统计系综

呜哩天才琪露诺

华中科技大学物理学院

日期：2025 年 3 月 14 日

1　系综理论的基本概念

1.1　相空间，各态历经假设

经典分析力学的框架中，由 N 个粒子组成的力学系统的自由度为 $f = Nr$，它在任意时刻的状态可以由 f 个广义坐标及对应的广义动量刻画.$2f$ 个变量构成一个 $2f$ 维的相空间，故系统任意时刻的状态对应着相空间中的一个代表点，系统状态随时间演化时，其代表点在相空间中划出一条相轨道.

对处于平衡态的宏观系统的某个宏观物理量进行测量. 测量会持续一个宏观短而微观长的时间 τ，宏观短是指测量持续的时间间隔内系统的宏观物理量没有发生任何可观测变化，微观长是指微观角度来看这段时间内系统的微观状态已经沿着相轨发生了很明显的变化. 设宏观物理量的微观对应为 $B(q,p)$，则宏观量的测量值

$$\bar{B}(t_0) = \frac{1}{\tau}\int_{t_0}^{t_0+\tau} B(q(t),p(t))\,\mathrm{d}t \tag{1}$$

实际计算中我们取 $\tau \to \infty$.

因为我们不能真的得到宏观系统相轨道的表达式，这个式子无法给我们任何有意义的结果. 于是我们必须引入统计物理的假设，即各态历经假设：在足够长的时间内，系统的代表点将会在能量曲面上各个区域内停留相同的时间. 于是，足够长的时间里，系统在某一点附近停留的时间，实际上就相当于它在这个区域出现的概率. 我们用 $\rho(q,p,t)$ 表示在 t 时刻，系统代表点在 (q,p) 附近单位相体积元出现的概率. 则

$$\bar{B}(t_0) = \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\rho(q,p,t_0)B(q,p) \tag{2}$$

可以发现我们转变了研究视角. 我们不再考虑一个宏观系统，而是考虑大量具有相同宏观性质的系统的集合，这种系统的集合就称为系综. 可见，如果各态历经假设成立，则宏观物理量的测量值和其相应微观物理量的系综平均值是一致的.

1.2　量子力学对统计物理的影响

量子力学对统计物理的影响主要体现在不确定性和全同性两个方面.

量子力学中，粒子的广义坐标和广义动量是不能同时测准的，有 Heisenberg 不确定性原理

$$\Delta p_i \Delta q_i \approx h \tag{3}$$

于是，对一个自由度为 Nr 的系统，每一个量子态对应于相空间中某个点附近的体积为 h^{Nr} 的体积元. 则(1)应当用分立的求和替代

$$\bar{B}(t_0) = \sum_{p,q} \Delta q \Delta p \rho(q,p,t_0)B(q,p) \tag{4}$$

量子力学中，全同粒子是不可分辨的，交换两个粒子的量子态，系统的微观状态不变. 粒子按照其统计性质可以分为 Fermi 子和 Bose 子.Fermi 子的自旋量子数为半整数，服从 Pauli 不相容原理，即同一个微观状态上只允许占据至多一个 Fermi 子.Bose 子的自旋量子数为整数，不服从 Pauli 不相容原理. 有时，系统中各粒子的粒子云不会发生重叠（比如固体中原子在其平衡位置附近振动），则可以用位置区分不同的粒子，全同性原理不再起作用，这类系统称为定域系.

1.3 准经典条件

如果系统典型的能级间隔 ΔE 比起与温度 T 对应的热激发能量 $k_B T$ 小得多，系统可以相当容易地从一个能级跃迁到另一个能级，则能级的分立性变得不重要. 则系统的物理量可以看成准连续的，(4)可以相当精确地用(1)代替. 这个条件称为准连续条件. 当准连续条件成立时，相体积元 $\mathrm{d}p\mathrm{d}q$ 对应的量子态数目为

$$\frac{\mathrm{d}p\mathrm{d}q}{h^{Nr}} \tag{5}$$

称为态密度.

如果粒子数远远少于粒子可占据的量子态数，则两个粒子占据同一量子态的可能性极小，组成系统的微观粒子的统计性质不再重要. 这个条件称为非简并条件.

