高等统计物理

王延颋

2016 年 2 月 14 日

3. 量子系综

3.1. 纯粹系综与混合系综

系综是一个系统所有可能微观状态的集合。N 个经典粒子组成的系统的状态可以用粒子的广义坐标和广义动量的集合$\{(q_i, p_i), i=1,2,\cdots,N\}$来描写，构成一个 $6N$ 维的空间。N 个量子粒子组成的系统的状态由系统的总波函数$\psi(\{x_i, y_i, z_i\}, i=1,2,\cdots,N)$ 描述，玻色子应满足粒子坐标交换对称，而费米子应满足粒子坐标交换反对称。

对于量子系统，**纯粹系综**是指 N 个系统都处于同一量子纯态$|\psi\rangle$ ，可由其它纯态叠加而成

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle \tag{3.1}$$

其中c_i是叠加系数。找到粒子处于空间位置 **x** 处的概率密度为

$$W(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2 = \sum_i c_i^* c_i |\psi_i(\mathbf{x})|^2 + \sum_{i\neq j} c_i^* c_j \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) \tag{3.2}$$

某力学量算符 $\hat{A}$ 的平均值为

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i c_i^* c_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle + \sum_{i\neq j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle \tag{3.3}$$

混合系综是由若干纯态$|\psi_i\rangle$ 混合描写，每个纯态均以确定的概率出现在混合系综里：

参加混合的态：$|\psi_1\rangle$，$|\psi_2\rangle$，$\cdots$，$|\psi_i\rangle$，$\cdots$

混合的概率：P_1，P_2，$\cdots$，P_i，$\cdots$

其中$\sum_i P_i = 1$ 。找到粒子处于空间位置 **x** 处的概率密度为

$$W(\mathbf{x})=\sum_i P_i\left|\psi_i(\mathbf{x})\right|^2 \tag{3.4}$$

某力学量算符 $\hat{A}$ 的平均值为

$$\left\langle\hat{A}\right\rangle=\sum_i P_i\left\langle\psi_i\right|\hat{A}\left|\psi_i\right\rangle=\sum_i P_i A_i \tag{3.5}$$

两者的区别本质在于纯粹系综是干涉叠加，而混合系综是概率叠加。

3.2. 密度算符

为了对纯粹系综和混合系综用统一的算符描述，定义**密度算符**（也叫统计算符）

$$\hat{\rho}=\sum_i\left|\psi_i\right\rangle P_i\left\langle\psi_i\right| \quad \left(\sum_i P_i=1\right) \tag{3.6}$$

密度算符在任一给定表象中的矩阵形式称为**密度矩阵**。

当上式中只有一项不为 0，例如 $P_k=1$，其它的 P_i 都是 0，则密度算符约化为

$$\hat{\rho}=\left|\psi_k\right\rangle\left\langle\psi_k\right| \tag{3.7}$$

这就是纯粹系综的算符。

密度算符具有如下一些性质：

（1） 密度算符 $\hat{\rho}$ 的迹等于 1 且与表象无关。

证明： 对于任意一组正交归一的完备基矢 $\left\{\left|\varphi_i\right\rangle, i=1,2,\cdots\right\}$，利用完备性关系 $\sum_k\left|\varphi_k\right\rangle\left\langle\varphi_k\right|=1$（注意单位算符 $\hat{I}$ 单位矩阵 $\mathbf{I}$ 经常简写成1），有

$$\begin{aligned}\operatorname{tr}\hat{\rho}&=\sum_k\rho_{kk}=\sum_k\left\langle\varphi_k\right|\hat{\rho}\left|\varphi_k\right\rangle=\sum_k\left\langle\varphi_k\right|\sum_i\left|\psi_i\right\rangle P_i\left\langle\psi_i\middle|\varphi_k\right\rangle\\&=\sum_i\left\langle\psi_i\right|\sum_k\left|\varphi_k\right\rangle\left\langle\varphi_k\middle|\psi_i\right\rangle P_i=\sum_i\left\langle\psi_i\middle|\psi_i\right\rangle P_i=\sum_i P_i=1\end{aligned} \tag{3.8}$$

对于任意另一套基矢 $\left\{\left|\Phi_i\right\rangle, i=1,2,\cdots\right\}$，有幺正变换关系：

$$\left|\Phi_j\right\rangle=\sum_k U_{kj}\left|\varphi_k\right\rangle \tag{3.9}$$

