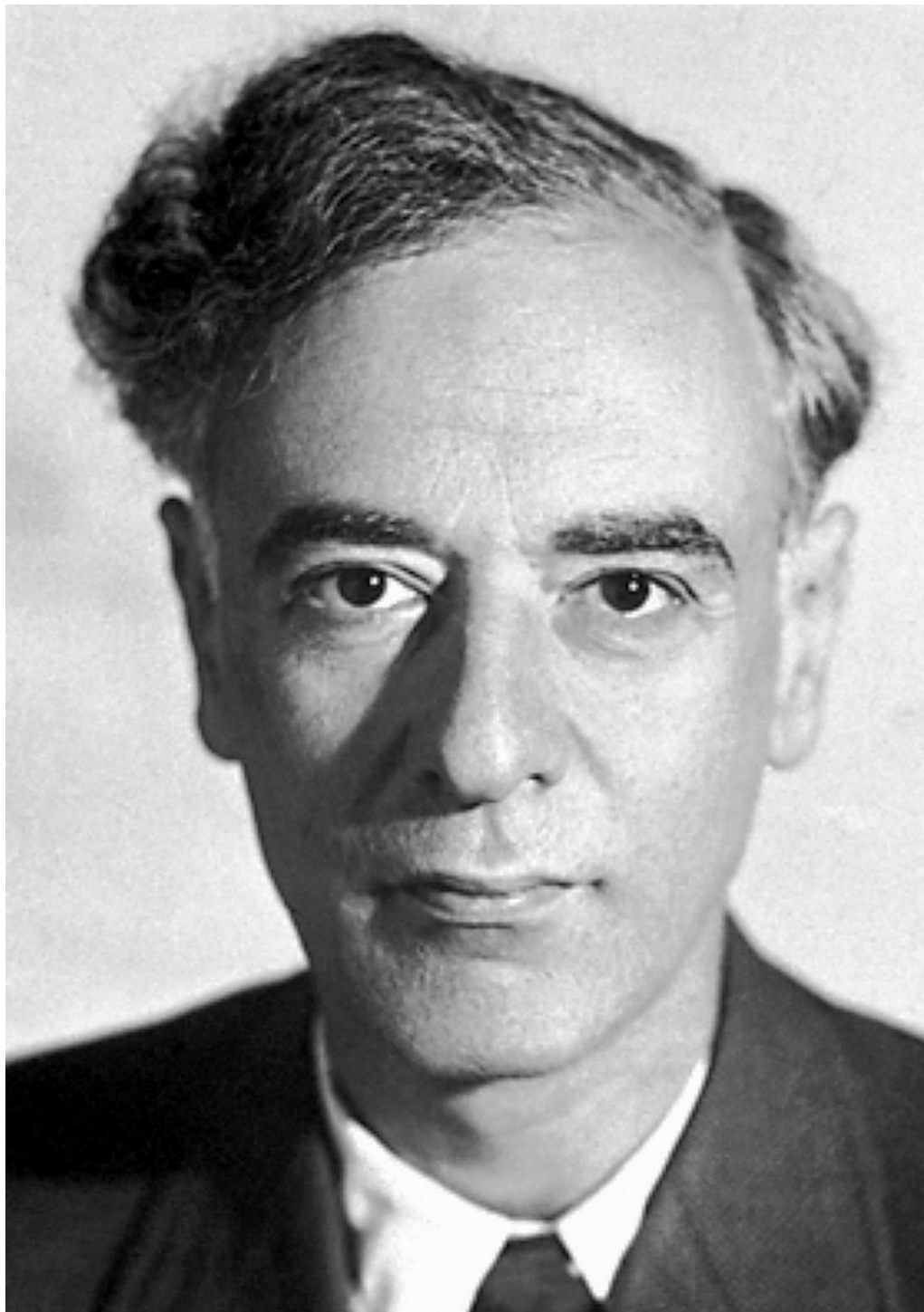


纯粹量子统计力学笔记  
Notes on Pure Quantum Statistical Physics  
梁莫言 |



Lev D. Landau

# 目录

<b>第一部分</b>	<b>统计物理的基础</b>	<b>1</b>
<b>第 1 章</b>	<b>量子统计物理学的假设和基本原理</b>	<b>2</b>
1.1	量子力学的密度矩阵表述 . . . . .	2
1.1.1	密度矩阵的定义和性质 . . . . .	2
1.1.2	部分迹与相干性 . . . . .	3
1.1.3	Liouville 定理 . . . . .	4
1.2	统计物理的对象与特点 . . . . .	5
1.2.1	宏观物体和子系统 . . . . .	5
1.2.2	系综平均与各态历经假设 . . . . .	5
1.3	一般统计分布 . . . . .	6
1.3.1	固定子系统能量的情形: 微正则分布 . . . . .	6
1.3.2	熵与温度 . . . . .	7
1.3.3	熵增定律 . . . . .	8
1.3.4	固定子系统温度的情形: Gibbs 分布 . . . . .	8
1.3.5	Gibbs 分布和熵最大原理 *无偏见原则 . . . . .	9
1.3.6	平均能量的计算 . . . . .	10
1.4	全同粒子的统计 . . . . .	10
1.4.1	粒子数与化学势 . . . . .	10
1.4.2	带有粒子数算符的微正则分布与 Gibbs 分布 . . . . .	11
1.4.3	Fermi 分布和 Bose 分布 . . . . .	12
<b>第 2 章</b>	<b>宏观热力学量与 Gibbs 分布</b>	<b>13</b>
<b>第二部分</b>	<b>附录</b>	<b>14</b>
<b>附录 A</b>	<b>量子多体问题和二次量子化</b>	<b>15</b>
A.1	量子多体问题的表述 . . . . .	15
A.2	二次量子化和 Fock 空间 . . . . .	15
A.2.1	基向量的构造 . . . . .	16
A.2.2	创造算符与湮灭算符 . . . . .	17
A.2.3	正则对易关系与场算符 . . . . .	18

