现代物理基础丛书 15

# 量子统计力学

（第二版）

张先蔚 编著

科学出版社
www.sciencep.com

## 内 容 简 介

本书内容共分七章：首先系统论述了量子统计力学的概念、理论和方法，接着讨论了统计力学中最令人感兴趣的相变及临界现象问题，以及将场论方法应用于统计力学的格林函数理论，最后介绍了当前正在发展的低维系统统计力学问题.

本书可供物理相关专业的高年级本科学生、研究生以及教师使用.

**图书在版编目（CIP）数据**

量子统计力学/张先蔚编著. —2 版. —北京：科学出版社，2008
(现代物理基础丛书;15)

ISBN 978-7-03-020055-6

Ⅰ.量… Ⅱ.张… Ⅲ.量子统计力学—研究生—教材 Ⅳ.0414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 003247 号

责任编辑：胡 凯 刘凤娟／责任校对：张 琪
责任印制：赵德静／封面设计：王 浩

科学出版社出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 2 月第 二 版 开本：B5(720×1000)
2008 年 2 月第一次印刷 印张：25
印数：1—3 000 字数：479 000

**定价：52.00 元**

(如有印装质量问题，我社负责调换〈明辉〉)

# 《现代物理基础丛书》编委会

# 前　言

用量子力学的观点来研究多体系统的物理性质,论述体系的宏观特性与微观特性之间的联系是物理学各领域的重要课题,而统计力学为这种研究提供了不可缺少的工具,特别是统计力学本身近几十年来的迅速发展及其在各方面的成功应用, 更说明了对一个学习物理学的人来说, 掌握这门学科的基本理论和方法是极为重要的,此书则是为这一目的而编写的.

本书是根据作者多年来在中国科学院研究生院为物理及其他有关专业研究生讲授“量子统计力学”课程的讲义和讲稿编写而成. 鉴于该课程是研究生的一门基础课, 考虑到选修此课程的研究生在大学期间已学习了经典统计力学及部分量子统计力学的基本概念, 且大部分学生将来并不直接从事统计物理理论的研究,故在选材和论述上强调了以下几个方面:

(1) 本书着重介绍将统计力学应用于物理体系的各种行之有效的理论方法. 实际的物理体系总是复杂的, 各种有关的及无关的、重要的及次要的因素交织在一起, 因而本书在论述中注意强调了如何对实际物理体系排除其次要的因素, 对问题的重要方面用统计力学方法进行理论上的分析研究.

(2) 在内容的选择上将主要介绍近几十年来统计力学的新成就, 为研究生学习其他近代物理课程及尽快进入各学科前沿提供良好的基础.

(3) 现代科学发展的重要特点之一是各学科之间的交叉, 虽然本课程是基础课, 但对研究生来说, 了解该学科的现状及正在研究、发展的一些领域亦将是十分必要的. 因此本教材也注意介绍了当前统计力学中引起很大兴趣并可能有广泛应用前景的新课题.

依据课程的分工, 本书只讨论平衡态的统计理论.

本书的这些特点希望对读者有所帮助. 第二版除对第一版的印刷错误作了改正外, 对部分内容也作了必要的修改和补充.

# 目 录

# 第 1 章　密度矩阵及量子系综理论

经典统计中计算力学量的平均值是通过经典系综理论来进行. 当我们的研究对象从经典体系转为量子体系时, 对经典的系综理论也必须作适当改造, 这就是用量子力学的算符及波函数语言来改写系综理论. 在量子统计力学中系综被定义为: 具有相同性质且在同样宏观条件下各处于某个量子态的大量体系的集合.

量子系综理论是通过密度矩阵来引进的, 本章将首先介绍有关密度矩阵的定义、主要性质及其应用; 然后建立平衡态的系综理论, 最后证明量子系综理论在高温极限下, 与经典系综理论有相同的形式, 这就是量子体系的经典极限.

