

# 量子化学中的约化密度矩阵

〔美〕 E. R. 戴维森 著

罗修锦 等 译

孙家钟 等 校

科学出版社

## 内 容 简 介

约化密度矩阵对于了解原子和分子的电子结构是很重要的。本书除了较详细地介绍约化密度矩阵用于研究原子和分子的电子结构外,尚着重讨论了密度矩阵的结构。

全书共分七章,第一章介绍系综密度矩阵,第二、第三章讨论约化密度矩阵及其性质,第四、第五章重点介绍一阶约化密度矩阵的解析性质和物理性质,第六、第七章介绍二阶约化密度矩阵的解析性质和二体密度矩阵的物理解释。

本书适用于高等院校化学系研究生和教师以及从事量子化学方面的研究工作者。

E. R. Davidson

## REDUCED DENSITY MATRICES IN QUANTUM CHEMISTRY

Academic Press, 1976

### 量子化学中的约化密度矩阵

〔美〕E. R. 戴维森 著

罗修锦 等 译

孙家钟 等 校

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

石家庄地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1980年3月第一版 开本: 787×1092 1/32

1980年3月第一次印刷 印张: 5 3/8

印数: 0001—11,840 字数: 120,000

统一书号: 13031·1098

本社书号: 1543·13-4

定 价: 0.57 元

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第一章 系综密度矩阵                    | 1  |
| § 1-1 纯态的表示                   | 1  |
| § 1-2 混合态                     | 5  |
| § 1-3 热力学                     | 7  |
| 一般参考文献                        | 8  |
| 第二章 约化密度矩阵                    | 9  |
| § 2-1 能量表示式                   | 15 |
| § 2-2 基本例子                    | 16 |
| 一般参考文献                        | 22 |
| 第三章 约化密度矩阵的性质                 | 23 |
| § 3-1 密度矩阵最小平方近似              | 23 |
| § 3-2 波函数最小平方近似               | 25 |
| § 3-3 关于自然展开式的评介              | 30 |
| 一般参考文献                        | 34 |
| 第四章 一阶约化密度矩阵的解析性质             | 35 |
| § 4-1 $\rho_1$ 的自旋结构          | 36 |
| § 4-2 $\rho_1$ 的对称性质          | 45 |
| § 4-3 关于 $\rho_1$ 的歧点(cusp)条件 | 48 |
| § 4-4 Hellman-Feynman 条件      | 51 |
| § 4-5 其他性质                    | 54 |
| § 4-6 $N$ 个可表示性条件             | 59 |
| § 4-7 渐近特性                    | 65 |
| 一般参考文献                        | 66 |
| 第五章 一阶约化密度矩阵的物理性质             | 68 |
| § 5-1 布居数分析                   | 69 |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| § 5-2 微扰理论.....               | 74  |
| § 5-3 双电子体系的自然轨道.....         | 86  |
| § 5-4 多电子体系的自然轨道.....         | 99  |
| § 5-5 密度函数.....               | 111 |
| 一般参考文献 .....                  | 115 |
| 第六章 二阶约化密度矩阵的解析性质.....        | 116 |
| § 6-1 $\rho_2$ 的自旋结构.....     | 117 |
| § 6-2 $\rho_2$ 的对称性质.....     | 123 |
| § 6-3 关于 $\rho_2$ 的歧点条件 ..... | 123 |
| § 6-4 $N$ 个可表示性条件.....        | 124 |
| 一般参考文献 .....                  | 136 |
| 第七章 二体密度矩阵的物理解释.....          | 137 |
| § 7-1 Bopp 近似 .....           | 142 |
| § 7-2 密度的直接计算.....            | 143 |
| 一般参考文献 .....                  | 144 |
| 参考文献总目 .....                  | 145 |
| 索引.....                       | 158 |
| 人名索引.....                     | 163 |

# 第一章

## 系综密度矩阵

在量子统计力学中原来引用密度矩阵是为了描述那种状态不完全确定的体系。在这种情况下，几个波函数是和已知的信息一致的，以及除了在从一个波函数计算该期待值的过程中隐含着量子力学的平均之外，还必须要有某种类型的统计平均。

