《高等量子力学》第 13 讲

7. 系综与密度算符

以自旋为例引入量子统计的基本思想。

1）纯系综和混合系综

相同的物理系统构成系综，例如由具有相同自旋的粒子构成的系综。

如果所有粒子处于同一状态，例如自旋取相同方向，则称构成的系综是**纯系综**或极化系统。如果粒子处于不同的状态，例如自旋不在同一方向，则构成的系综叫**混合系综**。例如自旋向上的粒子数占 70%，自旋向下的粒子数占 30%，体系是部分极化，处于部分混合系综。一个自旋方向完全随机的系综，其自旋向上，向下的几率各有 50%，整的表现是相互抵销，自旋为零，完全没极化。

2）系综平均与态密度算符

系统的力学量平均值

$$\langle A\rangle_\alpha=\langle\alpha|\hat{A}|\alpha\rangle,$$

$|\alpha\rangle$是系统的态。$\langle\ \rangle$**是量子平均（对应一个系统）**。进入任意表象 B，

$$\langle A\rangle_\alpha=\sum_{b,b'}\langle\alpha|b'\rangle\langle b'|\hat{A}|b\rangle\langle b|\alpha\rangle。$$

系综平均

$$[A]=\sum_\alpha w_\alpha\langle A\rangle_\alpha,$$

这里w_α是系综中的系统处于态$|\alpha\rangle$的几率，显然满足归一化条件

$$\sum_\alpha w_\alpha=1,$$

[ ]**是统计平均（对应一个系综）**。由

$$[A]=\sum_{\alpha,b,b'}w_\alpha\langle\alpha|b'\rangle\langle b'|\hat{A}|b\rangle\langle b|\alpha\rangle=\sum_{b,b'}\left(\sum_\alpha w_\alpha\langle b|\alpha\rangle\langle\alpha|b'\rangle\right)\langle b'|\hat{A}|b\rangle$$
$$=\sum_{b,b'}\langle b|\left(\sum_\alpha w_\alpha|\alpha\rangle|\alpha\rangle\right)|b'\rangle\langle b'|\hat{A}|b\rangle,$$

定义**态密度算符**和它的矩阵元

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha} w_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| ,$$

$$\rho_{bb'} = \langle b|\hat{\rho}|b'\rangle = \sum_{\alpha} w_\alpha \langle b|\alpha\rangle\langle\alpha|b'\rangle ,$$

有统计平均

$$[A] = \sum_{b,b'} \langle b|\hat{\rho}|b'\rangle\langle b'|\hat{A}|b\rangle = \sum_{b} \langle b|\hat{\rho}\hat{A}|b\rangle \equiv tr\left(\hat{\rho}\hat{A}\right) 。$$

这是**量子统计中求任意力学量平均值的基本公式，包含了量子平均（tr）与统计平均（$\hat{\rho}$）。**注意：表象变换不改变矩阵的求迹，上式不依赖于表象的选取。

在连续表象，例如坐标表象，

$$[A] = tr\left(\hat{\rho}\hat{A}\right) = \sum_{b} \langle b|\hat{\rho}\hat{A}|b\rangle \to \int d^3\vec{x} \langle\vec{x}|\hat{\rho}\hat{A}|\vec{x}\rangle 。$$

下面讨论态密度矩阵的性质。

态密度矩阵满足归一化条件

$$
\begin{aligned}
tr\hat{\rho} &= \sum_{\alpha,b} w_\alpha \langle b|\alpha\rangle\langle\alpha|b\rangle \\
&= \sum_{\alpha,b} w_\alpha \langle\alpha|b\rangle\langle b|\alpha\rangle \\
&= \sum_{\alpha} w_\alpha \langle\alpha|\alpha\rangle && \text{表象的完备性条件} \\
&= \sum_{\alpha} w_\alpha && \text{态的归一化条件} \\
&= 1 && \text{几率的归一化条件}
\end{aligned}
$$

对于纯系综，所有系统都取同一个态$|n\rangle$，

$$w_\alpha = \begin{cases} 1 & \alpha = n \\ 0 & \alpha \neq n \end{cases},$$

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha} w_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = |n\rangle\langle n| 。$$

进入系统的态$|n\rangle$构成的表象，由基矢空间的正交归一化条件有

$$\rho_{mm'}=\langle m|n\rangle\langle n|m'\rangle=\delta_{mn}\delta_{m'n}\ ,$$

只有一个不为零的矩阵元＝1，其它矩阵元＝0

$$\rho=\begin{pmatrix}0 & & & & \\ & \cdots & & & \\ & & 1 & & \\ & & & \cdots & \\ & & & & 0\end{pmatrix}。$$

对于完全混合系综，设共有 N 个态$|\alpha\rangle$，由于取各个态的几率相同，

$$w_\alpha=\frac{1}{N}\ ,$$

则在任意表象有

$$\rho_{bb'}=\sum_\alpha w_\alpha\langle b|\alpha\rangle\langle\alpha|b'\rangle=\frac{1}{N}\sum_\alpha\langle b|\alpha\rangle\langle\alpha|b'\rangle=\frac{1}{N}\langle b|b'\rangle=\frac{1}{N}\delta_{bb'}$$