## 1.1　密 度 矩 阵

考虑一个由 $N$ 个体系组成的系综, $N \gg 1$, 体系的状态用态矢量 $|K\rangle$ 来表示 $(K = 1, 2, \cdots, N)$, 引进一组正交归一的基矢 $|n\rangle$, 将态矢量用基矢作展开, 有

$$|K\rangle = \sum_n \langle n|K\rangle |n\rangle.$$

按照量子力学原理, 系数 $\langle n|K\rangle$ 就是在 $|n\rangle$ 表象中的波函数. 任意力学量 $\hat{A}$ 对第 $K$ 个体系的平均值为

$$A_K = \langle K|\hat{A}|K\rangle. \tag{1.1.1}$$

对 $A_K$ 作整个系综的平均, 用 $\langle \hat{A}\rangle$ 来表示:

$$\begin{aligned}\langle \hat{A}\rangle &= \frac{1}{N}\sum_{K=1}^{N}\langle K|\hat{A}|K\rangle \\ &= \frac{1}{N}\sum_{K=1}^{N}\sum_{m,n}\langle K|m\rangle\langle m|\hat{A}|n\rangle\langle n|K\rangle,\end{aligned} \tag{1.1.2}$$

其中 $\langle m|\hat{A}|n\rangle$ 是算符 $\hat{A}$ 在 $n$ 表象中的矩阵元.

定义矩阵 $\hat{\rho}$, 它的矩阵元为

$$\rho_{mn} \equiv \frac{1}{N}\sum_K \langle m|K\rangle\langle K|n\rangle. \tag{1.1.3}$$

用这定义可将 (1.1.2) 式写成

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{m,n} A_{mn}\rho_{nm} = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}). \tag{1.1.4}$$

算符 $\hat{\rho}$ 被称为密度算符, 亦称密度矩阵. 有了密度矩阵, 由 (1.1.4) 式可知, 任何力学量对系综的平均值可用相应的算符与密度矩阵乘积的迹来表示.

需注意的是这里的平均值是二次平均的结果, 先对量子力学状态求平均 (也称期望值), 然后是对系综的平均.

密度矩阵是通过它的矩阵元来定义的, 密度矩阵的具体形式与所选择的表象有关, 如果换一个表象其形式会改变, 如同量子力学的表象变换一样. 如果将密度矩阵写成算符的形式, 与表象无关, 密度算符为

$$\hat{\rho} \equiv \frac{1}{N}\sum_{K} |K\rangle\langle K|.$$

下面我们讨论密度矩阵的几个主要性质.

(1) 由定义直接可以看出, 密度矩阵是厄米矩阵.

$$\rho_{mn} = \rho_{nm}^{*}.$$

(2) 密度矩阵的迹为 1.

只需将平均值公式用到单位算符上就可,

即:

$$\langle \hat{I} \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{I}) = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1.$$

(3) 由密度矩阵的厄米性可知, 对角元素是实数, 且满足条件:

$$\sum_{n} \rho_{nn} = 1;\quad 0 \leqslant \rho_{nn} \leqslant 1.$$

这性质是对密度矩阵对角元的取值范围作了一定的限制, 也可进一步推广到非对角元.

选择密度矩阵为对角的表象, 即

$$\rho_{mn} = \rho_m \delta_{mn},$$

由于

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho}^2) = \sum_{m} \rho_m^2 \leqslant \left(\sum_{m} \rho_m\right)^2 = 1,$$

对任何幺正变换,矩阵的迹不变,所以在 $\rho$ 为非对角的表象中有

$$\sum_{n,m}\rho_{mn}\rho_{nm}=\sum_{m,n}|\rho_{mn}|^2\leqslant 1.$$

这结果对密度矩阵的每一个元素,包括对角的及非对角的元素的取值范围给了一定限制.

从以上性质的讨论,可以看出密度矩阵的物理意义是什么.

