}{(2\pi)^3 m} = \frac{4\pi k m}{(2\pi)^3} d\varepsilon.$$

所以

$$M(0) = \frac{4\pi k_F m}{(2\pi)^3}.$$

我們也有

$$\mathcal{N} = 2 \times \frac{4}{3} \frac{\pi k_F^3}{(2\pi)^3}.$$

2的因子來自自旋。

將這些整合在一齊給出

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_n &\approx \beta \mathcal{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} d\varepsilon}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2} \\ &= \mathcal{N} \int_{-\infty}^{\infty} dx \beta \Delta \frac{e^{\beta \Delta \sqrt{1+x^2}}}{(e^{\beta \Delta \sqrt{1+x^2}} + 1)^2} = \mathcal{N} y(\beta \Delta). \end{aligned} \quad (10.81)$$

這裡 y 是一個函數定義成

$$y(z) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{z\sqrt{1+x^2}}}{(e^{z\sqrt{1+x^2}} + 1)^2} dx.$$

我們已經知道在絕對零度時 $y = 0$ 。在臨界溫度時， $\Delta = 0$ ， $E_{\mathbf{k}} = \varepsilon$ 和 $y = 1$ 。換言之在臨界溫度時 $\mathcal{N}_s = 0$ ，所以就沒有超導電流。定性地圖10.24給出 \mathcal{N}_s 作為溫度的函數。

不用多大的功夫我們可以推廣這些推導。假如代替簡單地最小化 F ，

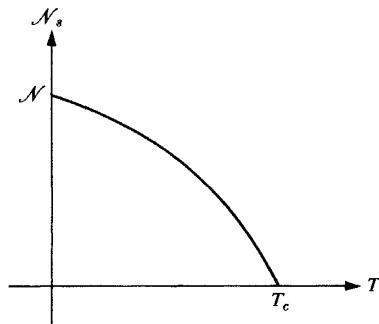


圖 10.24: 超導電子的數目密度 \mathcal{N}_s ，作為溫度的函數。

我們可以加上一個固定動量的期望值的條件來最小化。這樣我們就不會得到一個穩定態，代替的是一個會衰變到穩定態的態。程序的要點就在以下描述。

之前我們對 F 最小化，而現在我們對 $F + \mathbf{V}_n \cdot \langle \mathbf{P} \rangle$ 最小化。 \mathbf{V}_n 的分量是拉格朗日乘子，因次是速度。在問題的開始我們固定 $\langle \mathbf{P} \rangle$ 的值，而在問題的最後我們調整 \mathbf{V}_n 使得 $\langle \mathbf{P} \rangle$ 有正確的數值。結果是

$$\mathbf{j} = -\mathcal{N}e\mathbf{V} \frac{2e}{m} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{k}}{\exp\{\beta[E_{\mathbf{k}} + \mathbf{k} \cdot (\mathbf{V} - \mathbf{V}_n)]\} + 1},$$

其中 $\mathbf{V} = \mathbf{Q}/m$ 。這個方程式的積分之前我們已經做過，而很容易地我們可以看到

$$\mathbf{j} = -\mathcal{N}e\mathbf{V} + \mathcal{N}_n e(\mathbf{V} - \mathbf{V}_n) = -\mathcal{N}_s e\mathbf{V} - \mathcal{N}_n e\mathbf{V}_n. \quad (10.82)$$

利用同樣的想法我們可以得到另一個結果

$$\text{能量(固定熵)} = \frac{1}{2}\mathcal{N}_s mV^2 + = \frac{1}{2}\mathcal{N}_n mV_n^2. \quad (10.83)$$

可以證明(有一點困難) \mathbf{V}_n 是在超導體中波包的速度。

方程式(10.82)和(10.83)可以用以下不是很嚴謹的說明來做一個總結:

在一個超導體之中有兩類型的電子—常態電子，這會帶電流和因有電阻而衰減，和超導電子，這會將常態電子所帶的電流“短路”。

這些說明是會誤導因為 \mathcal{N}_s 和 \mathcal{N}_n 並不真正數出的電子。 $\mathcal{N}_n \mathbf{V}$ 是由某一個積分所定義，而 \mathcal{N}_s 是由 $\mathcal{N} - \mathcal{N}_n$ 所給出。同樣地液態氦也可以想成是一個二流體的模型，而這裡如果小心地應用模型是滿意的，雖然這個想法不能當得太認真。

10.12 另一個觀點

薛丁格方程式可以從以下的形式

$$\delta \int \mathcal{L} d^3x dt = 0, \quad (10.84)$$

用變分法得出來，其中拉格朗日密度是

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\psi, \psi^*, \nabla\psi, \nabla\psi^*, \dot{\psi}, \dot{\psi}^*) \\ = \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \psi \right]^* \left[\left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \psi \right] + qV\psi^*\psi + \frac{\hbar}{i} \dot{\psi}^* \dot{\psi}. \end{aligned} \quad (10.85)$$

要找出 ψ 和 ψ^* 使得 $\int \mathcal{L} d^3\mathbf{x} dt$ 是一個極值等價於解方程式

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L}/\delta\psi &= 0, \\ \delta\mathcal{L}/\delta\psi^* &= 0. \end{aligned} \quad (10.86)$$

其中，例如，

$$\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi} - \frac{d}{dt} \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\psi}} - \sum_{j=1}^3 \frac{d}{dx_j} \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial\psi/\partial x_j)}. \quad (10.87)$$

利用方程式(10.87)加上方程式(10.86)我們可得出薛丁格方程式和它的複數共軛。

如果我們寫下 $\psi = \sqrt{\rho} e^{i\theta}$ ，我們可以考慮 \mathcal{L} 是 ρ 和 θ 和它的導數的函數。這樣

$$\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\rho} = \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi} \frac{\partial\psi}{\partial\rho} + \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi^*} \frac{\partial\psi^*}{\partial\rho} = 0 \quad (10.88)$$

和

$$\delta\mathcal{L}/\delta\theta = 0.$$

用 ρ 和 θ 來表達，

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2m} \rho \left(\hbar\nabla\theta - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla\sqrt{\rho}) \cdot (\nabla\sqrt{\rho}) + qV\rho + \hbar\rho\dot{\theta} + \frac{\hbar}{2i} \dot{\rho}.$$

結果是

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mv^2 + qV + U &= -\hbar\dot{\theta}, \\ \nabla \cdot \rho\mathbf{v} + \dot{\rho} &= 0, \end{aligned} \quad (10.89)$$

其中

$$\mathbf{v} = (1/m)(\hbar\nabla\theta - q\mathbf{A}/c) \quad \text{和} \quad U = -(\hbar^2/2m)1/\sqrt{\rho}\nabla^2\sqrt{\rho}. \quad (10.90)$$

附帶的說，

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m} \left\{ \psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \psi + \left[\left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \psi \right]^* \psi \right\} = \rho \mathbf{v}$$

是機率流而不是電流。

現在，所有這些怎樣應用到超導？在超導體中，在基態的電子都是成對出現而自旋是相反。這樣的電子對最低能量的線性組合可以考慮成是一個粒子。因為自旋是零，“粒子”服從玻色統計，而一個超導體的基態有非常多的“粒子”在同一個態。如果 ρ 是對 ψ 歸一化的，方程式(10.89)描寫單“粒子”的運動，但是因為“粒子”是玻色子，任何數目都可以在同一個態而 ρ 就是粒子密度。

注意 $q = 2e$ 和 $m = 2m_e$ 是兩倍電子的有效質量。同時要注意如果 ρ 是數目密度，我們會被迫去修改 \mathcal{L} 使得 ρ 不會偏離材料的一些特徵值，如 ρ_s 。我們要對 \mathcal{L} 加上一項

$$\frac{\alpha}{2}(\rho - \rho_s)^2,$$

α 並不來自靜電學，因為靜電學只限定 $\mathcal{N}_s + \mathcal{N}_n = \text{常數}$ ，其中 $\mathcal{N}_s = \rho$ 。我們不會再討論 α 了。

方程式(10.89)可以換成以下的方程式

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} &= 0, \\ m \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] &= q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) + \nabla U, \end{aligned} \quad (10.91)$$

其中

$$\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}.$$

方程式(10.91)只不過是流體力學的方程式。第一個方程式就是流體的守恆方程式，而第二個就是 $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ ，而 U 可詮釋成是一個壓力。由於 \mathcal{L} 中的 $\alpha/2(\rho - \rho_s)^2$ 項， U 不會再是由方程式(10.90)所給出。正如馬克士威方程式描寫很多光子在同一個態的運動，方程式(10.91)是很多超導“粒子”在同一個態的巨觀方程式。

從方程式(10.90), $m\mathbf{v} + q\mathbf{A}/c = \hbar\nabla\theta$ 是一個梯度: 因此它的旋度是零。如果 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ 是零, $\nabla \times \mathbf{v} = 0$ 而流體是非旋性。從方程式(10.90)

$$\hbar(\theta_2 - \theta_1) = \int_1^2 \left(m\mathbf{v} + \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \cdot d\mathbf{s}.$$

如果第一點=第二點, 我們得到

$$\begin{aligned} \hbar(2\pi n) &= \oint \left(m\mathbf{v} + \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \cdot d\mathbf{s} = \frac{q}{c} \oint \left(\frac{mc\mathbf{v}}{q} + \mathbf{A} \right) \cdot d\mathbf{s} \\ &= \frac{q}{c} \oint (\Lambda' \mathbf{j} + \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{s}, \end{aligned}$$

其中 n 是一個整數和 $\Lambda' = mc/q\rho_s = -2m_e c/2e\rho_s$ 。

$$\oint (\Lambda' \mathbf{j} + \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{s} = -\frac{2\pi\hbar c}{2e} n \approx -(2.09 \times 10^{-7} \text{高斯公分}^2) n. \quad (10.92)$$

這之後, 將 n 換成 $-n$ 。

對一個單連通超導體(就是沒有洞的超導體) V 和 \mathbf{A} 在每一處都是連續; 所以 $n = 0$ 。結果會是 $\mathbf{A} = -\Lambda' \mathbf{j}^*$ 。但是假設超導體是一個環狀。場不會深入的進去環裡面(參考10.1節), 所以沒有電流深入在環裡面。在一個合理厚大環的中心附近的一個積分路徑,

$$2.09 \times 10^{-7} n = \oint (\Lambda' \mathbf{j} + \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{s} = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = \iint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S}. \quad (10.93)$$

方程式(10.93)預言了通過一個環的磁通量是量子化, 而實驗證實這個預測。更進一步, 如果 q 是 e 而不是 $2e$ 的話, n 的係數會比實驗值大兩倍。

這一節中的觀點還有一些其他很有趣的應用。考慮兩片相同的超導體中間隔著一個絕緣體(圖10.25)。

如果 Δx 足夠大, 兩個超導體互相不影響而

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i} \psi_1 &= E_1 \psi_1, \\ -\frac{\hbar}{i} \psi_2 &= E_2 \psi_2. \end{aligned}$$

*這個方程式跟方程式(10.2)是一樣。記得方程式(10.2)的 \mathbf{j} 是電流而不是上面所說的機率流

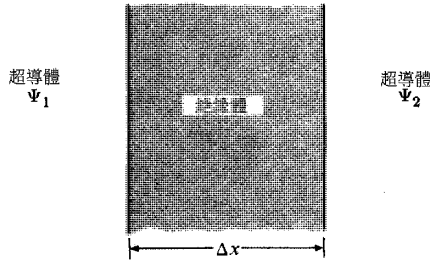


圖 10.25: 一個寬度為 Δx 的絕緣體，在兩個相同的超導體之間。

如果絕緣體兩端有一個電壓 E_1 可以跟 E_2 不一樣。如果 Δx 是很小，勢壘穿透現象允許一部分的 ψ_2 漏泄進去 ψ_1 的區域，倒過來也是一樣。因為薛丁格方程式是線性和齊性，漏泄進區域1的速率正比於 ψ_2 ，反之亦然。可以証明

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_1 &= E_1\psi_1 + a\psi_2, \\ -\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_2 &= E_2\psi_2 + a^*\psi_1, \end{aligned} \quad (10.94)$$

其中如果向量勢為零 a 是實數。如果有向量勢的話

$$a_{\mathbf{A}} = a_0 e^{(iq\mathbf{A}/\hbar c) \cdot \Delta \mathbf{x}}.$$

我們取 a 為實數，而將更一般的情形留給讀者去解。如果我們寫成 $\psi = \sqrt{\rho}e^{i\theta}$ ，方程式(10.94)給出

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{1}{2\sqrt{\rho_1}}\dot{\rho}_1 + \hbar\dot{\theta}_1\sqrt{\theta_1} = E_1\sqrt{\rho_1} + a\sqrt{\rho_2}\exp[i(\theta_2 - \theta_1)] \quad (10.95)$$

和一個相似的方程式，只是將“1”和“2”交換。將方程式(10.95)的實部相等我們發現

$$\hbar\dot{\theta}_1 = a\sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}\cos(\theta_2 - \theta_1) + E_1,$$

而將“1”和“2”交換給出

$$\hbar\dot{\theta}_2 = a\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \cos(\theta_2 - \theta_1) + E_2.$$

同樣地，

$$\dot{\rho}_1 = -a\frac{2a}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2} \sin(\theta_2 - \theta_1) = -\dot{\rho}_2.$$

$j = -\dot{\rho}_1$ = 通過連接的電流。定義

$$\delta \equiv (\theta_2 - \theta_1), \quad j_0 \equiv \frac{2a}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2} \approx \frac{2a\rho_s}{\hbar}.$$

如果 $\rho_1 \approx \rho_2$ ，我們得到

$$\begin{aligned} j &= j_0 \sin \delta, \\ \frac{d\delta}{dt} &= \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{qV}{\hbar} = \frac{2eV}{\hbar}, \end{aligned} \quad (10.96)$$

其中 V 是連接兩端的電壓。

現在假如我們製作出如圖10.26的裝置。如果 $\delta = \theta_2 - \theta_1$ 和 $\delta' = \theta'_2 - \theta'_1$ ，則

$$j_{\text{總}} = \text{自由流過裝置的電流} = j_0(\sin \delta + \sin \delta'). \quad (10.97)$$

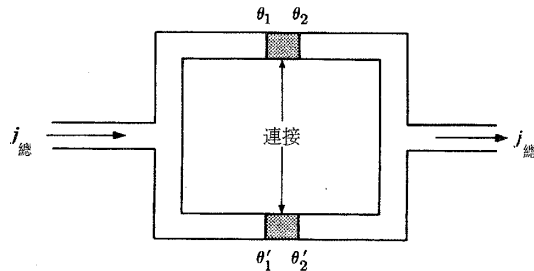


圖 10.26: 一個二連接的裝置。

在圈的超導部分 $\nabla\theta = (1/\hbar)(m\mathbf{v} + (q\mathbf{A}/c))$ ，所以

$$2\pi n = \text{通過圈的}\theta\text{改變} = \delta' - \delta + \oint \frac{1}{\hbar} \left(m\mathbf{v} + \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \cdot d\mathbf{s}.$$

但是如果電線和接頭是足夠粗大， \mathbf{v} 是很小，而

$$2\pi n = \delta' - \delta + \frac{q}{\hbar c} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = \delta' - \delta + \frac{q\varphi}{\hbar c}, \quad (10.98)$$

其中 $\varphi = \iint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S}$ 是通過圓圈的磁通量。

方程式(10.19)可以用圖形來表示如果我們注意到

$$j_{\text{總}} = j_0(e^{i\delta} + e^{i\delta'}) \text{的虛數部分}.$$

在複數平面上， j 就正如圖10.27所顯示一樣。一個小的電壓可以令 δ 和 δ' 隨時間變化，但是 $\delta - \delta'$ 只是通過圓圈的磁通量的函數。給出一個通過圓圈的磁通量， $j_{\text{總}}$ 的最大值可以從以下的簡單幾何得出

$$j_{\text{最大}} = 2j_0 \cos \frac{(\delta' - \delta)}{2} = 2j_0 \cos \frac{e\varphi}{\hbar c}. \quad (10.99)$$

我們可預言 $j_{\text{最大}}$ 會跟 φ 成週期性變化，正如圖10.28所顯示一樣。相繼的最大點相隔距離代表一個很小的磁通量(數量上是 10^{-7} 高斯公分)。像圖10.29的一些現象確實被觀察到。圖10.29與圖10.28的差別有三點:

1. 尺度不同。
2. 當 φ 增加時，振盪會消滅為零。
3. 當 φ 增加振盪的一個非零的下限會出來。

以上的實驗類比於光學中的雙狹縫實驗。在光學裡，如果狹縫有有限的寬度，亮度要乘上一個單狹縫的繞射圖樣，而對大的角度振盪會消滅為零。在我們的實驗有一些磁場會通過接頭材料，所以沿著接頭 δ 和 δ' 不會是均勻。沿著接頭 δ 的分散程度對應於光學雙狹縫實驗狹縫間的“寬度”，而它有同樣的效應。