### § 1-1 纯态的表示

为了搞清楚“混合”态或系综态的范畴，必须用一种与通常有些不同的形式，重写“纯”态方程。在本文中，该体系的某种纯态是指具有确定右矢  $|\Psi\rangle$  的一种状态。测量  $B$  的某种性质得到了  $B$  的一个本征值  $b$ ，并使得该体系成为相应的本征态  $|b\rangle$ 。获得某一特殊结果  $b$  的几率是  $\langle b|\Psi\rangle\langle\Psi|b\rangle$ 。在此几率表示式中出现的量  $|\Psi\rangle\langle\Psi|$  被定义为与纯态  $|\Psi\rangle$  有关的密度算符，即

$$\Gamma_{\Psi} = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad (1-1)$$

因为  $\Gamma_{\Psi}^2 = \Gamma_{\Psi}$  和  $\Gamma_{\Psi}|f\rangle = |\Psi\rangle\langle\Psi|f\rangle$ ，所以  $\Gamma_{\Psi}$  便是在子空间  $|\Psi\rangle$  上的投影算符。

若用一组完全正交归一化的函数  $|\Phi\rangle$  来展开  $|\Psi\rangle$ ，即

$$|\Psi\rangle = \sum_{\Phi} |\Phi\rangle\langle\Phi|\Psi\rangle = \sum_{\Phi} c_{\Phi} |\Phi\rangle \quad (1-2)$$

则  $\Gamma_{\Psi}$  取下列形式

$$\Gamma_{\Psi} = \sum_{\Phi} \sum_{\Phi'} c_{\Phi} c_{\Phi'}^* |\Phi\rangle\langle\Phi'| = \sum_{\Phi} \sum_{\Phi'} \gamma_{\Phi\Phi'} |\Phi\rangle\langle\Phi'| \quad (1-3)$$

具有这种  $|\Phi\rangle\langle\Phi'|$  形式的一般算符叫做跃迁密度矩阵, 它们完全类似于通常矢量分析的并矢式. 它们在以  $|\Phi\rangle$  为基底的量子力学的某种矩阵表示中是基本算符.

任意算符  $B$  可以写为

$$B = \sum_{\Phi} \sum_{\Phi'} |\Phi\rangle\langle\Phi| B |\Phi'\rangle\langle\Phi'| \quad (1-4)$$

因为  $\sum_{\Phi} |\Phi\rangle\langle\Phi| = 1$ , 所以

$$B = \sum_{\Phi\Phi'} B_{\Phi\Phi'} |\Phi\rangle\langle\Phi'| \quad (1-5)$$

故  $B$  是这种基本并矢式算符的一个线性组合. (1-3) 式和 (1-5) 式比较表明, 在这种形式中的密度算符  $\Gamma$  和任意算符  $B$  之间没有真正的区别.

一个基本的并矢式算符  $|\Phi\rangle\langle\Phi'|$  作用在状态  $|f\rangle$  上得到乘以系数  $\langle\Phi'|f\rangle$  的状态  $|\Phi\rangle$ . 这种结果在坐标空间表象中更常见. 令  $|\mathbf{Z}\rangle = |\mathbf{r}_1\xi_1\mathbf{r}_2\xi_2\cdots\mathbf{r}_N\xi_N\rangle$  为基右矢, 这种右矢是用来描述具有自旋  $\xi_1$  并位于  $\mathbf{r}_1$  的粒子 1 的体系, 等等. 并令

$$\mathbf{S} = \sum_{\xi_1\xi_2\cdots} \int \cdots \int d\tau_1 d\tau_2 \cdots$$

由于  $\mathbf{S}|\mathbf{z}\rangle\langle\mathbf{z}| = 1$ , 很清楚  $\langle\mathbf{z}|\Phi\rangle = \Phi(\mathbf{z})$  是与基态  $|\Phi\rangle$  有关的基本函数. 亦即

$$\langle\mathbf{z}|\Phi\rangle\langle\Phi'|f\rangle = \Phi(\mathbf{z}) \sum_{\mathbf{z}'} \Phi'(\mathbf{z}')^* f(\mathbf{z}') \quad (1-6)$$

也就是函数  $\Phi(\mathbf{z})\Phi'(\mathbf{z}')^*$  便是相应于  $|\Phi\rangle\langle\Phi'|$  积分算符的核. 这种类型的算符一般是非定域的.

