3. 量子统计学的表述形式

3.1 Introduction

前面我们所讨论的系综理论是具有一般性的，当我们将其应用于经典系统的时候，不会有任何问题。但是当我们将它应用于由不可分辨的实体组成的量子系统的时候，就必须非常小心。

在这种情况下，比较合适的方法是使用更加适合于量子力学的算符和波函数语言来改写系综理论。假如我们想要用波函数来描述一个系综，那么我们会面临一个问题，无论我们使用什么样的波函数，这个波函数始终是一个纯态的（无论是一个多么复杂的叠加态）。仅仅利用波函数，我们是不可能得到一个体系的系综平均的。我们先介绍一下纯态和混合态的概念：

Definition 3.1 (纯态和混合态) 纯态态本身是完全确定的，没有概率，概率是测量时才出现的。混态就是态本身就包含了不确定性。

比如说，电子的自旋向上态就是一个纯态，记为 $|\uparrow\rangle$，同样，自旋向下态也是一个纯态，记为 $|\downarrow\rangle$。而当系统中有噪声的时候，使得某个电子的自旋状态不能完全确定，1/2 的可能性自旋向上 1/2 的可能性自旋向下，这时候我们就说这个电子处于一个混态。这个混合态就无法用波函数来表示。

在开始进一步讨论之前，我们首先简要介绍一下 Dirac 符号 [14] 和量子力学的矩阵表示。

Dirac 符号

中我们将一个波函数表示为一个右矢，其共轭表示为一个左矢，而其对全空间的积分则表示为和的内积，即

$$\psi = |\psi\rangle, \psi^* = \langle\psi|, \int \psi\psi^* \mathrm{d}\tau = \langle\psi|\psi\rangle \tag{3.1.1}$$

一组正交完备的归一化基组 $\{|v\rangle\}$ 满足

$$\langle v|v'\rangle = \delta_{vv'} \tag{3.1.2}$$

任意一个基组可以用 $|v\rangle$ 来展开，即

$$|\psi\rangle = \sum_v |v\rangle \langle v| \psi\rangle = \sum_v c_v |v\rangle \tag{3.1.3}$$

其中 $\sum_v |v\rangle\langle v|$ 是一个，其恒等于 1。

量子力学的矩阵表示

考虑任意一个算符 $\hat{O}$，我们总是可以将其左右各乘上恒等算符 $\sum_v |v\rangle\langle v|$，于是

$$\hat{O} = \sum_{v,v'} |v\rangle \langle v| \hat{O} |v'\rangle \langle v'| = \sum_{v,v'} O_{vv'} |v\rangle \langle v'| \tag{3.1.4}$$

我们考虑任意一个算符的解析函数 $f(\hat{H})$，我们可以对 $f(x)$ 做泰勒展开，

$$f(x) = \sum_n a_n x^n \tag{3.1.5}$$

其中 a_n 是常数。相应的就有

$$f(\hat{H}) = \sum_n a_n \hat{H}^n \tag{3.1.6}$$

当 $|v\rangle$ 是 $\hat{H}$ 的本征态的时候，就有

$$\hat{H}^n |v\rangle = \hat{H}^{n-1} E_v |v\rangle = \cdots = E_v^n |v\rangle \tag{3.1.7}$$

因此

$$\left\langle c' \middle| f(\hat{H}) \middle| v \right\rangle = \sum_n a_n \sum_v E_v^n = f(E_v)\delta_{vv'} \tag{3.1.8}$$

所以在本征态表象中，$f(\hat{H})$ 的矩阵表示是一个对角阵。对于非本征态表象中，我们有

$$\left\langle c' \middle| \hat{A} \middle| v \right\rangle = A_{vv'} \tag{3.1.9}$$

其中 $\hat{A}$ 是一个厄米算符。任意的厄米矩阵总是存在一个酉矩阵使之对角化，即

$$S^\dagger A S = \Lambda, \quad \text{其中} S^\dagger S = I \tag{3.1.10}$$

也即

$$A = S\Lambda S^\dagger \tag{3.1.11}$$

于是

$$A^n = S\Lambda S^\dagger S\Lambda S^\dagger \cdots S\Lambda S^\dagger = S\Lambda^n S^\dagger \tag{3.1.12}$$