當振盪消滅為零時出現的非零下限是因為電子對偶的速度 \mathbf{v} 不為零。像圖10.30劃出來的實際儀器左邊與右邊並不相同，所以 $\oint \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s}$ 不一定等於零。

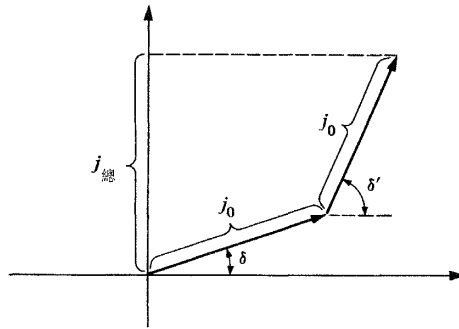


圖 10.27: 在複數平面的電流 j_0 。

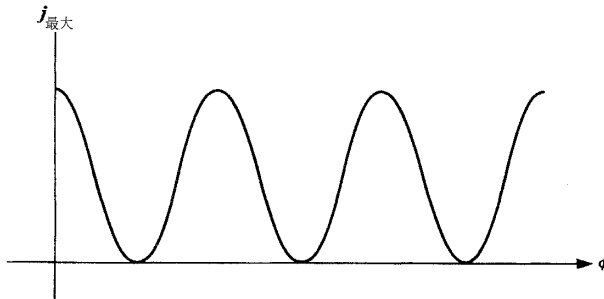


圖 10.28: 最大電流 $j_{\text{最大}}$ 的理論週期性變化。

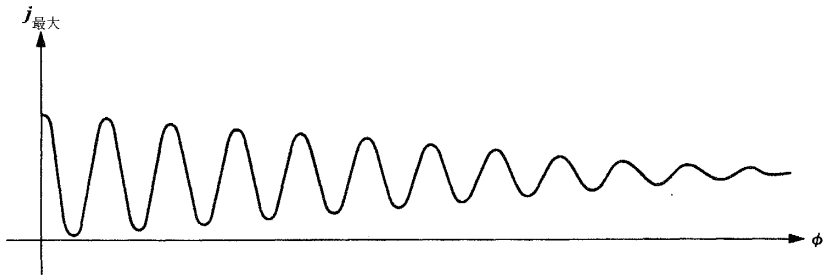


圖 10.29: $j_{\text{最大}}$ 的實驗變化。

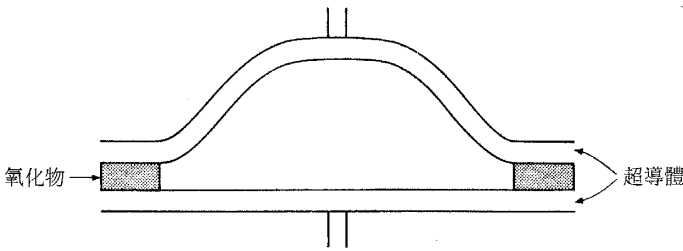


圖 10.30: 雙狹縫儀器。

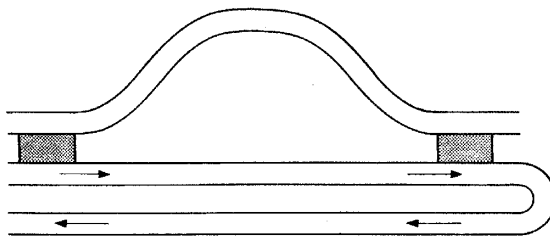


圖 10.31: 同上，底部的薄片彎成兩段。

如果通過圓圈的磁通量是由穿過圓圈的螺線管所產生的，振盪不會消滅為零因為沒有磁場通過電流的路徑。事實上改變 φ 會令到 $j_{\text{最大}}$ 改變表示向量位勢 \mathbf{A} 直接影響電子的運動。 \mathbf{B} 磁場只是人們創造出來為了要用一些存在在物件位置的量去描寫物件的運動。這裡矢量位勢盡了這個目的。

我們可以在圖10.31劃出來的裝置的超導體下底薄片通過電流。如果下底薄片彎過來則在圈中不會有磁場。但是現在我們可以加上一項

$$\frac{m}{\hbar} \int \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s} = \frac{m}{\hbar \rho_s} \int \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s} = \frac{m}{\hbar q \rho_s} \int q\mathbf{j} \cdot d\mathbf{s}$$

到 $\delta - \delta'$ 相位差上。

積分的路徑是沿著超導體底部的薄片。如果我們量度產生振盪最高點一個特定偏移所需的電流，我們可以找出 $m/\hbar \rho_s q$ 。記得 $\Lambda = \rho_s q/m$ 。

另一個我們可以做的實驗是將圖10.30顯示出來的裝置轉動。如果 \mathbf{b} 是

一個向量，

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\mathbf{b}}{dt}\right)_{\text{rot}} &= \left(\frac{d\mathbf{b}}{dt}\right)_{\text{在一個角速為}\omega\text{旋轉的系統中測量}} \\ &= \frac{d\mathbf{b}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{b}. \end{aligned}$$

所以，例如，如果一個粒子的位置就叫做 \mathbf{r} ，

$$(\mathbf{v})_{\text{rot}} = \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)_{\text{rot}} = \mathbf{v} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}.$$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{\text{rot}} &= \left(\frac{d\mathbf{v}_{\text{rot}}}{dt}\right)_{\text{rot}} = \frac{d(\mathbf{v})_{\text{rot}}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times (\mathbf{v})_{\text{rot}} \\ &= \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \frac{d\mathbf{r}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times (\mathbf{v})_{\text{rot}} \\ &= \mathbf{a} - \boldsymbol{\omega} \times [(\mathbf{v})_{\text{rot}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}] - \boldsymbol{\omega} \times (\mathbf{v})_{\text{rot}} \\ &= \mathbf{a} - 2(\mathbf{v})_{\text{rot}} \times \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}). \end{aligned}$$

略去 $\boldsymbol{\omega}$ 的二階項，在轉動的座標我們看到會加上一個有效的力

$$2m(\mathbf{v})_{\text{rot}} \times \boldsymbol{\omega} = \frac{q(\mathbf{v})_{\text{rot}}}{c} \times \frac{2m\boldsymbol{\omega}c}{q};$$

就是，一個有效的磁場 $\mathbf{B} = 2m\boldsymbol{\omega}c/q$ 。

回到量子力學，我們看到這個有效的磁場產生一個有效的 \mathbf{A} 出現在罕密吞算符裡。在我們的轉動圓圈的實驗，最大的電流會隨著角速度改變而改變。利用這個實驗我們可以量度出 q/m 。

與上面所描寫的相關裝置可以有很多用處。它們可以反應的非常快所以大家都傳言我們可以利用磁場的振動去偵察到無線電波。更有可能的話，這些裝置可以量度小的磁場(更實際地是磁通量)準確到很高的程度。也許它們可以用來維持一個固定的磁場(更實際地是磁通量)準確到很高的程度。也許它們對電算機的資訊儲存很有用處。會有情形它們可以作為應變力的量度器，令 \mathbf{B} 固定而偵察面積的改變。



第十一章 超流

11.1 簡介：相變的性質

在2.18°K時液態氦⁴會經歷一個相變，這可以用一個很壯觀的示範顯示出來。當正常的液態氦，稱為HeI，在沸點降溫到2.18°K時，沸騰突然間停止而寧靜的低溫變化態，液態氦II(HeII)出現。HeII不會沸騰。這個突然的相變也可以從比熱的量測顯示出來(參考圖11.1)。比熱曲線的形狀與“λ”字母相似，而結果是相變溫度2.18°K通常叫做“λ-點”。跟據實驗結果λ-點兩邊的比熱曲線可以推斷為

$$c_v = \left. \begin{array}{l} a_{>} \\ a_{<} \end{array} \right\} + b \ln c(|T - T_\lambda|),$$

其中 $a_{>}$ 是相對於 $T > T_\lambda$ (HeI)而 $a_{<}$ 是相對於 $T < T_\lambda$ (HeII)的常數。這個結果目前還沒有辦法從理論導出來，這仍然是超流一個還沒有解決的問題。在很低溫度時比熱正比於 T^3 ，這是一個已知的關係。

液態氦的性質：在λ-點下的液態氦，就是HeII，或叫“超流氦”，展現出幾個不尋常的性質。

1. 之前已經注意到HeII不會沸騰(雖然會有蒸發)。這可以用HeII的熱傳導係數基本上為無窮大的假設來解釋。
2. 比似乎無窮大的熱傳導係數更不尋常的是零黏滯性(在某些情形下)或叫HeII的超流性。曾經證明在一個臨界速度 V_c 之下，HeII零阻力地流過一個細小的毛細管，這就叫做“超漏隙”。此外當毛細管直徑減少時 V_c 會增加。但是觀察毛細管的流量並不是測量黏滯性的唯一方法。如果將一個圓柱體放在一個液態氦HeII槽中跟著將它旋轉，這樣轉動的圓柱體與氦之間有動量交換，這表示在這個實驗環境之下黏滯性並不是零! 這些量度黏滯性的實驗可以粗略地解釋成假設HeII是由兩個流體的緊密混合所組成——

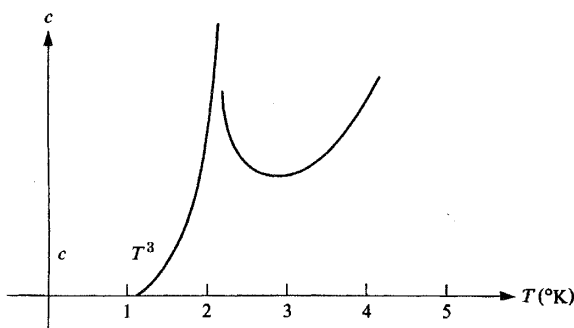


圖 11.1: 在臨界溫度附近氦的比熱。

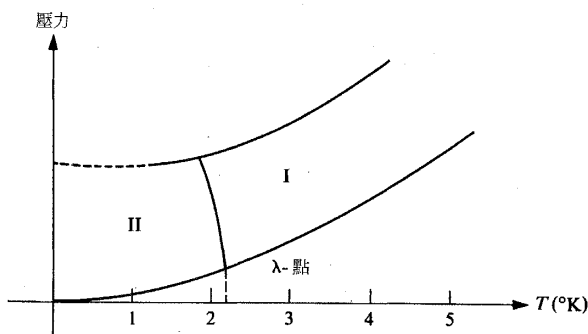


圖 11.2: 在臨界溫度附近氦的相圖。

個零黏滯性流體密度是 ρ_s 和其他一個有正常的黏滯性而“密度”是 ρ_n^* 。這樣只是零黏滯性的部分流過毛細管而正常的部分能與轉動的圓柱體作用。要解釋實驗的數據，我們一定要假設 ρ_n/ρ_s 是溫度的函數。

3. HeII的第三個不尋常的性質就是“熱機械”或“噴泉效應”，和相關的“機械致熱效應”。

考慮兩個裝著HeII的容器由一個超漏隙連結起來(圖11.3)。讓每一邊的密度 ρ 和溫度 T 都保持不變。這樣就會有超流體流過超漏隙直至兩邊的壓力差 ΔP 滿足 $\Delta P = \rho s \Delta T$ 。 s 是比熵。這樣的溫度差給出壓力差就叫做熱機械效應。如果其中一個容器是一支細管則壓差會產生液態氦的噴泉(圖11.4)。

*“密度”上引號的原因會在以後說明白。

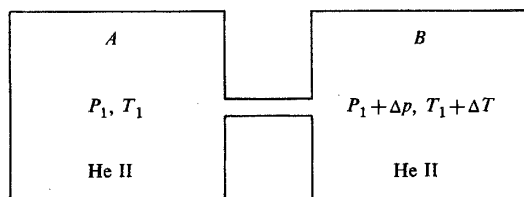


圖 11.3: 熱機械效應。

如果圖11.3的兩個容器都保持一個恆定的壓力而這時從A到B有質量的流動，B容器會降溫。這就是機械致熱效應。如果將二流體觀念推廣，使得現在假設超流體部分不止有零黏滯性而且攜有零的熵，則可以同時定性和定量解釋熱機械和機械致熱效應。例如，機械致熱效應中B容器的降溫就是我們所預料的如果傳遞的質量有零熵而這樣就是零溫度。

一個零熵零黏滯性的超流體流動也可以解釋HeII的不尋常熱傳導係數。

HeII大部分的其他“超流”性質都可以用以上的性質來解釋。例如，在一個燒杯裡的液態HeII會爬上燒杯的表面沿邊上溢出。這會持續進行直至燒杯完全沒有液體(我們假設氦的溫度一直都在 λ -點之下)。這個頗為特殊的行為可以用蒸發的普通物理和HeII的無窮導熱係數與零黏滯性來解釋。

如果任何正常的液體放在一個燒杯裡面我們會預期，因為液體與燒杯分子之間的凡得瓦吸引力，一層的液體會在燒杯的牆壁上形成，它的厚度會隨高度而減少。但是對所有的液體除了HeII外層塊的形成會因牆壁與

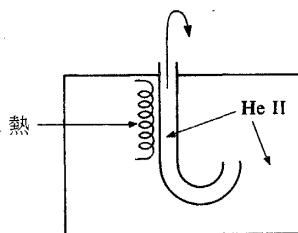


圖 11.4: 噴泉效應。

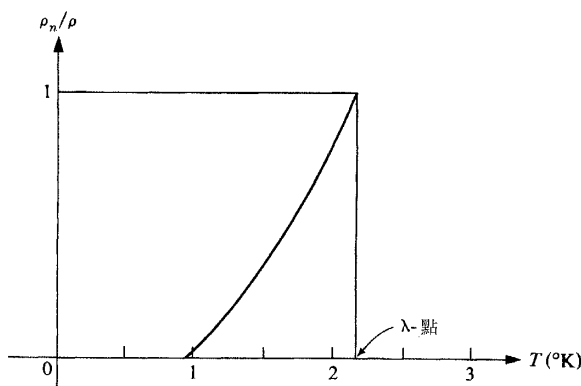


圖 11.5: 安度烈卡殊維里的實驗。

液體間小而有限的溫度差乃至於汽壓差所抑制。因此，取決於牆壁是比較熱或比較冷，一是牆壁的層塊急速的蒸發或是形成滴顆而變回液體。在HeII中，不尋常的熱傳導係數防止任何溫差的建立，而結果是層塊沿邊旁爬過頂端。

蘭道的二流體理論: 我們看到黏滯性實驗和熱機械效應同時可以用液態氦HeII的二流體模型(粗略地)來解釋。在1940年提薩*利用二流體的觀念引進了一個唯象理論，而在1941年蘭道†也提出另一個形式的理論。因為蘭道的觀點是比較有深度，我們將集中討論他的方法。

考慮HeII包含一個理想的背景流體(這有零熵和黏滯性)，加上一些類型的激發態，在目前的階段可以考慮成是聲子態。這個簡單的假設解釋了超流的很多性質。(這個模型有點像一個固體包含一個背景晶格加上聲子激發態。)根據蘭道的觀點激發態就是正常部分。

首先一個“聲子氣體”的比熱在低溫時正比於 T^3 ，這與圖11.1相符。其二，當理想的背景流體流過一個超漏隙時聲子是不允許的因為它們與牆壁碰撞。這樣理想的流體出來時並沒有激發態，所以是零熵。透過安度烈卡

*提薩的一些想法可以在以下他的論文中看出來：Nature **171**, 913 (1938); J. Phys. et Radium **1**(8), 164, 350 (1940); Phys. Rev. **72**, 388 (1947).

†L. D. Landau, J. Phys. USSR **5**, 71 (1941). 也參考: L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1959, chap. XVI; 和L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1959, chap. VI, §§66-67.