当用坐标表象时, 在量子力学中很多算符是定域的, 即常为

$$\langle\mathbf{z}|B|\mathbf{z}'\rangle = \delta(\mathbf{z}-\mathbf{z}')B(\mathbf{z}) \quad (1-7)$$

所以

$$\langle\mathbf{z}|B|f\rangle = \sum_{\mathbf{z}'} \delta(\mathbf{z}-\mathbf{z}')B(\mathbf{z})f(\mathbf{z}') = B(\mathbf{z})f(\mathbf{z}) \quad (1-8)$$

出现在 Hartree-Fock 自洽场 (SCF) 理论中的交换算符是一

个典型的非定域算符

$$\langle \mathbf{r} | \mathcal{H}_\varphi f \rangle = \int d\tau' \varphi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}')^* |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} f(\mathbf{r}')$$

或

$$\langle \mathbf{r} | \mathcal{H}_\varphi | \mathbf{r}' \rangle = \mathcal{H}_\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\varphi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}')^*}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1-9)$$

在矩阵理论中,迹是它的一个基本运算

$$\text{Tr } B = \sum_{\Phi} B_{\Phi\Phi} = \sum_{\Phi} \langle \Phi | B | \Phi \rangle \quad (1-10)$$

该迹与参考坐标系的选择无关. 同理,假定  $|\alpha\rangle$  为另一组完全正交归一化函数. 则

$$\begin{aligned} \text{Tr } B &= \sum_{\alpha} \sum_{\Phi} \langle \Phi | \alpha \rangle \langle \alpha | B | \Phi \rangle \\ &= \sum_{\Phi} \sum_{\alpha} \langle \alpha | B | \Phi \rangle \langle \Phi | \alpha \rangle \\ &= \sum_{\alpha} \langle \alpha | B | \alpha \rangle \end{aligned}$$

因此,可说  $\text{Tr } B$  与它的矩阵的表示无关. 一个乘积的迹也与它的因子的次序无关

$$\text{Tr } BC = \text{Tr } CB \quad (1-11)$$

现在需要注意的是

$$\begin{aligned} \text{Tr } B \Gamma_{\Psi} &= \text{Tr } B |\Psi\rangle \langle \Psi| \\ &= \sum_{\Phi} \langle \Phi | B | \Psi \rangle \langle \Psi | \Phi \rangle \\ &= \sum_{\Phi} \langle \Psi | \Phi \rangle \langle \Phi | B | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | B | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (1-12)$$

另一种表示式为

$$\begin{aligned} \text{Tr } B \Gamma_{\Psi} &= \sum_{\mathbf{z}} \langle \mathbf{z} | B | \Psi \rangle \langle \Psi | \mathbf{z} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{z}} \sum_{\mathbf{z}'} \langle \mathbf{z} | B | \mathbf{z}' \rangle \langle \mathbf{z}' | \Gamma_{\Psi} | \mathbf{z} \rangle \end{aligned} \quad (1-13)$$

$$= \sum_{\mathbf{z}} \sum_{\mathbf{z}'} \Psi(\mathbf{z})^* B(\mathbf{z}, \mathbf{z}') \Psi(\mathbf{z}') \quad (1-14)$$

假定  $B$  为一定域算符;上式就还原成更熟悉的形式

$$\bar{B} = \text{Tr } B \Gamma_{\Psi} = \sum_{\mathbf{z}} \int \cdots \int d\tau_1 d\tau_2 \cdots \Psi^*(\mathbf{z}) B(\mathbf{z}) \Psi(\mathbf{z}) \quad (1-15)$$

对  $B$  的测量能得到  $b$  的几率为  $|\langle b | \Psi \rangle|^2$ , 或者

$$P(b) = \text{Tr } \Gamma_b \Gamma_{\Psi} \quad (1-16)$$

其中  $\Gamma_b = |b\rangle\langle b|$ . 因而, 另外  $B$  还能够写成  $B = \sum_b b \Gamma_b$ , 所以

$$\text{Tr } B \Gamma_{\Psi} = \sum_b b \text{Tr } \Gamma_b \Gamma_{\Psi} = \sum_b b P(b) \quad (1-17)$$

上式的一般结果是

$$\text{Tr } \Gamma_{\Psi} = 1 \quad (1-18)$$

(1-18)式给出了  $\Gamma_{\Psi}$  的归一化判据.

象包含跃迁密度矩阵  $\Gamma_{\Phi\Phi'} = |\Phi\rangle\langle\Phi'|$  的 (1-5) 式那样一些关系式, 也可以用迹来表示, 并可写为

$$B = \sum_{\Phi\Phi'} \Gamma_{\Phi\Phi'} \text{Tr } B \Gamma_{\Phi\Phi'} \quad (1-19)$$

在这些情况中,  $B$  为一与时间有关的微扰作用, 象  $|\text{Tr } B \Gamma_{\Psi\Psi'}|^2$  的矩阵元正比于实际的跃迁几率.

