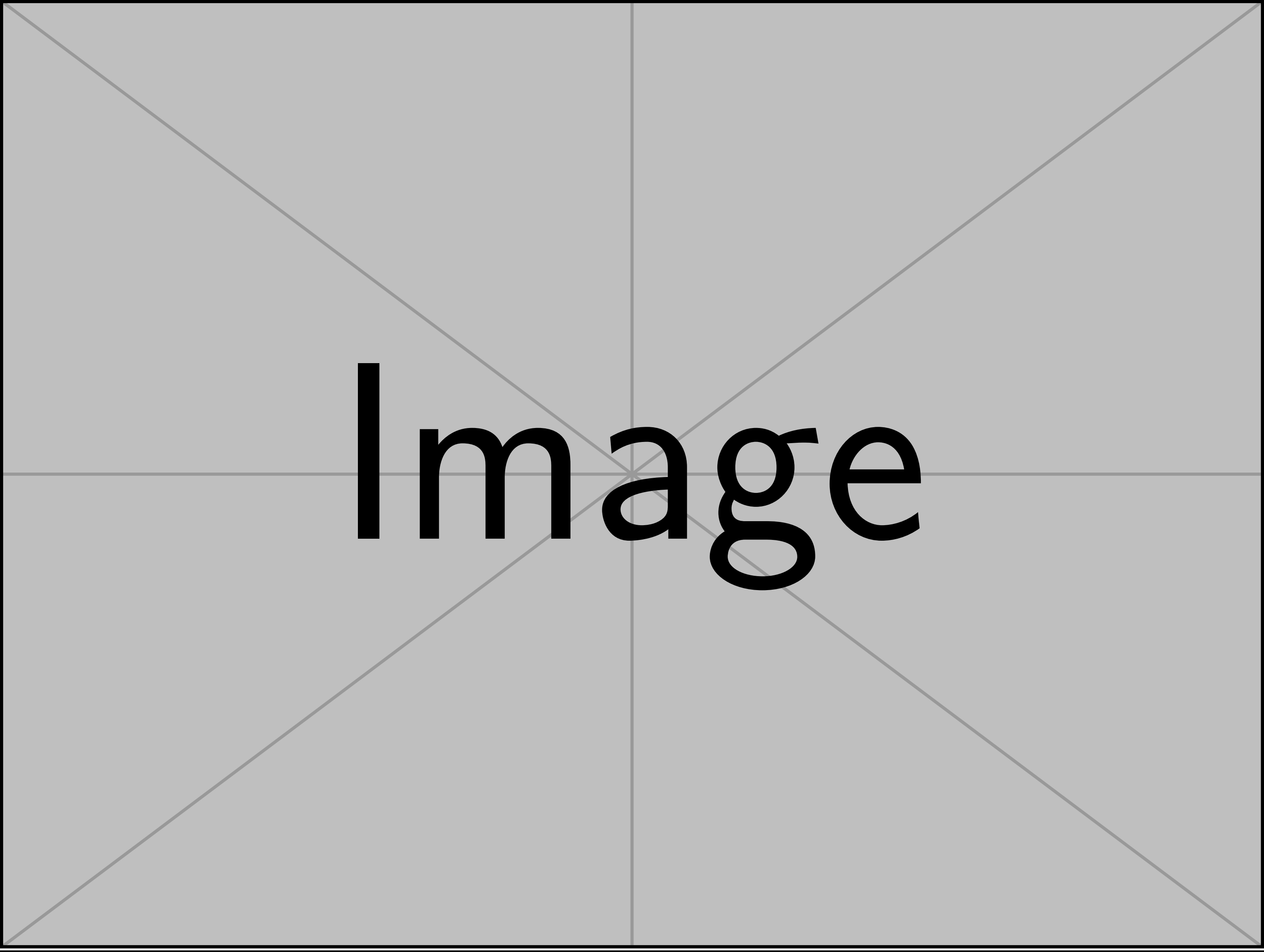

量子统计力学笔记

作者：梁莫言

清华大学

时间：February 7, 2026

目录

第 1 章 量子多体问题和二次量子化

量子统计力学所研究的问题是**大量**服从 Schrodinger 方程的粒子的 **平衡态统计行为**。对于经典粒子来说，在粒子数变多时，解出这些粒子所服从的 Hamilton 方程已经不可能，找出满足它们的初值条件的特解更是不可能。在量子的情形下，要考虑这些粒子的相互作用下再解出 Schrodinger 方程，为人来说已经不可能。但是，粒子的大量性可以使我们做出一些遍历性的假设，进而发现这些粒子所满足的统计规律。

1.1 量子多体问题的表述

一个量子多体问题本质上是一个 Schrodinger 方程的求解问题：

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\left(\hat{\vec{q}}_1,\hat{\vec{p}}_1,\cdots,\hat{\vec{q}}_n,\hat{\vec{p}}_n\right)\Psi = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\hat{\vec{p}}_i^2}{2m}+U(\hat{\vec{q}}_i,t)\right)\Psi + V_{int}\left(\hat{\vec{q}}_1,\cdots,\hat{\vec{q}}_n\right)\Psi. \tag{1.1}$$

在量子统计物理中，我们大多研究的是全同粒子的统计问题。因此，在 (1.1) 中首先有

$$m_i = m \quad (i=1,2,\cdots,n).$$

其次，粒子间的相互作用项形如：

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2!}\sum_{i\neq j}\hat{V}_2(\hat{\vec{q}}_i,\hat{\vec{q}}_j,t) + \frac{1}{3!}\sum_{i\neq j\neq k}\hat{V}_3(\hat{\vec{q}}_i,\hat{\vec{q}}_j,\hat{\vec{q}}_k,t)+\cdots$$

粒子的全同性首先表现在 Hamilton 量上：当对于上面写出的哈密顿量 H 实行变换