殊維里*的一個非常精巧設計的實驗二流體模型獲得更進一步的證明。一堆緊密包裝在一起的圓盤在一個HeII槽中旋轉。超流部分不會受影響，但聲子(和其他的激發態)會被圓盤帶動而產生一個惰性效果，這可是可以量度出來的。這樣子惰性或叫正常的部分的“密度” ρ_n 就可以量出來。

二流體觀念提示說兩個份量可以振盪到異週相使得HeII在一點的總密度基本上是一樣但是超流和正常份量的差或比率並不一樣。但是激發態的密度是溫度的函數，所以當改變溫度 ρ_n/ρ 也跟著改變。這會引進一種新類型的波傳播稱為“第二類”聲。第二類聲是一個溫度波會被熱激發而非由壓力脈衝所引起。

根據蘭道的觀點，我們可以將第二類聲想成是聲子氣體中的一個密度波。如果在 $T = 0$ 附近聲子的速度是 c (c 當然是第一類聲的速度)，聲波傳播的普通理論預言當 $T \rightarrow 0$ 時第二類聲的速度是 $c_s = c/\sqrt{3}$ (也參考9.2節)。提薩將第二類聲看成與超流部分而非正常部分(聲子)有關，而結果是他預測當 $T \rightarrow 0$ 則 $c_s \rightarrow 0$ 。有一段時間這一點就有爭議，但是後來不久實驗證明了蘭道極端有信心的預測 $c_s \rightarrow c/\sqrt{3}$ 基本上是對的。(實際上在很低的溫度時，小於 0.5°K ， $c_s > c/\sqrt{3}$)。第二類聲與溫度的實際變化曲線在圖11.6給出。

要解釋這個曲線在 λ -點與 1°K 之間的情形一定要假設除了聲子外還有其他的激發態。蘭道導出圖11.7激發態的經驗公式；後來大家發展出理論的計算。在最低溫度時，聲子的平均無礙路程會變得很大；所以要量度第二類聲就變得很困難。

在低溫時， $E(P) = cP$ ，而激發態是聲子。在 P_0 的附近區域，

$$E(P) = \Delta + \frac{(P - P_0)^2}{2\mu},$$

其中 Δ 是一個常數而 μ 是某一些有效質量。蘭道稱這些激發態為“旋子”。

蘭道的二流體模型可以放到一個更定量的層次如果我們考慮一個聲子-旋子氣體的統計力學。

自由能是

$$F = kT \ln(1 - e^{-E(P)/kT}) \frac{d^3P}{(2\pi\hbar)^3} V. \quad (11.1)$$

很清楚的低能量的激發態(聲子)和在 P_0 附近的激發態(旋子)貢獻積分的大部分。但是低於 1°K 很多時聲子的貢獻是最重要。 1°K 以上旋子就佔重要的

*E. L. Andronikashvili, J. Phys. USSR **10**, 201 (1946); Zh. Exsperim. i Theor. Fiz. **18**, 424 (1948).

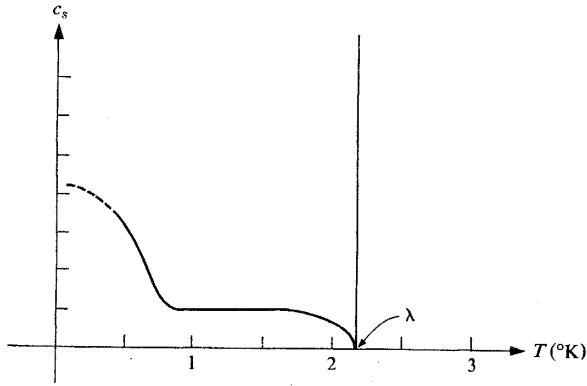


圖 11.6: 第二類聲的速度。

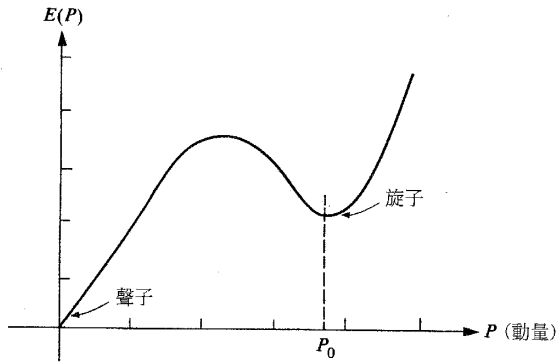


圖 11.7: 聲子與旋子的激發曲線。

角色。

因為聲子($E = cP$)而來的平均能量和比熱可以如以下般計算: 能量為 E 的聲子數目期望值是

$$\frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta(nE)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(nE)}} = \frac{1}{e^{\beta E} - 1} = \frac{1}{e^{cP/kT} - 1}.$$

然後

$$E_{\text{聲子}} = \int_0^\infty \frac{cP}{e^{cP/kT} - 1} \frac{4\pi P^2 dP}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi^5 k^4 T^4}{15h^3 c^3}; \quad C_{\text{聲子}} = \frac{16\pi^5 k^4 T^3}{15h^3 c^3}. \quad (11.2)$$

因旋子($E = \Delta + (P - P_0)^2/2\mu$)而來的比熱是

$$C_{\text{旋子}} = \frac{2\mu^{1/2} P_0^2 \Delta^2}{(2\pi)^{3/2} k^{1/2} T^{3/2} h^3} \left[1 + \frac{kT}{\Delta} + \frac{3}{4} \left(\frac{kT}{\Delta} \right)^2 \right] e^{-\Delta/kT}. \quad (11.3)$$

要了解安度烈卡殊維里的實驗和 ρ_n 的意義，我們要考慮一個移動的聲子-旋子氣體的統計力學。也許要進行的最簡單方式就是假設超流背景部分以 \mathbf{V}_s 速度移動。這樣一個激發態的能量，不管聲子或旋子，由以下公式給出

$$E = E(\mathbf{P}) + \mathbf{P} \cdot \mathbf{V}_s. \quad (11.4)$$

對超導體可導出同一個方程式。一個容易的方法來看出這個關係可以如下般給出。假如一個小精靈浮在流體上踢了一下而產生一個動量為 \mathbf{P} 的激發態。這樣流體的其他部分的速度減少了 \mathbf{P}/M 其中 M 是背景流體的質量。如果流體最後狀況是速度為 \mathbf{V}_s 加上激發態，一開始的時候它的速度一定是 $\mathbf{V}_s + \mathbf{P}/M$ 加上合適的能量足夠產生激發態。所以總能量一定是 $\frac{1}{2}M(\mathbf{V}_s + \mathbf{P}/M)^2 + E(\mathbf{P}) \approx \frac{1}{2}M\mathbf{V}_s^2 + \mathbf{P} \cdot \mathbf{V}_s + E(\mathbf{P})$ 。流體沒有激發態而速度為 \mathbf{V}_s 的能量是 $\frac{1}{2}M\mathbf{V}_s^2$ 。所以需要激發流體但沒有改變流體的速度的能量是 $E(\mathbf{P}) + \mathbf{P} \cdot \mathbf{V}_s$ 。現在應用普通的統計力學，我們會發現動量為 \mathbf{P} 的聲子數目的期望值是

$$N_{\mathbf{P}} = \frac{1}{e^{(E(\mathbf{P}) + \mathbf{P} \cdot \mathbf{V}_s)/kT} - 1}. \quad (11.5)$$

總動量密度明顯地是 $\rho\mathbf{V}_s + \langle \mathbf{P} \rangle$ ，其中

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{P} \rangle &= \int \frac{\mathbf{P}}{e^{(E(\mathbf{P}) + \mathbf{P} \cdot \mathbf{V}_s)/kT} - 1} \frac{d^3 \mathbf{P}}{(2\pi\hbar)^3} \\ &= - \int \frac{\mathbf{P}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{V}_s)/kT e^{E/kT}}{(e^{E/kT} - 1)^2} \frac{d^3 \mathbf{P}}{(2\pi\hbar)^3} + \mathbf{V}_s \text{的高階項} \\ &= -\rho_n \mathbf{V}_s. \end{aligned} \quad (11.6)$$

根據定義

$$\rho_n = \int \frac{(P^2/3kT)e^{E/kT}}{(e^{E/kT} - 1)^2} \frac{d^3P}{(2\pi\hbar)^3} \quad (11.7)$$

換句話說，從剛剛承認的觀點， ρ_n 只是一個導出的觀念而不是任何東西的密度。從方程式(11.6)很清楚地可得出 $(\rho - \rho_n)\mathbf{V}_s = \rho_s\mathbf{V}_s$ ，其中 ρ_s 是超流的密度。

正如在第十章第9節一樣，我們可以考慮一個不穩定態的情形，可最小化 $E - TS$ 加上動量有一個固定期望值的條件。換句話說，現在激發態可以被迫漂移。結果是

$$N_{\mathbf{P}} = \frac{1}{e^{\beta[E(\mathbf{P}) - \mathbf{P} \cdot \mathbf{V}_n + \mathbf{P} \cdot \mathbf{V}_s]} - 1},$$

和 $\langle \mathbf{P} \rangle = -\rho_n(\mathbf{V}_s - \mathbf{V}_n)$ 。

11.2 超流理論—早期的方向

在前一節中我們看到蘭道的二流體理論和經驗導出來的激發曲線(圖11.7)解釋了液態氦很多的超流性質。因此透過激發曲線的理論推演我們可得到超流性的一個深入了解，而當然相變也然。特別地我們要解釋：

1. 為什麼在低能時只有很少的激發態—這是超流的主要特色。
2. 為什麼激發曲線有它的特別形式。
3. 為什麼有相變，和
4. 相變的定量性質。

相變：超流性不能由量子流體力學解釋的證明。雖然為什麼會有一個相變的答案已經知道了有一段時間*，這個問題有一個奇怪的歷史。愛因斯坦、玻色凝結(第一章第9節)預測一個理想的玻色氣體在液態氦的密度會在3.2°K經歷一個很急轉的相變，這是非常接近 λ 點，2.18°K。液態氦⁴服從玻色統計，但是它當然不是一個理想的氣體。可是長期的感覺是 λ 點相變是玻色、愛因斯坦凝結的一種，而以後會證明這確實是真正的情形。

*R. P. Feynman, *Application of Quantum Mechanics to Liquid Helium*, in *Progress in Low Temperature Physics*, Vol. 1, edited by C. J. Gorter (1955). R. B. Dingle, *Theories of Liquid Helium II*, *Advances in Physics* 1, No. 2, p. 111 (1952).

但是蘭道在1941年提出了似乎另一個相變的解釋。蘭道利用一個程序叫做“流體力學的量子化”，發展出一組對易關係，這似乎可以得出能隙，聲子，旋子，等等。蘭道沒有將這個推導出來。但是如果假設流體力學的量子化可以給出激發曲線，似乎超流的大部分包括相變也可以用量子流體力學來解釋。更進一步，因為量子流體力學跟統計無關(蘭道所發展出的一套)，蘭道方法的正確性會給出結論 ^3He 和 ^4He 同樣會有相變，而玻色凝結就不是相變的原因。

因此在一段時間中同時有兩個不同的見解來解釋液態氦的相變。 ^3He 拒絕顯示出現相變當達到越來越低的溫度可能令人懷疑蘭道的假設。但是我想我可以證明量子流體力學並不會預測出激發曲線，這與蘭道和其他人所希望的不一樣。這個證明的大概就如以下說明：

我們考慮一個流體和套用拉格朗日的觀點。就是我們用每一個粒子的位移 $\mathbf{R}(\mathbf{r}_0, t)$ 來描寫流體的狀態。 \mathbf{r}_0 是時間為 $t = 0$ 時粒子的位置，它的效果是標記這個粒子或是用來去辨別它。每一個粒子服從量子力學，而因為粒子是可分辨的，我們不需要考慮量子統計力學。這樣就可以找出一組的對易關係和很容易證明會有很多數目的低能激發態(就是，沒有能隙，等等)。現在我們可以轉換對易關係從拉格朗日到歐拉觀點。在歐拉的觀點，密度，速度，等等是 \mathbf{r} 和 t 的函數其中 \mathbf{r} 是空間中一固定點。結果是這樣得出的歐拉對易關係正是蘭道所得出的對易關係!

因此，根據蘭道的量子流體力學會有很多的低能激發態，而因此不能解釋超流。蘭道的錯誤是他默許假定了粒子是可以分辨的，他忽略了量子統計力學的效應。

超流的理論: 我們現在想從第一原理去解釋超流，給出密度為 ρ_0 的 N 個 He^4 原子的集合。圖11.8給出二體原子間的位勢。從這個圖可以看出氦原子像直徑為 2.7\AA 的硬球。因為在正常的密度每顆原子會有 45\AA^3 的空間，原子互相並沒有緊密壓縮。

大家第一個會問的問題是為什麼 He^4 在零外壓 $T = 0$ 時仍是液體? 如果我們計算氦晶格的位能再加上零點動能，我們就得出總零點能量，而這個結果差不多是正確的數值。但是，動能或是振盪能量是這樣大使得振盪幅度與一個晶格隔距同數量級。因此晶格因晶格振動而“溶解”。除了 He^3 之外，沒有其他物質有這樣高的零點動能對零點能量的比值。這是因為氦是非常地輕(所以有很高的自然頻率)和一個飽和的外殼，使得有很弱的作用力。

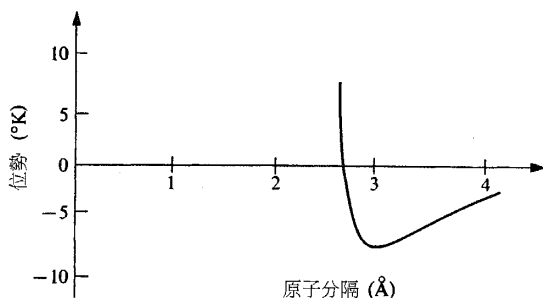


圖 11.8: 原子間的二體位勢。

11.3 波函數的直覺推導: 基態

我們現在轉到HeII的中心特色，就是可提供的低能激發態是非常稀少。我們不要直接看罕密吞量，我們只要“擺擺雙手”，利用簡單系統的類比，劃劃圖，和做一些合理的基於實際直覺的推測來得出解答(波函數)的定性圖像。這樣的定性方法會證明是非常成功。

考慮基態 $\varphi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ ，其中 \mathbf{R}_i 是第 i 個原子的徑向向量。每一組的 $3N$ 數目(N 個徑向向量)會叫做一個“形態”，而可以用三度空間的 N 點來表示， N 點代表 N 個氦原子的位置(圖11.9)。(為了插圖的便利，圖表只可能是二維)。對每一個形態會有一個波幅或數目 φ ，對很可能的形態這

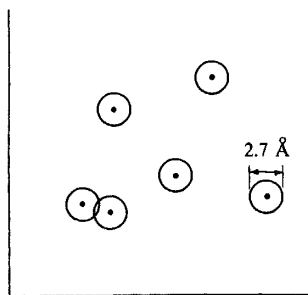


圖 11.9: 氦原子在三度空間的形態。

個數目是很大而對很不可能的形態是很小。我們可以說原子從形態 A “移動”到 B 來描寫兩個形態， A 和 B ，的差別。“移動”這個字並不涉及任何動力學。

現在我們可以對 φ 說什麼? 首先，因為 He^4 是一個玻色、愛因斯坦液體， φ 一定要對稱。就是，交換兩個粒子會使 φ 不變。第二，類比於簡單的玻色系統的定態， φ 是實數而且沒有零交點。就是， φ 永遠都是正的。

要看出為什麼 φ 可取成是實數，考慮 φ 的薛丁格方程式:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i < j} V(r_{ij}) \right] \varphi = E\varphi.$$

很明顯地， φ^* 滿足同樣的方程式: 所以一是 $i\varphi$ 是實數或是 $\varphi + \varphi^*$ 是薛丁格方程式能量為 E 的一個非零實數解。

如果有幾個簡併的本徵函數，我們先選一個解，用它來做出一個實數的本徵函數 φ_1 ，然後考慮垂直於 φ_1 的簡併本徵函數空間而重覆這個步驟。這樣子我們可以得到一組能量為 E 的實數本徵函數。

要證明 φ 沒有零交點如果它的能量是可能的最低，我們要證明當給出一個有零交點的波函數 φ 後我們怎樣去找出一個更低平均能量的函數 $|x\rangle$ 。因為 $|x\rangle$ 是可能的最低能量的基態，我們就可以證明 φ 不是基態，而因此基態不能有零交點。假設我們固定 φ 裡面所有的變數除了 ξ ，而設 $\varphi(x_1, x_2, \dots, \xi, \dots) = \Phi(\xi)$ 正如在圖11.10a所顯示的。然後建立一個新的波函數如圖11.10b所顯示的。這個波函數對

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right)^2, \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right)^2, \text{和 } \varphi^2,$$

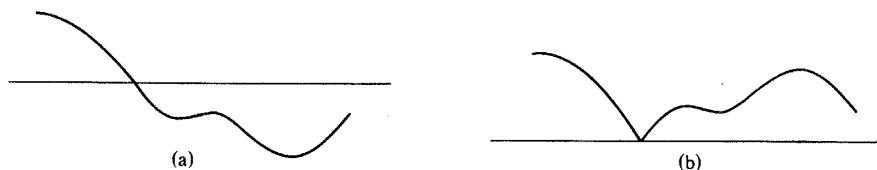


圖 11.10: 給出一個有零交點的波函數，我們永遠可以找出一個更低能量的解。



圖 11.11: 圖11.10b的平滑化版本。

有相同的值，而因為能量可以表達成

$$\langle E \rangle = \frac{\int \varphi H \varphi d^{3N} \mathbf{R}}{\int \varphi^2 d^{3N} \mathbf{R}} = \frac{\int [1/2m \sum_i (\nabla_i \varphi)^2 + \sum V \varphi^2] d^{3N} \mathbf{R}}{\int \varphi^2 d^{3N} \mathbf{R}}, \quad (11.8)$$

我們新的波函數跟舊的有相同的能量。我們現在只要將波函數弄得比較平滑就可以降低能量(參考圖11.11)，就是，我們可以在零交點附近不需要怎樣增加 φ^2 就可以大大地減少 $(\nabla \varphi)^2$ 。

