量子统计物理学

北京大学物理系

《量子统计物理学》编写组

北京大学出版社

内 容 提 要

本书较系统地介绍了量子统计物理学的基本概念，并在一定程度上反映了量子统计物理在理论方法和研究问题方面的公认的、成熟的发展。可作为高等院校物理专业或其它有关专业的本科生与研究生的教材或参考书。

本书共分七章，分别为：量子统计系综的基本原理、量子统计热力学、近独立子系所组成的系统、非理想气体理论——集团展开法、量子流体、相变理论(Ⅰ)、相变理论(Ⅱ)、临界现象与重正化群理论。第七章后有附录：用矩阵法解二维的伊辛模型。

本书也可供理论物理、固体物理等方面的科技人员及高等院校师生参考。

量子统计物理学

北京大学物理系《量子统计物理学》编写组

责任编辑：周月梅

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

850×1168毫米　32开本　14.75印张　370千字

1987年6月第一版　1987年6月第一次印刷

印数：6,000册

统一书号：13209.164　定价：2.95元

编写说明

本书是编者在北京大学物理系和其它高等院校物理系讲授量子统计物理所用讲义的基础上，修改补充编写而成的。这些讲义是章立源、林宗涵和卫崇德编写的“量子统计物理导论”以及包科达编写的“量子统计和多体问题导论”。1983年经章立源倡议、组织，与林宗涵、包科达一起进行了本教材的编写工作。本教材是针对研究生写的，目的是使他们对量子统计物理学有一个系统的理解，为进一步学习有关专题课程和科学研究打下良好的基础。在取材上我们不打算写得无所不包。特别是为避免篇幅过长不便实用，本书未将格临函数理论、非平衡态理论等括入。我们认为应另设课讲授它们为宜。尽管如此，在本书限定的范围内，我们仍然试图在理论方法和研究问题上反映出量子统计物理领域内那些公认的、成熟的发展，例如重正化群理论以及二维伊辛模型严格解就反映了我们的这种意图。

本书第一、二章及书后的附录由包科达执笔；第三、四章及第六章由章立源执笔；第五、七章由林宗涵执笔。

本书承赵凯华教授审阅，提出了宝贵意见，编者在此表示感谢。编者学识有限，错误在所难免，谨希读者及同行们提出宝贵意见，以便将来对本书作进一步修改、完善。

编　者

1985年6月于北京大学

目　录

第一章　量子统计系综的基本原理

统计力学研究的**对象**是大量粒子所组成的系统。它的目的是以物质微观结构的动力学行为作依据，应用统计的方法，解释物体在宏观上、整体上表现出来的物理性质。物质微观粒子(如气体中的分子，晶体中的原子、电子和离子，辐射场的光子等)的动力学状态遵从量子力学的规律，在此基础上建立的统计力学称为**量子统计力学**。经典统计力学是量子统计力学的经典极限。

这一章里，我们主要介绍有关量子统计系综理论的基本原理。为了便于理解量子统计力学与经典统计力学的相同点和区别点，先简要地回顾经典统计系综理论的基本原理。

§1.1　经典统计系综理论的回顾

吉布斯(J.W.Gibbs)于1902年在他的专著：《统计力学的基本原理》[1]中，首先建立了经典统计系综的理论，原则上解决了在给定微观结构的动力学行为的条件下如何计算处于平衡状态的系统的全部热力学量的问题。