$$\left(\hat{\vec{q}}_i,\hat{\vec{p}}_i\right)\leftrightarrow\left(\hat{\vec{q}}_j,\hat{\vec{p}}_j\right)$$

时，哈密顿量的形式不变。这要求对于每一个相互作用势能项对于坐标 $\{\hat{\vec{q}}_i\}$ 的置换保持不变——这是符合直觉的。于是，我们由于 Hamilton 量具有这样的对称性，自然想到波函数具有这样的对称性：也就是对于坐标与动量的对换 $\left(\hat{\vec{q}}_i,\hat{\vec{p}}_i\right)\leftrightarrow\left(\hat{\vec{q}}_j,\hat{\vec{p}}_j\right)$, 在坐标表象下成立

$$\Psi\left(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_n\right) = e^{i\alpha}\Psi\left(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_n\right). \tag{1.2}$$

其中考虑到了波函数模方的不变性。这个式子的物理意义是：**粒子的交换不带来物理态的改变，或全同粒子的分辨在物理上是不可能的。** 两种自然的情况是 $\alpha=0$ 和 $\alpha=\pi$, 在这些情况下粒子分别被称为满足 **Bose 统计** 与 **Fermi 统计**。

1.2 二次量子化和 Fock 空间

我们只考虑一个粒子的情形，这时 Hamilton 量是：

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + U(\hat{\vec{q}},t)$$

我们由 Schrodinger 方程可以解出一组完备的解 $\{\psi_s(\vec{q})\}$, 其中 s 是某些量子数。这些波函数张成 **波函数 Hilbert 空间** $L^2(\mathbb{R})$ 的一组基底，因此任何函数可用这一组本征函数展开。

于是我们现在可以构造多粒子波函数的空间，它是n个单粒子波函数空间的 **直积空间**。直觉上它的基底是形如

$$\psi_{s_1}(\vec{q}_1) \otimes \psi_{s_2}(\vec{q}_2) \otimes \cdots \otimes \psi_{s_n}(\vec{q}_n)$$

