普通高等教育“十一五”国家级规划教材

量子统计物理学

杨展如 编

高等教育出版社

ISBN 7-04-019898-3
9 787040 198980 >
定价 41.60 元

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

量子统计物理学

杨展如　编

高等教育出版社

内容提要

量子统计物理学是理论物理和凝聚态物理专业研究生的一门基础课。本书是在编者多年授课和报告的基础上编写而成。

全书共分十一章,该书全面系统地介绍了量子统计物理学的基本概念、理论和方法。第一、二章是基础理论部分。第三、四、五章介绍玻色系统、超流性和费米系统,除涵盖标准内容外,还用较多篇幅介绍了玻色－爱因斯坦凝聚理论,这是近年来获得诺贝尔奖的课题。书中从最初的理论到近年来的发展,从理论到实验原理都作了简明介绍。第六章至第九章介绍相变与临界现象理论,书中介绍了平均场理论、标度理论、典型的晶格统计模型及重整化群理论,反映了近代统计物理学科的重大成就。第十、十一章简明地介绍了量子统计物理学中的格林函数理论,以便为进一步学习打下基础。

本书可作为高等学校物理类专业研究生的教材,也可供其他专业师生和社会读者参考。

图书在版编目(CIP)数据

量子统计物理学/杨展如编.—北京:高等教育出版社,2007.1

ISBN 7－04－019898－3

Ⅰ.量... Ⅱ.杨... Ⅲ.量子统计物理学－高等教育－教材 Ⅳ.O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 079540 号

出版发行	高等教育出版社	**购书热线**	010－58581118
社　　址	北京市西城区德外大街 4 号	**免费咨询**	800－810－0598
邮政编码	100011	**网　　址**	http://www.hep.edu.cn
总　　机	010－58581000		http://www.hep.com.cn
		网上订购	http://www.landraco.com
经　　销	蓝色畅想图书发行有限公司		http://www.landraco.com.cn
印　　刷	北京鑫海金澳胶印有限公司	**畅想教育**	http://www.widedu.com
开　　本	787×960　1/16	**版　　次**	2007 年 1 月第 1 版
印　　张	27	**印　　次**	2007 年 1 月第 1 次印刷
字　　数	450 000	**定　　价**	41.60 元

物料号　19898－00

前　言

我国自20世纪80年代恢复研究生招生以来,研究生课程的教材建设一直受到各方的重视.量子统计物理学是我国理论物理、凝聚态物理等专业研究生的必修课程。本书正是在教育部高等学校物理与天文教学指导委员会的建议下,应高等教育出版社之约而写的。

统计物理学既是一门高度成熟的学科,又是一门迅速发展中的学科。由于它的高度成熟,使得国内外教材中许多基本内容的选取和处理都已大致定型,读者在本书中也可处处感受到这些传统的影响。由于它的迅速发展而取得的重要成果,使得它为编写新教材增添了新的动力和机遇。

在编写新的教材时,首先要重视本学科的基本理论,这是不言而喻的。考虑到学习本课程的学生将来大多都要从事物理教学和科学研究工作,因此在编写过程中,也特别注意介绍统计物理的理论方法,以便为学生提供有力的科研工具。在本书中编者着重介绍了配分函数的集团展开法、二次量子化方法、重整化群方法及量子场论方法(格林函数方法)。这些方法在实际中应用得较为普遍,尤其是后三种方法都已经出版了多种专著。本书也介绍了一些针对特定系统和问题的求解方法。在介绍理论方法时,不仅强调了方法的理论基础和方法本身,而且介绍了应用实例,以使读者更深刻地理解方法的实质。

本书力求反映统计物理的新成果和新发展。20世纪70年代以来,相变理论成了统计物理的主要研究领域。在此期间,有关相变的新成果新发现不断出现,不仅有对某些统计模型的精确解,还出现了具有更普遍意义的重整化群理论,1982年,K.G.Wilson就是由于在建立重整化群理论方面的重大贡献而获得诺贝尔物理学奖。为了反映这方面的成就,本书第六章至第九章介绍了与相变有关的理论。20世纪末期,在玻色－爱因斯坦凝聚方面也取得了突破性进展,1995年美国有三所大学(研究所)先后在实验室中产生了玻色－爱因斯坦凝聚,使得70多年前爱因斯坦所提出的理论预言终于得以实现。这一进展也获得了2002年诺贝尔物理学奖。本书介绍了这方面的实验原理和结果,同时在理论方面特别强调了理想玻色气体与非理想玻色气体,均匀空间(无外场)与非均匀空间(存在简谐势阱)中出现的玻色－爱因斯坦凝聚的不同特点。