隨著的結果是最低能量的態是非簡併的。如果它是簡併，我們可以適當選擇 c_1 和 c_2 做出一個有零交點的波函數

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2,$$

而所以就不會有最低的可能能量。因此我們可以取最低能量的態是實數而且每一處都是非負的。圖11.8表示氦原子差不多是硬球。因此(例如，圖11.9)任何有兩個重疊原子的形態會給出很小的波幅—就算是零罷。從方程式(11.8)我們看到當 φ 有很大的梯度時能量是很高。因此我們要求基態波函數 φ 變化得越慢越好。現在考慮在圖11.12中，原子 \otimes 在“移動”，而其他原子是固定的。對形態(b) φ 一定是非常小；不然就會有很高的梯度當 \otimes 移動一個很小的距離從(b)到(c)。換句話說，兩個原子是非常接近的形態是非常不可能，而在基態時最有可能的形態是原子會大概很平均的分佈(圖11.12a)。

這樣我們推導出 φ 是對稱，實數，永遠是正的，當原子平均分佈時會是最大，而有擠壓時是最小。一個滿足這些需求的公式是：

$$\varphi = \exp \left[- \sum_{ij} f(r_{ij}) \right] = \prod_{ij} F(r_{ij}) \quad (11.9)$$

其中 r_{ij} 是第 i 個與第 j 個原子間的距離，而 F 差不多是如圖11.13所給出的形

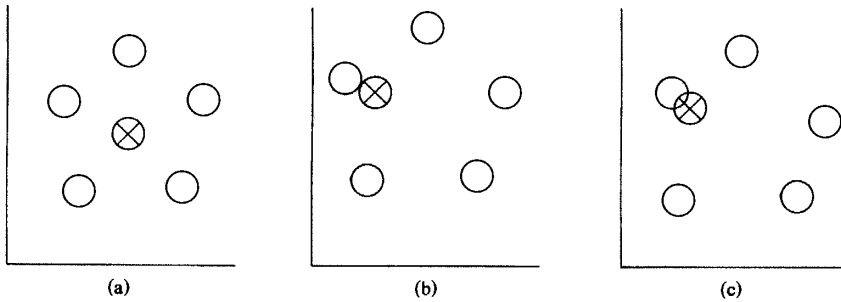


圖 11.12: a, b, 和 c. 一個原子在“移動”而其他都在固定位置的一個形態。

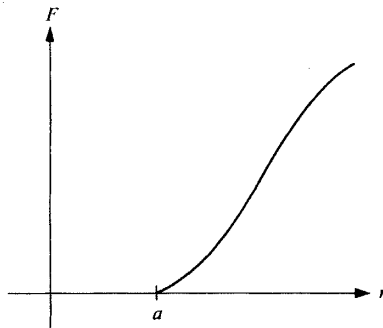


圖 11.13: 方程式(12.9)的 F 函數。

式。有時我們會用一些簡單的函數大概來擬合圖11.13的曲線，諸如 $F = 1 - a/r_{ij}$ 。因為 φ 是用一個函數 F 來表達，很自然會問為什麼我們不用一個變分法來定出 F 來。答案是對所有 $3N$ 變數的積分不能簡單地用 F 來表達出來。

注意基態的非簡併性表示對任何多粒子系統它是一個對稱的態，當粒子是完全相同的。因為罕密吞算符在相同粒子的系統做一個重新排列 P 是不變的，這樣如果 $\varphi(\mathbf{R})$ 是一個基態 $\varphi(P\mathbf{R})$ 也是一個基態。但是因為並沒有簡併態，我們一定要有

$$\varphi(P\mathbf{R}) = \alpha_P \varphi(\mathbf{R}),$$

而因為 $\varphi(P\mathbf{R})$ 永遠都是正的和是一個實數(所有 φ 值都是)我們有 $\alpha_P = 1$ 。

因此 φ 是完全對稱。(記得這個函數可能還不被統計所允許。)

激發態: 超流的解釋: 再一次, 根據更簡單的玻色系統的類比, 第一個激發態波函數 ψ 一定有一個零交點而且是對稱的。因為 φ 永遠都是正的和 $\int \varphi \psi d^{3N} \mathbf{R} = 0$, ψ 對一半的形態是正的而其他的一半是負的。我們現在來到超流的主要論點: 唯一的低能激發態是聲子。聲子是壓縮的激發態, 或者是每個原子有微小位移使得密度有所改變。對有低能量的聲子, 密度的起伏一定會經過一個很長的距離; 換句話說, 聲子一定要是長波的。中心的問題就是去瞭解為什麼除了聲子沒有其他的態有這樣低的能量。

如果現在我們假設 ψ 不是一個聲子態, 它一定要與 φ 和其他的聲子態互相垂直。這表示對不會改變大規模密度的形態改變 ψ 一定要從正變化到負。如果 ψ 要是低的能量, 從正到負的改變一定要很慢, 就是, 它要牽涉原子的大規模“移動”。但是事實上粒子是不可分辨而且服從玻色統計令這樣的移動不可能!

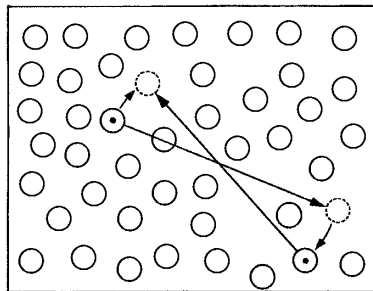


圖 11.14: 兩個形態(實線與虛線)因原子的大移動(長箭頭)而生, 實際上可以用小很多的調整(短箭頭)來達成因為原子的相同性。(從參考1)。

現在讓我們將第11.2節引用的第一篇參考節錄出以下說明*:

“對一些原子的形態函數 ψ 取最大的正值。讓我們稱這個形態為A, 而原子的特殊位置為 α -位置。我們說 α -位置要很平均的分隔, 使得原子不會重疊, 而且更進一步看, 在一個大尺度下, 它們的密度差不多是均勻的。同樣地, 讓我們稱形態B, 原子位置為 β , 這個態 ψ 有它最大的負值。現在我們想讓B和A相差得越大越好。從A轉成B, 我們希望要一個長距離很多的調整來做這個轉變。否則 ψ 從正到負變化得太快和太容易, 我們的波函

*R. P. Feynman, Ibid.

數會有很高的梯度，而這個態的能量就不會可能是很低。

“嘗試做一個排列使得A需要一個很大的位移變動到B。一開始你會認為這是很容易。例如(參考圖11.14)，在A取裝著液體箱子左邊的一些原子而將它移動到容器的另一邊，而叫這個形態為B。這裡有一個問題就是當一個原子從一邊移到另一邊，就會有一個洞留在左邊而有多一個的原子在右邊。這表示有一個密度變化。要避免這個情形我們可以想像同時有另一個原子從右邊移到左邊而各個的洞和緊密壓縮只要稍為調整幾個鄰近原子就可以磨平。這樣的兩個原子的移動，每一個移動都要經過整個容器的距離，一個從左到右而另一個從右到左，應該是一個大的位移，所以B和A會看起來不一樣。但是這並不對。

“原子要被看成是完全相同；波幅不能跟某一個特定原子有關。我們不能讓 ψ 改變如果我們只是將原子做一個排列。這個大位移可以用兩步來達成。第一步排列那些 α -位置的原子，這些原子接近最後B形態的原子位置。這一步沒有改變 ψ 因為所有的原子仍然在 α -位置的相同形態。然後改變到形態B透過小的調整，沒有一個原子會移動多於半個原子隔距。在這樣小的運動一定要從正到負變化得很快而能量不可能低。因為波函數對原子的排列是不變的，就不可能得到一個與A形態差很遠的B形態。除了聲子)完全沒有非常低能量的激發能可以出現。

“在聲子的情形我們考慮那些形態，當 ψ 改變符號時，密度分佈會有變化。密度變化不能用排列原子來達成。這是為什麼玻色統計不會影響聲子態。但是它孤立的保留聲子態成系統的最低態，所以當T趨近零時比熱也趨近零正如德拜 T^3 定律。這就是瞭解液態氦性質的關鍵的論據*。”

11.4 聲子和旋子

我們都在假設大規模的密度變化就是長波的聲子。可以作這樣假設的原因如下：

設 $\rho(\mathbf{R})$ 為液態氦的密度。這樣 $\rho(\mathbf{R})$ 的傅立葉分析給出 $\rho(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{K}} q_{\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{K}}$ 和

$$H = \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{2} (q_{\mathbf{K}}^2 + C^2 K^2 q_{\mathbf{K}}^2) \quad (11.10)$$

這是一個 $3N$ 個獨立的簡諧振子(簡正模態)集合的罕密吞算符，每一個模態頻率為 $\omega = KC$ 。每一個模態是量子化而依照普通的說法當第 \mathbf{K} 個模態被

*R. P. Feynman, Phys. Rev. **91**, 1291, 1301 (1953); **94**, 262 (1954). R. P. Feynman and M. Cohen, Phys. Rev. **102**, 1189 (1956). R. P. Feynman, *Progress in Low Temperature physics*, (edited by C. J. Gorter), chap. II, (1055).

激發到能量 $E_{\mathbf{K}} = \hbar K C (n + \frac{1}{2})$ ，就有 n 個頻率為 $K C$ 的聲子。對一組獨立的振子基態的波函數是

$$\chi_{\text{基態}} = \prod_{\mathbf{K}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{q_{\mathbf{K}}^2}{K C} \right] = \exp \left[-\frac{1}{2} \sum \frac{q_{\mathbf{K}}^2}{K C} \right]. \quad (11.11)$$

一個動量為 $\hbar \mathbf{K}$ 聲子的低激發態公式是

$$\chi_{\mathbf{K}} = \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}} \frac{q_{\mathbf{K}'}^2}{K' C} \right) q_{\mathbf{K}} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{q_{\mathbf{K}}^2}{K C} \right) = q_{\mathbf{K}} \chi_{\text{基態}}. \quad (11.12)$$

但是，在液態氦的情形 $\chi_{\text{基態}}$ 並不是真正的基態波函數，因為它沒有足夠的短距離細節。例如，它沒有告訴我們兩個原子不能重疊，等等。設 φ 是真正基態，這已經將短距離的因子考慮進去了。這樣類比於方程式(11.12)，真正的低激發態 $\psi_{\mathbf{K}}$ 的公式是

$$\psi_{\mathbf{K}} = q_{\mathbf{K}} \varphi. \quad (11.13)$$

我們在談的是長程的密度起伏和 K 是小的情形。因為算符 $\rho(\mathbf{R}) = \sum_i \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i)$ ，我們得到

$$q_{\mathbf{K}} = \int \rho(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} d^3 \mathbf{R} = \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad (11.14)$$

和從方程式(11.13)和(11.14)

$$\psi_{\substack{\text{聲子} \\ \text{小的 } \mathbf{K}}} = \left(\sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i} \right) \varphi. \quad (11.15)$$

實際上，我們應該替代方程式(11.10)寫下

$$\rho(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{K}} (q_{\mathbf{K}} \sin \mathbf{K} \cdot \mathbf{R} + q'_{\mathbf{K}} \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}).$$

然後

$$H = \sum_{\mathbf{K}} \left(\frac{\dot{q}_{\mathbf{K}}^2}{2} + \frac{\dot{q}'_{\mathbf{K}'}^2}{2} \right) + C^2 K^2 (q_{\mathbf{K}}^2 + q_{\mathbf{K}'}^2).$$

單激發態是 $\psi_{\mathbf{K}} = q_{\mathbf{K}}\varphi$ 和 $\psi_{\mathbf{K}'} = q_{\mathbf{K}'}\varphi$ 。這樣 $\psi_{\mathbf{K}'} + i\psi_{\mathbf{K}}$ 態也代表一個單聲子態，而相等於 $(\sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i})\varphi$ 。方程式(11.15)幫助我們去理解一個單一原子在液態氦中移動不可能是低能的非聲子激發態。對這樣的激發態 $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}\varphi$ 是不對稱的。盲目地對稱化這個函數給出 $\sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}\varphi$ ，這代表一個聲子激發態。但是我們可以有一個(對稱)波函數 $\sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}\varphi$ 如果 $1/K$ 差不多是原子隔距 a 的等數量級。這樣的一個激發態的能量是

$$E = \hbar^2 K^2 / 2m \sim \hbar^2 / 2ma^2,$$

這是很接近一個旋子的激發能量。

旋子: 更高能量的激發態: 我們已經看到低能的非聲子激發態是不可能。換句話說，原子不可能有長距離的移動而不改變它的密度。所以現在讓我們嘗試建立一個波函數 ψ 從正變化到負，沒有密度的改變，越可能的慢，但當然只牽涉到短程移動。

再一次設 A 為 ψ 取最大正值的形態而 B 是 ψ 取最大負值的形態。 A 形態的原子位置就叫做 α -位置而 B 形態的原子位置就叫做 β -位置。從 A 轉換到 B 只牽涉每一個原子細小的位移但牽涉一個越可能大的總移動。我們知道 A 形態的 α -點一定是均勻的分隔， B 形態的 β -點也是。這些條件代表正如圖11.15 所顯示 β -點是在 α -點之間。

假如在一瞬間每一個原子一是在 α -點或是在 β -點，而設 N_α 和 N_β 為每一種位置的粒子數目。這樣 $\psi = (N_\alpha - N_\beta)\varphi$ 對 A 形態是最大正的，對 B 形態是最大負的，而且從 A 到 B 變化是平滑的。數學上 ψ 可以表達成一個函數 $f(\mathbf{R}_i)$ ，這是等於+1如果 \mathbf{R}_i 是在一個 α -點和-1當 \mathbf{R}_i 是在一個 β -點。

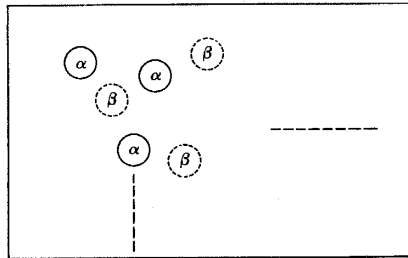


圖 11.15: 在這個形態 β -點是在 α -點之間。

$$\psi = \left(\sum_i f(\mathbf{R}_i) \right) \varphi. \quad (11.16)$$

對一個中間的位置(就是, \mathbf{R}_i 在 α -和 β -點之間) ψ 會平滑地變化如果我們取在極端值+1和-1之間平滑地變化。

我們現在想要用變分法來找出最好的 $f(\mathbf{R})$, 如果

$$\psi = \sum_i f(\mathbf{R}_i) \varphi = F\varphi : \quad F = \sum_i f(\mathbf{R}_i). \quad (11.17)$$

要最小化的能量積分是

$$\langle E \rangle = \frac{\int [\sum_i (\hbar^2/2m) |\nabla_i \psi|^2 + V |\psi|^2] d^{3N} \mathbf{R}}{\int |\psi|^2 d^{3N} \mathbf{R}}. \quad (11.18)$$

當 $\psi = F\varphi$, 這個積分可以寫成一個有趣的方式, 這是一個頗為一般的結果(雖然我們取 φ 為實數和同時假設在無窮遠時 φ 為零)。在方程式(11.18)將 ψ 換成 $F\varphi$ 給我們

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & \left\{ \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \left[\int |F|^2 (\nabla_i \varphi) (\nabla_i \varphi) d^{3N} \mathbf{R} + \int (F^* \nabla_i \varphi) \varphi (\nabla_i F) d^{3N} \mathbf{R} \right. \right. \\ & + \int (F \nabla_i \varphi) \varphi (\nabla_i F^*) d^{3N} \mathbf{R} + \left. \left. \int \varphi^2 |\nabla_i F|^2 d^{3N} \mathbf{R} \right] \right. \\ & \left. + \int V |F|^2 \varphi^2 d^{3N} \mathbf{R} \right\} / \int |F|^2 \varphi^2 d^{3N} \mathbf{R}. \quad (11.19) \end{aligned}$$

對方程式(11.19)右邊的第一個積分做部分積分和代入 $H\varphi = E_0\varphi$ 最後給出

$$\varepsilon \equiv \langle E \rangle - E_0 = \frac{\sum_i \int (\hbar^2/2m) |\nabla_i F|^2 \rho_N d^{3N} \mathbf{R}}{\int |F|^2 \rho_N d^{3N} \mathbf{R}}, \quad (11.20)$$

其中

$$\rho_N(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \varphi^2(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N). \quad (11.21)$$

ρ_N 明顯地是一個給定形態的機率。 ε 是一個激發態的能量, 而 E_0 是基態的能量。

現在回到液態氦問題的特點, 這裡 $F = \sum_i f(\mathbf{R}_i)$ 而我們想對方程

式(11.20)做最小化來找出的最好 f 值。方程式(11.20)的分母變成

$$\begin{aligned} \int |F|^2 \rho_N d^{3N} \mathbf{R} &= \sum_i \sum_j \int f^*(\mathbf{R}_i) f(\mathbf{R}_j) \left[\int \rho_N \prod_{k \neq i, j} d^3 \mathbf{R}_k \right] d^3 \mathbf{R}_i d^3 \mathbf{R}_j \\ &= \rho_0 \int f^*(\mathbf{R}_1) f(\mathbf{R}_2) g(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2, \end{aligned} \quad (11.22)$$