# 第一部分

1

## 统计物理的基础

2

# 第 1 章 量子统计物理学的假设和基本原理

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，这些规律不依赖于所要求的 Schrodinger 方程的初值条件和通解。注意此处的统计不是对于每一个粒子求统计平均，而是对于大量服从同样的 Schrodinger 方程的系统求统计平均。因此很必要先对这个概念进行厘清。为此，先介绍量子统计中的重要工具：密度算符。本章的目标就是计算各种情形下的密度算符。

## 1.1 量子力学的密度矩阵表述

### 1.1.1 密度矩阵的定义和性质

为了描述统计理论所要求的按照不同概率出现的量子态，我们定义下述密度算符：

$$\hat{\rho} := \sum_{\text{可能的量子态}\psi} p_{\psi} |\psi\rangle \langle\psi|. \quad (1.1)$$

其中， $p_{\psi}$  是态  $\psi$  在量子态空间中被找到的概率（严格定义将在下一章给出）。注意，这里不是说量子态是某态有多大概率，而是一个统计平均。这样，我们能描述的态就不只局限于能用波函数表出，而是可以构造出一些混合在一起但不相干的态，我们将前者称作纯态，而把后者称为混合态。

我们看到，因为概率是归一的，所以我们有

$$\text{tr}\hat{\rho} = \sum_i \sum_{\text{可能的量子态}\psi} p_{\psi} \langle i|\psi\rangle \langle\psi|i\rangle = \sum_{\text{可能的量子态}\psi} p_{\psi} \langle\psi|\psi\rangle = 1.$$

其中用到了  $\sum_i |i\rangle \langle i| = \hat{I}$ 。所以，密度矩阵的迹是归一的。那么，如何判断一个密度矩阵所描述的是纯态还是混合态？我们可以看算符  $\hat{\rho}^2$  的迹，

$$\text{tr}\hat{\rho}^2 = \sum_{\text{可能的量子态}\psi} p_{\psi}^2 \leq \sum_{\text{可能的量子态}\psi} p_{\psi} = 1.$$

当且仅当是纯态时取等，在混合态的情形则是严格小于 1。注意，在纯态情形，还成立  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ 。

当然，密度矩阵不必在本征态表象中写出，譬如我们便可以在坐标表象中写出矩阵的形式，只需要写出：

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \int d^3\vec{q} d^3\vec{q}' \sum_{\text{可能的量子态}\psi} p_{\psi} |\vec{q}\rangle \langle\vec{q}|\psi\rangle \langle\psi|\vec{q}'\rangle \langle\vec{q}'| \\ &= \sum_{\text{可能的量子态}\psi} p_{\psi} \int \psi^*(\vec{q}') \psi(\vec{q}) d^3\vec{q} d^3\vec{q}' |\vec{q}\rangle \langle\vec{q}'|, \end{aligned}$$

那么，矩阵元就是

$$\rho(\vec{q}, \vec{q}') = \sum_{\text{可能的量子态}\psi} p_{\psi} \psi^*(\vec{q}') \psi(\vec{q}).$$

### 1.1.2 部分迹与相干性

我们可以看到，若考虑了一个系统的全部自由度，那么它（理论上）便可以表示为 Schrodinger 方程的解，因此它便是一个纯态。所以，一个物理态可以被标为纯态，就意味着我们取得了对于这个系统的所有自由度的信息。但是，若我们只能获知其中一些自由度，而另一些自由度我们无从知道，那么我们便无法解出 Schrodinger 方程。密度矩阵处理的就是信息缺失时的量子态计算。为了从所有自由度中取出一些自由度，而将剩下自由度“遮住”，我们可以引入下述运算：

对于一个系统，可以分出它们的子系统  $A$  和  $B$ ，它们分担了整个系统的自由度。于是我们便可以把算符 Banach 空间写成直积  $L = L_A \otimes L_B$ ，其中  $L_A$  和  $L_B$  分别对应了他们对应的自由度。

那么系统的 Hamilton 矩阵可以写为

$$\begin{pmatrix} H_A & H_{int} \\ H_{int}^{\dagger} & H_B \end{pmatrix},$$

其中  $H_A$  和  $H_B$  是两个子系统自身的 Hamilton 子矩阵，而  $H_{int}$  是相互作用。同样，密度算符的矩阵可以写作

$$\begin{pmatrix} \rho_A & \rho_{ent} \\ \rho_{ent}^{\dagger} & \rho_B \end{pmatrix},$$

同样，非对角项描写的是子系统  $A$  和  $B$  之间的量子相干。但若我们只知道且只能测量子系统  $A$  的自由度，我们可以定义以下的部分迹：

$$\text{tr}_B : L \rightarrow L_A, \hat{M} \mapsto \sum_i \langle i|_B \hat{M} |i\rangle.$$

对于密度矩阵取迹，我们便得到了一个矩阵，这个矩阵只关涉子系统  $A$  的自由度，这样得到的矩阵就是我们现在能够描述的关于这个量子系统的全部信息。部分迹操作不仅是数学上的简化，它在物理上代表了由于环境耦合导致的退相干过程。为了详细理解这一点，让我们计算两个二能级的粒子，他们是纠缠的：

$$|\Psi\rangle = \alpha |00\rangle + \beta |11\rangle$$

其中参数  $\alpha, \beta$  满足归一化关系  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ 。由这个纯态可以计算出密度矩阵：

$$\hat{\rho}_{AB} = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & 0 & 0 & \alpha\beta^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha^*\beta & 0 & 0 & |\beta|^2 \end{pmatrix}$$