我自20世纪80年代以来一直从事统计物理的教学工作和相变理论

的研究工作,在自己的实践中,深刻地感到给研究生授课决不应只参考一本固定的教材,更不必按教材逐章逐节进行讲授。教科书只是授课的一个脚本,教师可根据自己的要求、愿望和对学科的理解,甚至根据教师本人的研究兴趣去自由取舍和发挥。

最后,我要感谢听过我授课的学生和老师,他们对学习统计物理所表现出的热情,激励我努力写好此书;他们在学习期间的提问和讨论,提醒我写书时要倍加注意。在本书编写过程中,我要特别感谢乐建新博士,他主动承担了将全书手稿录入电脑的繁重任务,他艰苦细致的工作使我深深感动。同时,北京师范大学统计物理科研组的李少华、李阳等十多位博士生和硕士生先后参与了在电脑上进行勘误、绘图和编排的工作,也对她(他)们表示深深的谢意。

本书的写作时间较长,由于各种原因时有间断,因此全书很可能未能做到前后有机联系,此外,有的章节自觉写得不理想,但一时又未找到更好的处理办法。由于编者学识所限,书中难免存在不当和错误,请使用本书的老师和同学,以及物理学界的同仁不吝赐教,批评指正。

杨展如

于北京师范大学

2006.4.1

目　　录

第一章　量子统计物理学基础

本章介绍量子统计物理学的基础.首先指出,量子统计物理学处理的是混合系综,详细解释混合系综与纯粹系综的不同,以及它们描述方法的不同.其次,引入统计算符(密度矩阵)来描写量子统计系综.进而通过引入统计物理的基本假设——等概率假设来找出三种统计系综的统计算符的具体形式.最后本章还介绍了高斯分布的某些有用数学结果,以便为今后的需要做准备.

§1.1　引　　言

热力学与统计物理的研究对象都是由大量粒子(或大量自由度)构成的宏观系统,目的是研究这些系统与热现象有关的宏观性质.不过两者的研究方法截然不同,热力学是从若干经验定律出发,通过数学上的逻辑演绎方法,最终导出系统的宏观性质;而统计物理则是从单个粒子的力学运动规律出发,加上统计的假设,最终来获得系统的宏观性质.由此看来,统计物理是微观与宏观的桥梁,它提供了研究物质世界宏观性质的一个强有力的理论工具.

统计物理分为经典统计物理与量子统计物理.前者指所研究系统中的粒子遵守经典力学规律,而后者指粒子遵守量子力学规律.精确地说,微观粒子本质上都遵守量子力学规律,而不遵守经典力学规律,但在适当近似下或在某些应用要求的范围内,可以合理地认为粒子遵守经典力学规律.经典统计物理与量子统计物理除了上述差别外,它们在基本统计假设方面是完全相同的.

统计物理通常包含平衡态统计物理与非平衡态统计物理.前者只涉及所有宏观性质与时间无关的行为,而后者则涉及系统的时间演化行为.有趣的是,系统如何从非平衡向平衡演化,为什么所有系统都达到统计意义上的相同平衡态而与它们各自的动力学无关,以及是否真的与动力学无关等问题,至今仍是有待进一步研究的问题,其中包含深刻的物理和哲学问题.本书只涉及平衡态统计物理.

由于假设粒子力学运动的规律不同,因而对粒子微观(力学)状态的描写方式也不同.在经典力学中描写一个含 N 个粒子体系的状态是用这

些粒子的广义坐标和相应的广义动量来描写，它记为($\boldsymbol{q}_1,\boldsymbol{q}_2,\cdots,\boldsymbol{q}_N;\boldsymbol{p}_1,\boldsymbol{p}_2,\cdots,\boldsymbol{p}_N$)，其中($\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i$)代表第 i 个粒子的广义坐标和广义动量.如果用它们的分量来构成一个 $6N$ 维的 Γ 空间，那么 Γ 空间的一个点便代表系统的一个微观状态，代表点在 Γ 空间的运动便反映系统微观状态的变化.如果系统的粒子数是固定的，且与外界没有能量交换，这样的系统称作孤立系统，其能量具有一确定值，这种系统在 Γ 空间的代表点只能位于该空间的具有确定能量值的等能面上.