态密度矩阵是一个单位矩阵

$$\rho=\frac{1}{N}\begin{pmatrix}1 & & & & \\ & \cdots & & & \\ & & 1 & & \\ & & & \cdots & \\ & & & & 1\end{pmatrix}。$$

例题 1: 由自旋为 1/2 粒子构成的纯系综。每个粒子都处于$\hat{s}_z$的本征态$\left|s_z^+\right\rangle$，$\hat{s}_z\left|s_z^+\right\rangle=\pm\frac{\hbar}{2}\left|s_z^+\right\rangle$。

$$\hat{\rho}=\left|s_z^+\right\rangle\left\langle s_z^+\right|,$$

在系统的态构成的表象，即s_z表象，ρ是一个 2X2 的矩阵，

$$\rho_{++}=\langle s_z^+|s_z^+\rangle\langle s_z^+|s_z^+\rangle=1,$$
$$\rho_{+-}=\langle s_z^+|s_z^+\rangle\langle s_z^+|s_z^-\rangle=0,$$
$$\rho_{-+}=\langle s_z^-|s_z^+\rangle\langle s_z^+|s_z^+\rangle=0,$$
$$\rho_{--}=\langle s_z^-|s_z^+\rangle\langle s_z^+|s_z^-\rangle=0,$$
$$\rho=\begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix}。$$

如果每个粒子都处于$\hat{s}_x$的本征态$|s_x^+\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}|s_z^+\rangle+\frac{1}{\sqrt{2}}|s_z^-\rangle$,

$$\hat{\rho}=|s_x^+\rangle\langle s_x^+|,$$

在s_z表象,

$$\rho_{++}=\langle s_z^+|s_x^+\rangle\langle s_x^+|s_z^+\rangle=1/2,$$
$$\rho_{+-}=\langle s_z^+|s_x^+\rangle\langle s_x^+|s_z^-\rangle=1/2,$$
$$\rho_{-+}=\langle s_z^-|s_x^+\rangle\langle s_x^+|s_z^+\rangle=1/2,$$
$$\rho_{--}=\langle s_z^-|s_x^+\rangle\langle s_x^+|s_z^-\rangle=1/2,$$
$$\rho=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1&1\\1&1\end{pmatrix}。$$

例题 2：由自旋为 1/2 粒子构成的完全混合系综。

$$\hat{\rho}=\frac{1}{2}|s_z^+\rangle\langle s_z^+| + \frac{1}{2}|s_z^-\rangle\langle s_z^-|,$$

在s_z表象,

$$\rho_{++}=1/2,\quad \rho_{+-}=0,\quad \rho_{-+}=0,\quad \rho_{--}=1/2,\quad \rho=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},$$

表明在完全混合系综中态密度矩阵是一个单位矩阵。

平均值

$$[s_i]=tr(\hat{\rho}\hat{s}_i)=\frac{1}{2}tr(\hat{s}_i),$$

求迹不依赖于表象，代入s_z表象的自旋矩阵s_x, s_y, s_z，有

$$[s_i]=0。$$

实际上，在完全混合系综中的平均值显然相互抵销，为零。

例题 3：由自旋为 1/2 粒子构成的部分混合系综。

设

$$\hat{\rho}=\frac{3}{4}\left|s_z^+\right\rangle\left\langle s_z^+\right| \ + \ \frac{1}{4}\left|s_x^+\right\rangle\left\langle s_x^+\right|,$$

在 s_z 表象，

$$\rho_{++}=\frac{3}{4}\left\langle s_z^+\middle|s_z^+\right\rangle\left\langle s_z^+\middle|s_z^+\right\rangle+\frac{1}{4}\left\langle s_z^+\middle|s_x^+\right\rangle\left\langle s_x^+\middle|s_z^+\right\rangle=\frac{3}{4}+\frac{1}{4}\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{2}}=\frac{7}{8},$$

$$\rho_{+-}=\rho_{-+}= \ \rho_{--}=\frac{1}{8},$$

$$\left[s_x\right]=tr\left(\hat{\rho}\hat{s}_x\right)=\left(\rho s_x\right)_{11}+\left(\rho s_x\right)_{22}=\frac{\hbar}{8}, \quad \left[s_y\right]=0, \quad \left[s_z\right]=\frac{3\hbar}{8}.$$

3）态密度算符的时间演化

如果系综的（统计）性质不随时间变化，即态的几率分布 w_α 不随时间变化，

$$\hat{\rho}(t)=\sum_\alpha w_\alpha\left|\alpha,t\right\rangle\left\langle\alpha,t\right|,$$

由态的时间演化

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\alpha,t\right\rangle=\hat{H}\left|\alpha,t\right\rangle,$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\alpha,t\right|=\left\langle\alpha,t\right|\hat{H},$$

有

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t}=\sum_\alpha w_\alpha\left(\hat{H}\left|\alpha,t\right\rangle\left\langle\alpha,t\right|-\left|\alpha,t\right\rangle\left\langle\alpha,t\right|\hat{H}\right)=\hat{H}\hat{\rho}-\hat{\rho}\hat{H}=-\left[\hat{\rho}, \ \hat{H}\right]$$

这就是态密度算符的时间演化。虽然类似于 Heisenberg 绘景中力学量的运动方程，但差一个负号。$\hat{\rho}$ 不是力学量算符，而是 Schroedinger 绘景中由态构成的一个统计算符。