$\Gamma_{\Psi}$  与时间有关, 而算符  $B$  是和 Schrödinger 表象、Heisenberg 表象或其他某个中间表象的选择有关. 在所有列出的表象中, 其基本结果是

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \text{Tr } B \Gamma_{\Psi} = \text{Tr} (B H \Gamma_{\Psi} - B \Gamma_{\Psi} H) \quad (1-20)$$

在 Schrödinger 表象中, 假定  $\frac{\partial B}{\partial t} = 0$  和

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Gamma_{\Psi} = [H, \Gamma_{\Psi}] \quad (1-21)$$

在 Heisenberg 表象中,  $\frac{\partial \Gamma_{\Psi}}{\partial t} = 0$  和

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} B = [B, H] \quad (1-22)$$

在更普遍的中间表象中,  $H$  分为  $H_0 + H_1$ , 则 (1-20) 式变为

$$i\hbar \text{Tr} \left( \frac{\partial B}{\partial t} \Gamma_{\Psi} + B \frac{\partial \Gamma_{\Psi}}{\partial t} \right) = \text{Tr} [B, H_0] \Gamma_{\Psi} + \text{Tr} B [H_1, \Gamma_{\Psi}]$$

它与(1-23) (1-24)式是一致的.

$$i\hbar \frac{\partial B}{\partial t} = [B, H_0] \quad (1-23)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Gamma_{\Psi}}{\partial t} = [H_1, \Gamma_{\Psi}] \quad (1-24)$$

方程(1-20)给出了有名的结果

$$\frac{\partial}{\partial t} \text{Tr} H \Gamma_{\Psi} = 0 \quad \text{和} \quad \frac{\partial}{\partial t} \text{Tr} \Gamma_{\Psi} = 0$$

以及假定

$$[B, H] = 0 \quad \text{则} \quad \frac{\partial}{\partial t} \text{Tr} B \Gamma_{\Psi} = 0$$

## § 1-2 混合态

由于体系中包含有几个含混不清的状态, 所以我们对这种体系不是那样完全了解. 假若在一些等同体系(这种等同仅就我们所观测到的性质来说的)的某个无序的集合中, 每一种状态  $|\Psi\rangle$  出现的几率为  $w_{\Psi} (1 \geq w_{\Psi} \geq 0)$ , 对于一个可观测的期待值  $B$ , 我们能够作的最好的预言是它的期待值的系综平均为

$$\bar{B} = \sum_{\Psi} w_{\Psi} \langle \Psi | B | \Psi \rangle \quad (1-25)$$

这就证明, 我们关于这个体系的了解最好用一个密度算符来求和, 即

$$\Gamma = \sum_{\Psi} w_{\Psi} |\Psi\rangle \langle \Psi| \quad (1-26)$$

根据这个算符, 在 § 1-1 节中的大多数方程仍然适用. 特别是

$$\bar{B} = \text{Tr} B \Gamma \quad (1-27)$$

$$P(b) = \text{Tr} \Gamma_b \Gamma \quad (1-28)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{R} = \text{Tr}(B H \bar{I} - B \bar{I} H) \quad (1-29)$$

以及在 Schrödinger 表象中

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Gamma = [H, \Gamma] \quad (1-30)$$

在  $|\Phi\rangle$  基集合中, 可由(1-31)式得到  $\Gamma$  的矩阵元  $\gamma_{\Phi\Phi'}$ , 即

$$\gamma_{\Phi\Phi'} = \sum_{\Psi} w_{\Psi} \langle \Phi | \Psi \rangle \langle \Psi | \Phi' \rangle \quad (1-31)$$

其中  $\langle \Phi | \Psi \rangle$  是  $|\Psi\rangle$  展开式(1-2)中  $|\Phi\rangle$  的系数. 值得注意的是, 在  $|\Psi\rangle = \sum_{\Phi} |\Phi\rangle \langle \Phi | \Psi \rangle$  中, 函数的叠加引起了一些相关的干扰效应, 而系综平均的(1-26)式是非相关的, 也不产生干扰效应.