其中

$$\rho_0 g(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = \sum_i \sum_j \int \delta(\mathbf{R}'_i - \mathbf{R}_1) \delta(\mathbf{R}'_j - \mathbf{R}_2) \rho_N d^{3N} \mathbf{R}'.$$

這裡 φ 是歸一的所以 $\int \rho_N d^{3N} \mathbf{R} = N$ = 原子的數目。 ρ_0 是基態的液體數目密度而 $g(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$ 是每單位體積找到一個原子在 \mathbf{R}_2 的機率如果一個原子確定在 \mathbf{R}_1 。方程式(11.20)的分子可以寫成

$$\sum_i \int \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla_i F|^2 \rho_N d^{3N} \mathbf{R} = \rho_0 \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla f(\mathbf{R})|^2 d^3 \mathbf{R}. \quad (11.23)$$

方程式(11.20)現在可以寫成

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2/2m \int |\nabla f(\mathbf{R})|^2 d^3 \mathbf{R}}{\int f^*(\mathbf{R}_1) f(\mathbf{R}_2) g(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2}. \quad (11.24)$$

設變化 $\delta\varepsilon = 0$ 來最小化 ε ，我們得出積分微分方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 f(\mathbf{R}) = \varepsilon \int g(\mathbf{R} - \mathbf{R}') f(\mathbf{R}') d^3 \mathbf{R}'. \quad (11.25)$$

方程式(11.25)的解是 $f(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}$ 。

$$\psi = \left(\sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i} \right) \varphi, \quad (11.26)$$

和

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m S(\mathbf{K})} \quad \text{其中} \quad S(\mathbf{K}) = \int e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} g(\mathbf{R}) d^3 \mathbf{R}. \quad (11.27)$$

$S(\mathbf{K})$ 是中子從液體散射的形態因數而可以從實驗得出來(圖11.16)。從方

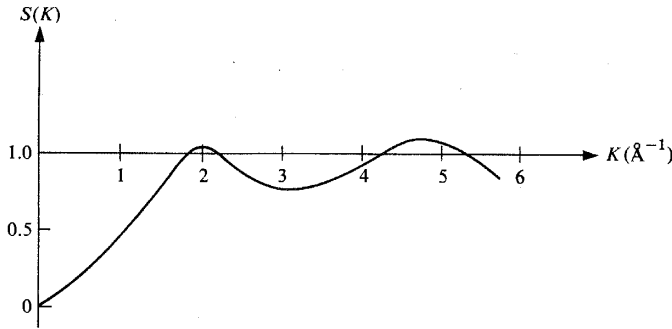


圖 11.16: 從液體散射中子得出的形態因數的實驗結果。

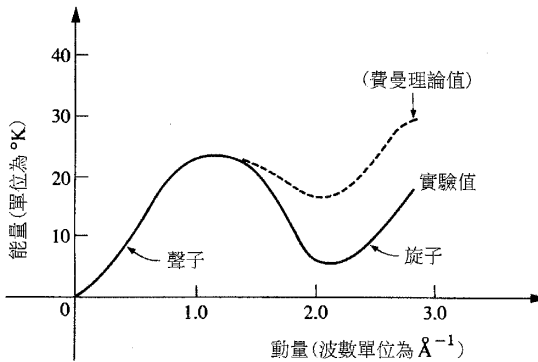


圖 11.17: 實驗和理論的激發曲線。[費曼, Progress in Low Temperature Physics (1955)].

程式(11.27)來看它是 $g(\mathbf{R})$ 的傅立葉變換，這是找到一個原子離開液體一個基態的特定原子距離為 R 的機率。

因為不同動量的態是正交的，方程式(11.27)的能量不只在最小值的時重要，也在這個 K 值的鄰近重要。雖然在導出方程式(11.27)過程中我們假設 $K \sim 2\pi/a$ (就是大的 K)，其中 a 是原子隔距，分析對所有的 K 都成立只要 $\psi = (\sum f(\mathbf{R}_i)) \varphi$ 是一個合理好的波函數。但我們可以從方程式(11.15)看出對小的 K ， $\psi = (\sum_i f(\mathbf{R}_i)) \varphi$ 代表聲子，而是一個很好的波函數。因此方程式(11.26)和(11.27)的結果對所有範圍的 K 都成立。從方程式(11.27)和

圖11.16 我們可以劃出 $\varepsilon(K)$ 。

最小值出現在 $K = 1/a$ 附近，而在這個區域的激發態是旋子。

有興趣要注意的是激發曲線(圖11.17)可以從量度一個入射動量為 $\hbar\mathbf{K}$ 被散射中子的能量損失直接定出來。對一個給定的散射角，會有一個最小的能量損失，這就是一個單激發態的能量 $\varepsilon(\mathbf{K})$ 。

11.5 旋子

一個旋子可以想成是一群小孩滑下滑梯。滑梯就是圖11.18的 AB 部分。滑下去以後，小孩子再回去走上滑梯。

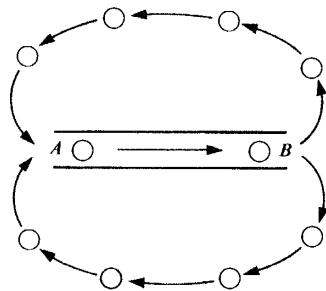


圖 11.18: 一個旋子的圖示性運動。

回流的部分並沒有包括在11.4節方程式(11.26)的旋子波函數

$$\psi = \left(\sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i} \right) \varphi_{\text{基態}} \quad (11.28)$$

但可以如下導出。當我們從方程式(11.28)的旋子構造出一個波包，我們得出一個局部性的激發。這個局部性的波包不會移動，因為旋子的群速是零，這可以圖11.17看出來(這裡 $d\varepsilon/dk = 0$)。這個局部性的激發動量是 $\hbar\mathbf{K}$ 。當我們計算一個旋子的量子電流密度 \mathbf{j} ，我們發現這不是零：

$$\mathbf{j} \neq 0. \quad (11.29)$$

這樣我們就有如圖11.19所顯示的圖像。我們看到 $\mathbf{j} \neq 0$ 在一個局部的區

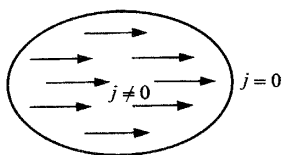


圖 11.19: 旋子的一個波包。

域，而 $j = 0$ 之外。這違反了薛丁格方程，因為這時電流一定要守恆。

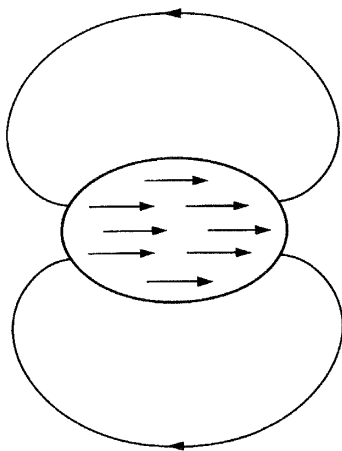


圖 11.20: 電流的守恆。

這個困窘可以避開如果我們考慮波包有一個緩慢回流(圖11.20)。數學上這可以達成，只要我們改進方程式(11.28)而寫下

$$\psi = \left(\sum_i \exp \left[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i + \sum_j f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \right] \right) \varphi_{\text{基態}} \quad (11.30)$$

而找出 $f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ 的最好形式。經過變分之後我們找出最好的形式是

$$\psi = \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i} \left(1 + \alpha \sum_j \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^2} \right) \varphi_{\text{基態}}. \quad (11.31)$$

這個形式有電流守恆。

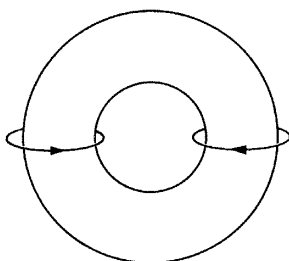


圖 11.21: 一個旋子與一個完美的煙圈有同樣的形狀。

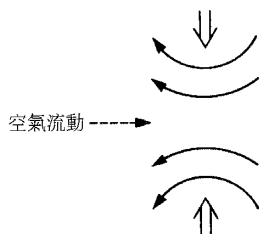


圖 11.22: 兩個煙圈相反漩渦的吸引力受它的運動所平衡。

正如圖11.18和11.20所建議的旋子就像一個古典的煙圈，如圖11.21所顯示。但是有一個差別。煙圈會移動而旋子不會，這點已經提出過。因為兩個不同方向的漩渦會互相吸引(圖11.22)，這就有另一個重大的差別：在煙圈的情形，這個吸引力會被流過的空氣所平衡，使得圓圈不會縮小成一點。對旋子而言，因為它不會移動，圓圈的直徑可以縮減到原子尺度。

當原子在圖11.18的A的位置跑到B的位置時，它回到原來的狀態。這會給出在 $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i}$ 中的 \mathbf{K} 條件。 K 大概是 $1/a$ 的大小，其中 a 就是原子間的平

均距離。這樣與圖11.20中的曲線符合。因此旋子會有動量和速度，大概是

$$p = h/a \quad v = h/ma. \quad (11.32)$$

當有多於一個的旋子，它們會作用。在高溫時這樣的作用變得重要。蘭道和卡拉尼可夫* 從分子動力學計算出第一和第二聲的衰減，他們考慮進去的有聲子-聲子，聲子-旋子和旋子-旋子的截面。

11.6 臨界速度

讓我們找出產生一個動量為 \mathbf{p} 的激發態所需要的能量。假如有一個物體速度為 \mathbf{V} 和質量為 M 產生了一個激發而最後以 \mathbf{V}' 速度移動。利用動量守恆我們看到

$$M\mathbf{V} = M\mathbf{V}' + \mathbf{p},$$

所以物體的新動能為

$$\frac{1}{2}M\mathbf{V}'^2 = \frac{1}{2}M\mathbf{V}^2 - \mathbf{V} \cdot \mathbf{p} + \frac{p^2}{2M}. \quad (11.33)$$

激發的能量寫成是 $\varepsilon(\mathbf{p})$ 。除非

$$\frac{1}{2}M\mathbf{V}^2 > \frac{1}{2}M\mathbf{V}'^2 + \varepsilon(\mathbf{p}),$$

就不能產生激發。所以對大的 M

$$\varepsilon(\mathbf{p}) < \mathbf{V} \cdot \mathbf{p} - \frac{p^2}{2M} \approx \mathbf{V} \cdot \mathbf{p}. \quad (11.34)$$

需要產生一個激發的臨界速度可以從圖11.23顯示出的 ε 與 p 曲線劃出一條切線而定出來。

從這個條件計算出來的臨界速度大約是60公尺/秒。

我們可以說這就是為什麼氦是超流的原因；對小的擾動它不會被激發。雖然這個解釋似乎定性地是對的，速度大約是1公分/秒時會產生激發。現在我們要將我們的位置對換找出為什麼液態He能在這樣小的速度下會被激發的原因。

*對詳細的討論和參考，參考I.M. Khalatnikov, *An Introduction to the Theory of Superfluidity*, W.H. Benjamin, 1965.

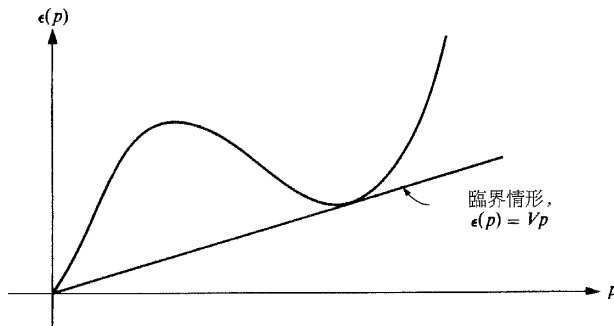


圖 11.23: 臨界速度與 $\varepsilon(p)$ 對 p 的曲線成切線。

11.7 超流體的無旋流

當液態氦進行大體的運動速度為 \mathbf{V} 時波函數是

$$\psi = \exp\left(i\frac{m}{\hbar} \sum_i \mathbf{V} \cdot \mathbf{R}_i\right) \varphi_{\text{基態}}. \quad (11.35)$$

注意方程式(11.35)與方程式(11.15)的聲子或旋子波函數的差別。方程式(11.35)的冪指數部分可以如以下解讀，

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}_{C.G.} = Nm\mathbf{V} \cdot \left(\sum_i \mathbf{R}_i / N\right) = m\mathbf{V} \cdot \sum_i \mathbf{R}_i, \quad (11.36)$$

其中 \mathbf{P} 是整個系統的動量， $\mathbf{R}_{C.G.}$ 是質量中心的座標而 N 是系統的粒子數目。

正如在超導的情形，對一個非均勻的速度我們假設

$$\psi = \exp\left[i \sum_i \theta(\mathbf{R}_i)\right] \varphi_{\text{基態}}, \quad (11.37)$$

而 \mathbf{R} 點的速度場 $\mathbf{V}(\mathbf{R})$ 可以從 $\theta(\mathbf{R})$ 利用

$$\mathbf{V}(\mathbf{R}) = \frac{\hbar}{m} \nabla \theta(\mathbf{R}). \quad (11.38)$$

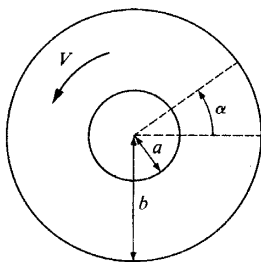


圖 11.24: 在一個雙連通的系統的環流的 V 。

找出來。

從方程式(11.38)我們看出

$$\nabla \times \mathbf{V}(\mathbf{R}) = 0,$$

所以當系統是單連通時就沒有轉動。當系統是雙連通時，我們可以有一個如圖11.24般環流的 \mathbf{V} 的系統。我們取

$$\theta = k\alpha.$$

對這個 θ 的選擇， $V(\mathbf{R})$ 與徑向垂直而大小是

$$|V| = \frac{\hbar k}{mr}.$$

k 受到波函數一定是單值的需求，限定是整數。

$$\begin{aligned} \theta &= n\alpha, \\ |V| &= \frac{\hbar}{mr} n, \end{aligned} \quad *(11.39)$$

和

$$\oint \mathbf{V} \cdot d\mathbf{s} = 2\pi \frac{\hbar}{m} n.$$

*一個漩渦線的量子化首先是 L. Onsager, Nuovo Cimento **6**, Supp.2, 246 (1949) 所提出。

量子化的單位是

$$2\pi \frac{\hbar}{m} = 2\pi \times 1.5 \times 10^{-4} \text{公分}^2/\text{秒}.$$

這個流動的能量是多少? 如果 ρ_0 是流體的密度, 單位為每cc多少個原子, 動能就是(對 $n = 1$ 情形)

$$\text{動能} = \frac{1}{2} \int_a^b \rho_0 m \left(\frac{\hbar}{mr} \right)^2 2\pi r dr L, \quad (11.40)$$

其中 a 和 b 是圖11.24顯示出的半徑而 L 是液體的深度。因此:

$$\text{每單位長度的線能量} = \rho_0 \pi \frac{\hbar^2}{m} \ln \frac{b}{a} = 10^{-8} \ln \left(\frac{b}{a} \right) \text{耳格/公分}, \quad (11.41)$$

其中我們用到 $\rho_0 = (3.6)^{-3} \text{\AA}^{-3} = \frac{1}{45} \text{\AA}^{-3}$ 。如果我們忽略原子的結構而假設它是一個古典連續體的液體含表面張力, 一個單位的線要抵抗表面張力而產生一個洞, 經過我們的計算只可能有 0.4\AA 的半徑。這表示在液體中不會有真正的洞。

對應於一個漩渦線的 energy 可以從方程式(11.41)估計出來。方程式(11.40)中積分的下限 a 可以考慮成是一個大約是原子隔距的長度, 因為在原子隔距之間速度的公式是沒有意義的(同時密度在漩渦中心附近是很低)。 a 的嚴謹的測定會需要我們去解困難的量子力學問題。在差不多所有的應用中 b/a 的比率會是很大, 而它的對數都會大到與 a 的正確值無什關係。就是這個理由我們不會嘗試作詳細的計算, 但是簡單地選擇 a 值接近原子隔距。我們可以隨意地取 $a = 4.0 \text{\AA}$ 。

11.8 超流的轉動*

讓我們考慮在一個罐子轉動的液態氦的狀態(參考圖11.25)。運作上這個狀態定義成是開始時在罐子中放進固態氦(溫度為 0°K , 壓力 > 25 大氣壓下)。首先轉動固態氦, 然後減壓使得固體溶化; 液態氦就會用一開始時給出固態氦的角動量來轉動。氦最後的態會是什麼? 然後我們問這個轉動的氦的最低態是什麼。

對一個給出角動量的系統, 動能是最小當角速度 ω 在液體中每處都是

*R. P. Feynman, *Progress in Low Temperature Physics*, Vol. 1, edited by C. J. Gorter (1955), chap. II.