可以看到，相干性体现在非对角项上。但当我们实行部分迹运算：

$$\rho_A = \text{tr}_B(\rho_{AB}) = \langle 0|_B \rho_{AB} |0\rangle_B + \langle 1|_B \rho_{AB} |1\rangle_B = \text{diag}(|\alpha|^2, |\beta|^2).$$

这样，量子态就“退相干”了。这意味着子系统  $A$  已经失去了量子相干性，它不再能发生干涉，其行为完全等同于一个“以  $|\alpha|^2$  概率处于 0 态，以  $|\beta|^2$  概率处于 1 态”的经典随机系统。这个事实有一个统计解释：当我们对于大量这样的系统进行平均时，因为环境（子系统  $B$ ）的状态我们未加测量，所以我们观测到的子系统状态  $A$  就是非相干的。这种解释被称作系综解释，这些大量相同系统所组成的集合被称为系综。因此我们对于任意算符  $\hat{O}$ ，在系综下都可以进行平均：

$$\langle O \rangle_e := \sum_{\psi} p_{\psi} \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \text{tr}(\hat{O} \hat{\rho}).$$

### 1.1.3 Liouville 定理

若在加和中的每一态都是 Schrodinger 方程的解，也就是服从下述方程：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi,$$

那么我们可以计算

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\text{可能的量子态 } \psi} p_{\psi} |\psi\rangle \langle \psi| \\ &= i\hbar \sum_{\text{可能的量子态 } \psi} p_{\psi} \frac{\partial}{\partial t} (|\psi\rangle \langle \psi|) \\ &= \sum_{\text{可能的量子态 } \psi} p_{\psi} (\hat{H} |\psi\rangle \langle \psi| - |\psi\rangle \langle \psi| \hat{H}) \\ &= \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}. \end{aligned}$$

这就是 Liouville 定理，它给出了密度矩阵的运动方程：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (1.2)$$

于是，只要密度算符不显性含时间，那么它就是运动积分。注意，只要这些态是 Schrodinger 方程的本征态，那么密度矩阵就满足这个方程。我们看到，平衡态统计物理所研究的是平衡态的情形，于是密度算符对于时间的偏导必为 0，因而它是一个运动积分。但是在一般的多体系统中，守恒量有且仅有 能量  $H$ ，总动量  $\vec{P}$ ，总角动量  $\vec{M}$ 。所以我们断定，

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H}, \hat{\vec{P}}, \hat{\vec{M}}). \quad (1.3)$$

我们看到， $\hat{\rho}$  对于近独立的各个子系统是可乘的，因此  $\ln \hat{\rho}$  是可加的。因此

$$\ln \hat{\rho} = \alpha + \beta \hat{H} + \vec{\gamma} \cdot \vec{P} + \vec{\delta} \cdot \vec{M}. \quad (1.4)$$

对于每一个子系统成立。

## 1.2 统计物理的对象与特点

### 1.2.1 宏观物体和子系统

本部分可以参考 *Landau & Lifschitz, para. 1.*

110 我们便可以引入这样的各态历经假设：

$$111 \quad \langle \hat{O} \rangle_T \rightarrow \sum_{\Psi} p_{\Psi} \langle \Psi(t) | \hat{O} | \Psi(t) \rangle = \sum_{\Psi} \text{tr}(\hat{\rho} \hat{O}) = \langle \hat{O} \rangle_e, T \rightarrow +\infty. \quad (1.5)$$

112 这就是说，只要  $T$ （严格地说，比起跃迁频率的倒数）趋于无穷大，那么时间平均等于系综  
113 平均（大概是在  $\frac{1}{TH_{int}^2}$  的量级上）。然而需要指出，就像 Landau 也曾指出的那样，按照不确定  
114 原理，宏观物体达到定态需要跃迁时间趋于无穷，而这是不可能的。但是在一个范围内，我  
115 们可以近似认为这物体处于定态，因此 Liouville 定理给出密度矩阵的近似不变性，当然是在  
116 给定的尺度上。一个简单的数值估计可以看出，这不仅是可能的，还是几乎自然就实现的。

117 近年来，研究指出近于孤立的量子系统也显出统计系统的特性，也就是尽管没有  $H_{int}$ ，  
118 量子系统也或许是各态历经的。这种各态历经性的根据在于当粒子数充分大时，量子混沌  
119 现象和随机矩阵具有关联。研究者们提出了所谓本征态热化假说（Eigenstate Thermalization  
120 Hypothesis），解释了统计性的纯粹量子起源。

## 121 1.3 一般统计分布

### 122 1.3.1 固定子系统能量的情形：微正则分布

123 我们先来研究固定能量的情形。但按照测量的不确定性原理，以及相互作用带来的能量  
124 的小展宽，同时考虑到取数学面所可能带来的奇异性，我们不能够直接将能量表象下的分布  
125 函数写成 Dirac  $\delta$  函数，而是应该取一个小展宽  $\Delta E$ ，这个展宽应该比微观能级的间隙大（但  
126 是数量级相当），但在宏观上可以当成一个微元。还需要考虑，按照上节的论述，在这一能  
127 壳中的量子态是等可能遍历的。这样我们就可以写出这种情况下的密度矩阵：

$$128 \quad \hat{\rho}(E) = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)} \sum_{E_n \in [E - \frac{\Delta E}{2}, E + \frac{\Delta E}{2}]} |n\rangle \langle n|. \quad (1.6)$$