构造统计系综理论的基础是确定被讨论的系统的**动力学状态**(或**微观运动状态**)。在经典力学中，给定系统的动力学状态可用系统的**广义坐标** q 和与之共轭的**广义动量** p 加以确定。对于一个由N个粒子组成的系统，若有 $3N$ 个**自由度**，系统的动力学状态可用$(q_1,\cdots,q_{3N},p_1,\cdots,p_{3N})$表示。下面为简单起见，$3N$ 对变量$(q_i,p_i)(i=1,2,\cdots,3N)$的集合，用$(q,p)$表示：

$$(q_1,\cdots,q_{3N},p_1,\cdots,p_{3N})\equiv(q,p)。$$

它可以形象地和几何地表示为 $6N$ **维相空间**(或 Γ **空间**)里的一

点，称为**相点**。系统的动力学状态随时间的演变，可用相点在相空间里画出的一条曲线表示，称为相点在相空间里的**轨迹**。我们常常对某些可以表征系统的状态，并能加以观测的量，例如能量、动量和角动量等感兴趣。显然这些量在系统的每个状态(q, p)都有确定的数值，是$6N$个变量(q,p)的函数，统称为**动力学函数**或**力学量**，表示为$b(q,p)$。

在经典力学中，若给出表示系统能量的动力学函数$H(q,p)$，H称为**哈密顿(Hamilton)量**。再给出系统的初态(q^0,p^0)，则系统的状态随时间的演变由**哈密顿正则运动方程**确定：

$$\left.\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{\partial H(q,p)}{\partial p_i},\\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H(q,p)}{\partial q_i}\end{aligned}\right\} \quad (i=1,\cdots,3N), \tag{1.1.1}$$

由方程组(1.1.1)的解$q_i(t)$和$p_i(t)$的唯一性可知，通过相空间的每个点只能画出一条满足(1.1.1)式的轨迹。

由(1.1.1)式可知，任意动力学函数$b(q,p)$的数值随时间也是变化的，变化速率由下式确定

$$\frac{d}{dt}b(q,p)=\sum_{n=1}^{3N}\left(\frac{\partial b}{\partial q_n}\cdot\frac{\partial H}{\partial p_n}-\frac{\partial b}{\partial p_n}\cdot\frac{\partial H}{\partial q_n}\right),$$

或者

$$\frac{db}{dt}=\{b,H\}, \tag{1.1.2}$$

其中

$$\{b,H\}=\sum_{n=1}^{3N}\left(\frac{\partial b}{\partial q_n}\cdot\frac{\partial H}{\partial p_n}-\frac{\partial b}{\partial p_n}\cdot\frac{\partial H}{\partial q_n}\right), \tag{1.1.3}$$

称为动力学量b和H的**泊松(Poisson)括号**。

(1.1.2)式是经典的动力学的基本方程。当动力学函数b等于q_i和p_i时，(1.1.2)式变为方程组(1.1.1)。

由(1.1.2)式可以看出，一个保守力学系统的哈密顿量在运动中不变，这就是能量守恒，它可以表示为

$$H(q,p)=E, \tag{1.1.4}$$

这里E是表示系统能量的常数。在相空间里，(1.1.4)式表示一个$(6N-1)$维的曲面，称为**能量曲面**。一个保守系的相点所经历的轨迹一定位于能量曲面上。

引进系综和系综平均的概念是系综理论的主要内容[2,5]。我们知道，统计力学区别于力学的主要点在于：它不象力学那样，追求系统在一定初始条件下任一时刻所处的确切的动力学状态；而认为系统的动力学状态遵从**统计规律性**。后者可表述为：在一定的宏观条件下，某一时刻系统以一定的可能性或机会处于某一状态或者某种状态范围内。并假设，宏观量是相应的微观量对系统可能处的各种动力学状态的统计平均值。因此，统计力学中，不是讨论单个系统，而是讨论与给定系统处于相同宏观条件下的、性质完全相同的、大量的"设想"的系统复制品。这些复制品互相独立，并各处于某一动力学状态。我们把这种由大量处于相同宏观条件下，性质完全相同而各处于某一微观运动状态、并各自独立的系统的集合称为**统计系综**。不难设想，系综在相空间里的几何表示是无数多个相点的集合，随着时间的演变，它们分别按各自的轨迹运动。这种运动可以形象地比喻为流体的流动。