在量子力学中，单个粒子的状态用波函数 $\psi(x,y,z)$来描写，由于存在不确定关系，原则上不能用确定的坐标和动量来描写粒子的状态. $\psi(x,y,z)$的模的平方$|\psi(x,y,z)|^2$代表在空间(x,y,z)处找到该粒子的概率密度. 一个由 N 个粒子组成的系统，它的波函数写为 $\psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2,\cdots,x_N,y_N,z_N)$，而$|\psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2,\cdots,x_N,y_N,z_N)|^2$ 则代表在$(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2,\cdots,x_N,y_N,z_N)$处找到该 N 个粒子的概率密度.描写 N 个全同粒子的波函数可写为 N 个单粒子波函数的满足一定对称性的乘积的叠加.对玻色子，叠加出的波函数应满足粒子坐标交换对称的要求，而对费米子应满足粒子坐标交换反对称的要求.

§1.2　纯粹系综和混合系综

系综是 N 个($N\to\infty$)相同且彼此独立的系统的集合，这些系统由相同的物质组成，且处于相同的外界条件下.系综是一个理论概念，它是为了研究问题方便而引入的，在实际中并不要求真的存在这样“复制”出的系统.

系综又分为纯粹系综和混合系综，量子力学研究纯粹系综，量子统计研究混合系综.两种系综有各自的描写方法：倘若系综中 N 个系统都处于同一态 $|\psi\rangle$，则该系综称为纯粹系综，它们用纯态$|\psi\rangle$描写.倘若这 N 个系统中有 N_1 个处于$|\psi_1\rangle$态，N_2 个处于 $|\psi_2\rangle$态，$\cdots$，N_i 个处于$|\psi_i\rangle$态，$\cdots$，则每次测量，抽到系统处于$|\psi_1\rangle,|\psi_2\rangle,\cdots,|\psi_i\rangle,\cdots$诸态的概率分别为 $P_1=N_1/N$，$P_2=N_2/N,\cdots,P_i=N_i/N,\cdots$，这样的 N 个系统($N\to\infty$)的集合称为混合系综，它们用所有$|\psi_i\rangle$和 $P_i(i=1,2,\cdots)$的集合来描写.以下更详细地来说明这两种描写方法.

首先来分析纯粹系综：它由纯态描写，由量子力学得知，一个能用希尔伯特空间中的矢量描写的状态称为纯态.该空间中若干个纯态通过线

性叠加可生成一个新的纯态.例如,某个$|\psi\rangle$态可由下列诸态生成:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle \tag{1.2.1}$$

等式两边的态都是希尔伯特空间的态矢量,c_i 是叠加系数.在研究状态$|\psi\rangle$时,完全可以"忘掉"它是由那些态叠加而成的,仅仅只需专注于$|\psi\rangle$本身.因为它是一个新态,出现了原来参加叠加的态都没有的新性质.

其次来看混合系综:混合系综是由若干纯态$|\psi_i\rangle$混合来描写,每个参加混合的态均以确定的概率出现于混合系综中,它们可用下列两行来表示:

$$\begin{array}{ll} \text{参加混合的态:} & |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \cdots |\psi_i\rangle, \cdots \\ \text{各态参加混合的概率:} & P_1,\quad P_2,\ \cdots\ P_i,\ \cdots \end{array} \tag{1.2.2}$$

其中 $\sum_i P_i = 1$. 混合系综要用这两行联合起来共同来描写,它不可能像(1.2.1)式那样用一个单一态矢量来表示,它不是希尔伯特空间的态矢量.

出现在(1.2.1)式和(1.2.2)式中的态矢量$|\psi_i\rangle$ $(i=1,2,\cdots)$可能是同一组态矢量,但它们出现在两种系综的描述中的方式是不同的.为了深入理解它们的区别,我们来讨论下列几点:

1. 考虑位置空间 $\boldsymbol{x}$,在 $\boldsymbol{x}$ 表象中,纯态$|\psi\rangle$的波函数为$\langle \boldsymbol{x}|\psi\rangle = \psi(\boldsymbol{x})$,按(1.2.1)式,它可表为

$$\langle \boldsymbol{x}|\psi\rangle = \sum_i c_i \langle \boldsymbol{x}|\psi_i\rangle \tag{1.2.3}$$

或

$$\psi(\boldsymbol{x}) = \sum_i c_i \psi_i(\boldsymbol{x}) \tag{1.2.4}$$

而混合系综则表为

$$\begin{array}{l} \psi_1(\boldsymbol{x}), \psi_2(\boldsymbol{x}), \cdots, \psi_i(\boldsymbol{x}), \cdots \\ \quad P_1,\quad P_2,\quad \cdots,\quad P_i,\quad \cdots\quad \left(\sum_i P_i = 1\right) \end{array} \tag{1.2.5}$$