2 微正则系综

统计物理学中，我们承认先验的等概率原理，即对处在平衡态上的孤立系统而言，任意微观状态出现的概率是相同的. 对能量严格守恒的孤立系统而言

$$\rho(q,p,t) = C\delta(H(q,p)-E) \tag{6}$$

其中 C 是归一化常数. 对处在某个能壳内的系统而言，概率分布密度为

$$\rho(q,p) = \begin{cases} C\,, E \le H(q,p) \le E+\Delta E \\ 0\,, \text{else} \end{cases} \tag{7}$$

在经典统计中，交换两个粒子的广义位置和广义动量，对应的相点是不同的，若考虑粒子的全同性，则应该除以重复计数的次数 $N!$. 即准经典近似下的微观态数

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int_{E\le H(q,p)\le E+\Delta E} \mathrm{d}p\mathrm{d}q \tag{8}$$

对于定域系，则没有因子 $N!$. 若考虑单原子理想气体，则 Hamilton 量 $H=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}$，微观态数

$$\Omega(N,E,V) = \frac{3N}{2E}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{N!\left(\frac{3N}{2}\right)!}\Delta E \tag{9}$$

定义系统的熵

$$S(N,E,V) = k_B \ln \Omega(N,E,V) \tag{10}$$

则我们可以给出温度的定义. 考虑两个各自达到热平衡的孤立系，现在让它们接触，使它们准静态地交换能量，而粒子数和体积保持不变. 系统的总能量 $E_0 = E_1 + E_2$ 依然守恒，可以用微正则系综来描写，总系统的微观态数是两个独立子系统微观态数的乘积

$$\Omega = \Omega_1(N_1,E_1,V_1)\Omega_2(N_2,E_2,V_2) \tag{11}$$

达到平衡后，系统能量的期望值分别达到 $\bar{E}_1$ 和 $\bar{E}_2$ 且 $\bar{E}_1+\bar{E}_2=E_0$. 平衡时 $\bar{E}_1$ 的取值应当使得总系统的熵取极大值. 即

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1}\bigg|_{E_1=\bar{E}_1}=\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2}\bigg|_{E_2=E_0-\bar{E}_1} \tag{12}$$

即平衡时两个子系统具有相同的 $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$ 值，与热力学第一定律一致. 我们可以定义

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} \tag{13}$$

类似地，可以验证

$$\frac{p}{T}=\left(\frac{\partial S(N,E,V)}{\partial V}\right)_{N,E} \tag{14}$$

$$\frac{\mu}{T}=-\left(\frac{\partial S(N,E,V)}{\partial N}\right)_{E,V} \tag{15}$$

分别对应着热力学中力学平衡（压强大的相体积增大）和化学平衡（粒子从化学势高的相流向化学势低的相）的条件. 我们实际上从统计物理的角度再次建立了热力学基本微分方程

$$\mathrm{d}S=\frac{1}{T}\mathrm{d}E+\frac{p}{T}\mathrm{d}V-\frac{\mu}{T}\mathrm{d}N \tag{16}$$

3 正则系综与巨正则系综

现在，我们让系统与一个固定温度 T 的大热源接触，研究平衡时系统处于一个给定微观态 S 的概率 ρ_S 是多少. 按照等概率原理，这个概率一定正比于系统和热源构成的总系统的总微观态数. 因为系统的微观态已经被指定为 S，总系统的微观态数目就是大热源具有能量 E_0-E_S 的微观态数，故

$$\rho_S\propto\Omega(E_0-E_S)=e^{\ln\Omega(E_0-E_S)} \tag{17}$$

对大热源而言，$E_S\ll E_0$，展开得

$$\ln\Omega(E_0-E_S)=\ln\Omega(E_0)-E_S\left(\frac{\partial\ln\Omega(E)}{\partial E}\right)_{E=E_0}+\cdots \tag{18}$$

由 $\left(\frac{\partial\ln\Omega(E)}{\partial E}\right)_{E=E_0}=\frac{1}{k_BT}\equiv\beta$ 可得系统处于一个指定微观态的概率为

$$\rho_S=\frac{e^{-\beta E_S}}{\sum_S e^{-\beta E_S}}\equiv\frac{e^{-\beta E_S}}{Z} \tag{19}$$

其中 $Z\equiv\sum\limits_S e^{-\beta E_S}$ 称为正则系综的配分函数.

