§ 系综的时间演化

考虑 $t=0$ 时，$\rho(t=0) = \sum_i w_i |\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|$

设 $\boxed{\text{系综不被打扰，} w_i \text{不变}}$. $\rho(t)$ 的变化完全由 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 的演化决定.

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_i w_i \left(H|\alpha^{(i)}(t)\rangle\langle\alpha^{(i)}(t)| - |\alpha^{(i)}(t)\rangle\langle\alpha^{(i)}(t)|H \right)$$

$$= -[\rho, H].$$ 利用了 $-i\hbar \frac{\partial\langle\alpha|}{\partial t} = \langle\alpha|H$

• 看上去像 Heisenberg 方程，除了一个负号。但不是一回事，ρ 不是动力学观测量，它完全由态矢演化决定.

• 经典力学里有个刘维尔方程 (Liouville's theorem)

$$\frac{\partial \rho_{classical}}{\partial t} = -[\rho_{classical}, H]_{classical}$$ → 泊松括号

$$[\rho, H]_{cl} = \{\rho, H\} = \frac{\partial \rho}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial \rho}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q}.$$

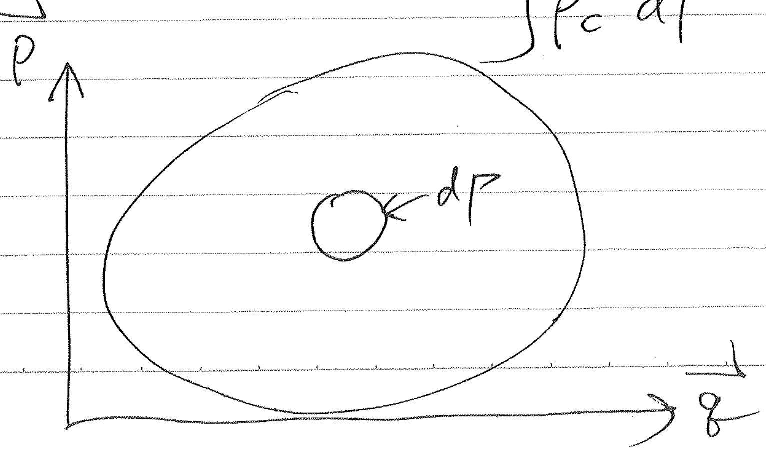
经典态：$(q_1 \cdots q_f,\ p_1 \cdots p_f)$.

经典统计：$\rho_c(q_1 \cdots q_f,\ p_1 \cdots p_f,\ t)\, dq_1 \cdots dp_f$ 是系统处于 (q, p) 附近的几率.

$d\Gamma = dq_1 \cdots dq_f\, dp_1 \cdots dp_f$

$$[A]_c = \frac{\int \rho_c A(q,p)\, d\Gamma}{\int \rho_c\, d\Gamma}$$ 相空间体积元

类似



§ 推广到连续谱.

比如坐标表象.

$$[A] = \int dx'' \int dx' \langle x''|\rho|x'\rangle\langle x'|A|x''\rangle$$

$$\langle x''|\rho|x'\rangle = \langle x''|\sum_i w_i |\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|x'\rangle$$

$$= \sum_i w_i \psi_i(x'') \psi_i^*(x')$$

• 对于 $x'=x''$ (对角元), $\langle x'|\rho|x'\rangle = \sum_i w_i |\psi_i(x')|^2$ 加权平均.

• 同样, 一个 mixed ensemble 可分解为不同的纯态系综.

比如: 粒子束可以认为是平面波态的混合, 也可认为是波包的混合.

§ 量子统计力学 (Quantum statistical Mechanics).

• 完全随机系综: $\rho = \frac{1}{N}\begin{bmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{bmatrix}$ N维空间

与表象无关. 如前例子.

• 纯态系综: 在可对角化为 $\rho = \begin{bmatrix} 0 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & 1 & \\ 0 & & & \ddots \; 0 \end{bmatrix}$ 适当基下

• 怎样刻画它们的区别?