根据定义, (1-26)式中的  $\Gamma$  很明显是正半定的 Hermite 算符. 一般说来, 无论如何  $\Gamma^2 \neq \Gamma$ , 而实际上, 只有假定  $\Gamma$  相应于某一纯态时,  $\Gamma^2 = \Gamma$ .  $\Gamma$  与时间无关的那种条件(在 Schrödinger 表象中)是  $[H, \Gamma] = 0$ . 为了使两个算符进行交换, 它们在某组状态中必须同时是对角的. 因此, 假定  $\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = 0$ , 则就存在  $H$  的某组本征值  $|E\rangle$ . 为此,

$$\Gamma = \sum_E w_E |E\rangle \langle E|$$

所以,

$$[H, \Gamma] = 0, \Gamma^2 = \Gamma, \text{Tr } \Gamma = 1 \text{ 和 } \Gamma^\dagger = \Gamma$$

这些条件便充分保证了  $\Gamma = |E\rangle \langle E|$ .

今若考察  $\bar{\Gamma}$  这样一个算符, 研究它是否是某个体系的一个密度算符. 很明显, 必须是  $\bar{\Gamma}^\dagger = \bar{\Gamma}$  和  $\text{Tr } \bar{\Gamma} = 1$ , 进而  $\bar{\Gamma}$  具有一组正交归一化的本征态:

$$\bar{\Gamma} |\gamma\rangle = \gamma |\gamma\rangle \quad (1-32)$$

所以

$$\bar{\Gamma} = \sum_{\gamma} \gamma |\gamma\rangle \langle \gamma| \quad (1-33)$$

由(1-33)式与 $\Gamma$ 的定义比较表明,  $\gamma \geq 0$  是必要和充分条件. 而迹的条件保证  $\gamma \leq 1$  和  $\sum \gamma = 1$ . 这在密度矩阵理论中, 通常叫  $|\gamma\rangle$  为  $\Gamma$  的自然状态. 这些  $\gamma$  本征值被认为是状态  $|\gamma\rangle$  的占据数. 这些非零的本征值叫做  $\bar{\Gamma}$  的秩. 很明显, 一的秩是相应于某个纯态. 值得注意的是, 在(1-26)式中, 没有作  $|\Psi\rangle$  是正交归一化的假定. 方程(1-33)表明, 每个合理的  $\Gamma$  能够写成某组正交归一化状态的权重平均.

建立象  $\bar{\Gamma}$  那样的一个积分算符的本征态是容易的. 假定在一组不连续的基集  $|\Phi\rangle$  中,  $\bar{\Gamma}$  具有如下的矩阵形式:

$$\bar{\Gamma} = \sum \gamma_{\Phi\Phi'} |\Phi\rangle \langle \Phi'|$$

那么, 在  $|\gamma\rangle$  中,  $|\Phi\rangle$  的系数正好是矩阵  $\gamma$  的本征向量. 假定  $\bar{\Gamma}$  是根据某种象  $\bar{\Gamma}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$  那样连续的基底来确定的, 那么在某种不连续的基底中, 必须首先形成  $\bar{\Gamma}$  的矩阵表示, 即

$$\gamma_{\Phi\Phi'} = \sum_{\mathbf{z}\mathbf{z}'} \Phi(\mathbf{z}')^* \bar{\Gamma}(\mathbf{z}'; \mathbf{z}) \Phi(\mathbf{z}) \quad (1-34)$$

然后, 象以前那样处理即可.

### § 1-3 热力学

系综密度矩阵的最重要应用之一是量子统计力学的近代发展. 在此不详细介绍, 而只作为一个例子提及. 为了得到相应于热平衡时的  $\Gamma$ , 今取

$$|\gamma\rangle = |E\rangle \quad (1-35)$$

和

$$\gamma = \exp(\alpha - \beta E) \quad (1-36)$$

其中  $\beta = \frac{1}{kT}$ , 所以

$$\Gamma = \sum_E \exp(\alpha - \beta E) |E\rangle \langle E| \quad (1-37)$$

或者

$$\Gamma = \exp(\alpha - \beta H) \sum_E |E\rangle \langle E| \quad (1-38)$$

但是  $\sum_E |E\rangle\langle E|$  是一个作用在允许状态空间上的投影算符  $P$ 。因此，不同的统计方法所得到的  $P$  也不同。因为  $P$  与统计方法有关。所以用 Boltzmann, Bose-Einstein, 或 Fermi-Dirac 等统计方法所得到的  $P$  是不同的。