将对角元素明显写出来为

$$\rho_{nn}=\frac{1}{N}\sum_K\langle n|K\rangle\langle K|n\rangle=\frac{1}{N}\sum_K|\langle n|K\rangle|^2.$$

由量子力学可知, $|\langle n|K\rangle|^2$ 是表示系综中第 $K$ 个体系处在状态 $|n\rangle$ 的概率; 平均来说,系综中任何一个体系处在状态 $|n\rangle$ 的概率为 $\dfrac{1}{N}\sum\limits_K|\langle n|K\rangle|^2=\rho_{nn}$.

所以密度矩阵的对角元正是系综中任何一个体系处在某个状态的概率,说明密度矩阵就是与经典统计中概率密度很相似的物理量.

密度矩阵的表象变换与量子力学的表象变换完全相同; 在 $|n\rangle$ 表象与 $|p\rangle$ 表象之间密度矩阵的变换关系为

$$\rho_{pq}=\sum_{m,n}\langle p|m\rangle\rho_{mn}\langle n|q\rangle. \tag{1.1.5}$$

量子系综被分为纯粹系综及混合系综两种. 系综中每个体系均处在相同的量子态,这样的系综被称为纯粹系综,否则就是混合系综. 纯粹系综满足条件:

$$\rho^2=\rho. \tag{1.1.6}$$

在密度矩阵为对角化的表象中,纯粹系综对应的密度矩阵仅存在一个非零对角元,其值为 1,其他矩阵元均为零,故满足上述条件. 在非对角表象中,纯粹系综对应于:

$$\rho_{mn}=\frac{1}{N}\sum_{K=1}^N\langle m|K\rangle\langle K|n\rangle\equiv\langle m|K\rangle\langle K|n\rangle,$$

而

$$\begin{aligned}\rho_{mn}^2&=\sum_l\rho_{ml}\rho_{ln}=\sum_l\langle m|K\rangle\langle K|l\rangle\langle l|K\rangle\langle K|n\rangle\\&=\langle m|K\rangle\langle K|n\rangle=\rho_{mn}.\end{aligned}$$

亦满足条件 (1.1.6), 因此,这一条件在任何表象中均成立.

下面讨论密度矩阵的运动方程. 令描写系综的哈密顿量为 $\hat{H}$, 由密度算符的定义:

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} &= \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{N}\sum_K |K\rangle\langle K|\right) \\
&= \sum_K \frac{1}{N}\hat{H}|K\rangle\langle K| - \sum_K \frac{1}{N}|K\rangle\langle K|\hat{H} \\
&= [\hat{H}, \hat{P}].
\end{aligned} \tag{1.1.7}$$

这就是量子刘维方程. 由这方程可得力学量平均值随时间变化的公式:

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\langle\hat{A}\rangle}{\mathrm{d}t} &= \mathrm{Tr}\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t}\hat{A} + \mathrm{i}\hbar\hat{\rho}\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right) \\
&= \mathrm{Tr}\left\{[H, \hat{\rho}]\hat{A} + \mathrm{i}\hbar\hat{\rho}\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\} \\
&= \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}\cdot\left\{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\hat{A}}{\partial t} + [\hat{A}, \hat{H}]\right\}\right) \\
&= \mathrm{i}\hbar\left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle + \langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle.
\end{aligned}$$

最后我们以一个简单例子来看一下密度矩阵的具体形式.

考虑沿 $z$ 方向的入射光, 首先定义

$x$ 方向极化态的波函数为 $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$;

$y$ 方向极化态的波函数为 $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$.