这个时候考虑一个力学量的解析函数，则有

$$f(\hat{A}) = \sum_n a_n \hat{A}^n = \sum_n a_n S\Lambda^n S^\dagger = S\left(\sum_n a_n \Lambda^n\right) S^\dagger = Sf(\Lambda)S^\dagger \tag{3.1.13}$$

3.2 密度矩阵

如果系综中总共有 $\mathcal{N}$ 个系统，第 k 个系统的波函数为 $\psi^k(\boldsymbol{r},t)$，存在一个正交函数的完全集合 $\varphi_n(\boldsymbol{r})$，使得我们可以将 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 写成

$$\psi^k(\boldsymbol{r},t) = \sum_i a_n^k(t)\,\varphi_n(\boldsymbol{r}) \tag{3.2.1}$$

考虑一个物理量的系综平均，就有

$$\begin{aligned}\langle A\rangle_t &= \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{k=1}^{N}\langle\psi^k(t)|A|\psi^k(t)\rangle = \sum_{k=1}^{N} p_k\,\langle\psi^k(t)|A|\psi^k(t)\rangle \\ &= \sum_{k=1}^{N}\sum_{\alpha} p_k\,\langle\psi^k(t)|A\,|\alpha\rangle\,\langle\alpha|\,\psi^k(t)\rangle \\ &= \sum_{\alpha}\langle\alpha|\left(\sum_{k=1}^{N} p_k\,|\psi^k(t)\rangle\,\langle\psi^k(t)|\right)A\,|\alpha\rangle \\ &= \mathrm{Tr}(\rho A)\end{aligned} \tag{3.2.2}$$

于是我们定义密度算符 $\hat{\rho}$

$$\hat{\rho}(t) = \sum_k p_k\,|\psi^k(t)\rangle\,\langle\psi^k(t)| \tag{3.2.3}$$

其矩阵元为

$$\rho_{mn}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} a_m^k(t)a_n^k(t). \tag{3.2.4}$$

特别地，当体系处于一个纯态的时候，体系只能处于一个状态，则

$$\hat{\rho} = |\psi(t)\rangle\,\langle\psi(t)| \tag{3.2.5}$$

于是容易发现，纯态的密度算符满足

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho} \tag{3.2.6}$$

一般来说，密度算符具有以下的性质

密度矩阵的性质

- 密度矩阵的对角元由下式给出

$$\rho_{\alpha\alpha} = \sum_k p_k\,|\alpha\rangle\,\langle\varphi^k(t)|\,|\varphi^k(t)\rangle\,\langle\alpha| = \sum_k p_k\,\langle\alpha|\varphi^k(t)\rangle^2 \le 1 \tag{3.2.7}$$

- 密度矩阵的迹和时间无关，而且始终是归一化的

$$\mathrm{Tr}(\rho) = \sum_\alpha \rho_{\alpha\alpha} = 1 \tag{3.2.8}$$

- 密度矩阵的平方的迹总是小于 1

$$\mathrm{Tr}(\rho^2) \le 1 \tag{3.2.9}$$

等号在系综由纯态组成的时候成立。

- 密度算符是一个厄米算符

$$\hat{\rho}^{\dagger} = \hat{\rho} \tag{3.2.10}$$

Definition 3.2 从密度矩阵出发，可以定义 von Neumann 熵

$$S = -\operatorname{Tr}\hat{\rho}\ln\hat{\rho} = -\sum_{\alpha}\lambda_{\alpha}\ln\lambda_{\alpha} \tag{3.2.11}$$

其中 λ_{α} 是密度矩阵的特征值。

在系综理论中一个物理量的期望值应该由双重平均过程给出

$$\langle G\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{k=1}^{\mathcal{N}}\langle\psi^k(t)|G|\psi^k(t)\rangle \tag{3.2.12}$$

从而我们就有

$$\langle G\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{k=1}^{\mathcal{N}}\left[\sum_{m,n}a_n^{k*}a_m^kG_{nm}\right] \tag{3.2.13}$$