129 这种系综和它导出的分布叫做微正则系综和微正则分布，其中  $\Delta\Gamma(E)$  是在  $[E - \frac{\Delta E}{2}, E + \frac{\Delta E}{2}]$   
130 能壳内的量子态数，或正像 Landau 称呼的那样，它叫作能量宏观态  $E$  的统计权重。通过引  
131 入小于等于  $E$  的态数  $\Gamma(E)$ ，我们可以写：

$$132 \quad \Delta\Gamma(E) \sim \frac{\partial\Gamma}{\partial E}(E) \Delta E := \Omega(E) \Delta E.$$

133 对于能够分成很多个子系统的能量固定的大系统来说，我们看到，这时密度矩阵就是：

$$134 \quad \hat{\rho} = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)} \sum_{E_i} \delta(\sum_i E_i - E) \prod_i \Delta\Gamma^{(i)}(E_i) \hat{\rho}^{(i)}(E_i), \quad (1.7)$$

135 其中，对于密度矩阵的乘法是直积。在这里使用 Dirac  $\delta$  函数是恰当的，因为各个子系统的  
136 密度矩阵中已经自然包含展宽。如果我们不想关心能壳上的细致态分布，我们便可以将这个  
137 矩阵如同在 1.1.2 节中所讨论的那样，对于每一个子矩阵取部分迹，这时我们所得到的就是  
138 在能量表象下的密度矩阵：

$$139 \quad \hat{\hat{\rho}}([E_i]) = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)} \sum_{E_i} \delta(\sum_i E_i - E) \prod_i \Delta\Gamma^{(i)}(E_i),$$



其中已经用到密度矩阵的迹是 1. 如果我们将带  $\Delta$  的符号全部换成微元号  $d$  (同样, 这间隔比微观能级的间隙大, 但在宏观上可以当成一个微元), 便得到了按能量的概率分布:

$$\hat{\rho}([E_i]) = \text{const.} \sum_{E_i} \delta(\sum_i E_i - E) \prod_i d\Gamma^{(i)}(E_i). \quad (1.8)$$

### 1.3.2 熵与温度

子系统的熵定义为统计权重的对数:

$$S(E) := k \ln(\Delta\Gamma(E)) = -k \ln(w(E)) = - \sum_n k w(E_n) \ln(w(E_n)).$$

最后一个式子 (称为熵的 **Gibbs 定义式**) 是合理的, 因为这里定义的熵是一个宏观量, 也就是一个时间平均, 关于这个时间的论述可以见 1.2.2 节。  $k$  是用来规定量纲的常数。用更一般的密度矩阵语言, 我们可以写出

$$S = -k \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}).$$

显然可以看到,  $S$  的大小表征了能壳内量子态的多少, 也就是多少表征了粒子运动的“混乱程度”。

我们定义绝对温度是

$$T = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial E}},$$

因此我们见到温度的量纲是  $[E][k]^{-1}$ . 显然, 熵  $S$ 、能量  $E$  及温度  $T$  在其中一者固定时, 另外两者以这样或那样的函数形式互相依赖 (或不变); 若其中二者固定, 第三者也不变。

这样, 借助熵, 我们就可以把密度矩阵重写成:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)} \sum_{E_i} \delta(\sum_i E_i - E) \prod_i e^{\frac{S_i}{k}} \hat{\rho}^{(i)}(E_i) = \text{const.} \sum_{E_i} e^{\frac{S}{k}} \delta(\sum_i E_i - E) \prod_i \hat{\rho}^{(i)}(E_i). \quad (1.9)$$

若我们像上节那样, 取这个密度矩阵关于所有子系统同一能量下的量子态的部分迹, 我们便遇到一个困难: 因为所有的密度矩阵都将会变成 1, 从而无法计量能量的分布密度。为了解决这个困难, 我们可以注意到

$$d\Gamma_i = \prod_i \frac{d\Gamma_i}{dE_i} dE_i \sim \prod_i \frac{\Delta\Gamma_i}{\Delta E_i} dE_i = \text{const.} e^{\frac{S}{k}} \prod_i dE_i.$$

因为比起随着状态而急遽变化的熵, 能壳的宽度可以看作大致是一个常数 (或者认为这个能壳宽度已被吸收进熵的表达式里)。这样, 我们就有:

$$dw = \text{const.} e^{\frac{S}{k}} \delta(\sum_i E_i - E) \prod_i dE_i. \quad (1.10)$$

其中前面的常数由约束

$$\int dw = 1$$

确定。

最后, 跟随 Landau, 我们指出熵在微观上, 表征了能级平均距离的负对数。这是自然的: 因为能级越近, 在能壳内便可能存在更多的态。

### 1.3.3 熵增定律

在统计中，我们研究的是最盖然情形，在这里就对应了统计权重最大的情形。我们考虑多个子系统的分布，由 (1.10) 式可以看到，在一个封闭系统（或可以分为许多小子系统的封闭系统）中，最盖然的情形就是熵最大的情形。这使得我们按照概率论中类似的假设（比如，大数定律）可以引入下述假设：因为系统倾向于自发地从盖然的情形演化到更盖然的情形，所以系统的熵自发是不减少的。这就是**熵增定律**，注意熵增定律并不依赖于系统的具体形式。