的向量。然而，我们发现这样的选择不是物理的：因为它们并不能反映出粒子的全同性。事实上，服从 Fermi 统计的波函数与服从 Bose 统计的波函数构成这个直积空间的两个无穷维子空间（这可以由 (1.2) 得到，只需要注意到（反）对称波函数的线性组合还是（反）对称波函数），这两个子空间被称为**Fock 空间**。张成它们的基底才是我们关心的对象。

1.2.1 基向量的构造

我们现在实行一种 **对称化** 与 **反对称化** 操作，这样它们便可以张成对应的子空间。利用置换，我们可以写：

$$\Psi_B(s_1, s_2, \cdots, s_n)\left[\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_n\right] = N \sum_{\pi \in S_n} \bigotimes_{i=1}^{n} \psi_{s_{\pi(i)}}(\vec{q}_i) \tag{1.3}$$

以及

$$\Psi_F(s_1, s_2, \cdots, s_n)\left[\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_n\right] = N' \sum_{\pi \in S_n} (-1)^{\pi} \bigotimes_{i=1}^{n} \psi_{s_{\pi(i)}}(\vec{q}_i) \tag{1.4}$$

其中 $(-1)^{\pi}$ 是置换 π 的符号，N 和 N' 是归一化常数，他们的值将在稍后确定。但是，显而易见的是现在的波函数的确是（反）对称的。他们的正交性可以验证，只需要注意到一次量子化的波函数具有的正交归一性。

对于 Bose 统计，我们有：

$$\begin{aligned}
\Psi_B(s_1, s_2, s_3, \cdots, s_n)\Psi_B(s'_1, s'_2, s'_3, \cdots, s'_n) &= NN' \sum_{\pi} \sum_{\pi'} \int \prod_{i=1}^{n} d^3\vec{q}_i \psi^*_{s_{\pi(i)}}(\vec{q}_i) \psi_{s_{\pi'(i')}}(\vec{q}_i) \\
&= NN' \sum_{\pi} \sum_{\pi'} \delta_{s_{\pi(i)} s_{\pi'(i')}} \\
&= n! NN' \sum_{\pi} \delta_{s_{\pi(i)i'}}.
\end{aligned}$$

对于处于不同物理态的粒子，我们看到上面的内积等于0。对于同一个态的内积，我们注意到这些s_i 可能是重复的，所以做计算时应该注意。

$$N = \frac{1}{\sqrt{n! \prod_s n_s}},$$

n_s 是s所标示的能级的占有数。

对于 Fermi 统计，我们同样可以做计算：

$$\begin{aligned}\Psi_F(s_1, s_2, s_3, \cdots, s_n)\Psi_F(s'_1, s'_2, s'_3, \cdots, s'_n) &= NN'\sum_{\pi}\sum_{\pi'}\int\prod_{i=1}^{n} d^3\vec{q}_i\psi^*_{s_{\pi(i)}}(\vec{q}_i)\psi_{s_{\pi'(i')}}(\vec{q}_i)(-1)^{\pi}(-1)^{\pi'} \\ &= NN'\sum_{\pi}\sum_{\pi'}\delta_{s_{\pi(i)}s_{\pi'(i')}}(-1)^{\pi}(-1)^{\pi'} \\ &= n!NN'\sum_{\pi}\delta_{s_{\pi(i)i'}}(-1)^{\pi}.\end{aligned}$$

同样，对于处于不同物理态的粒子，我们看到上面的内积等于0。对于 Fermi 统计还需注意，每一个能级上至多只能占有一个粒子（如果不然，那么交换两个处于同一能级上的粒子将得到波函数为0）。因此：

$$N = \frac{1}{\sqrt{n!}},$$

因为 $n_s = 0$ 或 1.

我们看到，这个表象下的基底自然变成了**占有数表象，** 也就是说，我们可以将一个态写成一个列表 $|[n_s]\rangle$, n_s 是能级 s 的占有数。

1.2.2 创造算符与湮灭算符