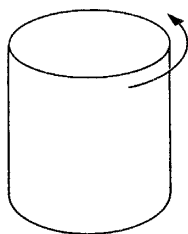


圖 11.25: 含氦的轉動罐子。

常數。但是這個運動並不是無轉動的，因為 $\nabla \times \mathbf{V} = 2\omega$ ，而要使得任何小部分的液態氦轉動需要很大的能量。如果我們考慮成氦是一個剛體在轉動，我們得出轉動一個合理的能量，但是我們不能將氦看成是剛體。要將原子鉗成一個剛體需要很高的能量，而這個能量一定要算進去均速轉動的能量裡面，每一處 $\nabla \times \mathbf{V}_s \neq 0$ 。一個簡單的方法來檢驗以上推算的正確性是去考慮兩個質量為 m 的原子在一個簡諧位勢中。其中一個原子的激發能量是

$$\hbar\omega = \hbar \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}.$$

但是如果原子可以剛性地固定在一齊，這個能量會變成是 $\hbar(k/2m)^{1/2}$ ，這看起來是表示第二個原子的存在允許一個更低能量的激發。這個矛盾可以化解如果我們注意到要將原子固定在一齊需要能量。如果我們只有有限的能量，差不多流體的大部分都會凍結在它們的基態。就是，差不多每一處局部的角動量是零，所以除了某些不連續處， $\nabla \times \mathbf{V} = 0$ 。假如我們假設激發佔有所有的角動量。就是，就算溫度是 0°K 時液體也會有諸如旋子和聲子的激發。激發的數目與種類可以對給出的角動量用能量的最小化條件去找出。對容器是公分的大小，轉速為每秒一弧度，這個能量算出來是差不多是一個剛體以同樣的角速度轉動的能量 10^4 倍。我們一定要放棄這個模型。

因此對一個給出角動量為了要達到一個比較低的能量，我們審查一些並不是每一處地方都是連續的速度場。正如我們在 11.7 節所看到的，我們知道如果在液體的中心有一個洞，可以有環流。因此可以建議出一個解：液體形成一個漩渦繞著一個洞有固定的環流，正如圖 11.26 所分析一樣。速度與半徑成反比變化，在中心附近速度上升至一個很高的速度使得洞裡

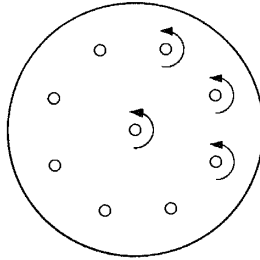


圖 11.26: 從上方看到的容器，漩渦都以同方向轉動。

因離心力而不會有液體。這個態的能量仍會比一個剛體的情形的動能高得多，因為速度不是正比於半徑分佈(固體的情形)而是依半徑增加而減少(參看方程式11.39)。但是它比以上提出來的有激發的連續 V -場仍然是低幾個數量級。

一旦我們承認 V 不一定是連續的可能性我們可以想到一個更低能量的態。假如液體不只有一個在中心的漩渦而是有幾個漩渦。例如，除了中心的一個漩渦之外在一個半徑為 $R/2$ 的圓圈內有一個數目的漩渦分佈，而所有的漩渦都是同方向轉動正如圖11.26所顯示。這裡 R 是容器的半徑。如果在 $R/2$ 處的漩渦數目是很大，這個態就像一個漩渦片，所以切線速度可以有一個跳變當我們從 $R/2$ 的内部跑到外部，正如圖11.27所顯示一樣。這個改進分佈的能量增加可以更補償需要產生更多洞的能量(而更進一步中心的漩渦現在不需要這樣大和高能量)。

繼續這個樣子加上更多的漩渦我們很快就會注意到如果形成更多的漩渦能量永遠都可以降低。但是會有一個極限。由於漩渦強度的量子化，最小的漩渦有環流量為 $2\pi\hbar/m$ 。最後出來的最低能量會是有很大數目的最小強度的漩渦線(我們稱為“單位線”)差不多均勻分佈在流體內。這些線都平行於轉動軸。因為速度場的旋量是每單位面積的環流量，而現在旋量是 2ω ，(根據司托克士定理)會有

$$2\omega \frac{m}{2\pi\hbar} = 2.1 \times 10^3 \omega \text{線/公分}^2 \quad (11.42)$$

其中 ω 是用弧度/秒計算。當 $\omega = 1$ 弧度/秒，線之間的距離大約是2公釐，所以速度的分佈實際上是均勻的。

一條漩渦線的能量可以從方程式(11.41)導出。取 $a = 4.0\text{\AA}$ 和 $b = 0.2$

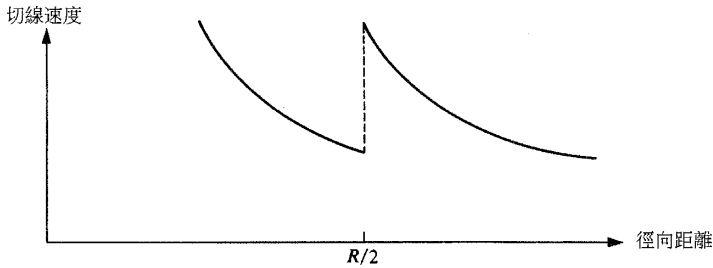


圖 11.27: 在 $R/2$ 切線速度的不連續。

mm，利用方程式(11.42)我們發現

$$\text{每單位體積總線能量} = \rho_0 \omega \hbar \ln \left(\frac{b}{a} \right) = 14 \rho_0 \omega \hbar. \quad (11.43)$$

因此在半徑為 R 和單位厚度的轉動液體總線能量是 $14 \rho_0 \omega \hbar \pi R^2$ 。同樣的轉動剛體的能量為 $\pi m \rho_0 R^4 \omega^2 / 4$ 。這兩個的比率的數量級是

$$4 \frac{\hbar/m}{R^2 \omega} \times 14 \cong 10^{-2} \quad (11.44)$$

(10^{-2} 的這個數目是從 $R=1\text{cm}$ 和 $\omega=1$ 弧度/秒計算出來)。對巨觀的實驗室尺度要形成漩渦線的多出的能量是很小。它們可以形成當轉動的固態氦因減壓而溶解，而這時角速度的分佈跟平均分佈看起來並沒有什麼分別，而表面呈拋物線狀。

11.9 會有漩渦線的一個原因

假如液態氦可由一無磨擦力的平面分成上下兩層，而上面一層以速度 V 移動(參看圖11.28)。在上一部分波函數含以下因子

$$\exp \left(i \frac{m}{\hbar} \mathbf{V} \cdot \sum_i \mathbf{R}_i \right).$$

當分隔表面被移開就會出現表面自由能或表面張力。因為在週期性

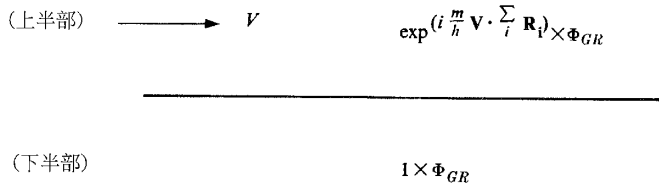


圖 11.28: 一個無摩擦力的平面分開移動的液態氦和靜止的液態氦。

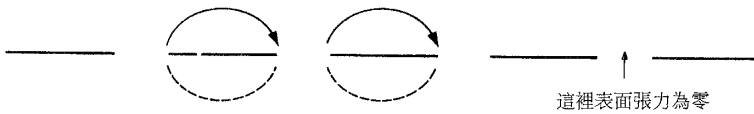


圖 11.29: 分隔表面的不連續處。

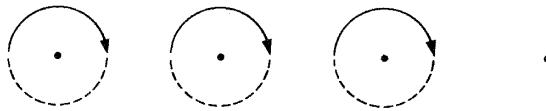


圖 11.30: 漩渦線。

點 $\exp(im/\hbar)\mathbf{V} \cdot \mathbf{R} = 1$ ，所以在這些點並沒有表面張力。分隔表面正如在圖11.29劃出來：繞著一個不連續處會有一個環流。現在你會問不連續的一塊的最佳大小是什樣？計算之後會告訴你不連續不應該是一塊而是一條線，所以分隔表面會像圖11.30一樣。因此這樣的推斷會引進漩渦線存在的假設。

考慮如果液體流出一個出口進入一個靜止的流體庫中會有什麼事情發生。如果流動是非旋性的，它會像圖11.31一樣。一個很高的速度會在角邊發展因為那裡加速度很大。一個普通的液體，例如水，會流動得比較複雜。對我們的情形作為一個粗估我們假設管子是一個長而細的槽溝，而且流體會以噴流的形式流出去，一開始的時候與管子是同一個寬度和速度。這樣在管子外面情形就如圖11.28所顯示的而根據之前同樣的推斷，我們預期會看到像圖11.30或圖11.32般的漩渦線。對虛線做積分我們發現

$$V_i = \int \mathbf{V} \cdot d\mathbf{r} = n \left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right),$$

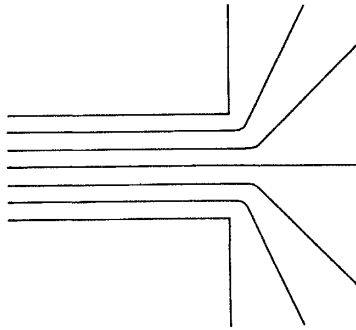


圖 11.31: 一個出口的非旋性流動。

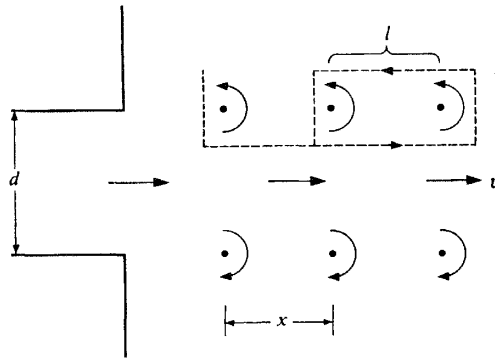


圖 11.32: 在一個出口外的漩渦線。

其中 n 是長度 l 漩渦線的數目。沿著流動的方向每單位長度的漩渦數目是

$$\frac{V}{(2\pi\hbar/m)} = \frac{mV}{2\pi\hbar}. \tag{11.45}$$

這些漩渦線有一個對應的能量。從方程式(11.41)每單位長度的漩渦線能量可以寫成

$$\sim \pi\rho \frac{\hbar^2}{m} \ln\left(\frac{d}{a}\right), \tag{11.46}$$

其中 ρ 是液態氦的密度， d 是圖 11.32 噴流的寬度，而 a 是原子間的隔距，差不多是 4\AA ，正如在 11.7 節的末尾所說的。漩渦一定要以 $V/2$ 的速度出來，

這是在漩渦位置的速度。因此產生出來每單位時間每單位槽寬的漩渦能量是

$$2 \times \frac{V}{2} \times (1) \times (2); \quad E_{\text{漩渦}} = \frac{V^2 m}{2\pi\hbar} \pi\rho \frac{\hbar^2}{m} \ln\left(\frac{d}{a}\right). \quad (11.47)$$

為了要形成漩渦線，噴流每單位槽長的能量一定要大於方程式(11.47)。流出來出口的每單位時間每單位槽長的能量是

$$E_{\text{流動}} = m \frac{\rho V^2}{2} V d. \quad (11.48)$$

將方程式(11.47)等於方程式(11.48)可得出臨界速度:

$$v_0 = \frac{\hbar}{dm} \ln\left(\frac{d}{a}\right). \quad (11.49)$$

對大於 v_0 的速度流動中會有足夠的能量產生漩渦。要得出一個大概的想法，如果我們取 $d = 10^{-5}\text{cm}$ ，使得 $\ln(d/a) = 6$ ，我們看到

$$v_0 = 100\text{公分/秒}. \quad (11.50)$$

實驗值大概是20公分/秒。這個差別表示我們用的模型是太過簡化。

漩渦線與旋子的觀念間有這樣的一個關係。從圖11.32的漩渦線開始我們看到它們會慢慢地轉變成圖11.33顯示出的旋子。一個漩渦環可以分解成兩個更小的環。一個旋子可以看成是一個小的漩渦環，正如在11.5所討論的。

漩渦線有實驗的驗證。譬如參考W. F. Vinen and H. E. Hall, Proc.

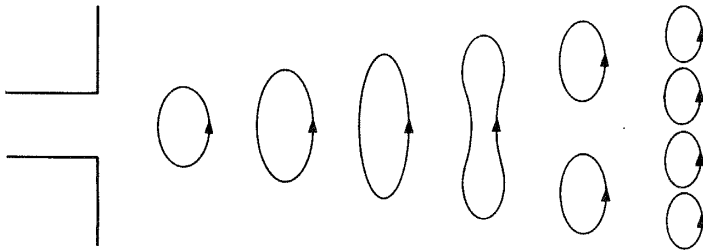


圖 11.33: 漩渦線轉變成旋子。

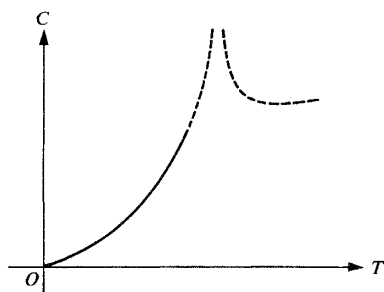


圖 11.34: 液態氦的比熱; 理論和實驗符合的部分用實線顯示出來。

Roy. Soc. **238**, 204 (1956); **238**, 215 (1956): H. E. Hall, Proc. Roy. Soc. **245**, 546 (1958): W. F. Vinen, Nature **181**, 1524 (1958).

11.10 液態氦的 λ 相變

當我們知道 $E(p)$ 的曲線，而就是能量對動量的函數，則配分函數和比熱可以計算出來，只要我們假設每一個激發都是獨立的。這個計算給出比熱的曲線，而這與實驗相符，但這只是對圖11.34實線所劃出的部分。

但是以上的步驟並沒有解釋像圖11.34虛線曲所顯示的相變的存在因為激發間的作用並沒有考量進去。

對相變點附近的區域圖11.34的 $E(p)$ 曲線並沒有多大的幫助。我們重新開始用一個不同的方法。

用路徑積分的語言我們有

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!} \sum_P \int_{\mathbf{x}_i(0)=\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i(U)=P\mathbf{x}_i} \iint \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^U \left\{ \sum_i \frac{m\dot{\mathbf{x}}_i^2}{2} + \sum_{i<j} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right\} du \right) \mathcal{D}\mathbf{x}_1 \mathcal{D}\mathbf{x}_2 \cdots \mathcal{D}\mathbf{x}_N d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N. \quad (11.51)$$

正如我們在4.1節所做的結論對夠高的溫度只有恆等排列才重要，而我們大概得出氦的古典配分函數。在這個情形“夠高的溫度”代表 $(1/\hbar) \int_0^U (m\dot{\mathbf{x}}^2/2)$ 是很大對 $\mathbf{x}(0)$ = 一個原子的位置， $\mathbf{x}(U)$ = 另一個原子的位置。如果 d 是平均的原子間的距離， $\dot{\mathbf{x}}$ 平均等於 d/u 和 $(1/\hbar) \int_0^U (m\dot{\mathbf{x}}^2/2)$ 數量級上大概等

於 $mkTd^2/2\hbar^2$ 。對 $T \gg 2^\circ\text{K}$ ，

$$\exp \left[\frac{mkTd^2}{2\hbar^2} \right] \gg 1,$$

而置換排列在方程式(11.51)中不可能是重要。對低 T (高 U)交換排列就會是重要。此外 $V(\mathbf{x}_i(u) - \mathbf{x}_j(u))$ 與 u 無關的近似只有當 U 是小時才對，所以對路徑積分 $\mathbf{x}(u) \approx \mathbf{x}(0)$ 會有一個不小的貢獻。對低的溫度， $\mathbf{x}(u)$ 可能變化得很大但不會給出一個很大的 $\dot{\mathbf{x}}^2(u)$ 的數值，而因此 $V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ 可以在路徑上變化。

要計算 λ 相變，我們要關心低溫時發生什麼事情。我們可以想像積分的每一個路徑就是液體中每一個粒子從一個位置移到另一個位置的運動。“ u ”可以想像成是時間，而 $\mathbf{x}_i(u)$ 是“時間”為 u 第 i 個粒子的位置。如果在這個運動中， $\dot{\mathbf{x}}_i(u)$ 變得太大，或是如果 V 變得太大，這樣的路徑只給出一個很小的貢獻。如果在“時間”為 u 時，粒子 i 和 j 非常接近，則 $V(\mathbf{x}_i(u) - \mathbf{x}_j(u))$ 會是很大。當然我們並沒有說 $\mathbf{x}_i(u)$ 實際就是一些原子在一個真正的時間的位置。但是以上的考慮允許我們有效地運用我們的物理直覺。

考慮一個置換排列使得一個粒子在位置 A 被移到位置 B ，而粒子在位置 B 被移到第三個位置(參考圖11.35)。我們考慮對 A 對 $(1/\hbar) \int (m\dot{\mathbf{x}}^2/2)$ 所產生的貢獻。