但是，这里有一个矛盾：对于经典系统中，相空间运动方程总是时间反演对称的，这导致表观上所有遵循经典方程（或近似遵循它们）的粒子的运动都应该是可逆的，这与熵增定律构成一个矛盾。对此，我解释如下：我们所考虑的是大量相点的运动的规律，在很多相点以一种方向性运动，但另外少数相点以相反的方式运动时，我们在统计上就看到了一种方向性，尽管这两种方式都是力学上可能的。在这里所看到的，就是这种情形。

### 1.3.4 固定子系统温度的情形：Gibbs 分布

现在我们来看温度固定（换句话说，能量不固定）的情形。这里最方便的方式是将一个能量确定的大系统（因此微正则系综）中分出一个子系统  $A$ ，将剩下的看作环境（因为这里是固定温度的情形，所以我们将这个环境称为**热库**）。一个可能的质疑是：这里是否满足我们所说的条件  $H_{int} \ll H_A$ ？可做一个估计：对于线度  $L$ ，离子浓度  $n$  的宏观物体，可以有  $H_{int} \sim nL^2\delta$ ,  $H_A \sim L^3n$ ，其中  $\delta$  是粒子的线度；我们现在有  $H_{int}/H_A = \delta/L$ ，这就是说：在我们研究的情况下，不论如何划分系统， $H_{int} \ll H_A$  几乎总是成立。

**注** 现代纳米尺度物理和强耦合统计物理研究的内容，就是当  $H_{int} \ll H_A$  不成立时的新奇物理现象。当子系统非常小（例如一个分子与热库接触）时，我们还是可以通过重整化 Hamilton 量的方式来使统计分布具有原来的形式，但是这是讨论能级已经失去意义了。例如，量子随机游走模型就是这种模型之一例。

于是，我们现在承认这样的近似，并且对于环境量子态所有能量求和，并对对应的直和分量求部分迹。由 (1.7) 式我们有：

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)} \sum_{E_i} \Delta\Gamma^{(A)}(E_i) \Delta\Gamma'(E - E_i).$$

现在，让我们取某个特定的  $i$ ，这时就有  $\Delta\Gamma^{(A)}(E_i) = g(E_i)$ ，其中  $g(E_i)$  是能级  $E_i$  的简并度，为了简便起见令它等于1. 并且

$$dw = [\hat{\rho}]_{ii} \frac{1}{\Delta E} dE = \text{const.} \frac{\Delta\Gamma'(E - E_i)}{\Delta\Gamma(E)} dE_i.$$

因为取出的子系统相比起大热库是如此小，下述近似是容许的：

$$\frac{\Delta\Gamma'(E - E_i)}{\Delta\Gamma(E)} \sim \frac{\Delta\Gamma(E - E_i)}{\Delta\Gamma(E)} = \exp\left(\frac{1}{k} (S(E - E_i) - S(E))\right) = \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

其中已经用到  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ , 并考虑到  $E_i \leq E$ . 所以,

$$dw = A \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) dE_i, \quad (1.11)$$

若计及了简并度, 那么就有

$$dw = A g(E_i) \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) dE_i.$$

其中  $A$  是归一化常数。这就是由正则系综 (也就是上面将物体与大热库接触的构造) 导出的正则分布, 或 **Gibbs (1901)** 分布。这个式子从算符层面写出, 就是:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right). \quad (1.12)$$

其中定义了配分函数

$$Z = \text{tr}\left(\exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right)\right).$$

今后将会看到, 配分函数蕴含了一个系统的全部统计信息。

### 1.3.5 Gibbs 分布和熵最大原理 \*无偏见原则

从另一个方面也可以导出 Gibbs 分布, 这种方面使人更加明了 Gibbs 分布满足熵最大的原理。现在, 我们使用带约束的变分法, 将熵作为 Lagrangian:

$$L = -k \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) + (\alpha + 1)(\text{tr}(\hat{\rho}) - 1) + \beta(\text{tr}(\hat{\rho} \hat{H}) - E)$$

将  $\hat{\rho}' = \hat{\rho} + \delta \hat{\rho}$  代入, 求变分就得到:

$$k \text{tr}(\delta \hat{\rho} (\ln(\hat{\rho}) - \alpha - \beta \hat{H})) = 0.$$

注意, 引入 Lagrange 乘子后, 变分就是任意的。所以我们有:

$$k \ln \hat{\rho} = \alpha + \beta \hat{H}.$$

这就是 Gibbs 分布的形式。以后我们也会记  $\beta := (kT)^{-1}$ , 称为逸度。

现在, 让我们取二阶变分:

$$\delta^2 L = -k \text{tr}(\delta \hat{\rho} \delta \hat{\rho} \hat{\rho}^{-1}) \ll 0.$$

其中用到了密度矩阵只有正数本征值。在 Gibbs 分布的情形下, 一个简单的估计可以看出在平衡位置附近, 熵有一个尖锐的峰。这种方法直观地体现了为什么 Gibbs 分布是一个熵最大的分布。

熵最大原则贯穿了整个统计物理, 这一点在统计学上也有根据。一个统计问题本质上就是只知道一个系统的平均能量  $\langle E \rangle$  时, 对它的分布的推测问题。然而, 根据这个信息, 理论上存在无数种概率分布  $\{p_i\}$  都能满足这个平均值。我们有很多选择, 但是按照我们之前的讨论, 如果我们选择了一个熵较小的分布, 这意味着我们未加证明地假设了某些态出现的概率比其他态更高, 而这种倾向性并没有任何物理观测证据支持。这种无根据的倾向性, 就是“偏见”。统计力学中的‘平衡态’, 本质上是最不具偏见的描述状态。许多学生误以为平衡态是某种‘演化结果’。但从信息论视角看, 平衡态其实是我们作为观测者, 在已知有限宏观