类似地，考虑系统与一个具有固定温度 T 和化学势 μ 的大热源兼大粒子源接触. 系统和源的总能量 E_0 和总粒子数 N_0 守恒. 研究系统处在一个粒子数为 N 的给定微观态 S 上的概率. 则

$$\rho_{N,S}\propto\Omega(E_0-E_S^{(N)},N_0-N)=e^{\ln\Omega(E_0-E_S^{(N)},N_0-N)} \tag{20}$$

对大热源兼大粒子源有 $E_S^{(N)}\ll E_0$ 及 $N\ll N_0$，于是可得

$$\rho_{N,S}=\frac{e^{-\beta E_S^{(N)}-\alpha N}}{\sum_N e^{-\alpha N}\sum_S e^{-\beta E_S^{(N)}}}\equiv\frac{e^{-\beta E_S^{(N)}-\alpha N}}{\Xi} \tag{21}$$

其中 $\alpha\equiv-\frac{\mu}{k_BT}$，$\Xi\equiv\sum\limits_N e^{-\alpha N}\sum\limits_S e^{-\beta E_S^{(N)}}$ 为巨正则系综的巨配分函数.

4 热力学公式

可以根据配分函数给出处于平衡态的系统的热力学量. 首先，系统的内能是系统微观能量的系综平均值，故

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_S E_S e^{-\beta E_S} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \tag{22}$$

其次，对广义力 Y 及对应的广义位移 y，与态 S 对应的广义力由 $\dfrac{\partial E_S}{\partial y}$ 给出. 对系统而言，广义力

$$Y = \frac{1}{Z} \sum_S \frac{\partial E_S}{\partial y} e^{-\beta E_S} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z \tag{23}$$

对 pVT 系统就是

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \tag{24}$$

下面我们求熵的统计表达式. 由

$$\begin{aligned}
\mathrm{d} \ln Z(\beta, y) &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \mathrm{d}\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \mathrm{d}y \\
&= -U \mathrm{d}\beta - \beta Y \mathrm{d}y \\
&= \beta \mathrm{d}U - \mathrm{d}(U\beta) - \beta(\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S) \\
&= \mathrm{d}\left(-U\beta + \frac{S}{k_B}\right)
\end{aligned}$$

故

$$S = k_B(\ln Z + \beta U) = k_B \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) \tag{25}$$

对巨正则系综，即具有固定化学势 μ、体积 V 和温度 T 的宏观系统，有

$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \tag{26}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \tag{27}$$

$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi \tag{28}$$

$$S = k_B \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) \tag{29}$$

5 近独立子系的统计分布

我们讨论无相互作用的子系统组成的宏观系统，即近独立子系. 一个近独立子系的总能量 E 是各个子系统（以后称为粒子）的能量之和

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \tag{30}$$

5.1 MB 分布

首先，我们来处理不受全同性影响的系统的统计问题. 粒子可分辨，于是我们系统的状态由每一个粒子所处的单量子态决定，给定了每个粒子的单量子态 $\{s_i\}$，即确定了系统的状态. 我们用巨正则系综处理不受

全同性影响的近独立子系，配分函数

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_S e^{-\beta E_S} \\
&= \sum_{s_1,s_2,\cdots,s_N} e^{-\beta\varepsilon_{s_1}} e^{-\beta\varepsilon_{s_2}} \cdots e^{-\beta\varepsilon_{s_N}} \\
&= \left(\sum_{s_1} e^{-\beta\varepsilon_{s_1}}\right)\left(\sum_{s_2} e^{-\beta\varepsilon_{s_2}}\right)\cdots\left(\sum_{s_N} e^{-\beta\varepsilon_{s_N}}\right) \\
&= z^N
\end{aligned}$$

于是，对不受全同性影响的近独立子系，配分函数 Z 完全由子系的配分函数给出

$$Z = z^N \tag{31}$$

一个粒子处在某个单粒子态 s 上的概率 $p_s = \dfrac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{z}$，故系统中处在单粒子态 s 上的平均粒子数

$$\bar{a}_s = \frac{N}{z} e^{-\beta\varepsilon_s} \equiv e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s} \tag{32}$$

这就是经典的近独立子系满足的分布，称为 Maxwell-Boltzmann 分布.