其中幺正算符 $\hat{U}$ 的矩阵元

$$U_{kj} = \langle \varphi_k | \Phi_j \rangle, \quad U_{kj}^{-1} = \langle \Phi_j | \varphi_k \rangle \tag{3.10}$$

满足

$$U_{kj}^* = U_{kj}^+ = U_{kj}^{-1} \tag{3.11}$$

则新表象下的密度算符 $\hat{\rho}'$ 与原密度算符 $\hat{\rho}$ 对应的矩阵元之间的关系为

$$\rho'_{\alpha\beta} = \langle \Phi_\alpha | \hat{\rho}' | \Phi_\beta \rangle = \sum_{i,j} \langle \Phi_\alpha | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \hat{\rho} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \Phi_\beta \rangle = \sum_{i,j} U_{\alpha i}^{-1} \rho_{ij} U_{j\beta} \tag{3.12}$$

由此可得

$$\begin{aligned} \mathrm{tr}\hat{\rho}' &= \sum_\alpha \rho'_{\alpha\alpha} = \sum_\alpha \sum_{i,j} U_{\alpha i}^{-1} \rho_{ij} U_{j\alpha} = \sum_{i,j} \sum_\alpha U_{j\alpha} U_{\alpha i}^{-1} \rho_{ij} \\ &= \sum_{i,j} \delta_{j,i} \rho_{ij} = \sum_i \rho_{ii} = 1 \end{aligned} \tag{3.13}$$

（2）　密度算符平方 $\hat{\rho}^2$ 的迹对混合系综小于 1，对纯粹系综等于 1。

证明：

$$\begin{aligned} \mathrm{tr}\hat{\rho}^2 &= \sum_\alpha \rho_{\alpha\alpha}^2 = \sum_\alpha \langle \varphi_\alpha | \hat{\rho}^2 | \varphi_\alpha \rangle = \sum_\alpha \sum_{i,j} \langle \varphi_\alpha | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle P_j \langle \psi_j | \varphi_\alpha \rangle \\ &= \sum_{i,j} \sum_\alpha P_i P_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \varphi_\alpha \rangle \langle \varphi_\alpha | \psi_i \rangle = \sum_{i,j} P_i P_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \psi_i \rangle \\ &= \sum_i P_i \left[\sum_j P_j \left| \langle \psi_i | \psi_j \rangle \right|^2 \right] \le \sum_i P_i = 1 \end{aligned} \tag{3.14}$$

等号当且仅当统计算符中只有一项 $(i = j = 1)$，即系统处于纯粹系综时成立。

（3）　**密度算符 $\hat{\rho}$ 是厄密算符，因此它的本征值必定是实数。**

证明：　某一表象下 $\hat{\rho}$ 的矩阵元

$$\rho_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_m \rangle = \sum_i \langle \varphi_n | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \varphi_m \rangle \tag{3.15}$$

类似地，有

$$\rho_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle = \sum_i \langle \varphi_m | \psi_i \rangle P_i \langle \psi_i | \varphi_n \rangle \tag{3.16}$$

因为 P_i 是实数，而 $\langle \psi_i | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | \psi_i \rangle^*$ ，$\langle \psi_i | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_m | \psi_i \rangle^*$ ，所以

$$\rho_{nm} = \rho_{mn}^* \tag{3.17}$$

因此密度算符 $\hat{\rho}$ 对应的任意表象下的矩阵都是厄密矩阵，从而 $\hat{\rho}$ 是厄密算符，对应的本征态必定是实数。

（4） 当态矢量正交归一时,即 $\left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = \delta_{ij}$，则 $\hat{\rho}$ 的本征矢量就是态矢量 $\left|\psi_i\right\rangle$，相应的本征值就是 P_i 。

证明：

$$\hat{\rho}\left|\psi_j\right\rangle = \sum_i \left|\psi_i\right\rangle P_i \left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = \sum_i \left|\psi_i\right\rangle P_i \delta_{ij} = P_i \left|\psi_j\right\rangle \tag{3.18}$$

这时 $\hat{\rho}$ 在 $\left\{\left|\psi_i\right\rangle, i=1,2,\cdots\right\}$ 展开的表象空间中的矩阵元为

$$\rho_{ij} = \left\langle \psi_i \middle| \hat{\rho} \middle| \psi_j \right\rangle = P_i \delta_{ij} \tag{3.19}$$