量的前提下，能对系统做出的最公正、最客观的推断。任何熵更小的状态（非平衡态），都隐含了某种尚未消失的‘秩序’或‘关联’（偏见）。随着系统发生跃迁和退相干，这些残余的‘秩序’被环境抹除，我们被迫放弃这些‘偏见’，最终回归到那个最无知、但也最正确的最大熵分布。

### 1.3.6 平均能量的计算

我们已经有配分函数

$$Z = \sum_s g(E_s) \exp(-\beta E_s)$$

，我们现在就可以计算一些有关系统的参量，对于正则系综来说，这个量就是平均能量。藉由系综平均的表达式，我们看到平均能量就是

$$\bar{E} = \text{tr}(\hat{H}\hat{\rho}) = \frac{1}{Z} \sum_s E_s g(E_s) \exp(-\beta E_s) = -\frac{\partial Z}{\partial \beta}.$$

## 1.4 全同粒子的统计

本节需要第 A 章内容。

前述的统计中，大量粒子的统计使我们导出了 Gibbs 分布，这个分布的导出有一前提：态只和能量有关。这一前提在全同粒子的统计时被打破了，或者说：变得十分不方便，因为在这里粒子数成为标记本征态的唯一标记。同样值得注意的是，子系统不仅可以和外部环境交换能量，还可以交换粒子，这些粒子所带来的能量是无法确算的。更进一步，在容器内可能发生的化学反应或者物理-核物理过程也会带来新的粒子。所有这些都促使我们构造一种与粒子数直接相关的统计。我们要做的，就是和以前一样，对于除了粒子数之外的其他量子数求部分迹。

### 1.4.1 粒子数与化学势

我们从第 A 章知道，对于全同粒子可以定义粒子数算符  $\hat{N} = a^\dagger a$ 。就和能量  $E$  一样，我们知道在统计物理中算符  $\hat{N}$  的定域本征值只有在一个尺度上是对的，因为对于墙壁，粒子总可以通过隧穿的方式进出。但是只要势垒的高度远高于粒子的能量，我们便可以认为这种近似是足够好的。同时我们要注意，这里要求在密度矩阵内关涉的态是 Hamilton 算符  $\hat{H}$  和粒子数算符  $\hat{N}$  的本征态。显然可以看出，在构造粒子的时候若采用哈密顿量的本征态，那么得到的波函数便是满足要求的。

现在系统变得与粒子数显性相关，这使我们仿照温度定义一个新的物理（宏观统计）量：化学势。它的定义如下：

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_E \equiv -\frac{\mu}{T}.$$

化学势描述了在能量不变的情况下，加入一个粒子对于熵（混乱度）的增幅。注意到，化学势和能量具有同一量纲。所以，直觉上，它是某种“势能”，这将在下一章讨论。

化学势  $\mu$ ，熵  $S$  与粒子数  $N$  是三个变量，但只要其中两个固定（ $E, T$  也固定），那么第三个也不变。因此，我们可以写出微分式：

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\mu dN}{T}. \quad (1.13)$$

### 1.4.2 带有粒子数算符的微正则分布与 Gibbs 分布

与能量不同，粒子数总是离散的，而且精确地以 1 为单位。所以只要势垒足够高，粒子数的分布便可以很好地用 Dirac  $\delta$  函数来描述。于是我们可以类似 (1.6) 写出带有粒子数的微正则分布：

$$\hat{\rho}(E, N_0) = \frac{1}{\Delta\Gamma(E, N_0)} \sum_{E(N, \sigma) \sim E} |N, \sigma\rangle \langle N, \sigma| \delta(N - N_0). \quad (1.14)$$

其中  $\sigma$  代表除了粒子数之外的其他量子数，同时注意这里的 Dirac  $\delta$  函数本质上就是 Kronecker 符号。那么，对于多个子系统来说，我们自然有

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Delta\Gamma(E_0, N_0)} \sum_{E_i, N_i} \delta\left(\sum E_i - E_0\right) \delta\left(\sum N_i - N_0\right) \prod_i \Delta\Gamma(E_i, N_i) \hat{\rho}(E_i, N_i). \quad (1.15)$$

我们现在将一个粒子数与能量守恒的系统分为一个小子系统和一个大粒子库-热库。现在我们对于粒子库-热库的能级求和，并对所有密度矩阵部分迹，就有：

$$dw(E_i, N_i) = \text{const.} \frac{\Delta\Gamma'(E_0 - E_i, N_0 - N_i)}{\Delta\Gamma(E_0, N_0)} dE_i dN_i. \quad (1.16)$$

在做和推导正则分布一样的近似，并注意到微分式 (1.13)，我们就有

$$dw(E_i, N_i) = Ag(E_i, N_i) \exp\left(-\frac{E_i - \mu N_i}{kT}\right) dE_i dN_i, \quad (1.17)$$

或写成算符形式

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} \exp\left(-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{kT}\right). \quad (1.18)$$

这就是巨正则系综推导出的巨正则分布。其中定义了巨配分函数：

$$\Xi = \text{tr} \left( \exp\left(-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{kT}\right) \right),$$

这之中求和是对整个 Fock 空间。同样，巨配分函数也蕴含整个系统的所有统计信息。注意，这里  $\rho$  是否是运动积分取决于  $H$  与  $N$  是否对易。我们看到，对于那些不会凭空产生或湮灭粒子（比如 Hamilton 算符中没有类似  $a^\dagger a^\dagger$  的项）的 Hamilton 算符，这样的条件一定是成立的，而这是大多数情况。