系综理论中重要的物理量是**密度函数**$D(q,p,t)$。用D来表示相空间里位于相点(q,p)附近相体积元$dqdp$内单位体积相点的数目。显然，密度函数$D(q,p,t)$对整个相空间的积分应是一个与时间无关的常数，等于相点的总数。因此引进**几率密度函数**$\rho(q,p,t)$是很方便的，它满足归一条件

$$\iint \rho(q,p,t)\,dq\,dp=1, \tag{1.1.5}$$

dq

而$\rho(q,p,t)dqdp$是t时刻系统处于相点(q,p)附近相体积元$dqdp$内的几率。

由(1.1.1)和(1.1.5)式可以证明，几率密度函数 $\rho(q,p,t)$随时间的变化满足方程

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\{\rho,H\}=0. \qquad (1.1.6)$$

这个方程称为**刘维(Liouville)方程**。它表明，只要给出某一时刻 $t=t_0$ 时的几率密度函数 $\rho(q^0,p^0,t_0)$ 就可以确定以后任一时刻的几率密度 $\rho(q,p,t)$。

(1.1.6)式还可以写为

$$\frac{d\rho}{dt}=0. \qquad (1.1.7)$$

上式说明，系综的几率密度函数在运动中不变；或者在相空间中的相点在运动中没有集中或是分散的倾向，而保持原来的密度不变。方程(1.1.6)和(1.1.7)是**刘维定理**的两种数学表达式。

在统计力学关于系统的宏观量是相应的微观量在一定宏观条件下对系统一切可能的微观运动状态的统计平均值的假设和系综的几率密度函数 $\rho(q,p,t)$的几率解释的基础上，系综理论假设，系统任意一个动力学函数 $b(q,p)$相应的宏观量 $B(t)$是力学量 $b(q,p)$的系综平均，可写为

$$\begin{aligned}B(t)&=\langle b(q,p)\rangle\\&=\iint\rho(q,p,t)b(q,p)dqdp.\end{aligned} \qquad (1.1.8)$$

上式说明，经典的统计力学的基本课题是确定系综的几率密度函数 $\rho(q,p,t)$。(1.1.8)式的可靠性是由实验加以验证的。

容易看出，ρ 的函数形式与系统的宏观状态有关。如果系统处于平衡态，则 ρ 必不显含时间，只能是(q,p)的函数，即

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=0, \qquad (1.1.9)$$

或者

$$\{\rho, H\} = 0. \tag{1.1.10}$$

上式说明，平衡态的几率密度函数 ρ 是一个运动积分，是系统哈密顿量 H 和其它运动积分如系统的总动量 $\boldsymbol{P}$ 和总角动量 $\boldsymbol{M}$ 等的函数。若系统是宏观静止的，则 ρ 是哈密顿量 H 的函数，即 $\rho(H)$。如果系统是孤立的，则系统的动力学状态只能存在于相空间的能量曲面 $H = E$ 上，曲面以外的 $\rho = 0$。

应用系综理论讨论处于平衡态的系统的宏观性质，还必须引进一个重要的假设：孤立系达到平衡态时的几率密度函数 $\rho(q, p, t)$ 在两个邻近的能量曲面 E 和 $E+\Delta E$ 之间($\Delta E \to 0$)的区域里是常数，在其它区域里为零，即

$$\left.\begin{array}{ll} \rho(q,p) = C, & E \leqslant H \leqslant E+\Delta E; \\ \rho(q,p) = 0, & H < E \text{ 和 } H > E+\Delta E \end{array}\right\} (\Delta E \to 0), \tag{1.1.11}$$

其中

$$C = \lim_{\Delta E \to 0} \left(\iint_{\Delta E} dq dp \right)^{-1}.$$

这就是说，孤立系达到平衡态时，相空间中代表系综动力学状态的相点的分布，在整个能量壳层内是均匀和稳定的，等于一个常数。或者说，孤立系达到平衡态时，系统处于任一可能微观运动状态的几率相等。因此，(1.1.11)式也称为**等几率假设**。