（5） 热力学量的系综平均值 $\left\langle \hat{A} \right\rangle = \mathrm{tr}\left(\hat{A}\hat{\rho}\right) = \mathrm{tr}\left(\hat{\rho}\hat{A}\right)$。

证明：$\left\{\left|\psi_i\right\rangle, i=1,2,\cdots\right\}$ 不必是正交的。另取一组正交归一的完备基矢 $\left\{\left|\varphi_i\right\rangle, i=1,2,\cdots\right\}$，则热力学量的系综平均值

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{A} \right\rangle &= \sum_i P_i \left\langle \psi_i \middle| \hat{A} \middle| \psi_i \right\rangle = \sum_n \sum_i P_i \left\langle \psi_i \middle| \varphi_n \right\rangle \left\langle \varphi_n \middle| \hat{A} \middle| \psi_i \right\rangle \\ &= \sum_n \sum_i \left\langle \varphi_n \middle| \hat{A} \middle| \psi_i \right\rangle P_i \left\langle \psi_i \middle| \varphi_n \right\rangle = \sum_n \left\langle \varphi_n \middle| \hat{A} \sum_i \middle| \psi_i \right\rangle P_i \left\langle \psi_i \middle| \varphi_n \right\rangle \\ &= \sum_n \left\langle \varphi_n \middle| \hat{A}\hat{\rho} \middle| \varphi_n \right\rangle = \mathrm{tr}\left(\hat{A}\hat{\rho}\right)\end{aligned} \tag{3.20}$$

另一方面，也可以

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{A} \right\rangle &= \sum_i P_i \left\langle \psi_i \middle| \hat{A} \middle| \psi_i \right\rangle = \sum_n \sum_i P_i \left\langle \psi_i \middle| \hat{A} \middle| \varphi_n \right\rangle \left\langle \varphi_n \middle| \psi_i \right\rangle \\ &= \sum_n \sum_i \left\langle \varphi_n \middle| \psi_i \right\rangle P_i \left\langle \psi_i \middle| \hat{A} \middle| \varphi_n \right\rangle = \sum_n \left\langle \varphi_n \middle| \sum_i \middle| \psi_i \right\rangle P_i \left\langle \psi_i \middle| \hat{A} \middle| \varphi_n \right\rangle \\ &= \sum_n \left\langle \varphi_n \middle| \hat{\rho}\hat{A} \middle| \varphi_n \right\rangle = \mathrm{tr}\left(\hat{\rho}\hat{A}\right)\end{aligned} \tag{3.21}$$

所以有 $\left\langle \hat{A} \right\rangle = \mathrm{tr}\left(\hat{A}\hat{\rho}\right) = \mathrm{tr}\left(\hat{\rho}\hat{A}\right)$。

令 $\hat{A} = 1$，可得性质（1）；令 $\hat{A} = \hat{\rho}$，可得性质（2）。

（6） $\hat{\rho}$ 在位置表象中的密度矩阵元

$$\rho_{m,n} \equiv \rho\left(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n\right) = \sum_i \left\langle \mathbf{r}_m \middle| \psi_i \right\rangle P_i \left\langle \psi_i \middle| \mathbf{r}_n \right\rangle = \sum_i \psi_i^*\left(\mathbf{r}_m\right) P_i \psi_i\left(\mathbf{r}_n\right) \tag{3.22}$$

迹是对 $\mathbf{r}$ 的积分

$$\mathrm{tr}\hat{\rho} = \sum_n \rho\left(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_n\right) = \int \rho\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}\right) \mathrm{d}\mathbf{r} \tag{3.23}$$

（7） $\hat{\rho}$ 和哈密顿算符 $\hat{H}$ 对易，即 $\left[\hat{H}, \hat{\rho}\right] = 0$。

将在刘维尔定理中证明。

例一：给定密度算符 $\hat{\rho} = \left|\psi_1\right\rangle P_1 \left\langle\psi_1\right| + \left|\psi_2\right\rangle P_2 \left\langle\psi_2\right|$，处于正交的两个态 $\left|\psi_1\right\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \left|\psi_2\right\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ 的统计概率分别为 1/4 和 3/4。求在同一表象下 $\hat{\rho}$ 的本征值和本征态。