在这两种系综中,找到粒子处于 $\boldsymbol{x}$ 处的概率密度为

对纯粹系综:

$$\begin{aligned} W(\boldsymbol{x}) &= |\psi(\boldsymbol{x})|^2 = |\sum_i c_i \psi_i(\boldsymbol{x})|^2 \\ &= \sum_i c_i^* c_i |\psi_i(\boldsymbol{x})|^2 + \sum_{i\neq j} c_i^* c_j \psi_i^*(\boldsymbol{x}) \psi_j(\boldsymbol{x}) \end{aligned} \tag{1.2.6}$$

注意,(1.2.6)式右边第二项代表在纯粹系综中各个参与叠加的态之间的

干涉项.

对混合系综:概率密度应这样来计算,先找出粒子在 $\psi_i(\boldsymbol{x})$ 态中处于 $\boldsymbol{x}$ 处的概率密度 $|\psi_i(\boldsymbol{x})|^2$,而发现系统处于 $\psi_i(\boldsymbol{x})$ 态的概率又是 P_i,因此这一复合事件的概率为 $P_i|\psi_i(\boldsymbol{x})|^2$,则总的概率密度应为

$$W(\boldsymbol{x}) = \sum_i P_i |\psi_i(\boldsymbol{x})|^2 \tag{1.2.7}$$

这里不出现各态之间的相互干涉项.

对比(1.2.6)式和(1.2.7)式,可以看出这两种系综的明显差别.这种差别的根源是:在纯粹系综中计算概率密度时是将振幅加起来,而在混合系综中则是将强度加起来.

2. 考虑算符 $\hat{A}$ 在两种系综中的平均值:按量子力学,算符 $\hat{A}$ 代表的力学量在纯态 $|\psi\rangle$ 中的平均值为

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i c_i^* c_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle + \sum_{i \neq j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle \tag{1.2.8}$$

这里右边第二项也是来自系综中各态相互干涉的结果.

在混合系综中,首先要求出算符 $\hat{A}$ 在各个参与态中的量子力学平均值 $\langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle$,然后再对各个态的参与概率 P_i 进行统计平均,因此最终 $\hat{A}$ 在混合系综中的平均值为

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_i P_i A_i \tag{1.2.9}$$

式中 A_i 为算符 $\hat{A}$ 在 $|\psi_i\rangle$ 态中的平均值.(1.2.9)式中进行了量子力学及统计的双重平均.

在(1.2.8)式中,倘若 $|\psi_i\rangle$ 正好都是 $\hat{A}$ 的本征态,这时相应不同 i 的 $|\psi_i\rangle$ 互相正交,表征相干效应的第二项消失,这时(只有这时) $c_i^* c_i = |c_i|^2$ 代表力学量 $\hat{A}$ 在态 $|\psi_i\rangle$ 中取平均值 $\langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle$ 的概率.然而,(1.2.6)式中右边第二项仍然保留着.因此,即使在这种情况下,纯态与混合态也是本质上不同的.

§1.3 统 计 算 符

经典统计物理中一个基本任务是找出不同系综的统计分布函数,量子统计物理中的一个相应的任务是找出不同系综的统计算符.如前所知,量子统计物理研究混合系综,前面曾给出了混合系综的描述方法,但那种描述方法实在不方便.本节要找出一种简洁的,既能适用于混合系综,又

能适用于纯粹系综的统一的描述方法.

首先，在(1.2.2)式中描写混合系综的那些态 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \cdots, |\psi_i\rangle, \cdots$ 不必一定是正交的，这种情况可能发生在系统的哈密顿量具有简并的本征值时. 现另取一组完全正交归一的基矢 $|\varphi_n\rangle$ ($n = 1,2,\cdots$)，完全性关系为 $\sum\limits_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = 1$，将其代入(1.2.9)式中，则

$$\begin{aligned}
\langle\hat{A}\rangle &= \sum_i P_i\langle\psi_i|\hat{A}|\psi_i\rangle = \sum_n\sum_i P_i\langle\psi_i|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\hat{A}|\psi_i\rangle \\
&= \sum_n\sum_i \langle\varphi_n|\hat{A}|\psi_i\rangle P_i\langle\psi_i|\varphi_n\rangle \\
&= \sum_n \left\langle\varphi_n\left|\hat{A}\left|\sum_i|\psi_i\rangle P_i\langle\psi_i|\right|\varphi_n\right.\right\rangle \\
&= \sum_n \langle\varphi_n|\hat{A}\,\hat{\rho}|\varphi_n\rangle = \mathrm{tr}(\hat{A}\,\hat{\rho})
\end{aligned} \tag{1.3.1}$$