入射光的任意极化态将由上述两波函数的线性组合决定:

$$\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix} = a\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + b\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},$$

其中,

$$|a|^2 + |b|^2 = 1.$$

因而对纯粹系综的密度矩阵为

$$\rho = \begin{pmatrix}aa^* & ab^*\\ ba^* & bb^*\end{pmatrix}. \tag{1.1.8}$$

考察四种不同的状态:

$x$ 方向极化态的密度矩阵：$a=1, b=0$;

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

$y$ 方向极化态的密度矩阵：$a=0, b=1$;

$$\rho_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

$45^\circ$ 方向极化态的密度矩阵：$a=\frac{1}{\sqrt{2}}, b=\frac{1}{\sqrt{2}}$;

$$\rho_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

$135^\circ$ 方向极化态的密度矩阵：$a=-\frac{1}{\sqrt{2}}, b=\frac{1}{\sqrt{2}}$;

$$\rho_4 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

对混合态的密度矩阵可表示成:

50% $x$ 方向与 50% $y$ 方向偏振的混合态为

$$\rho_5 = \frac{1}{2}\rho_1 + \frac{1}{2}\rho_2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

50% $45^\circ$ 方向与 50% $135^\circ$ 方向偏振的混合态为

$$\rho_6 = \frac{1}{2}\rho_3 + \frac{1}{2}\rho_4 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

显然, $\rho_5$ 与 $\rho_6$ 完全相同, 说明这两种状态有相同的物理现象.

## 1.2 量子系综理论

从 1.1 节的讨论可知, 如果已经知道体系的密度矩阵, 就可以计算力学量的平均值. 现在就是要找出 $\hat{\rho}$ 的具体形式.

对一个处在平衡态的体系, 有 $\dfrac{\partial\hat{\rho}}{\partial t}=0$, 即 $[\hat{\rho},\hat{H}]=0$, 因而 $\hat{\rho}$ 可以看成是 $\hat{H}$ 的函数, $\rho=\rho(\hat{H})$.

当体系的 $\hat{H}$ 不显含 $t$, 选择一组基矢 $|n\rangle$, 是 $\hat{H}$ 的本征态, 则 $\hat{H}$ 和 $\hat{\rho}$ 可以同时为对角的.

$$\rho_{mn}=\rho_n\delta_{mn}.$$

从密度矩阵的物理意义可知, $\rho_n$ 是表示系综中任何一个体系处在本征态 $|n\rangle$ 的概率, 显然 $\rho_n$ 将依赖于相应的本征值 $E_n$.

但仅有上述分析并不能给出 $\hat{\rho}$ 的具体形式, 还需要作进一步的假设, 并与经典统计相类似, 在各种不同宏观条件下, 构造不同系综, 以找出 $\hat{\rho}$ 的具体形式.

**1. 微正则系综**

微正则系综的构造是基于这样的宏观条件, 即组成系综的体系有固定的粒子数 $N$, 固定的体积 $V$, 能量处于 $E$ 和 $E+\Delta E(\Delta E\ll E)$ 之间. 一个体系可能具有的微观态总数用 $\varGamma$ 来表示, 假设经典统计的等概率假设在量子统计中依然成立, 即平衡时体系处在任何一个可能状态的概率相同. 在能量表象密度矩阵为

$$\rho_{mn}=\rho_n\delta_{mn},$$

其中,

$$\rho_n=\begin{cases}\dfrac{1}{\varGamma(N,V,E_K})}, & E\leqslant E_K\leqslant E+\Delta E;\\ 0, & E_K<E \text{ 和 } E_K>E+\Delta E.\end{cases}\tag{1.2.1}$$

正如我们已经知道的, 系统的热力学性质完全由其熵的表达式所确定, 对微正则系综:

$$S=k\ln\varGamma\tag{1.2.2}$$

其中 $k$ 为玻尔兹曼常量. 对纯粹系综 $\varGamma=1$, 所以有 $S=0$.