5.2 FD 分布及 BE 分布

若计及全同性，则无法通过给定每个粒子所处的微观态确定系统的状态，因为粒子本身是不可分辨，压根无法指定是哪个粒子. 我们只能以每个单粒子态上的粒子数来描述系统，即指定每个单粒子态 s 被 a_s 个粒子占据. 考虑巨正则系综，巨配分函数

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{S,N} e^{-\beta E_S^{(N)} - \alpha N} \\
&= \sum_{\{a_s\}} e^{-\beta E_S^{(N)} - \alpha N} \\
&= \sum_{\{a_s\}} \prod_s e^{-\beta a_s \varepsilon_s - \alpha a_s} \\
&= \prod_s \sum_{a_s} e^{-(\beta\varepsilon_s + \alpha) a_s}
\end{aligned}$$

对 Bose 气体，它不受 Pauli 不相容条件的影响，对 a_s 的遍历可以从 0 延伸到无穷大. 而 Fermi 气体，其受 Pauli 不相容条件的影响，a_s 只能取 0 或 1（一个微观态上至多占据 1 个粒子）. 计算可得

$$\Xi = \prod_s \sum_{a_s} e^{-(\beta\varepsilon_s+\alpha)a_s} = \begin{cases} \prod_s (1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s})^{-1} & \text{Bose} \\ \prod_s (1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}) & \text{Fermi} \end{cases} \tag{33}$$

即

$$\ln\Xi = \begin{cases} -\sum_s \ln(1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}) & \text{Bose} \\ +\sum_s \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}) & \text{Fermi} \end{cases} \tag{34}$$

态 s_0 上有 a_{s_0} 个粒子的概率为 $\dfrac{\left(\prod_{s\neq s_0}\sum_{a_s} e^{-\alpha a_s-\beta\varepsilon_s a_s}\right) e^{-\alpha a_{s_0}-\beta\varepsilon_s a_{s_0}}}{\Xi}$，故 s_0 上的平均量子数为

$$\begin{aligned}\bar{a}_{s_0} &= \frac{1}{\Xi}\sum_{a_{s_0}}\left(\prod_{s\neq s_0}\sum_{a_s} e^{-\alpha a_s-\beta\varepsilon_s a_s}\right) e^{-\alpha a_{s_0}-\beta\varepsilon_s a_{s_0}} a_{s_0} \\ &= \frac{e^{-\alpha a_{s_0}-\beta\varepsilon_s a_{s_0}} a_{s_0}}{\sum_{a_{s_0}} e^{-\alpha a_{s_0}-\beta\varepsilon_s a_{s_0}}}\end{aligned}$$

令 $\varsigma_s = \pm\ln(1\pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s})$，则

$$\bar{a}_s = -\frac{\partial\varsigma_s}{\partial\alpha} \tag{35}$$

于是，量子统计的分布函数为

$$\bar{a}_s = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}\pm 1} \tag{36}$$

上面和下面的符号分别对应 Fermi 子和 Bose 子，对应的分布称为 Fermi-Dirac 分布和 Bose-Einstein 分布. 若某个单粒子能级 ε_l 的简并度为 ω_l，则其上的平均粒子数为

$$\bar{a}_l^{\mathrm{MB}} = \omega_l e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)} \tag{37}$$

$$\bar{a}_l^{\mathrm{FD}} = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1} \tag{38}$$

$$\bar{a}_l^{\mathrm{BE}} = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} \tag{39}$$

如果 $\alpha = -\dfrac{\mu}{k_BT}$ 满足 $e^\alpha \gg 1$，则 FD 分布和 BE 分布的区别将消失，两者皆退化为 MB 分布. 这个条件与 $\omega_l \gg \bar{a}_l$ 是等价的，这也就是前面提到的非简并条件，这时，全同性几乎不起作用.