正如在正则系综中，我们对于逸度求导可以得到平均能量一样，我们现在也可以通过对巨配分函数的求导得到巨正则分布的特征参量，就是平均占有数。具体来说，我们设参量

$$\alpha = \frac{\mu}{T},$$

那么平均占有数就可以写成

$$\bar{N} = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{N}) = \frac{1}{Z} \sum_i N_i \exp(\alpha N_i - \beta E_i) = \frac{\partial \Xi}{\partial \alpha}.$$

注意，平均能量的求法和正则系综一样。

### 1.4.3 Fermi 分布和 Bose 分布

对于全同的，各自具有能级  $\varepsilon_s$  的不可分辨粒子，我们有占据数表象下的算符：

$$\hat{H} = \sum_s \varepsilon_s \hat{n}_s, \quad N = \sum_s \hat{n}_s.$$

因此各个能级的密度矩阵是直积。我们要求它的能级分布，则应该将它的粒子数取迹。因此对于 Bose 子，各个占有数可以是任意自然数，因此我们计算巨配分函数：

$$\Xi_s = \sum_{n_s} \left[ \exp\left(-\frac{\varepsilon_s - \mu}{kT}\right) \right]^{n_s} = \frac{1}{\exp \frac{\mu - E_s}{kT} - 1}$$

因此  $\varepsilon_s$  能级上的占有数期望值就是

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\exp \frac{\mu - E_s}{kT} - 1}. \quad (1.19)$$

这叫做 **Bose-Einstein 分布**。

而对于 Fermi 子，容许的占有数是 0 和 1. 于是巨配分函数就是

$$\Xi_s = \left( 1 + \exp\left(\frac{\mu - E_s}{kT}\right) \right),$$

而占有数期望值是：

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\exp \frac{\mu - E_s}{kT} + 1}. \quad (1.20)$$

这叫做 **Fermi-Dirac 分布**。

## 第 2 章 宏观热力学量与 Gibbs 分布

307

“宏观热力学量”事实上是一个同语反复（\**tautologos*），因为只有宏观量才能为我们所 308  
测量。本章的目标是：介绍常见的热力学量，并指出他们与 Gibbs 分布的参量之间的关系。 309

## 第二部分

## 附录



# 附录 A 量子多体问题和二次量子化

312

## A.1 量子多体问题的表述

313

一个量子多体问题本质上是一个 Schrodinger 方程的求解问题：

314

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

315

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 (A.1) 中首先有

316

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

317

其次，粒子间的相互作用项形如：

318

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

319

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

320

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

321

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  $\{\hat{q}_i\}$  的置换保持不变

322

——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

323

这样的对称性：也就是对于坐标与动量的对换  $(\hat{q}_i, \hat{p}_i) \leftrightarrow (\hat{q}_j, \hat{p}_j)$ ，在坐标表象下成立

324

$$\Psi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_i, \dots, \vec{q}_j, \dots, \vec{q}_n) = e^{i\alpha} \Psi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_j, \dots, \vec{q}_i, \dots, \vec{q}_n). \quad (\text{A.2})$$

325

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

326

下粒子分别被称为满足 Bose 统计与 Fermi 统计。

327

328

## A.2 二次量子化和 Fock 空间

329

我们只考虑一个粒子的情形，这时 Hamilton 量是：

330

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

331

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。

332

333

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。

334

直觉上它的基底是形如

335

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

336

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

337

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

338

空间（这可以由 (A.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。

### A.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：

$$\Psi_B(s_1, s_2, \dots, s_n) [\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n] = N \sum_{\pi \in S_n} \bigotimes_{i=1}^n \psi_{s_{\pi(i)}}(\vec{q}_i) \quad (\text{A.3})$$

以及

$$\Psi_F(s_1, s_2, \dots, s_n) [\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n] = N' \sum_{\pi \in S_n} (-1)^\pi \bigotimes_{i=1}^n \psi_{s_{\pi(i)}}(\vec{q}_i) \quad (\text{A.4})$$

其中  $(-1)^\pi$  是置换  $\pi$  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：

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

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：

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

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  $[[n_s]]$ ,  $n_s$  是能级  $s$  的占有数。对于 Fermi 统计, 每个能级的占有数只能为 0 或 1; 对于 Bose 统计则没有此限。

### A.2.2 创造算符与湮灭算符

我们对于量子谐振子, 我们构造了两个算符: **创造算符** 和 **湮灭算符** (统称为**升降算符**), 他们将粒子数低的态映射至粒子数高的态。对于角动量理论, 我们同样可以构造这样的算符。现在可以看到, 在占有数表象下升降算符的引入不仅是必要的, 而且是自然的。严格来说, 创造算符应该定义为映射:

$$b^\dagger : F_n \rightarrow F_{n+1},$$

而湮灭算符则应当为定义为映射:

$$b : F_n \rightarrow F_{n-1},$$

而整个 Fock 空间则是这些  $n$ - 粒子子空间的**无交直积**。对于 Fermi 统计和 Bose 统计, 升降算符的表现并不相同。

对于  $n$ - 粒子态来说, 我们定义算符  $b_s^\dagger$  和  $b_s$ , 就像量子力学中那样, 他们分别对应创造算符和湮灭算符。

$$b_{s_i}^\dagger \Psi = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \psi_{s_i} \otimes_{\pm} \Psi,$$

$$b_{s_i} \Psi = \frac{1}{\sqrt{n}} \psi_{s_i} \otimes_{\pm} \Psi,$$

其中,  $\otimes_+$  代表对称地插入,  $\otimes_+$  代表对称地删除; 换为减号的各个算符代表反对称的操作 (对于第  $i$  个位置乘因子  $(-1)^{i-1}$ )。