Shanon 熵 $S = -\sum_i P_i \ln P_i$ $(\rho) \to i$

Von Neumann 熵. $S = -\mathrm{Tr}(\rho \ln \rho) = -\sum_{k k'} \langle k|\rho|k'\rangle\langle k'|\ln\rho|k\rangle$

设 $\rho|k\rangle = \rho_k|k\rangle \Rightarrow$

$$= -\sum_k \rho_{kk} \ln \rho_{kk} = -\sum_k \rho_k \ln \rho_k$$

$\boxed{\because\ 0 \le \rho_k \le 1\ ,\ \therefore\ S \ge 0.}$

对于, 完全随机系综, $S = -\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{N} \ln\left(\frac{1}{N}\right) = \ln N$

纯 , $S = 0$.

S 测量了无序的程度，对应热力学量 $\boxed{S' = k_B S}$

Boltzmann 公式：
$S' = k_B \ln N$

• 求热平衡系统的 density operator ρ.

基本假设：在 H 的系综平均给定的前提下，自然最大化熵.

~~现象论假设~~，平衡态 $\longrightarrow$ $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow [\rho, H] = 0$. 同时对角化：有共同本征态

$\rho |E_k\rangle = \rho_k |E_k\rangle$ $\rho_k = \rho_{kk}$ 是 $|E_k\rangle$ 的占据几率.

$H |E_k\rangle = E_k |E_k\rangle$.

1. 按基本假设 $\Rightarrow \delta S = 0$.

2. 约束条件：$[H] = \mathrm{tr}(\rho H) = U \Rightarrow \delta [H] = \sum_k \delta \rho_{kk} E_k = 0$.

同时 $\sum_k \delta \rho_{kk} = 0 = \delta(\mathrm{tr}\rho)$

• 拉氏乘子法：$\sum_k \delta \rho_{kk} [(\ln \rho_{kk} + 1) + \beta E_k + \gamma] = 0$.

对任意的变化：$\rho_{kk} = e^{-\beta E_k - \gamma - 1}$ 可保证 $\delta S = 0$

由 $\sum_k \rho_{kk} = 1 \Rightarrow e^{\gamma + 1} = \left(\sum_l e^{-\beta E_l}\right)^{-1}$

$$\therefore \rho_{kk} = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_l^N e^{-\beta E_l}}$$

☆ l 指所有的量子化态（包括简并的）

这就是正则系综 (canonical ensemble) 对应的 ρ.

• 如果去掉内能约束：$\rho_{kk} = \frac{1}{N}$，对比 ρ_{kk} 正则分布 可理解为 $\beta \to 0$ ($\beta = \frac{1}{k_B T}$)

• 配分函数 (partition function). $Z = \sum_l^N e^{-\beta E_l}$

也可以写成 $Z = Tr\left(e^{-\beta H}\right)$ ∵任意表象不改变求迹

我们知道 ρ_{kk}（在能量表象）. ∴ $\boxed{\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}}$

任意 A. $[A] = \frac{Tr\left(e^{-\beta H}A\right)}{Z} = \frac{\sum_k^N \langle A\rangle_k \, e^{-\beta E_k}}{\sum_k^N e^{-\beta E_k}}$

比如. $U = \frac{\sum_k E_k e^{-\beta E_k}}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z)$

- $\beta = \frac{1}{k_B T}$ 可对比 U 与经典内能得到.
- $\beta = \infty$，零温有序 → 纯态 $|\text{Ground state}\rangle$
- z 方向外磁场中 spin $\frac{1}{2}$ 粒子的零温有序.

$$H = -\frac{e}{mc}\vec{S}\cdot\vec{B} = \frac{\hbar\omega}{2}\sigma_z, \quad \omega = \frac{eB}{mc}$$

$[H, S_z] = 0$. S_z 表象，ρ 对角

$$\rho = \frac{1}{Z}\begin{pmatrix} e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} & 0 \\ 0 & e^{\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \end{pmatrix}, \quad Z = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} + e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}}$$

$$[\sigma_x] = Tr(\rho\sigma_x) = [\sigma_y] = 0.$$

$$[\sigma_z] = Tr(\rho\sigma_z) = \frac{1}{Z}\left(e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} - e^{\beta\frac{\hbar\omega}{2}}\right) = -th\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$

$$\chi = \frac{\mu}{B} = \frac{\frac{e}{mc}\times\frac{\hbar}{2}[\sigma_z]}{B} = \frac{e\hbar}{2mcB}\, th\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$

高温下，$\beta \to 0$，$\chi \approx \frac{e\hbar}{2mcB} \times \frac{\beta\hbar\omega}{2}$