**2. 正则系综**

当体系与大热源接触并达到平衡, 这时宏观条件是 $N,V,T$ 不变, 而能量 $E$ 则是可变的. 系综中任一体系具有能量为 $E_n$ 的概率由玻尔兹曼因子 $\exp(-\beta E_n)$ 决定, 这里 $\beta=\dfrac{1}{kT}$. 因此能量表象中密度矩阵为

$$\rho_{mn}=\rho_n\delta_{mn},$$

其中,

$$\rho_n = C \cdot \mathrm{e}^{-\beta E_n}. \tag{1.2.3}$$

常数 $C$ 由归一化条件决定:

$$C = \frac{1}{\sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}} \equiv \frac{1}{Z} \equiv \mathrm{e}^{-\psi}. \tag{1.2.4}$$

$Z$ 被称为配分函数, 有

$$\rho_n = \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E_n} = \mathrm{e}^{-\psi-\beta E_n}. \tag{1.2.5}$$

相应的密度算符就是

$$\begin{aligned}
\hat{\rho} &= \frac{1}{N}\sum_K |K\rangle\langle K| \\
&= \frac{1}{N}\sum_{mn}\sum_K |K_m\rangle\langle E_m|K\rangle\langle K|E_n\rangle\langle E_n| \\
&= \sum_n \rho_n |E_n\rangle\langle E_n| \\
&= \frac{1}{Z}\sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}|E_n\rangle\langle E_n| \\
&= \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}\sum_n |E_n\rangle\langle E_n| \\
&= \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}} = \mathrm{e}^{-\psi-\beta\hat{H}}.
\end{aligned} \tag{1.2.6}$$

由配分函数定义:

$$Z = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} = \mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}})$$

所以,

$$\hat{\rho} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}})}. \tag{1.2.7}$$

任意力学量 $\hat{f}$ 在正则系综中的平均值为

$$\langle\hat{f}\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{f}) = \frac{\mathrm{Tr}(\hat{f}\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}})}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}})} \tag{1.2.8}$$

以上的讨论都是用能量表象, 除此以外, 常用的还有坐标表象, 下面给出正则系综密度矩阵在坐标表象的表示式.

$N$ 个全同体系在坐标表象中的基矢可写成

$$|\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N\rangle \equiv |\boldsymbol{r}^N\rangle$$

密度矩阵的矩阵元为

$$\begin{aligned}\rho(\boldsymbol{r}^N,\boldsymbol{r}^{N'}) &= \langle \boldsymbol{r}^N|\hat{\rho}|\boldsymbol{r}^{N'}\rangle \\ &= \sum_n \mathrm{e}^{-\psi-\beta E_n}\langle \boldsymbol{r}^N|E_n\rangle\langle E_n|\boldsymbol{r}^{N'}\rangle\end{aligned}$$

令

$$\langle \boldsymbol{r}^N|E_n\rangle \equiv \varphi_n(\boldsymbol{r}^N).$$

显然, $\varphi_n(\boldsymbol{r}^N)$ 是能量本征态在坐标表象中的表示式, 可得

$$\langle \boldsymbol{r}^N|\hat{\rho}|\boldsymbol{r}^{N'}\rangle = \sum_n \mathrm{e}^{-\psi-\beta E_n}\varphi_n(\boldsymbol{r}^N)\varphi_n^*(\boldsymbol{r}^{N'}). \tag{1.2.9}$$

**3. 巨正则系综**

统计力学中经常用到的另一个系综是巨正则系综, 体系与大热源、大粒子源接触并达到平衡, 宏观条件为 $T, V$ 及化学势 $\mu$ 不变.

与正则系综类似, 在能量表象中密度矩阵为

$$\rho_{mn} = \mathrm{e}^{-\zeta-\beta E_{nN}-\alpha N}\delta_{mn},$$

其中 $\alpha = -\mu/kT, E_{nN}$ 表示粒子数为 $N$ 的能量本征值.