譬如, 对于服从 Bose 统计的双态全同粒子来说, 可以用态  $|m, n\rangle$  来标记态, 其中  $m, n$  是非负整数, 分别象征低能级和高能级的占有数。现在对于态  $|1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1\psi_2 + \psi_2\psi_1)$ , 看对于低能态的创造算符与湮灭算符:

$$\begin{aligned} b_1^\dagger |1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (b_1^\dagger \psi_1 \psi_2 + b_1^\dagger \psi_2 \psi_1) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{2}{\sqrt{3}} (\psi_1 \psi_1 \psi_2 + \psi_1 \psi_2 \psi_1 + \psi_2 \psi_1 \psi_1) \right) \\ &= \sqrt{2} |2, 1\rangle, \end{aligned}$$

以及类似有

$$b_1^\dagger |1, 1\rangle = |0, 1\rangle.$$

一般的, 对于服从 Bose 统计的粒子或 Bose 子, 我们有

$$b_{\alpha}^{\dagger}|\cdots, n_{\beta}, n_{\alpha}, n_{\gamma}, \cdots\rangle = \sqrt{n_{\alpha} + 1}|\cdots, n_{\beta}, n_{\alpha} + 1, n_{\gamma}, \cdots\rangle, \quad (\text{A.5})$$

$$b_{\alpha}|\cdots, n_{\beta}, n_{\alpha}, n_{\gamma}, \cdots\rangle = \sqrt{n_{\alpha}}|\cdots, n_{\beta}, n_{\alpha} - 1, n_{\gamma}, \cdots\rangle. \quad (\text{A.6})$$

而且若指定了一个真空态 $|0\rangle$ , 我们便可写出一般离子态的生成公式:

$$|[n_s]\rangle = \prod_s \frac{(\hat{b}_s^{\dagger})^{n_s}}{\sqrt{n_s!}} |0\rangle. \quad (\text{A.7})$$

而对于 Fermi 子来说也有类似的公式, 只需要注意到 Fermi 子满足态的不相容性, 以及插入的反对称系数和可能带来的负号。例如, 对于服从 Fermi 统计的双态全同粒子来说, 可以用态 $|m, n\rangle$ 来标记态, 其中 $m, n$ 是 0 或 1. 让我们同样看态 $|1, 1\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1\psi_2 - \psi_2\psi_1)$ , 这里的 $-$ 标明的是态的反对称性。经过计算我们有

$$c_1^{\dagger}|1, 1\rangle = 0,$$

以及

$$c_1|1, 1\rangle = -|1, 0\rangle.$$

对于 Fermi 子, 我们同样可以写出一般公式:

$$c_{\alpha}^{\dagger}|\cdots, n_{\beta}, n_{\alpha}, n_{\gamma}, \cdots\rangle = (-1)^{\sum_{\beta < \alpha} n_{\beta}} \sqrt{1 - n_{\alpha}}|\cdots, n_{\beta}, 1 + n_{\alpha}, n_{\gamma}, \cdots\rangle \quad (\text{A.8})$$

与

$$c_{\alpha}|\cdots, n_{\beta}, n_{\alpha}, n_{\gamma}, \cdots\rangle = (-1)^{\sum_{\beta < \alpha} n_{\beta}} \sqrt{n_{\alpha}}|\cdots, n_{\beta}, 1 - n_{\alpha}, n_{\gamma}, \cdots\rangle. \quad (\text{A.9})$$

但显然这个公式的系数是配凑得到的, 不是自然的。

### A.2.3 正则对易关系与场算符

对于 Bose 子来说, 我们对于升降算符, 正如同量子力学中那样, 可以验证对易关系

$$[b_s, b_{s'}] = [b_s^{\dagger}, b_{s'}^{\dagger}] = 0, [b_s, b_{s'}^{\dagger}] = \delta_{ss'}. \quad (\text{A.10})$$

对于 Fermi 子来说, 因为反对称性的要求, 我们要将对易关系换成反对易关系:

$$[c_s, c_{s'}]_- = [c_s^{\dagger}, c_{s'}^{\dagger}]_- = 0, [c_s, c_{s'}^{\dagger}]_- = \delta_{ss'}. \quad (\text{A.11})$$

对于一个配备了升降算符的 Fock 空间 (Fermi 子或 Bose 子), 我们便可以定义场算符

$$\hat{\Psi}(\vec{q}) = \sum_s \psi_s(\vec{q}) a_s,$$

及

$$\hat{\Psi}^{\dagger}(\vec{q}) = \sum_s \psi_s^*(\vec{q}) a_s^{\dagger}.$$

粗略的说, 这些场算符 (和它的 Hermite 共轭) 是在 $\vec{q}$ 处湮灭 (对应地, 产生) 粒子的算

符。这些算符具有对易关系

$$\left[ \hat{\Psi}(\vec{q}), \hat{\Psi}^\dagger(\vec{q}) \right]_{\pm} = \delta^3(\vec{q} - \vec{q}).$$

这就是所谓二次量子化的波函数。我们看到，二次量子化的一般方法就是写出这样的场算符形式。在量子场论当中这种形式的出现是自然的。

作为示例，我们考虑  $U = 0$  的情形，这时单粒子波函数（如用箱归一化）是形如

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{q}\right)$$

的波函数，因此场算符具有形式：

$$\hat{\Psi}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{q}\right) a_{\vec{p}}.$$