解：该表象下密度算符的矩阵形式为 $\hat{\rho} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0\end{pmatrix} + \frac{3}{4}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1\end{pmatrix} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 3\end{pmatrix}$，本征态即为 $\left|\psi_1\right\rangle$ 和 $\left|\psi_2\right\rangle$，对应的本征值为 1/4 和 3/4。

例二：给定密度算符 $\hat{\rho} = \left|\psi_1\right\rangle P_1 \left\langle\psi_1\right| + \left|\psi_2\right\rangle P_2 \left\langle\psi_2\right|$，不正交的两个态 $\left|\psi_1\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}, \left|\psi_2\right\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，处于两态的统计概率 $P_1 = P_2 = \frac{1}{2}$。求在同一表象下 $\hat{\rho}$ 的本征值和本征态。

解：该表象下的密度算符的矩阵形式为 $\hat{\rho} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 1\end{pmatrix} + \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0\end{pmatrix} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix}3 & 1\\1 & 1\end{pmatrix}$，对应的本征方程 $\hat{\rho}\left|\varphi_i\right\rangle = P_i^{'}\left|\varphi_i\right\rangle$ 写成矩阵形式 $\frac{1}{4}\begin{pmatrix}3 & 1\\1 & 1\end{pmatrix}\frac{1}{c}\begin{pmatrix}a\\1\end{pmatrix} = P'\frac{1}{c}\begin{pmatrix}a\\1\end{pmatrix}$，其中 c 为本征态的归

一化因子，求解该二元一次方程组得到 $\begin{cases} |\varphi_1\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{4-2\sqrt{2}}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1+\sqrt{2} \end{pmatrix} \\ P_1^{'} = \dfrac{1}{4}\left(2+\sqrt{2}\right) \end{cases}$，$\begin{cases} |\varphi_2\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{4+2\sqrt{2}}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1-\sqrt{2} \end{pmatrix} \\ P_2^{'} = \dfrac{1}{4}\left(2-\sqrt{2}\right) \end{cases}$，因此该密度算符在 $\{\varphi_1, \varphi_2\}$ 表象下可以写成对角矩阵的形式 $\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} P_1^{'} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} P_2^{'} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}\left(2+\sqrt{2}\right) & 0 \\ 0 & \frac{1}{4}\left(2-\sqrt{2}\right) \end{pmatrix}$。

3.3. 量子正则系综

3.3.1. 微正则系综

在微正则系综里，系统总能量 U 固定。密度算符 $\hat{\rho}$ 的矩阵元

$$\rho_{ij} = P_i \delta_{ij} \tag{3.24}$$

其中 P_i 是出现能量本征态 $|\varphi_i\rangle$ 的概率，根据等几率原理

$$P_i = \frac{1}{\Omega(U)} \tag{3.25}$$

其中 $\Omega(U)$ 是总能量为 U 的孤立系统中的总量子态数目。因此，密度算符的表达式为

$$\hat{\rho} = \sum_i |\varphi_i\rangle P_i \langle\varphi_i| = \frac{1}{\Omega(U)}\sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = \frac{1}{\Omega(U)}\mathbf{I} \tag{3.26}$$

若物理量 A 对应的算符为 $\hat{A}$，则其系综平均值为

$$\langle \hat{A} \rangle \equiv A = \mathrm{tr}\left(\hat{\rho}\hat{A}\right) \tag{3.27}$$

特别地，对于熵算符

$$\hat{S} = -k_B \ln \hat{\rho} \tag{3.28}$$

平均值为

$$\left\langle \hat{S} \right\rangle = \mathrm{tr}\left(\hat{\rho}\hat{S} \right) = -k_{\mathrm{B}}\mathrm{tr}\left(\hat{\rho}\ln\hat{\rho} \right) \tag{3.29}$$

把式(3.26)代入式(3.29)，则熵的值为

$$S \equiv \left\langle \hat{S} \right\rangle = -k_{\mathrm{B}}\sum_{i}\frac{1}{\Omega(U)}\ln\frac{1}{\Omega(U)} = k_{\mathrm{B}}\ln\Omega(U) \tag{3.30}$$

与经典统计物理中熵的表达式一致。

3.3.2. 正则系综与巨正则系综

为了简单起见，假设所有系统不简并。设所研究系统可以由正交归一化完备基矢 $\left|\psi_i\right\rangle, i = 1,2,\cdots$ 展开，而热库系统由正交归一化完备基矢 $\left|\varphi_\alpha\right\rangle, \alpha = 1,2,\cdots$ 展开，则联合孤立系统的基矢是二者的直积

$$\left|\Phi_{i\alpha}\right\rangle = \left|\psi_i\right\rangle\left|\varphi_\alpha\right\rangle \tag{3.31}$$