吉布斯把(1.1.11)式代表的系综称为**微正则系综**。组成微正则系综的系统的宏观状态的特征是系统的能量、体积和总粒子数恒定。这就是说，对于微正则系综，系统的能量、体积和总粒子数是确定系统宏观状态的独立参量。

在平衡态的系综理论中，除微正则系综外，经常用到的还有正则系综、巨正则系综和等温等压系综等。

与温度恒定的大热源相接触，具有确定粒子数 N 和体积 V 的系统组成的统计系综称为**正则系综**。正则系综的宏观状态的特征是系统的体积、粒子数和温度恒定。正则系综的几率密度函数为

$$\rho(q,p)=Q^{-1}(\beta,V,N)\exp[-\beta H(q,p)],\quad(1.1.12)$$

其中 β 与热源的热力学温度 T 的关系是

$$\beta=(k_BT)^{-1},\quad(1.1.13)$$

而 k_B 是玻耳兹曼(Boltzmann)常数. (1.1.12)式中的 $Q(\beta,V,N)$ 称为**正则系综的配分函数**，有时也把它写为 $Q_N(\beta,V)$，它可由 $\rho(q,p)$ 的归一化条件确定。为了便于讨论量子统计力学向经典统计力学的过渡，我们应用另一种归一化的无量纲的几率密度函数，以取代(1.1.5)式归一的几率密度函数，即

$$\iint\rho(q,p,t)\,d\Gamma=1,\quad d\Gamma=(N!\,h^{3N})^{-1}dqdp,\quad(1.1.14)$$

这里的 $d\Gamma$ 是无量纲的相体积元。以后在§2.9中将证明，(1.1.14)式定义的几率密度函数是量子统计力学的经典极限，在那里同时讨论引进因子 $N!$ 和 h^{3N} 的物理含义。

将(1.1.12)式代入(1.1.14)式，可得正则系综的配分函数为

$$Q(\beta,V,N)=\iint\exp[-\beta H(q,p)]d\Gamma.\quad(1.1.15)$$

与温度恒定的大热源和化学势恒定的大粒子源相接触，体积一定的系统组成的统计系综称为**巨正则系综**。巨正则系综的宏观状态的特征是系统的体积、化学势和温度恒定。单元系巨正则系综的几率密度函数为

$$\rho_N(q,p)=\Xi^{-1}(\beta,\mu,V)\exp[-\beta H(q,p)+\beta\mu N],$$

$$(1.1.16)$$

其中 μ 是粒子源的化学势，而 $\Xi(\beta,\mu,V)$ 是巨正则系综的配分函数，称为**巨配分函数**，由下式决定

$$\Xi(\beta,\mu,V)=\sum_{N\geqslant 0}\iint\exp[-\beta H(q,p)+\beta\mu N]d\Gamma.$$

$$(1.1.17)$$

我们定义系统的**逸度**为

$$z = e^{\beta\mu}, \tag{1.1.18}$$

则可以把巨正则系综的几率密度函数 $\rho_N(q,p)$和巨配分函数 $\Xi(\beta,\mu,V)$改写为

$$\rho_N(q,p) = \Xi^{-1}(\beta,z,V)z^N\exp[-\beta H(q,p)] \tag{1.1.19}$$

和

$$\Xi(\beta,z,V) = \sum_{N\geq 0} z^N Q_N(V,\beta). \tag{1.1.20}$$

最后，与温度恒定的热源相接触，并通过无摩擦的活塞与恒压强源相接触，粒子数恒定的系统所组成的统计系综称为**等温等压系综**．这种系综的宏观状态的特征是系统的粒子数、温度和压强恒定．等温等压系综的几率密度函数为

$$\rho_V(q,p) = \mathscr{G}^{-1}(\beta,p,N)\exp[-\beta H(q,p) - \beta pV], \tag{1.1.21}$$