當 A 移到位置 B ，它一定要設法避開穿過其他的粒子，例如 C 。要在時間 U 內到達位置 B ，粒子 A 一定要移動得夠快去到達這個距離。因為對粒

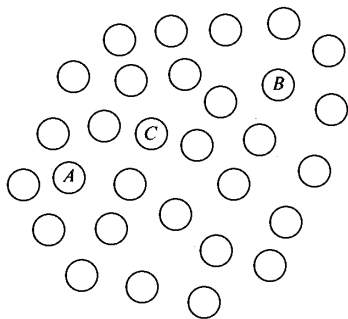


圖 11.35: 在 A 的粒子移到 B 而在 B 的粒子移動到其他地方。

子A, x 是很大, 對速度的增加它會有一個很大的數量增加, 所以A不會有時間繞行去避開C。代替來說C被推開。現在假如從A到B的距離是 r , 而假如在這個路程上有 n 個粒子被推開。數量上 n 大概是 r/d , 這裡 d 是原子間的隔距。在這個路徑上每一個粒子要移動一個大概是 d' 的距離以免太接近粒子A。粒子A會在一段大概是 u/n 的時間內非常接近C, 所以粒子C在這段時間移動的速度是 $d'/(u/n)$, 給出的貢獻是

$$\frac{m}{2\hbar} \left(\frac{d'}{u/n} \right)^2 \frac{u}{n} = \frac{md'^2n}{2\hbar u} \quad \text{對} \quad \frac{1}{\hbar} \int_0^u \sum_i \frac{mx_i^2}{2}.$$

這樣 n 個粒子會給出貢獻

$$\frac{md'^2n^2}{2\hbar u} = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{d'}{d} \right) \frac{r^2}{\beta}.$$

粒子A 本身貢獻出 $mr^2/2\hbar^2\beta$ 。因此位勢的效果是將 $e^{-mr^2/2\hbar^2\beta}$ 換成是 $e^{-(\gamma mr^2/2\hbar^2\beta)}$ 而 $\gamma = 1 + (d'/d)^2$ 。

我們現在繼續, 但是我們假設 γ 是與 r 和 β 無關, 而我們以上的思考指示出這個假設不會是沒有理由。但是記得對數量上是 d 的位移我們可能不需要太大的調整, 所以如果 r 是小則 γ 可以是更小。同時如果速度是特別高時, 它可以比較喜歡通過相對高的位勢, 而不會取快速的調整。因此 γ 又可以更降低。讓我們省去這些細節。

比較方便去定義有效質量 m' 為

$$m\gamma = m',$$

所以我們可以寫成 $e^{-m'r^2/2\hbar^2\beta}$ 。因此在液態時, 只考慮路徑積分時, 一個粒子就像一個質量為 m' 的理想氣體粒子*。

我們得出一個重要的結論, 就是粒子之間的作用是“動能性的”而非“位能性”的。動能作用以 r^2/β 變化, 而位勢則以 $r\beta$ 變化(這可以從估計不要避開高位勢的位能對路徑貢獻而看出來。)

所以對低溫配分函數有以下形式

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!} \sum_P \int \left(\frac{m'}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2}$$

*以上的結果只可以應用到玻色粒子。費米粒子有不同的行為。

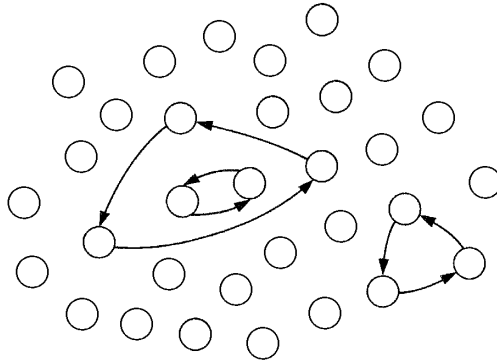


圖 11.36: 粒子間的交換排列; 這裡有一個長度為2的循環和二個長度為3的。

$$\times \exp \left(-\frac{m'}{2\hbar^2\beta} \sum_i (\mathbf{R}_i - P\mathbf{R}_i)^2 \right) \rho(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) d^3\mathbf{R}_1 d^3\mathbf{R}_2 \dots \quad (11.52)$$

最後的因子來自起始形態位能的貢獻。因子 $(m'/2\pi\hbar^2\beta)^{3N/2}$ 出現的原因並不明顯，因為路徑積分中有效質量的改變如何改變積分的歸一化並不明顯。要更完整，我們應該將這個因子寫成 $K_\beta(m'/2\pi\hbar^2\beta)^{3N/2}$ 。為了簡化我們就不理會 K_β 。對原子重疊的起始形態(等於最終形態)，因子 ρ 很清楚的是很小。例如我們期待如果我們選 $\rho = 0$ 對任何兩個 R 是比 b 接近(“ b ”大概是 2.6\AA)，而其他情形 $\rho = 1$ ，則結果數量而言會是對的。

粒子間的置換排列可以想像成一個有箭頭多邊形。圖11.36所顯示出的例子包含幾個長度為1的循環(並沒有被交換的粒子)，一個長度為2的循環，和二個長度為3的循環。因此在方程式(11.45)的和 \sum_P 是一個對所有可能的多邊形模式的求和。

對相變溫度附近的溫度一個估計方程式(11.45)的方法可以在這裡做一個解釋*。對這樣的溫度，比平均原子間距離 d 更長的一邊(多邊形的一邊)不會重要。因此我們可以假設所有有貢獻的多邊形的邊長度大概都是 d 。

給出一個特別的形態 $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ 我們限制我們的置換排列只

*要一個更完整的討論，參考R. P. Feynman, Phys. Rev. **91**, 1291 (1953).

能是 \mathbf{R}_i 很接近 $P\mathbf{R}_i$ 的和。為了要對方程式(11.45)中的積分有一定的貢獻， ρ 會強迫原子形成一個均勻分佈。考慮以下的和

$$\sum_P \exp \left[-\frac{m'}{2\hbar^2\beta} \sum_i (\mathbf{R}_i - P\mathbf{R}_i)^2 \right].$$

保持均勻分佈的很大的 \mathbf{R}_i 移動實際上只是一個置換排列，而因此使得以上的和不變，但是 \mathbf{R}_i 的小規模移動會引起變化。 \mathbf{R}_i 的小移動而不同於一個置換排列的效果可以加進去只要我們將 $\mathbf{R}_i - P\mathbf{R}_i$ 換成一個平均的原子間距離 d 。對所有的均勻原子分佈，因此我們可以將

$$\sum_P \exp \left[-\frac{m'}{2\hbar^2\beta} \sum_i (\mathbf{R}_i - P\mathbf{R}_i)^2 \right].$$

換成是

$$\sum_P' \exp \left(-\frac{m'd^2 n(p)}{2\hbar^2\beta} \right),$$

其中 \sum_P' 是對一個固定晶格所有置換排列的求和使得出來的多邊形是由相鄰點連起來的線所組成，而 $n(p)$ 是 P 定義出來的多邊形邊的總數目。我們現在可以將以上的和提出方程式(11.45)的積分而寫成

$$e^{-\beta F} = \text{常數} \times \left(\frac{m'}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} \times \sum_P' e^{-m'd^2 n(p)/2\hbar^2\beta}.$$

在這個方程式，困難的問題是求和的計算。所以略去前面右邊兩個因子而設 $y = e^{-m'd^2/2\hbar^2\beta}$ 。我們要計算

$$e^{-\beta F} = \sum_P' y^{n(p)}.$$

所以我們碰到以下的問題：給出一個點晶格，鄰近的點連接成線而組成多邊形。每一條線附上一個 $(m'd^2/2\hbar^2\beta)$ 的能量。我們希望計算這個系統的自由能。設 n_s 為 s 邊多邊形的數目而設 $C(n_1, n_2, \dots)$ 為 s 邊的 n_s 個多邊形的置換排列數目。這樣

$$e^{-\beta F} = \sum_{n_1, n_2, \dots}' C(n_1, n_2, \dots) y^{[\sum_{s=2}^{\infty} s n_s]}.$$

這個和會受到以下的方程式限制

$$\sum_{s=1}^{\infty} s n_s = N = \text{原子的數目}.$$

和的限制可以消去只要用一般的方法讓 N 變成可變和給每一個原子一個權重因子 τ (在第一章中“ τ ”就是 $e^{\beta\mu}$)。

$$\begin{aligned} Q = e^{-\beta g} &= \sum_{n_1, n_2, \dots} C(n_1, n_2, \dots) y^{(\sum_{s=2}^{\infty} s n_s)} \tau^{(\sum_{s=2}^{\infty} s n_s)} \tau^{n_1} \\ &= \sum_N \tau^N e^{-\beta F_N}. \end{aligned} \quad (11.53)$$

從方程式(11.46)很容易看出 N 的期望值是

$$\langle N \rangle = \tau \frac{d \log Q}{d \tau} = -\tau \beta \frac{dg}{d \tau}. \quad (11.54)$$

要計算方程式(11.46)我們一定要找出一個方法來近似 $C(n_1, n_2, \dots)$ 。我們對 C 做一個近似而將它寫成

$$C(n_1, n_2, \dots) = \prod_s \frac{R_s^{n_s}}{n_s!},$$

其中 R 是在一個 $\langle N \rangle$ 個點的晶格上劃出一個 s 個頂點多邊形不同方法的數目(所有的邊都與近鄰連接)。這個近似是基於以下的假設:

- a. 劃出一個 s 邊的多邊形的不同方法的數目大概與已經劃出來的多邊形無關。多邊形互相爭取可供用的原子的效果已經由因子“ τ ”加進去。
- b. 如果我們允許多邊形可以重疊不會有太大的錯誤。
- c. n_s 足夠小所以給出邊數為 s 的 n_s 個隨意多邊形，不大可能有些疊在其他的上面。

這樣我們可以選擇長度為 s 的 n_s 個多邊形的方式大概就是 $R_s^{n_s}/n_s!$ 。從假設(a)，選擇 n_s 個 s 邊多邊形不同方式的總數目是

$$\prod_s \frac{R_s^{n_s}}{n_s!}.$$

方程式(11.46)變成

$$Q = \sum_{n_1, n_2, \dots} \tau^{n_1} \frac{R_1^{n_1}}{n_1!} \prod_{s=2}^{\infty} \frac{R_s^{n_s}}{n_s!} (y\tau)^{sn_s} = \sum_{n_1} \frac{(R_1\tau)^{n_1}}{n_1!} \prod_{s=2}^{\infty} \sum_{n_s=0}^{\infty} \frac{[R_s(y\tau)^s]^{n_s}}{n_s!}$$

$$= \exp[R_1\tau] \exp \left[\sum_{s=2}^{\infty} R_s (y\tau)^s \right]$$

或是

$$g = -kT \left[R_1\tau + \sum_{s=2}^{\infty} R_s (y\tau)^s \right]. \quad (11.55a)$$

選擇 τ 使得

$$\langle N \rangle = R_1\tau + \sum_{s=2}^{\infty} s R_s (y\tau)^s. \quad (11.56a)$$

我們現在要找出 R_s 。如果 $s = 1$ ，我們希望要找出 R_1 ，從 $\langle N \rangle$ 選出一點的不同方式，所以 $R_1 = \langle N \rangle$ 。這以後我們將 $\langle N \rangle$ 寫成 N 。一般地要找出 R_s 我們要設 h_s 等於從一個給定的原子出發劃出不同的 s 邊多邊形的數目。這樣 Nh_s 就會是從任何點開始劃出一個 s 個頂點的多邊形不同方式的數目；但是我們每一個多邊形都數了 s 次。因此 $R_s = Nh_s/s$ 。為了要避免疑慮當我們接近邊界時會怎麼樣，我們就簡單地考慮系統有週期性邊界條件。就是，在兩維的情形系統的拓樸就是一個環。現在我們就對相當大的 s 將 h_s 做一個近似假設溫度是使得小的 s 不會對方程式(11.55a)和方程式(11.56a)的和有明顯的貢獻。假如 l 是每個晶格點近鄰的數目。我們考慮在晶格上無規行走的問題。從一個給定原子開始而且走過 s 步就會有 l^s 個相等機率的無規行走。在 h_s 我們希望考慮只有終結在原點的無規行走。終結在原點無規行走的分數是反比於行走可能終結空間的體積。因為典型無規行走從原點算起的距離數量上大概是 $d\sqrt{s}$ ($d =$ 每一步的長度)，一個典型無規行走的體積正比於 $s^{3/2}$ 。因此對大的 s ， h_s 正比於 $l^s/s^{3/2}$ ，而比例常數會與 s 無關。方程式(11.55a)和(11.56a)變成

$$g = -NKT\tau + c \sum_{s=2}^{\infty} \frac{(\tau y l)^s}{s^{5/2}}, \quad (11.55b)$$

$$1 = \tau + c \sum_{s=2}^{\infty} \frac{(\tau y l)^s}{s^{3/2}}, \quad (11.56b)$$

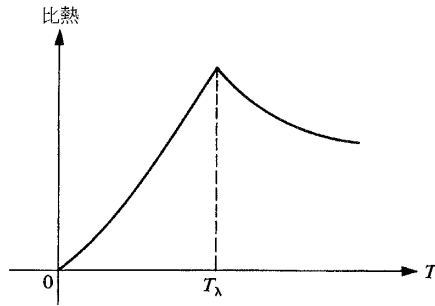


圖 11.37: 在 λ 點附近的比熱。

其中 c 是一個比例常數。對極端大的 s ，以上我們 h_s 的結果是不對的。如果一個鏈蓋過一個與整個系統差不多大的體積，則 $h_s = l^s/N$ ，其中 $1/N$ 是一個無規行走最後走回原點的機率(或是任何其他的特別點)。因此一個比較實際的 h_s 會是

$$h_s \approx \left(\frac{c}{s^{3/2}} + \frac{1}{N} \right) l^s.$$

這個公式對中等和很大的 s 都是對的。在任何的情形，方程式(11.55a)和(11.56a)中的和對 $\tau y l < 1$ 會收斂，而對 $\tau y l > 1$ 會發散。在合理的高溫時 y 是小的而相加的和會收斂。再者這樣的溫度下不會有太多的多邊形，所以假設(a), (b), 和(c)並不會不符合實際。因此我們預期我們的結果在 λ 點之上會定性地對。方程式(11.55b)和(11.56b)與一個玻色氣體的結果相似(參考1.8節)而導致溫度降低而比熱增加。比熱曲線的形狀在圖11.37顯示出來。

這個分析(假設對 $T > T_\lambda$ 是好的)因此解釋了為什麼當 T 從上面接近 T_λ 時 C 會增加。這樣的處理不會導出像圖11.34顯示出來般的不連續性，有可能是因為我們在方程式(11.52)和(11.55a)做了近似。換而言之，我們預期氦原子的體積用方程式(11.52)的 ρ 來描寫就是比熱不連續的原因。菊池和其他人曾經寫過文章表示從方程式(11.52)開始更精確的計算會導致一個不連續點*。

問題: 這裡的多邊形計算與第五章昂薩格問題的計算有什麼不同?

*R. Kikuchi, Phys. Rev. **96**, 563 (1954). R. Kikuchi, H. H. Denman, and C. L. Schreiber, Phys. Rev. **119**, 1823 (1960).