在任何情况中

$$\Gamma = \exp(\alpha - \beta PHP) \quad (1-39)$$

所以

$$\text{Tr} \Gamma = 1 = \sum_E \exp(\alpha - \beta E) \quad (1-40)$$

或者

$$e^{-\alpha} = Z = \text{Tr} \exp(-\beta PHP) \quad (1-41)$$

从分配函数  $Z$  就能够得到那些基本的热力学函数

$$U = \text{Tr} H \Gamma \quad (1-42)$$

$$S = -k \text{Tr} \Gamma \ln \Gamma \quad (1-43)$$

$$A = kT\alpha \quad (1-44)$$

### 一般参考文献

- [1] Dirac, P. A. M., "Principles of Quantum Mechanics", 4th ed., Chapters 1—5, Oxford Univ. Press, London and New York, 1958.
- [2] Fano, U., *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 74 (1957).
- [3] Messiah, A., "Quantum Mechanics", Chapter 8, North-Holland Publ., Amsterdam, 1968.
- [4] ter Haar, D., *Rev. Mod. Phys.*, **27**, 289 (1955).

[罗修锦译 孙家钟校]

## 第二章

### 约化密度矩阵

约化密度矩阵提供了一种直观描述在一个稀薄气体体系中的、 $N$  个不可区分的、无相互作用的分子内部结构的方法。对于每一个气体分子质量中心的一个固定位置来说，则这种气体分子的波函数可写为

$$\Psi = (N!)^{1/2} \mathcal{P} \prod_{A=1}^N \psi_{A_i}(\mathbf{z}_A) \quad (2-1)$$

其中  $\mathcal{P}$  是一个作用在对称或反对称状态上的投影算符。 $\psi_{A_i}$  是在  $A$  处的、并在  $i$  状态中的一个孤立分子的内部坐标的波函数。虽然对于一种气体的波函数  $\Psi$  尚无法观测到，但是却能够部分地推知它的系综密度  $\Gamma = \sum w_{\Psi} |\Psi\rangle\langle\Psi|$ 。

如果把注意力集中在某个特定分子上，该分子与其他分子中的粒子所处的位置无关，那么除了对那些有意义的坐标外， $\Gamma$  必须对所有坐标进行平均，即

$$\Gamma_1(\mathbf{z}_1; \mathbf{z}'_1) = \sum_{\mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N} \Gamma(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N; \mathbf{z}'_1, \mathbf{z}'_2, \dots, \mathbf{z}'_N)^{1)} \quad (2-2)$$

$$= \text{Tr} \Gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') \quad (2-3)$$

这个“约化”密度矩阵所描述的只是一个分子的内部结构。假定  $(N!)^{1/2} \mathcal{P}$  可以略去 (Boltzmann 统计法)，则

$$\Gamma_A = \sum w_{\Psi} |\psi_{A_i}\rangle\langle\psi_{A_i}| \quad (2-4)$$

1) (2-2) 式原书为  $\Gamma_1(\mathbf{z}_1; \mathbf{z}'_1) = \sum_{\mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N} \Gamma(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N; \mathbf{z}'_1, \mathbf{z}'_2, \dots, \mathbf{z}'_N)$

——译者注。

假如把所有包含相同  $\psi_{Ai}$  的  $\Psi$  集中在一起, 则 (2-4) 式就可以明确地重写成

$$\Gamma_A = \sum_i w_i |\psi_{Ai}\rangle \langle \psi_{Ai}| \quad (2-5)$$

进而, 在热平衡时,  $w_i = \exp(\alpha - \beta E_i)$  仅与位于  $A$  处的那个分子的能级有关.

如果  $\mathcal{P}$  不可忽略, 则

$$\mathcal{P}_{\pm} = \frac{1}{N!} \sum \chi_P^{\pm} P \quad (2-6)$$

是作用在对称或反对称子空间上的投影算符. ( $P$  是一个交换算符,  $\chi_P$  是——在对称或反对称表示中——它的特征标.)

但是, 对于固定的质量中心和很稀薄的气体体系,  $\psi_{Ai}(\mathbf{z}_k) \psi_{Bj}(\mathbf{z}_k)$  只有在分子  $A$  与  $B$  不相同才可以忽略. 因此, 在  $|\Psi\rangle \langle \Psi|$  中包含  $(N!)^2$  项, 在 (2-3) 式积分之后, 只有  $N!$  “对角”项还保留着. 于是

$$\Gamma_1 = \sum_{\Psi} w_{\Psi} \sum_{A=1}^N N^{-1} |\psi_{Ai}\rangle \langle \psi_{Ai}| \quad (2-7)$$

也就是说, 用坐标  $\mathbf{z}_1$  所表示的粒子在  $A=1, \dots, N$  的任意处被发现的可能性几乎是等同的.