由归一化条件可得

$$\mathrm{e}^{\zeta} = \sum_N\sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_{nN}-\alpha N} \equiv \Xi \tag{1.2.10}$$

$\Xi$ 称为巨配分函数. 所以

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\beta E_n N-\alpha N}\delta_{mn}.$$

相应的密度算符写成

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \mathrm{e}^{-\zeta-\beta\hat{H}-\alpha\hat{N}} = \frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}-\alpha\hat{N}} \\ &= \frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})},\end{aligned} \tag{1.2.11}$$

其中 $\alpha = -\beta\mu$. 力学量 $\hat{f}$ 在巨正则系综的平均值为

$$\langle\hat{f}\rangle = \frac{\mathrm{Tr}(\hat{f}\mathrm{e}^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})})}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})})} \tag{1.2.12}$$

## 1.3 密度矩阵的计算及布洛赫方程

根据用密度矩阵计算力学量平均值的公式 (1.1.4), 对一个给定的物理体系, 如果我们可以找出其密度矩阵, 就可以计算出一系列力学量的平均值, 本节用几个简单例子说明由密度矩阵定义及由布洛赫方程出发, 计算密度矩阵的方法.

### 1. 磁场中的电子

设一电子处在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中, 电子自旋为 $\frac{1}{2}\hbar\hat{\sigma}$, $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 为泡利自旋算符, 电子的自旋磁矩为 $\mu_B=\dfrac{e\hbar}{2mc}$. 如果磁场 $\boldsymbol{B}$ 沿 $z$ 方向, 电子自旋可取平行或反平行于磁场方向, 与自旋有关的哈密顿量为

$$\hat{H}=-\mu_B(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{B})=-\mu_B B\hat{\sigma}_z. \tag{1.3.1}$$

选择 $\hat{\sigma}_z$ 为对角的表象, 有

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix},\hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}.$$

按定义正则系综密度矩阵为

$$\begin{aligned}\hat{\rho}&=\frac{\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}})}\\ &=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\mu_B B}+\mathrm{e}^{-\beta\mu_B B}}\begin{pmatrix}\mathrm{e}^{\beta\mu_B B} & 0\\ 0 & \mathrm{e}^{\beta\mu_B B}\end{pmatrix}.\end{aligned} \tag{1.3.2}$$

用 $(\hat{\rho})$ 我们很容易求出 $\langle\hat{\sigma}_z\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle\hat{\sigma}_z\rangle&=\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{\sigma}_z)\\ &=\frac{\mathrm{e}^{\beta\mu_B B}-\mathrm{e}^{-\beta\mu_B B}}{\mathrm{e}^{\beta\mu_B B}+\mathrm{e}^{-\beta\mu_B B}}=\tanh(\beta\mu_B B).\end{aligned} \tag{1.3.3}$$

### 2. 自由粒子

一个质量为 $m$ 的自由粒子, 处在边长为 $L$ 的正方形盒中, 体系的哈密顿量为

$$\begin{aligned}\hat{H}&=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\\ &=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right),\end{aligned}$$

系统的薛定谔方程为

$$\hat{H}\varphi(x,y,z)=E\varphi(x,y,z).$$

选择周期性边界条件:

$$\begin{aligned}\varphi(x+L,y,z)&=\varphi(x,y+L,z)=\varphi(x,y,z+L)\\&=\varphi(x,y,z),\end{aligned}$$

很容易求得 $\hat{H}$ 的本征函数为

$$\varphi E(\boldsymbol{r})=\frac{1}{L^{3/2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}},\tag{1.3.4}$$

相应的本征值为

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m},\quad k=|\boldsymbol{k}|,\tag{1.3.5}$$

其中波矢量 $\boldsymbol{k}$ 为

$$\boldsymbol{k}=(k_x,k_y,k_z)=\frac{2\pi}{L}(n_x,n_y,n_z).\tag{1.3.6}$$

量子数 $n_x,n_y$ 及 $n_z$ 可取 0 及正负整数.