其中，已定义算符 $\hat{\rho}$ 为

$$\hat{\rho} = \sum_i |\psi_i\rangle P_i\langle\psi_i| \left(\sum_i P_i = 1\right) \tag{1.3.2}$$

$\hat{\rho}$ 称为统计算符. 统计算符在任意表象中的矩阵形式称为密度矩阵.

其次，假设 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \cdots, |\psi_i\rangle, \cdots$ 是一组正交归一的态矢量，即对一切 i 和 j 有 $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$，这时统计算符(1.3.2)式的本征矢就是组成混合态的那些参与态 $|\psi_i\rangle$ ($i = 1,2,\cdots$)，其相应的本征值就是参与概率 P_i ($i = 1,2,\cdots$). 证明如下：

$$\hat{\rho}|\psi_j\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle P_i\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle P_i\delta_{ij} = P_i|\psi_j\rangle \quad \text{(得证)} \tag{1.3.3}$$

这时统计算符 $\hat{\rho}$ 在以该本征矢为基矢的表象中的矩阵元为

$$\rho_{ij} = \langle\psi_i|\hat{\rho}|\psi_j\rangle = P_j\delta_{ij} \tag{1.3.4}$$

在下列特殊条件下，当(1.3.2)式中只有一项，例如，只有 $P_{i'} = 1$，其余 $P_i = 0$，此时统计算符 $\hat{\rho}$ 约化为

$$\hat{\rho} = |\psi_{i'}\rangle\langle\psi_{i'}| \tag{1.3.5}$$

这便是纯粹系综的统计算符. 至此，用(1.3.2)式定义的统计算符可对混合系综和纯粹系综给出统一的描述. 而且(1.3.2)式的描述方法比(1.2.2)式简洁得多.

统计算符具有如下一些性质：

1. 统计算符 $\hat{\rho}$ 的迹等于1. 证明如下：设 $|\varphi_n\rangle$ 是任意一组正交归一的完全基矢，利用完全性关系 $\sum\limits_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = 1$，有

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}\hat{\rho} &= \sum_n \rho_{nn} = \sum_n \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle \psi_i | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_i \langle \psi_i | \sum_n |\varphi_n\rangle\langle \varphi_n | \psi_i \rangle P_i = \sum_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle P_i \\ &= \sum_i P_i = 1 \end{aligned} \tag{1.3.6}$$

(1.3.6)式的证明与表象无关. 事实上,设有另一套基矢 $|\Phi_\alpha\rangle$($\alpha = 1, 2, \cdots$),该套基矢与原来基矢 $|\varphi_n\rangle$ 可通过下列幺正变换相联系:

$$|\Phi_\alpha\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle U_{n\alpha} \tag{1.3.7}$$

其中 $U_{n\alpha}$ 为幺正算符 $\hat{U}$ 的矩阵元,它具有如下性质:

$$U^*_{n\alpha} = U^\dagger_{\alpha n} = U^{-1}_{\alpha n} \tag{1.3.8}$$

且 $U_{n\alpha} = \langle \varphi_n | \Phi_\alpha \rangle$, $U^{-1}_{\alpha n} = \langle \Phi_\alpha | \varphi_n \rangle$,统计算符在两套基矢中的矩阵元可通过下列变换联系起来:

$$\begin{aligned}\rho_{\alpha\beta} &= \langle \Phi_\alpha | \hat{\rho} | \Phi_\beta \rangle = \sum_{n,n'} \langle \Phi_\alpha | \varphi_n \rangle\langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_{n'} \rangle\langle \varphi_{n'} | \Phi_\beta \rangle \\ &= \sum_{n,n'} U^{-1}_{\alpha n} \rho_{n,n'} U_{n'\beta}\end{aligned} \tag{1.3.9}$$