另一方面, 假若我们感兴趣的是粒子在  $A$  处出现的几率, 而不是粒子在坐标  $\mathbf{z}_1$  处发生了什么变化, 则  $N\Gamma_1(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$  就表示总的粒子密度, 而 (2-8) 式就表示粒子在  $A$  处那些状态上该密度的投影.

$$\Gamma_A = \sum_i |\psi_{Ai}\rangle \langle \psi_{Ai}| N\Gamma_1 = \sum w_{\Psi} |\psi_{Ai}\rangle \langle \psi_{Ai}| \quad (2-8)$$

在实践中, (2-8) 式的结果与 (2-4) 式的结果是等价的, 所以就有理由略去那些粒子的不可区分性, 只要它们是与定域点有关以及它们是无相互作用的. 实际上, 当计算一个分子的性质时, 而不考虑该分子中的电子与空间所有其他电子的反对称效应, 则就等于已经用了约化密度矩阵.

在稀薄的、无相互作用的气体体系中, 分子质量中心的运动也可以根据密度矩阵来讨论. 在这种情况下, 这些基本状态  $\psi_i$  主要是与封闭体积有关, 而不是与某个特殊位置有关. 这些相同的  $\psi_i$  是被所有的分子共有, 所以

$$\Psi = \left( \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \right)^{1/2} \mathcal{S} \prod_{j=1}^N \psi_j(\mathbf{z}_j) \quad (2-9)$$

在这种情况下,  $\mathcal{S}$  不能忽略, 而  $\psi_j$  的正交性导致

$$N\Gamma_1 = \sum_{\Psi} W_{\Psi} \sum_j n_{j(\Psi)} |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \quad (2-10)$$

其中  $n_{j(\Psi)}$  是在  $\Psi$  中出现的因子  $\psi_i$  的倍数. 假如求和的次序颠倒一下, 并将  $\bar{n}_j$  定义为

$$\bar{n}_j = \sum_{\Psi} W_{\Psi} n_{j(\Psi)} \quad (2-11)$$

则

$$N\Gamma_1 = \sum_j \bar{n}_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \quad (2-12)$$

很明显,  $\bar{n}_j$  可以解释为在状态  $|\psi_j\rangle$  中分子的有效数. 在分子之间的相互作用不存在, 且处在热平衡时,

$$N^{-1} \bar{n}_j = \exp(\alpha - \beta E_j)$$

其中  $E_j$  是在同样体积中一个分子的能级.

在气体中的一个分子, 就象把它放入其他分子的大海中的一样, 不是处在某种纯态, 所以在一个分子中的一个电子也好象是被放入了其他电子的大海中的一样, 是不能用某一定态来表示的. 如果希望讨论一个电子, 则必须用约化系综密度  $\Gamma_1$

$$\Gamma_1(\mathbf{z}_1; \mathbf{z}'_1) = \text{Tr}_{\mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N} \Gamma(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N; \mathbf{z}'_1, \mathbf{z}'_2, \dots, \mathbf{z}'_N) \quad (2-13)$$

因为对于  $N$  个相互作用很强的电子波函数  $\Psi$  的结构比  $N$  个无相互作用的分子波函数的结构更复杂, 所以对于电子的  $\Gamma_1$  的结构将比(2-12)式更复杂. 因此, 当用它的自然状态来表示时, 与(2-12)式相似,  $\Gamma_1$  也总可以有一种自然的展开式  $N\Gamma_1 = \sum \bar{n}_i |\gamma_i\rangle \langle \gamma_i|$ . 但无论如何首先必须从在  $H$  的强相互

作用中确定  $\bar{n}_i$ , 而不是从热平衡的条件中确定  $\bar{n}_i$ . 况且, 这些自然状态  $|\gamma_i\rangle$  与任意定域势场中的一个电子的那些状态是很不相同的.

一种更新的观点, 是根据 Löwdin(1955) 的意见, 考虑一个典型的、在所有它的坐标中是对称的  $q$  体算符  $g(i_1, \dots, i_q; i'_1, \dots, i'_q)$ . 然后, 将  $g$  扩展成为如下的一个对称的  $N$  体算符:

$$G = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_q}^N g(i_1, \dots, i_q; i'_1, \dots, i'_q) \quad (2-14)$$

那么

$$\bar{G} = \text{Tr } G \Gamma = \sum_{i_1 < i_2 < \dots} \text{Tr } g(i_1, \dots, i_q; i'_1, \dots, i'_q) \Gamma(\mathbf{z}'; \mathbf{z}) \quad (2-15)$$