在坐标表象, 正则系综的密度矩阵由 (1.2.9) 式可写成

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{r}|\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}|\boldsymbol{r}'\rangle&=\sum_E\langle\boldsymbol{r}|E\rangle\mathrm{e}^{-\beta E}\langle E|\boldsymbol{r}'\rangle\\&=\sum_n\mathrm{e}^{-\beta E}\varphi E(\boldsymbol{r})\varphi_E^*(\boldsymbol{r}'),\end{aligned}\tag{1.3.7}$$

将 (1.3.4) 式及 (1.3.5) 式代入 (1.3.7) 式, 并用 (1.3.6) 式, 有

$$\langle\boldsymbol{r}|\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}|\boldsymbol{r}'\rangle=\frac{1}{L^3}\sum_k\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}k^2+\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right].\tag{1.3.8}$$

当体积 $V$ 很大, 能级近似为连续的, 将求和换成积分:

$$\frac{1}{L^3}\sum_k\longrightarrow\int\frac{\mathrm{d}^3k}{(2\pi)^3},$$

(1.3.8) 式可写成

$$\begin{aligned}&\langle\boldsymbol{r}|\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}|\boldsymbol{r}'\rangle\\&\approx\frac{1}{(2\pi)^3}\int\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}k^2+\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right]\mathrm{d}^3k\\&=\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')^2\right],\end{aligned}\tag{1.3.9}$$

(1.3.9) 式推导的最后一步利用了积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{a}{2}x^2 + \mathrm{i}xy\right]\mathrm{d}x$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{a}{2}\left(x - \frac{\mathrm{i}y}{a}\right)^2 - \frac{y^2}{2a}\right]\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}\mathrm{e}^{-y^2/2a}.$$

由 (1.3.9) 式可导出

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}) &= \int \langle \boldsymbol{r}|\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}|\boldsymbol{r}'\rangle \mathrm{d}^3 r \\ &= V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}.\end{aligned} \tag{1.3.10}$$

(1.3.10) 式就是自由粒子的配分函数. 由 (1.3.9) 式及 (1.3.10) 式得坐标表象中密度矩阵的表示式为

$$\begin{aligned}\rho(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \langle \boldsymbol{r}|\hat{\rho}|\boldsymbol{r}'\rangle &= \frac{\langle \boldsymbol{r}|\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}|\boldsymbol{r}'\rangle}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}})} \\ &= \frac{1}{V}\exp\left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')^2\right],\end{aligned} \tag{1.3.11}$$

(1.3.11) 式说明密度矩阵的对角元素 $\rho(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}) = V^{-1}$ 与 $\boldsymbol{r}$ 无关, 也就是当盒中只有一个粒子时, 它处在空间任何位置的概率都相同; 非对角元 $\rho(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ 表示了粒子在状态 $\boldsymbol{r}$ 与 $\boldsymbol{r}'$ 之间的自发跃迁概率, 也就是离开波包中心距离为 $|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$ 时波包相对强度的一种量度. 波包的空间扩展范围具有 $\hbar/(mkT)^{\frac{1}{2}}$ 的量级. 这是一种纯粹的量子力学效应, 高温下, 即 $\beta \to 0$ 时,(1.3.11) 式趋于 $\delta$ 函数, 也就是回到经典状态.

用所得到的密度矩阵计算哈密顿量的平均值:

$$\begin{aligned}\langle \hat{H}\rangle &= \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{H}) \\ &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\langle \boldsymbol{r}|\hat{\rho}|\boldsymbol{r}'\rangle\langle \boldsymbol{r}'|\hat{H}|\boldsymbol{r}\rangle \\ &= -\frac{\hbar^2}{2mV}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\exp\left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')^2\right]\nabla_{\boldsymbol{r}}^2\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'),\end{aligned}$$

利用积分公式

$$\begin{aligned}\int f(t)\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}t^n}\delta(t)\mathrm{d}t &= (-1)^n\int \delta(t)\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}t^n}f(t)\mathrm{d}t \\ &= (-1)^n\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}t^n}f(t)|_{t=0}\end{aligned}$$