其中 p 是恒压强源的压强；而 $\mathscr{G}(\beta,p,N)$是**等温等压系综的配分函数**

$$\mathscr{G}(\beta,p,N) = \iiint \exp[-\beta H(q,p) - \beta pV]d\Gamma dV. \tag{1.1.22}$$

§1.2 量子统计系综理论

1. 系统状态的量子力学描述

量子力学中，系统所处的动力学状态(或**量子态**)由波函数 Ψ 确定．在坐标表象中，一个具有 s 个**经典自由度**的系统的动力学状态由波函数

$$\Psi_{\sigma_1,\sigma_2,\cdots}(q_1,q_2,\cdots,q_s,t)$$

加以确定，其中 $q_1,q_2,\cdots,q_s$ 是与经典自由度相对应的 s 个广义坐标；$\sigma_1,\sigma_2,\cdots$ 是**非经典自由度**(如自旋)．为简单起见，以后用

q 代表$(q_1,q_2,\cdots,q_s)$，用 σ 代表$(\sigma_1,\sigma_2,\cdots)$，并常略去 σ 不写。系统动力学状态随时间的变化由薛定谔(Schrödinger)方程确定：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(q,t)=\hat{H}\left(q,\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\Psi(q,t),\qquad(1.2.1)$$

其中 $\hbar=h/2\pi$，h 是普朗克(Planck)常数；$\hat{H}\left(q,\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)$是坐标表象中系统的哈密顿算符。

为了使表述形式普遍，与具体表象无关，下面使用狄喇克(Dirac)符号。这时，表征量子力学系统状态的波函数用**右矢**$|\Psi\rangle$表示，它的复共轭以$\langle\Psi|$表示，称为**左矢**。用狄喇克符号可将薛定谔方程[13](1.2.1)写为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle=\hat{H}|\Psi(t)\rangle.\qquad(1.2.2)$$

倘若知道了 $t=0$ 时系统的状态$|\Psi(0)\rangle$，原则上按方程(1.2.2)可以确定以后任意时刻 t 系统所处的状态$|\Psi(t)\rangle$。例如若哈密顿算符 $\hat{H}$ 不显含时间，则方程(1.2.2)的解可以写为

$$|\Psi(t)\rangle=\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)|\Psi(0)\rangle.\qquad(1.2.3)$$

波函数的物理解释是**几率振幅**，即

$$\langle\Psi(t)|q\rangle\langle q|\Psi(t)\rangle=|\Psi(q,t)|^2\qquad(1.2.4)$$

给出 t 时刻系统处于 q 附近 dq 范围内的几率密度。由于(1.2.2)式是一个线性方程，两边乘以常数得到的波函数仍是方程的解。因此，在不失普遍性的情况下，可令

$$\langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle=1,\qquad(1.2.5)$$

(1.2.5)式称为波函数的**归一化条件**。

由此可见，在经典力学中，用相空间里的相点描述和确定系统所处的动力学状态，在量子力学里，则用态矢量$|\Psi\rangle$描写和确定系统的状态。量子力学和经典力学在描述和确定系统的动力学

状态上的不同所引起的差异，在讨论系统动力学函数 b（如能量、动量、角动量和粒子坐标等）的数值时将明显地表现出来。

在经典力学里，任意动力学函数 b 是系统的坐标 q 和动量 p 的函数，因此它是系统所处状态(q,p)的函数，系统的状态完全确定了动力学量 b 的数值；数值相同的动力学函数 b 可以表示为相空间里的曲面。但是，量子力学里的动力学量 b 并不是描述系统所处的状态的波函数的函数，而是用一些作用在态矢量$|\Phi\rangle$上的厄密算符来表示的。所以准确地给出系统的状态，或者说准确地给出系统的态矢量 $|\Phi\rangle$，一般说并不能确定某一个动力学量的数值。只有当这个态矢量 $|\Phi\rangle$恰为此力学变量的算符 $\hat{b}$ 之**本征矢**时，这就是说，只有当

$$\hat{b}|\Phi_a\rangle = b_a|\Phi_a\rangle, \quad a = 1, 2, \cdots \tag{1.2.6}$$