孤立系统中的能量本征态

$$\left|\Phi_n\right\rangle = \sum_{i,\alpha} c_{i\alpha}^n \left|\psi_i\right\rangle\left|\varphi_\alpha\right\rangle \tag{3.32}$$

其中系数满足归一化条件

$$\sum_{i,\alpha}\left|c_{i\alpha}^n\right|^2 = 1 \tag{3.33}$$

用其构建孤立系统的统计算符

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_0 &= \sum_n \left|\Phi_n\right\rangle P_n \left\langle\Phi_n\right| \\
&= \sum_n \left(\sum_{i,\alpha} c_{i\alpha}^n \left|\psi_i\right\rangle\left|\varphi_\alpha\right\rangle \right) P_n \left(\sum_{j,\beta} \left\langle\varphi_\beta\right|\left\langle\psi_j\right| c_{j\beta}^{n\,*} \right) \\
&= \sum_n P_n \sum_{i,\alpha}\sum_{j,\beta} c_{i\alpha}^n c_{j\beta}^{n\,*} \left|\psi_i\right\rangle\left|\varphi_\alpha\right\rangle\left\langle\varphi_\beta\right|\left\langle\psi_j\right|
\end{aligned} \tag{3.34}$$

因为孤立系统处于微正则系综，把式(3.25)代入式(3.34)，并用热库系统的基矢对 $\hat{\rho}_0$ 求迹（相当于把热库系统的自由度积分掉），即可得到所研究系统的密度算符

$$
\begin{aligned}
\hat{\rho} &= \mathrm{tr}_{\varphi}\left(\hat{\rho}_0\right) \\
&= \sum_{\gamma}\left\langle \varphi_\gamma \right|\sum_n P_n \sum_{i,\alpha}\sum_{j,\beta} c_{i\alpha}^n c_{j\beta}^{n\ *}\left|\psi_i\right\rangle\left|\varphi_\alpha\right\rangle\left\langle\varphi_\beta\right|\left\langle\psi_j\right|\left|\varphi_\gamma\right\rangle \\
&= \frac{1}{\Omega(U)}\sum_n\sum_{i,\alpha}\sum_{j,\beta}\sum_{\gamma} c_{i\alpha}^n c_{j\beta}^{n\ *}\left\langle\varphi_\gamma\middle|\varphi_\alpha\right\rangle\left|\psi_i\right\rangle\left\langle\psi_j\right|\left\langle\varphi_\beta\middle|\varphi_\gamma\right\rangle \\
&= \frac{1}{\Omega(U)}\sum_n\sum_{i,\alpha}\sum_{j,\beta}\sum_{\gamma} c_{i\alpha}^n c_{j\beta}^{n\ *}\delta_{\gamma\alpha}\left|\psi_i\right\rangle\left\langle\psi_j\right|\delta_{\beta\gamma} \\
&= \frac{1}{\Omega(U)}\sum_n\sum_{i}\sum_{j}\sum_{\gamma} c_{i\gamma}^n c_{j\gamma}^{n\ *}\left|\psi_i\right\rangle\left\langle\psi_j\right|
\end{aligned} \tag{3.35}
$$

代入

$$
\begin{aligned}
c_{i\gamma}^n &= \left\langle\Phi_n\middle|\psi_i\right\rangle\left|\varphi_\gamma\right\rangle \\
c_{j\gamma}^{n\ *} &= \left\langle\varphi_\gamma\right|\left\langle\psi_j\middle|\Phi_n\right\rangle
\end{aligned} \tag{3.36}
$$