其中

$$G_{nm} = \int\varphi_n^*\hat{G}\varphi_m\mathrm{d}\tau \tag{3.2.14}$$

于是任意一个物理量的平均值就可以写成

$$\langle G\rangle = \sum_{m,n}\rho_{mn}G_{nm} = \operatorname{Tr}(\hat{\rho}\hat{G}) \tag{3.2.15}$$

考虑密度矩阵对时间的微分

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \sum_k p_k\left(|\frac{\partial\psi^k}{\partial t}\rangle\langle\psi^k| + |\psi^k\rangle\langle\frac{\partial\psi^k}{\partial t}|\right) \tag{3.2.16}$$

利用薛定谔方程，我们就有

$$ih\frac{\partial\rho}{\partial t} = \sum_k p_k\left(\hat{H}\,|\psi^k\rangle\langle\psi^k| - |\psi^k\rangle\langle\psi^k|\,\hat{H}\right) \tag{3.2.17}$$

所以密度矩阵 ρ 满足

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{\rho}\right] = -\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}\rho \tag{3.2.18}$$

这就是经典的刘维尔方程的量子比拟。

Example 3.1

3.3 各种统计系综

3.3.1 微正则系综

微正则系综的状态参量是 N,V,E，即粒子数为 N，体积为 V，能量在 $\left(E-\frac{1}{2}\Delta, E+\frac{1}{2}\Delta\right)$，其中 $\Delta \ll E$。系统有 $\Omega(N,V,E,\Delta)$ 每一个可及的态的概率相同。于是自然有密度矩阵

$$\rho = \frac{1}{\Omega(N,V,E,\Delta)} \sum_{k=1}^{\Omega(N,V,E,\Delta)} |\psi^k(t)\rangle\langle\psi^k(t)| \tag{3.3.1}$$

特别地 $\Omega = 1$ 的时候，我们称之为纯态

3.3.2 正则系综

在正则系综中，体系处于某一个状态的概率和 $\exp(-\beta E_r)$ 成正比，于是可以归一化得到

$$\rho_n = \frac{\exp(-\beta E_n)}{\mathcal{Z}}, \quad \mathcal{Z} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\beta E_n) \tag{3.3.2}$$

进而正则系综的密度函数可以被写成

$$\begin{aligned}\rho(E) &= \sum_n \frac{\exp(-\beta E_n)}{\mathcal{Z}} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \\ &= \sum_n \frac{\exp(-\beta E_n)}{\mathcal{Z}} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \\ &= \frac{\exp(-\beta\hat{H})}{\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\hat{H}))}\end{aligned} \tag{3.3.3}$$

其中 $\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$ 为单位算符，而算符 $\exp(-\beta\hat{H})$ 表示的是级数展开的结果

$$\exp(-\beta\hat{H}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta\hat{H})^n}{n!} \tag{3.3.4}$$

物理量的均值可以由下式给出

$$\langle G\rangle_N = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{G}) = \frac{\mathrm{Tr}(\hat{G}\exp(-\beta\hat{H}))}{\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\hat{H}))} \tag{3.3.5}$$

3.3.3 巨正则系综

巨正则系综相比正则系综释放了粒子数的限制，我们直接类比正则系综中的结论来得到巨正则系综的密度算符

$$\hat{\rho} = \frac{\exp[-\beta(\hat{H}-\mu\hat{n})]}{\mathcal{Q}(\mu,V,T)} = \frac{\exp(-\beta(\hat{H}-\mu\hat{n}))}{\mathrm{Tr}\{\exp[-\beta(\hat{H}-\mu\hat{n})]\}} \tag{3.3.6}$$

3.4 Examples

我们来具体的看几个使用量子统计方法处理的例子。

1. 磁场中的一个电子

2. 三维势箱中的一个自由粒子

Checklist of Concepts

- ❏ 密度矩阵和密度矩阵的演化方程；
- ❏ 系综的量子力学描述；
- ❏ von Neumann 熵；
- ❏ 量子统计的实例；

3.5 习题

1.