因此在新表象中,$\hat{\rho}$ 的矩阵的迹为

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}\hat{\rho} &= \sum_\alpha \rho_{\alpha\alpha} = \sum_\alpha \sum_{n,n'} U^{-1}_{\alpha n} \rho_{nn'} U_{n'\alpha} \\ &= \sum_{n,n'} \sum_\alpha U_{n'\alpha} U^{-1}_{\alpha n} \rho_{nn'} = \sum_{n,n'} \delta_{n'n} \rho_{nn'} \\ &= \sum_n \rho_{nn} = 1 \quad (\text{得证})\end{aligned} \tag{1.3.10}$$

2. 统计算符平方的迹为

$$\begin{aligned}&\mathrm{tr}\hat{\rho}^2 < 1, \quad \text{对混合系综} \\ &\mathrm{tr}\hat{\rho}^2 = 1, \quad \text{对纯粹系综}\end{aligned} \tag{1.3.11}$$

证明如下:

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}\hat{\rho}^2 &= \sum_n \rho^2_{nn} = \sum_n \langle \varphi_n | \hat{\rho}^2 | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_n \sum_{i,j} \langle \varphi_n | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle P_j \langle \psi_j | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_{i,j} \sum_n \langle \psi_j | \varphi_n \rangle\langle \varphi_n | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle P_j \\ &= \sum_{i,j} \langle \psi_j | \psi_i \rangle\langle \psi_i | \psi_j \rangle P_i P_j \\ &= \sum_i P_i \Big[\sum_j |\langle \psi_i | \psi_j \rangle|^2 P_j \Big]\end{aligned}$$

注意到 $P_i \leqslant 1$ 和 $\sum_i P_i = 1$,上式最右端方括号中的表达式应有

$$L \equiv \sum_j |\langle \psi_i | \psi_j \rangle|^2 P_j < \sum_j P_j = 1$$

所以

$$\mathrm{tr}\hat{\rho}^2 = \sum_i P_i L < 1 \quad (L < 1) \quad (\text{得证})$$

在一种特殊情况下,如果 $\hat{\rho}$的表达式中只有一项,设该项相当于 $i=1$,即

$$\hat{\rho} = \sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle \psi_i| \rightarrow \hat{\rho} = |\psi_1\rangle P_1 \langle \psi_1| = |\psi_1\rangle\langle\psi_1| \quad (P_1 = 1)$$

这相当于纯态对应的统计算符,这时在前面证明中立即可看出

$$\mathrm{tr}\hat{\rho}^2 = 1 \quad (\text{得证})$$

上述证明不论$|\psi_i\rangle$ $(i=1,2,\cdots)$是否相互正交都成立.

3. 统计算符 $\hat{\rho}$是厄米算符,因此它的本征值必定是实数.为证明这点,只须证明 $\hat{\rho}$在任意表象中的矩阵是厄米矩阵便可,即

$$\rho_{nm} = \rho^*_{mn} \tag{1.3.12}$$

证明如下:

$$\rho_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_m \rangle = \sum_i \langle \varphi_n | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \varphi_m \rangle$$

$$= \sum_i c^i_n c^{i*}_m P_i \quad (P_i \text{ 为实数}) \tag{1.3.13}$$

其中

$$c^i_n = \langle \varphi_n | \psi_i \rangle$$

类似的,可写出

$$\rho_{mn} = \sum_i c^i_m c^{i*}_n P_i$$

对比上式和(1.3.13)式,可得

$$\rho_{nm} = \rho^*_{mn}$$

于是 $\hat{\rho}$为厄米算符得以证明.

最后,写出位置表象中的密度矩阵.由于位置是空间连续的,因此是以 $\boldsymbol{x}'$和 $\boldsymbol{x}$ 连续编号的连续矩阵:

$$\rho_{x',x} = \sum_i \langle \boldsymbol{x}' | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \boldsymbol{x} \rangle = \sum_i \psi^*_i(\boldsymbol{x}) P_i \psi_i(\boldsymbol{x}') \tag{1.3.14}$$

其中 $\psi_i(\boldsymbol{x})$是态矢量$|\psi_i\rangle$在 $\boldsymbol{x}$ 表象中的波函数.上述矩阵的迹是对 $\boldsymbol{x}$ 的积分:

$$\mathrm{tr}\hat{\rho} = \sum_x \rho_{x,x} = \int \rho_{x,x} \mathrm{d}\boldsymbol{x} \tag{1.3.15}$$

对多粒子系统,上述 $\boldsymbol{x}$ 应理解为一组矢量,它们对应于各个粒子的坐标.

作为本节的小结,我们强调以下诸点:

第一,统计算符可用混合系综的参与态$|\psi_i\rangle$$(i = 1,2,\cdots)$来构成,$\hat{\rho}$