得到

$$
\begin{aligned}
\hat{\rho} &= \frac{1}{Z}\frac{1}{\Omega(U)}\sum_{i,j}\sum_{\gamma}\sum_n\left|\psi_i\right\rangle\left\langle\varphi_\gamma\right|\left\langle\psi_j\middle|\Phi_n\right\rangle\left\langle\Phi_n\middle|\psi_i\right\rangle\left|\varphi_\gamma\right\rangle\left\langle\psi_j\right| \\
&= \frac{1}{Z}\frac{1}{\Omega(U)}\sum_{i,j}\sum_{\gamma}\left|\psi_i\right\rangle\left\langle\varphi_\gamma\right|\left\langle\psi_j\middle|\psi_i\right\rangle\left|\varphi_\gamma\right\rangle\left\langle\psi_j\right| \\
&= \frac{1}{Z}\frac{1}{\Omega(U)}\sum_{i,j}\sum_{\gamma}\left|\psi_i\right\rangle\left\langle\varphi_\gamma\right|\delta_{ij}\left|\varphi_\gamma\right\rangle\left\langle\psi_j\right| \\
&= \frac{1}{Z}\frac{1}{\Omega(U)}\sum_{i}\sum_{\gamma}\left|\psi_i\right\rangle\left\langle\varphi_\gamma\middle|\varphi_\gamma\right\rangle\left\langle\psi_i\right| \\
&= \frac{1}{Z}\frac{1}{\Omega(U)}\sum_{i}\left|\psi_i\right\rangle\sum_{\gamma}1\left\langle\psi_i\right| \\
&= \frac{1}{Z}\frac{1}{\Omega(U)}\sum_{i}\left|\psi_i\right\rangle\Omega\left(U-U_i\right)\left\langle\psi_i\right| \\
&= \sum_i\left|\psi_i\right\rangle P_i\left\langle\psi_i\right|
\end{aligned} \tag{3.37}
$$

其中 Z 为归一化系数，$\Omega\left(U-U_i\right)$ 是热库的量子态数目。当热库足够大时，可以近似看作处于微正则系综，利用式(3.30)，得

$$
P_i = \frac{1}{Z}\frac{\Omega\left(U-U_i\right)}{\Omega(U)} = \frac{1}{Z}\exp\left[\frac{S\left(U-U_i\right)-S(U)}{k_\mathrm{B}}\right] \tag{3.38}
$$

泰勒展开

$$
\frac{S\left(U-U_i\right)}{k_\mathrm{B}} \approx \frac{1}{k_\mathrm{B}}\left[S(U)-\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{U_i=0}U_i\right] = \frac{S(U)}{k_\mathrm{B}} - \beta U_i \tag{3.39}
$$

其中使用了$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{U_i=0}$。所以

$$P_i=\frac{1}{Z}\exp\left(-\beta U_i\right) \tag{3.40}$$

归一化条件给出配分函数

$$Z=\sum_i \exp\left(-\beta U_i\right)=\mathrm{tr}\left[\exp\left(-\beta\hat{H}\right)\right] \tag{3.41}$$

从而所研究系统的密度算符

$$\begin{aligned}\hat{\rho}&=\sum_i\left|\psi_i\right\rangle\frac{1}{Z}\exp\left(-\beta U_i\right)\left\langle\psi_i\right|=\sum_i\left|\psi_i\right\rangle\frac{1}{Z}\exp\left(-\beta\hat{H}\right)\left\langle\psi_i\right|\\&=\frac{1}{Z}\exp\left(-\beta\hat{H}\right)\end{aligned} \tag{3.42}$$

正则系综中物理量的系综平均值为

$$\left\langle\hat{A}\right\rangle=\mathrm{tr}\left(\hat{A}\hat{\rho}\right)=\mathrm{tr}\left(\hat{A}\frac{1}{Z}\exp\left(-\beta\hat{H}\right)\right) \tag{3.43}$$

类似地，巨正则系综的密度算符为

$$\hat{\rho}=\frac{1}{\Xi}\exp\left(-\beta\left(\hat{H}-\mu\hat{N}\right)\right) \tag{3.44}$$

对应的配分函数

$$\Xi=\mathrm{tr}\left[\exp\left(-\beta\left(\hat{H}-\mu\hat{N}\right)\right)\right] \tag{3.45}$$

物理量的系综平均值为

$$\left\langle\hat{A}\right\rangle=\mathrm{tr}\left(\hat{A}\hat{\rho}\right)=\frac{1}{\Xi}\mathrm{tr}\left[\hat{A}\exp\left(-\beta\left(\hat{H}-\mu\hat{N}\right)\right)\right] \tag{3.46}$$

热力学势（巨正则系综下的自由能）为

$$\Omega\left(\mu,V,T\right)=-k_{\mathrm{B}}T\ln\Xi\left(\mu,V,T\right) \tag{3.47}$$