中英對照索引

- Annihilation operators 湮滅算符,
參考 creation and annihilation operators 生成和湮滅算符
- Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) model 巴丁、庫伯、施里弗模型, 307
- BCS model BCS模型, 參考
Bardeen-Cooper-Schrieffer model 巴丁、庫伯、施里弗模型
- Blackbody radiation 黑體輻射, 11–13
- Boltzmann's constant 波茲曼常數, 1, 6
- Bose-Einstein condensation 玻色、愛因斯坦凝聚, 35–37
- Bose-Einstein statistics 玻色、愛因斯坦統計, 33–37
classical limit of 古典的極限, 35
density matrix for 密度矩陣, 69–75
field operator for 的場算符, 195, 196–199
free energy for 的自由能, 74
- Chemical potential 化學勢, μ , 29–31
in a Bose-Einstein system 在一個玻色、愛因斯坦系
統, 29
in a classical system 在一個
古典系統, 124
determination from number
of particles 從粒子數目決
定化學勢, 31, 32, 34, 39,
125
in a Fermi-Dirac system 在一
個費米、狄拉克系統, 29
for the lambda transition prob-
lem 對 λ 相變問題, 395
for a one-dimensional classi-
cal gas 對一維古典氣體,
136, 138
for a one-dimensional order-
disorder problem 對一維
有序、非有序問題, 149
for a two-dimensional order-
disorder problem 對二維
有序、非有序問題, 150
- Classical systems 古典系統, 111–
143
condensation of 的凝結, 142–
143
equation of state of 的態方
程式, 112, 114, 116, 117,
125, 130
Mayer cluster expansion for
的米亞團展開, 119–126
of one-dimensional gas 一維
氣體的, 133–142

- partition function for 的配分函數, 111
- radial distribution function for 的徑向分佈函數, 126–129
- second virial coefficient for 的第二維里係數, 114–119
- thermal energy of 的熱能量, 112, 129
- Cooper pairs 庫伯對, 313
- Correlation energy of electrons 電子的關聯能量, 283, 290–301
- Creation and annihilation operators 生成和湮滅算符, 173
- for Bose-Einstein systems 對玻色、愛因斯坦系統, 195, 196–199
- expression of other operators in terms of 其他算符表達成, 199–205, 212, 213, 215, 216
- for Fermi-Dirac systems 對費米、狄拉克系統, 195, 197–199
- and the harmonic oscillator 和簡諧振子, 174
- for phonons 對聲子, 180, 182
- for spin waves 對自旋波, 246
- for a system of harmonic oscillators 對簡諧振子系統, 177–180
- and an anharmonic oscillator 和非簡諧振子, 177
- Critical temperature 臨界溫度
- for Bose-Einstein condensation 玻色、愛因斯坦凝聚的, 35
- for liquid helium 液態氦的, 357
- for order-disorder systems 有序、非有序系統的, 160
- for a superconductor 超導體的, 326
- Debye approximation 德拜近似, 21
- Debye temperature 德拜溫度, 22
- Density matrix 密度矩陣, 45–83, 46, 54
- in the classical limit 的古典極限, 90
- differential equation for 的微分方程, 56
- for free particles 對自由粒子, 56–57, 69, 86–87
- for free Bose-Einstein particles 對自由玻色、愛因斯坦粒子, 69–75
- for free Fermi-Dirac particles 對自由費米、狄拉克粒子, 75
- functions of 的函數, 52
- for a harmonic oscillator 對一個簡諧振子, 57–61, 93–97
- for an interacting harmonic oscillator 對一個相互作用簡諧振子, 95–97
- for one-dimensional motion 對一維運動, 87–89
- path integral formulation of 的路徑積分理論形式, 85–110, 也參考 path integrals 路徑積分
- perturbation expansion for 的微擾展開, 76–78

- for polarized light 對偏振光, 49–50
- for a pure state 對純態, 47
- in the x -representation x -表象, 48
- time derivative of 的時間導數, 51
- of an anharmonic oscillator 一個非簡諧振子的, 61–64
- Wigner's function and 威格納函數和, 67–69
也參考density submatrix 密度子矩陣
- Density of states 態密度, 2
- connection with temperature 與溫度的關係, 3
- independence of energy 與能量無關, for a heat bath 熱庫的, 3–5, 6
- Density operator 密度算符, 282, 287, 371
- equation of motion of 的運動方程, 288
- Density submatrix 密度子矩陣, 75–76
也參考distribution function 分佈函數
- Distribution function 分佈函數, 76
- Kirkwood approximation for three particles 對三粒子克活近似, 133
- for a single particle 單一粒子的, 76, 126
- for two particles 二粒子的, 76, 127–129, 也參考two particle distribution function 二粒子分佈函數
- Effective mass 有效質量, 257, 274, 361, 392
- Electrons 電子
- in a metal 在金屬中, 參考electrons in metals 金屬中的電子
- and phonons 和聲子, 208–214, 251, 254, 262, 307–311
- and photons 和光子, 214–216
- superconducting 超導的, 344
- Electrons in metals 金屬中的電子, 42, 275–301
- correlation energy of 的關聯能量, 283, 290–301
- energy of 的能量, 276, 278, 283, 301
- Fermi energy for 的費米能, 276
- Fermi-Thomas model for 的費米、托馬士模型, 284
- Fermi-Thomas model wavelength for 的費米、托馬士波長, 285
- phonons in 的聲子, 278–279
- plasma oscillations in 中的離子體振盪, 參考plasma oscillations 離子體振盪
- specific heat of 的比熱, 42
- structure factor for 的結構因子, 282, 375
- two particle distribution function for 的二粒子分佈函數, 280
- Energy 能量, thermal 熱, 參考thermal energy 熱能量
- Entropy 熵, 7, 52
- of Bose-Einstein particles 玻色、愛因斯坦粒子的熵, 32

- of Fermi-Dirac particles 費米、狄拉克粒子的熵, 32
- law of increase of 熵增加定律, 8-9
- of liquid helium 液態氦的, 357-360
- for order-disorder problem 有序、非有序問題的, 155
- for a superconductor 超導體的, 323, 341
- Equation of state 態方程式, 112, 114, 116, 117, 125
- Equilibrium 平衡, thermal 熱, 參考Thermal equilibrium 熱平衡
- Exchange integral 交換積分, 224, 225
- Expectation value 期望值, of an observable 觀察量的, 1, 48, 69
 - of energy 能量的, 7, 也參考thermal energy 熱能量
 - of kinetic energy 動能的, 60, 66, 68, 75
 - of momentum 動量的, 53
 - of position 位置的, 52-53
 - of potential energy 位能的, 60, 66, 76
- Fermi-Dirac statistics 費米、狄拉克統計, 38-43
 - density matrix for 的密度矩陣, 75
 - field operator for 對場算符, 195, 197-199
 - free energy for 的自由能, 75
- Fermi energy 費米能量, 39, 276
- Fermi temperature 費米溫度, 39
- Fermi-Thomas model 費米、托馬士模型, 284
- Fermi-Thomas Wavelength 費米、托馬士波長, 285
- Ferromagnetism 鐵磁性, 147
- Feynman's diagrams 費曼圖, 217-221
 - correlation energy of electron gas and 和電子氣體的關聯能量, 292-301
- Field 場, 183
- Field operator 場算符, 184-188
 - for Bose-Einstein systems 對玻色、愛因斯坦系統, 195, 196-199
 - for Fermi-Dirac systems 對費米、狄拉克系統, 195, 197-199
 - 也參考creation operators 生成算符, annihilation operators 湮滅算符
- Free energy 自由能, 7
 - of blackbody radiation 黑體輻射的, 12
 - of Bose-Einstein particles 玻色、愛因斯坦粒子的, 33, 74
 - in the classical limit 古典極限下的, 91, 109, 110, 111, 124
 - of combined systems 組合系統的, 9
 - of a crystal 晶體的, 19
 - for Fermi-Dirac particles 費米、狄拉克粒子的, 75
 - of free particles 自由粒子的, 57
 - of a harmonic oscillator 簡諧振子的, 10, 61
 - inequality for 的不等式, 55,

- 63, 78–83, 101, 108, 265
 for liquid helium 液態氦的, 361, 392–393, 394
 for one-dimensional motion 一維運動的, 89, 136, 137
 for one-dimensional order-disorder problems 一維有序、非有序問題的, 148
 perturbation expansion for the 微擾展開, 65, 78–83
 of spin waves 自旋波的, 235
 for a superconductor 超導體的, 304, 323, 324, 341, 345
 for two-dimensional order-disorder systems 二維有序、非有序問題的, 168, 169
- Gibbs function 吉布士函數, 30–32
 for Bose-Einstein systems 對玻色、愛因斯坦系統, 34, 36
 for Fermi-Dirac systems 對費米、狄拉克系統, 39
 for a superconductor 超導體的, 304
- Graph representations 圖表像
 for cluster expansions 團群展開的, 121
 for the correlation energy 關聯能量的, 292
- Feynman's diagrams 費曼圖, 217–221, 292–301
 for the lambda transition λ 相變的, 394
 for the Onsager problem 昂薩格問題的, 156
 sausage diagrams 香腸圖, 298
- in superconductivity 在超導中, 307–311
- Ground state 基態
 for a fermion system 一個費米系統的, 206–208
 for liquid helium 液態氦的, 366–369
 for many particle systems 多粒子系統的, 173
 for a superconductor 超導體的, 312–319
- Heat bath 熱庫, 1, 2
 of harmonic oscillators 簡諧振子的, 3–4
 of free particles in a box 一個箱子中自由粒子的, 4–5
- Heat capacity of a macroscopic system 巨觀系統的熱容量, 6
- Hydrodynamics 流體力學, 348, 364
- Junction 連接, with superconductors 超導體的, 329–331, 349–350
- Kirkwood approximation 克活近似, 133
- Lambda point of liquid helium 液態氦的 λ 點, 37, 357, 390
- Liquid helium 液態氦, 357–397
 critical velocity 速度臨界, 357, 380, 389
 effective mass 有效質量, 392
 energy 能量, 361
 entropy of 的熵, 357–360
 excitations in 的激發態, 370
 free energy in 的自由能, 361, 392–393, 394

- ground state of 的基態, 366–369
- lambda point of 的 λ 點, 357, 390
- mechanocaloric effect in 的機械致熱效應, 358
- phonons in 的聲子, 360, 371–373
- quantization of vorticity 漩渦值的量子化, 383
- rotons in 的旋子, 361, 373–380
- second sound in 的第二類聲, 361
- specific heat of 的比熱, 38, 357, 360, 363, 397
- structure factor of 的結構因子, 375
- thermomechanical effect in 的熱機械效應, 358
- two fluid theory for 的二流體理論, 360
- viscosity of 的黏滯性, 357
- vortex lines in 的漩渦線, 386–389
- Mayer cluster expansion 米亞團群展開, 119–126
- Meissner effect 麥士納效應, 304–307
- Mössbauer effect 梅斯堡效應, 25–28
- Normal modes 簡正模態, of vibrations in a solid 固體振動的, 14–19
- Onsager problem 昂薩格問題, 155–170, 397
- Order-disorder problems 有序、非有序問題, 145–170
- critical temperature for 的臨界溫度, 160
- in one dimension 在一維, 148–149
- in two dimensions 在二維, 150–170
- Partition function 配分函數, 1–9
- of Bose-Einstein particles 玻色、愛因斯坦粒子的, 28–30
- for classical systems 對古典系統, 111
- for Fermi-Dirac particles 費米、狄拉克粒子的, 28–30
- of a harmonic oscillator 一個簡諧振子的, 10
- for order-disorder problems 有序、非有序問題的, 146
- for the polaron problem 極化子問題的, 262
- for two-dimensional order-disorder systems 二維有序、非有序問題的, 155–168
- Path integrals 路徑積分, 86–110
- calculation by expansion about the classical path 沿古典路徑展開的計算, 92–95
- calculation by perturbation expansion 微擾展開的計算, 98–99
- definition of 的定義, 85–86
- and the polaron problem 和極化子問題, 263
- variational principle for 的變分原理, 100–102

- Pauli matrices 泡立矩陣, 226
 spin exchange operator and
 and 自旋交換算符, 227
- Permutations 置換, of identical
 particles 相同粒子的, 70
- Phonons 聲子, 13–25, 180–183
 in a cubic lattice 在一個立方
 晶格, 23–25
 dispersion relations of 的色散
 關係, 18, 251
 and electrons 和電子, 208–
 214, 251, 254, 262, 307–
 311
 in an electron gas 在一電子氣
 體中, 278–279
 free energy of 的自由能, 19
 in liquid helium 在液態氦,
 360, 371–373
 thermal energy of 的熱能, 20,
 21–22
- Planck radiation law 卜朗克輻射
 定律, 13
- Plasma oscillations 離子體振盪,
 284–289
 dispersion relation for 的色散
 關係, 286, 289
 random phase approximation
 for 的無規相近似法, 289
 variational approach to 變分
 法方向, 289
 wave function for 的波函數,
 289
- Polaron 極化子, 251
 dissipation of energy of 的能
 量消耗, 257–259
 effective mass of 的有效質量,
 257, 274
 energy of 的能量, 257, 258,
 267, 271, 272
 partition function for 的配分
 函數, 262
 path integral for 的路徑積分,
 263
 variational treatment for 的變
 分處理, 262–274
- Pressure 壓力, 7–8
 of Bose-Einstein particles 玻
 色、愛因斯坦粒子的, 32
 of classical particles 古典粒
 子, 112, 130
 of Fermi-Dirac particles 費米、
 狄拉克粒子的, 32
- Probabilities 機率, of a quantum
 mechanical state 一個量
 子態的, 1, 2–3
 of combined systems 組合系
 統的, 5–6
- Propagator 傳播算符, 296
- Propagator factor for electron gas
 電子氣體的傳播算符因
 子, 296
- Rayleigh-Jeans law 瑞立、京士定
 律, 13
- Random phase approximation
 (RPA) 無規相近似法,
 287–289
- Rotons 旋子, 361, 380
- RPA, 參考random phase approx-
 imation 無規相近似法
- Second sound 第二類聲, 361
- Specific heat 比熱, 7
 of blackbody radiation 黑體
 輻射的, 13
 of Bose-Einstein particles 玻
 色、愛因斯坦粒子的, 37
 of Fermi-Dirac particles 費米、
 狄拉克粒子的, 42–43

- of liquid helium 液態氦的, 38, 357, 360, 363, 397
- of spin waves 自旋波的, 236
- of a superconductor 超導體的, 303, 326
- of vibrations in a solid 固體中振動的, 20, 22
- Spin exchange operator 自旋交換算符, 227
- Spin-spin interaction 自旋、自旋作用, 223–225
- Spin waves 自旋波, 230, 233
 - combination of two 兩個的結合, 234–245
 - energy of 的能量, 231, 232, 236
 - free energy of 的自由能, 235
 - scattering of 的散射, 240–250
 - semi-classical interpretation of 的半古典詮釋, 233–234
 - specific heat of 的比熱, 236
- Stefan-Boltzmann law 史特凡、波茲曼定律, 13
- Structure factor 結構因子
 - for an electron gas 電子氣體的, 282
 - for liquid helium, 375
- Superconductors 超導體, 304–355
 - BCS model for 的BCS 模型, 307
 - critical temperature of 臨界溫度, 326
 - with current 帶電流的, 332–355
 - energy of 的能量, 316, 321, 335, 340, 346
 - energy gap in 能隙在, 306, 319, 325, 326
 - entropy for 的熵, 323, 341
 - excitations in 的激發態, 319–321, 324–326
 - free energy of 的自由能, 304, 323, 324, 341, 345
 - ground state of 的基態, 312–319
 - Hamiltonian for 的罕密吞量, 311
 - Hard 硬性, 306
 - and hydrodynamics 和流體力學, 348
 - junction of 的连接, 329–331, 349–350
 - Lagrangian formalism for 的拉格朗日描寫, 347
 - and magnetic field 和磁場, 304, 305–306, 335–337, 355
 - in rotation 轉動中的, 355
 - soft 軟性, 306
 - specific heat of 的比熱, 303, 326
 - type I 第一類型, 306
 - type II 第二類型, 306
- Superfluids 超流體, 357–397
- Temperature 溫度, 1, 6
 - of harmonic oscillators 簡諧振子的, 4, 10
 - increase of energy with 能量隨溫度增加, 6
- Thermal energy 熱能量, 7
 - of blackbody radiation 黑體輻射的, 12
 - of Bose-Einstein particles 玻色、愛因斯坦粒子的, 35, 37
 - for classical systems 古典系統的, 112, 130
 - of a crystal 晶體的, 20, 21–22

- of Fermi-Dirac particles 費米、狄拉克粒子的, 39-42
- of a harmonic oscillator 一個簡諧振子的, 10, 60
- of spin waves 自旋波的, 236
- of a two-dimensional order-disorder problem 二維有序、非有序問題的, 154
- Thermal equilibrium 熱平衡, 1
- Two particle distribution function 二粒子分佈函數, 76, 126-129
 - Born-Green equation for 對波恩、格林方程式, 131-133
 - for an electron gas 電子氣體的, 280
 - at low densities 低密度下的, 131
- Vibrations in solids 固體中振動, 參考phonons 聲子
- Virial coefficients 維里係數, 114-119, 124
- Virial theorem 均功定理, 65-67
- Vortex lines 漩渦線, 383, 385-386
- Wigner's function 威格納函數, 參考density matrix 密度矩陣

費曼統計力學 / Richard P. Feynman 作；馮明光譯。-- 初版。--

臺北市：科大文化，2004 [民 93]

面：公分。--（科技叢書；QCCE041103）

譯自：Statistical mechanics, 2nd ed.

ISBN 986-80119-9-X（平裝）

1. 統計力學

332.1

93021446

STATISTICAL MECHANICS 2nd Edition By Richard P. Feynman

Copyright © 1972,1998 by Westview Press

Complex Chinese Translation Copyright © 2004 by Sci-Tech Publishing Co, Ltd.

Published by arrangement with Westview Press, a member of Perseus Books L.L.C.

Through Bardon-Chinese Media Agency

博達著作權代理有限公司

ALL RIGHTS RESERVED

◎科普叢書 QCCE041103

費曼統計力學

Statistical Mechanics

作者：Richard P. Feynman

譯者：馮明光

發行人：徐錦文

出版發行：科大文化事業股份有限公司

106 台北市信義路三段 162-45 號 11 樓（玫瑰大樓）

郵撥帳號：19589490 號

電話：(02) 2701-7353

傳真：(02) 2701-1631

E - Mail：scitech@giga.net.tw

科大網址：sci-tech.com.tw

科大 e 書店：st-ebook.com.tw

初版一刷日期◎2004 年 11 月

ISBN 986-80119-9-X

書碼◎QCCE00003

版權所有·翻印必究

❖如有內頁破損及裝訂錯誤，請寄回本公司更換❖