6 涨落

6.1 涨落的准热力学理论

考虑一个与大热源接触的热力学系统，热源具有确定的温度 T 和压强 p. 当系统的能量和体积发生涨落 ΔE 和 ΔV 时，热源的能量和体积也发生对应的变化 $-\Delta E$ 和 $-\Delta V$. 系统的能量和体积取最概然值 $\bar{E}$ 和 $\bar{V}$ 时，熵具有最大值 $\bar{S}^{(0)}$，系统的能量和体积出现涨落 ΔE 和 ΔV 的概率正比于

$$W \propto \exp\left(\frac{S^{(0)}-\bar{S}^{(0)}}{k_B}\right) = \exp\left(\frac{T\Delta S-\Delta E-p\Delta V}{k_BT}\right) \tag{40}$$

其中 ΔS 是系统的熵涨落. 一阶近似下 $T\Delta S-\Delta E-p\Delta V=0$. 取二阶近似，则

$$\begin{aligned}\Delta E - T\Delta S + p\Delta V &= \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2E}{\partial S\partial V}(\Delta V\Delta S) + \frac{\partial^2E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right] \\ &= \frac{1}{2}(\Delta S\Delta T - \Delta p\Delta V)\end{aligned}$$

于是

$$W \propto \exp\left(\frac{\Delta p\Delta V-\Delta S\Delta T}{2k_BT}\right) \tag{41}$$

6.2 近独立子系中粒子数分布的涨落

对 FD 分布或 BE 分布，容易验证

$$\langle(a_s-\bar{a}_s)^2\rangle = -\frac{\partial\bar{a}_s}{\partial\alpha} = \bar{a}_s(1\pm\bar{a}_s) \tag{42}$$

正号和负号分别对应 BE 分别和 FD 分布.

对 MB 分布，粒子占据单粒子态 s 的概率为

$$p_s = \frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{z} \tag{43}$$

则各个单粒子态 s 上分布有 a_s 个粒子的概率分布是一个多项式分布

$$P_{\{a_s\}} = \frac{N!}{\prod_s a_s!}\prod_s (p_s)^{a_s} \tag{44}$$

给定单粒子态上占据的粒子数的平均值

$$\begin{aligned}
\bar{a}_s &= \sum_{\{a_s\}} a_s P_{\{a_s\}} \\
&= p_s \frac{\partial}{\partial p_s}\left(\sum_{\{a_s\}} P_{\{a_s\}}\right) \\
&= p_s \frac{\partial}{\partial p_s}\left(\sum_s p_s\right)^N \\
&= N p_s \\
&= \frac{N}{z} e^{-\beta\varepsilon_s}
\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
\langle (a_s - \bar{a}_s)^2 \rangle &= \overline{a_s^2} - \bar{a}_s^2 \\
&= \left(p_s \frac{\partial}{\partial p_s}\right)^2 \left(\sum_s p_s\right)^N - \left[p_s \frac{\partial}{\partial p_s}\left(\sum_s p_s\right)^N\right]^2
\end{aligned}$$

计算可得

$$\langle (a_s - \bar{a}_s)^2 \rangle = \bar{a}_s \tag{45}$$

7 量子统计的基本概念

7.1 密度矩阵

之前我们处理量子系统时，采用的处理方法是计算各个态上占据的粒子数，这仍不是完全量子力学的处理，因为系统可以未必就处在观测量的本征态上. 考虑 N 个系统组成的系综，设 t 时刻，第 k 个系统的状态为 $|\psi^k(t)\rangle$，其演化服从 Schödinger 方程

$$H\,|\psi^k(t)\rangle = \mathrm{i}\hbar\,|\psi^k(t)\rangle \tag{46}$$

假设我们用一组完备基底 $|\phi_n\rangle$ 展开它

$$|\psi^k(t)\rangle = \sum_n a_n^k(t)\,|\phi_n\rangle \tag{47}$$

则

$$a_n^k(t) = \langle \phi_n |\, \psi^k(t)\rangle \tag{48}$$

系数的时间演化

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_n^k(t) &= \langle\phi_n|\,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|\psi^k(t)\rangle \\
&= \langle\phi_n|\,H\,|\psi^k(t)\rangle \\
&= \sum_m \langle\phi_m|\,H\,|\phi_n\rangle\, a_m^k(t) \\
&\equiv \sum_m H_{nm}a_m^k(t)
\end{aligned} \tag{49}$$

定义密度矩阵

$$\rho_{mn}(t) = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} a_m^k(t)a_n^{k*}(t) \tag{50}$$