三种系综在热力学极限下等价。

3.3.2. 正则系综密度矩阵计算举例

例一：计算边长为 L 的立方体中的自由粒子在正则系综下的密度矩阵。

解：该粒子哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \tag{3.48}$$

本征函数为

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})/L^{3/2} \tag{3.49}$$

能量本征值为

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{3.50}$$

其中

$$k \equiv (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \tag{3.51}$$

n_x, n_y, n_z 的取值为任意整数。正则系综下密度算符写为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z}\exp(-\beta\hat{H}) = \sum_k |\mathbf{k}\rangle \frac{1}{Z}\exp(-\beta\hat{H})\langle\mathbf{k}| \tag{3.52}$$

在坐标表象 $|\mathbf{r}\rangle$ 下的矩阵元为

$$\langle\mathbf{r}|\hat{\rho}|\mathbf{r}'\rangle = \sum_k \langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle \frac{1}{Z}\exp(-\beta\hat{H})\langle\mathbf{k}|\mathbf{r}'\rangle = \sum_k \varphi_k(\mathbf{r})\frac{1}{Z}\exp(-\beta E_k)\varphi_k^*(\mathbf{r}') \tag{3.53}$$

代入式(3.49)，得

$$\begin{aligned}
\langle\mathbf{r}|\hat{\rho}|\mathbf{r}'\rangle &= \frac{1}{ZL^3}\sum_k \exp\left(-\beta\hbar^2k^2/2m + i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right) \\
&= \frac{1}{Z(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\beta\hbar^2k^2/2m + i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right)\mathrm{d}\mathbf{k} \\
&= \frac{1}{Z}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2}\exp\left(-m(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2/(2\hbar^2\beta)\right)
\end{aligned} \tag{3.54}$$

根据归一化条件，可得

$$Z = V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \tag{3.55}$$

而

$$\langle \mathbf{r}|\hat{\rho}|\mathbf{r}'\rangle = \frac{1}{V}\exp\left(-m\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)^2/\left(2\hbar^2\beta\right)\right) \tag{3.56}$$

该概率与 $\mathbf{r}$ 无关，因此该粒子在立方体中各处的概率相等。哈密顿量的系综平均值为

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{H}\right\rangle &= \mathrm{tr}\left(\hat{H}\hat{\rho}\right) = \mathrm{tr}\left(\hat{H}\frac{1}{Z}\exp\left(-\beta\hat{H}\right)\right)\\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -\frac{3}{2}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln\left(\frac{V^{2/3}m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)\right) = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T\end{aligned} \tag{3.57}$$

例二：计算自旋为 $\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$ 的单粒子在磁场 $\mathbf{B}$ 中的正则系综密度矩阵和磁场方向自旋平均值。

解： 设磁场沿 z 方向。单粒子哈密顿量为 $\hat{H} = -\mu_{\mathrm{B}}\left(\hat{\sigma}\cdot\mathbf{B}\right) = -\mu_{\mathrm{B}}B\sigma_z$，其中 $\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$ 是单粒子的自旋，$\hat{\sigma}$ 是泡利自旋算符，电子自旋磁矩大小为 $\mu_{\mathrm{B}} = \frac{e\hbar}{2mc}$。在 σ_z 对角化的表象中的泡利矩阵

$$\sigma_x = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\quad \sigma_y = \begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}\quad \sigma_z = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{3.58}$$

正则系综的密度矩阵为

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \frac{1}{Z}\exp\left(-\beta\hat{H}\right) = \frac{\exp\left(-\beta\hat{H}\right)}{\mathrm{tr}\left(\exp\left(-\beta\hat{H}\right)\right)}\\ &= \frac{1}{\exp\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}B\right)+\exp\left(-\beta\mu_{\mathrm{B}}B\right)}\begin{pmatrix}\exp\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}B\right) & 0\\ 0 & \exp\left(-\beta\mu_{\mathrm{B}}B\right)\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{3.59}$$

z 方向自旋的系综平均值为

$$\left\langle\hat{\sigma}_z\right\rangle = \mathrm{tr}\left(\hat{\rho}\hat{\sigma}_z\right) = \frac{\exp\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}B\right)-\exp\left(-\beta\mu_{\mathrm{B}}B\right)}{\exp\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}B\right)+\exp\left(-\beta\mu_{\mathrm{B}}B\right)} = \tanh\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}B\right) \tag{3.60}$$