时，在测量力学量 b 时，方能得到确定的数值 b_a，b_a 称为算符 $\hat{b}$ 的**本征值**。在一般情况下，态矢量$|\Psi(t)\rangle$只给出测得力学量 b 取 b_a 数值的几率。因此，给出系统状态的态矢量只能使我们对动力学量可能取的各种不同的数值作出统计性的预测。因为在一般情况下，可以将态矢量$|\Psi(t)\rangle$按基矢系$\{|\Phi_a\rangle\}$展开为线性叠加

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_a C_a(t)|\Phi_a\rangle, \tag{1.2.7}$$

其中 $C_a(t) = \langle\Phi_a|\Psi(t)\rangle$是系统态矢量在以$\{|\Phi_a\rangle\}$为基矢表象里的表示。由归一条件(1.2.5)不难看出，波函数 $C_a(t)$也满足归一条件

$$\sum_a C_a^*(t)C_a(t) = \sum_a |C_a(t)|^2 = 1. \tag{1.2.8}$$

由波函数的统计解释可知：$|C_a(t)|^2$ 给出 t 时刻系统处于本征矢$|\Phi_a\rangle$状态的几率。因此，若测量处于状态$|\Psi(t)\rangle$的系统的动力学量 b，测得 b 取 b_a 数值的几率为$|C_a(t)|^2$。当然，这种预测的可靠性，只有经过对处于相同的动力学状态$|\Psi(t)\rangle$的系统独立地进行大量的测量，才能判断。

量子统计力学中的**纯系综**就是大量处于相同的宏观条件下、性质完全相同都处于动力学状态$|\Psi(t)\rangle$、并各自独立的系统的集合。应用纯系综的概念，很多次独立地测量某一个力学变量b，可以看作是对组成纯系综的个别系统作这个力学量的测量。

这样测得的动力学量b的统计平均值为

$$\bar{b}=\sum_a|C_a(t)|^2b_a=\langle\Psi(t)|\hat{b}|\Psi(t)\rangle, \qquad (1.2.9)$$

称为力学量b的**纯系综平均**，它就是通常的量子力学平均。这种平均起源于波函数的几率性质。

这样，量子力学通过(1.2.9)式使描述系统动力学状态的态矢量$|\Psi(t)\rangle$与观测值$\bar{b}$联系起来。从量子力学观点看，只要知道了态矢量$|\Psi(t)\rangle$，就把握了系统的全部信息。量子统计力学中，把由态矢量$|\Psi(t)\rangle$确定的系统动力学状态称为**纯态**。

对于任意的一组正交、归一、完备基矢$\{|\psi_n\rangle\}$，当它们并非算符$\hat{b}$的本征矢时，则在作类似(1.2.7)式的展开后，可得

$$\bar{b}=\sum_{n,m}C_m^*(t)C_n(t)b_{mn}, \qquad (1.2.10)$$

其中

$$C_n(t)=\langle\psi_n|\Psi(t)\rangle$$

是系统在以$\{|\psi_m\rangle\}$为基矢的表象里的波函数。显然波函数$C_n(t)$也满足归一条件：

$$\sum_n C_n^*(t)C_n(t)=\sum_n|C_n(t)|^2=1; \qquad (1.2.11)$$

而

$$b_{mn}=\langle\psi_m|\hat{b}|\psi_n\rangle \qquad (1.2.12)$$

是算符$\hat{b}$在态矢量$|\psi_n\rangle$和$|\psi_m\rangle$之间的矩阵元。

在动力学量b的平均值公式(1.2.10)的基础上，可以引进一个算符$\hat{P}$，定义这个算符在以$\{|\psi_n\rangle\}$为基矢表象里的矩阵元为