而从

$$\Gamma = \sum w_{\Psi} |\Psi\rangle \langle \Psi|$$

知道, 对于电子而言, 它遵守: 在  $\mathbf{z}_i$  和  $\mathbf{z}_j$  或  $\mathbf{z}'_i$  和  $\mathbf{z}'_j$  进行交换的情况下,  $\Gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$  是反对称的. 因此

$$P_{ij} P_{i'j'} \Gamma = \Gamma \quad (2-16)$$

因而

$$\begin{aligned} & \Gamma(\mathbf{z}'; \mathbf{z}) \\ &= \Gamma(i'_1, \dots, i'_q, i'_{q+1}, \dots, i'_N; i_1, \dots, i_q, i_{q+1}, \dots, i_N) \end{aligned} \quad (2-17)$$

和

$$\begin{aligned} & \text{Tr } g(i_1, \dots, i_q; i'_1, \dots, i'_q) \Gamma(\mathbf{z}'; \mathbf{z}) \\ & \equiv \text{Tr } g(1, \dots, q; 1', \dots, q') \Gamma(1', \dots, N'; 1, \dots, N) \\ & \equiv \text{Tr } g \left( \begin{array}{c} \text{Tr } \Gamma \\ 1 \dots q \quad q+1 \dots N \end{array} \right) \end{aligned} \quad (2-18)$$

或者假定

$$\Gamma_q = \text{Tr}_{q+1 \dots N} \Gamma \quad (2-19)$$

$$\bar{G} = \binom{N}{q} \text{Tr } \hat{g} \Gamma_q \quad (2-20)$$

上述这些方程式,在考虑下列情况后,有时可以写得更简明些,即考虑

$$\mathbf{x} = (\mathbf{r}_1 \xi_1, \mathbf{r}_2 \xi_2, \dots, \mathbf{r}_q \xi_q), \mathbf{y} = (\mathbf{r}_{q+1} \xi_{q+1}, \dots, \mathbf{r}_N \xi_N) \\ |\mathbf{z}\rangle = |\mathbf{x}, \mathbf{y}\rangle, \Gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') = \Gamma(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \mathbf{x}', \mathbf{y}')$$

和

$$\Gamma_q(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \sum_{\mathbf{y}} \Gamma(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \mathbf{x}', \mathbf{y}')^{(1)} = \text{Tr}_{\mathbf{y}} \Gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') \quad (2-21)$$

$$\bar{G} = \binom{N}{q} \text{Tr}_{\mathbf{x}} g \Gamma_q \quad (2-22)$$

$$\bar{G} = \binom{N}{q} \sum_{\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{x}'} g(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \Gamma_q(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) \quad (2-23)$$

算符  $\Gamma_q$  可以用几种观点给予解释. 此数  $\binom{N}{q} \Gamma_q(\mathbf{x}'; \mathbf{x})^{(2)}$  给出了坐标靠近  $\mathbf{x}$  的粒子的  $q$  重 ( $q$ -plets) 密度, 即  $N\Gamma_1(\mathbf{x}; \mathbf{x})$  是在点  $(\mathbf{r}_1 \xi_1)$  的电子密度,  $\binom{N}{2} \Gamma_2(\mathbf{x}; \mathbf{x})$  是在点  $(\mathbf{r}_1 \xi_1, \mathbf{r}_2 \xi_2)$  的电子的双重(或电子对)密度. 同样, 具有任意  $q$  态  $|f\rangle$  的  $\Gamma_q$  的对角元, 则  $\binom{N}{q} \langle f | \Gamma_q | f \rangle$  表示在  $|f\rangle$  状态中可以发现  $q$  重态的可能数目.

因为  $\binom{N}{q} \langle f | \Gamma_q | f \rangle$  也是  $\text{Tr} F \Gamma$ , 其中

$$F(\mathbf{z}; \mathbf{z}') = \sum_{i_1, \dots, i_q}^N f(i_1, \dots, i_q) f(i'_1, \dots, i'_q)^* \quad (2-24)$$

这种形式的一个  $F$  相应于在状态  $f$  中  $q$  重态数目的一种量度. 因为  $|f\rangle = |\mathbf{x}\rangle$  也是这样一种状态, 所以在考虑到

1) 原书为  $\Gamma_q(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \sum_{\mathbf{y}} \Gamma(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \mathbf{x}', \mathbf{y}) = \dots$ ——译者注.

2) 原书为  $\binom{N}{q} \Gamma_q(\mathbf{x}; \mathbf{x})$ ——译者注.