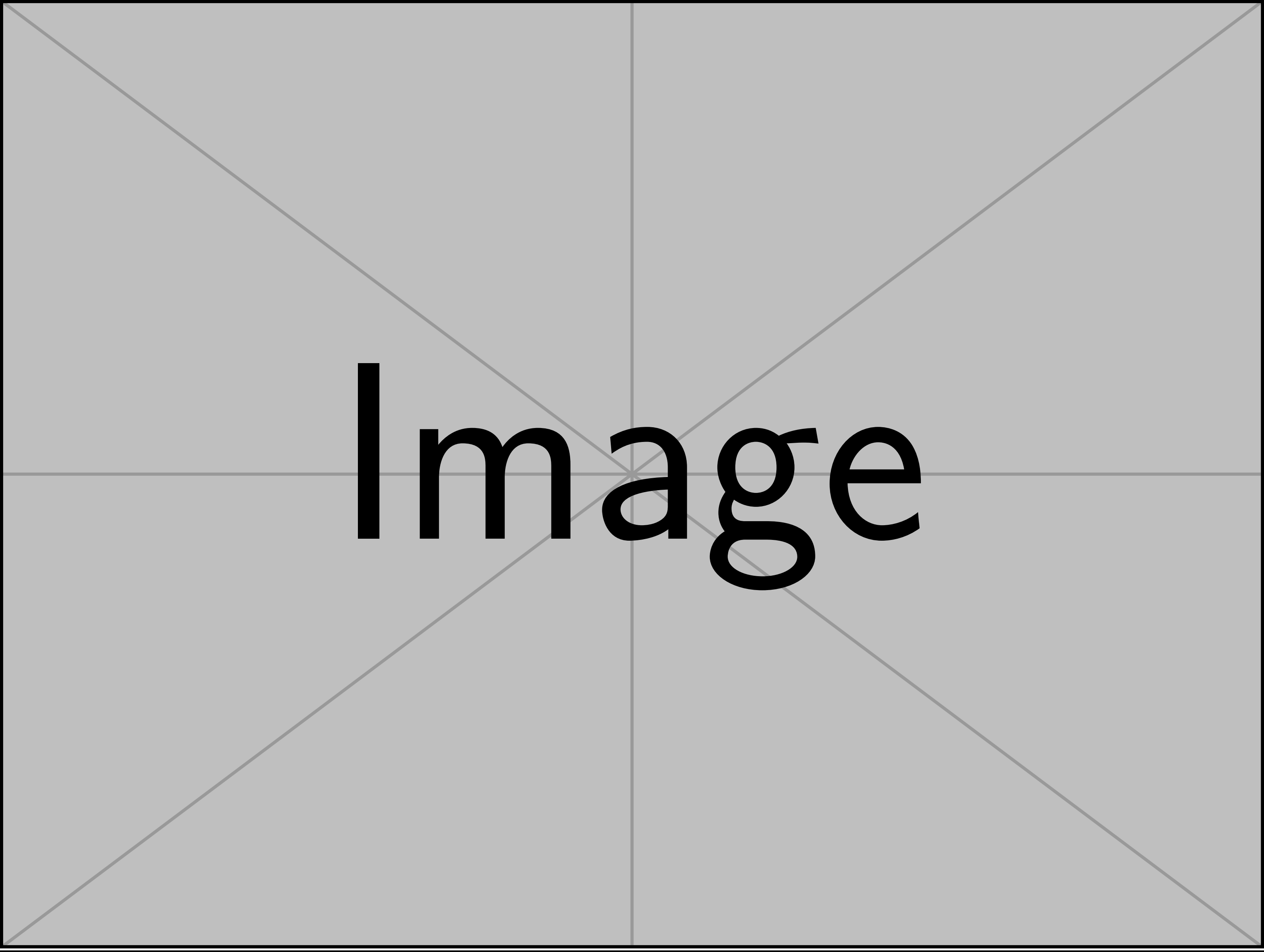

量子统计力学笔记

作者：梁莫言

清华大学

时间：February 8, 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，这些规律不依赖于所要求的 Schrodinger 方程的初值条件和通解。

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。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。

1.2.2 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。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。

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

$$b_{s_i}\Psi=\frac{1}{\sqrt{n}}\psi_{s_i}\oslash_+\Psi,$$

其中，$\otimes_+$ 代表对称地插入，$\oslash_+$ 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：

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

以及类似有

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

一般的，对于服从 Bose 统计的粒子或 Bose 子，我们有

$$b_\alpha^\dagger|\cdots,n_\beta,n_\alpha,n_\gamma,\cdots\rangle=\sqrt{n_\alpha+1}|\cdots,n_\beta,n_\alpha+1,n_\gamma,\cdots\rangle, \tag{1.5}$$

$$b_\alpha|\cdots,n_\beta,n_\alpha,n_\gamma,\cdots\rangle=\sqrt{n_\alpha}|\cdots,n_\beta,n_\alpha-1,n_\gamma,\cdots\rangle. \tag{1.6}$$

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

$$c_1^\dagger \left|1,1\right\rangle = 0,$$

以及

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

对于 Fermi 子，我们同样可以写出一般公式：

$$c_\alpha^\dagger|\cdots,n_\beta,n_\alpha,n_\gamma,\cdots\rangle=(-1)^{\sum\limits_{\beta<\alpha}n_\beta}\sqrt{1-n_\alpha}|\cdots,n_\beta,1+n_\alpha,n_\gamma,\cdots\rangle \tag{1.7}$$

与

$$c_\alpha|\cdots,n_\beta,n_\alpha,n_\gamma,\cdots\rangle=(-1)^{\sum\limits_{\beta<\alpha}n_\beta}\sqrt{n_\alpha}|\cdots,n_\beta,1-n_\alpha,n_\gamma,\cdots\rangle. \tag{1.8}$$

但显然这个公式的系数是配凑得到的，不是自然的。

1.2.3 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

$$[b_s,b_{s'}]=\left[b_s^\dagger,b_{s'}^\dagger\right]=0,\left[b_s,b_{s'}^\dagger\right]=\delta_{ss'}. \tag{1.9}$$

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：

$$[c_s,c_{s'}]_-=\left[c_s^\dagger,c_{s'}^\dagger\right]_-=0,\left[c_s,c_{s'}^\dagger\right]_-=\delta_{ss'}. \tag{1.10}$$

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

$$\hat\Psi\left(\vec q\right)=\sum_s\psi_s\left(\vec q\right)a_s,$$

及

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

粗略的来说，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

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

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：

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

1.3 量子力学的密度矩阵表述

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：

$$\hat{\rho} := \sum_{\text{可能的量子态}\psi} p_\psi \left|\psi\right\rangle \left\langle\psi\right| . \tag{1.11}$$

其中，p_ψ 是态 ψ 在量子态空间中被找到的概率（严格定义将在下一章给出）。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**.

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

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

这就是 Liouville 定理，它给出了密度矩阵的运动方程：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \left[\hat{H}, \hat{\rho}\right]}. \tag{1.12}$$

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。

第 2 章 量子统计物理学的假设和基本原理

2.1 统计物理的对象与特点

统计物理按照第一章序言所说，是**大量**服从 Schrodinger 方程的粒子的 **平衡态统计行为**。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。

2.1.1 宏观物体和量子系综