即 $a_m^k(t)a_n^{k*}(t)$ 的系综平均值.$\rho_{nn}(t)$ 即为 t 时刻系统被发现处在 $|\phi_n\rangle$ 的平均概率. 密度矩阵的时间演化

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\hbar\dot{\rho}_{mn}(t) &= \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\mathrm{i}\hbar[\dot{a}_m^k(t)a_n^k(t) + a_m^k(t)\dot{a}_n^k(t)] \\
&= \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\sum_l \left[H_{ml}a_l^k(t)a_n^{k*}(t) - a_m^k(t)H_{nl}^*a_l^{k*}(t)\right] \\
&= \sum_l H_{ml}\left[\rho_{ln}(t) - \rho_{ml}(t)H_{ln}\right] \\
&= [H\rho - \rho H]_{mn}
\end{aligned} \tag{51}$$

即

$$\mathrm{i}\hbar\dot{\rho} = [H, \rho] \tag{52}$$

这相当于量子统计的 Liouville 定理. 若系统处在平衡态，则 $\dot{\rho}_{mn} = 0$. 这要求 $[H,\rho] = 0$、ρ 只显含 H 且 H 与时间无关.

若 $|\phi_n\rangle$ 是 H 的本征态，则

$$\rho_{mn} = \rho_n\delta_{mn} \tag{53}$$

即能量表象下密度矩阵为对角矩阵. 若 $|\phi_n\rangle$ 不是 H 的本征态，则密度矩阵不再为对角矩阵，但是，矩阵仍然是对称的. 这说明，系统平衡时，粒子从一个态跃迁到另一个态的概率应当等于反过来跃迁的概率，这是细致平衡条件.

对任意力学量，其期望

$$\begin{aligned}
\langle G\rangle &= \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\langle\psi^k(t)|G|\psi^k(t)\rangle \\
&= \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\left(\sum_{m,n}a_m^k a_n^k G_{nm}\right) \\
&= \sum_{m,n}\rho_{mn}G_{nm} \\
&= \mathrm{Tr}(\rho \mathrm{G})
\end{aligned} \tag{54}$$

其中 $G_{nm} = \langle\phi_n|G|\phi_m\rangle$. 这里已经假定 $|\psi^k\rangle$ 是归一化的，若不然

$$\langle G\rangle = \frac{\mathrm{Tr}(\rho \mathrm{G})}{\mathrm{Tr}(\rho)} \tag{55}$$

可见，G 的平均值与表象的选取无关，这符合我们的期望.

7.2 纯态与混态

我们仍有先验的等概率假设，即处于平衡态的系统，在能量表象中，有

$$\rho_{mn} = \begin{cases} \dfrac{1}{\Gamma}\delta_{mn} & \text{in volume space} \\ 0 & \text{else} \end{cases} \tag{56}$$

其中 Γ 是微观态数目.

对纯态，只有一个可能的微观态，$\Gamma = 1$. 在能量表象下显然有

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & & & & \\ & \ddots & & & \\ & & 1 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & 0 \end{pmatrix} \tag{57}$$

的形式，故 $\rho^2 = 1$. 在其它表象下

$$\rho_{mn} = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} a_m^k a_n^{k*} = a_m a_n^* \tag{58}$$

这里因为只有一个微观态，所有的 a_m^k 都是相同的. 故

$$\rho_{mn}^2 = \sum \rho_{ml}\rho_{ln} = \sum a_m a_l^* a_l a_n^* = a_m a_n^* = \rho_{mn} \tag{59}$$

对 $\Gamma > 1$ 的情况，称为混态. 能量表象下密度矩阵仍满足

- 非对角元素为 0；
- 非 0 的对角元素彼此相等.

第二点由等概率假设保证在一切表象中均成立. 但要保证第一点在其它表象中成立，我们需要引入无规相位假设. 即，对于所有 k，ψ^k 是 ψ^k 的非相干叠加，从而

$$\begin{aligned} \rho_{mn} &= \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} a_m^k a_n^{k*} \\ &= \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} |a|^2 \exp[\mathrm{i}(\theta_m^k - \theta_n^k)] \\ &= c\langle \exp[\mathrm{i}(\theta_m^k - \theta_n^k)]\rangle \\ &= c\delta_{mn} \end{aligned} \tag{60}$$