§系综的时间演化 (evolution)

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

如果系综不被打扰，w_i 不变. $\rho(t)$ 的演化完全由 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 的演化决定，即由 Schrödinger Eq 决定

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

$$= \sum_i w_i\left[H|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}| - |\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|H\right]$$

$$= -[\rho, H]$$ 这里用到 $-i\hbar\frac{\partial\langle\alpha|}{\partial t} = \langle\alpha|H$

• 看上去像 Heisenberg 方程，但差一个负号. 但注意 ρ 不是力学观测量，它完全由态矢演化决定. 方程也是在 Schrödinger picture 下成立.

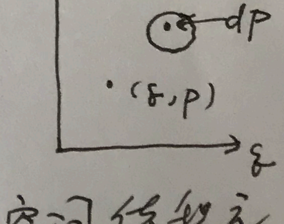
在经典力学里，有个刘维尔方程 (Liouville's theorem)

纯经典态由相空间中一个点表示 $(q_1,\cdots,q_f,\ p_1,\cdots,p_f)$

经典统计态由一个密度函数描述：$\rho_c(q_1,\cdots,q_f,p_1,\cdots,p_f)$

表示系综里面一个系统处于 $(q_1,\cdots,q_f,\ p_1,\cdots,p_f)$ 的几率密度.

$$[A]_{classical} = \frac{\int\rho_c(q,p)A(q,p)\,dP}{\int\rho_c(q,p)\,dP}$$



$dP = dq_1\cdots dq_f\,dp_1\cdots dp_f$ 为相空间体积元

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = -[\rho_c, H]_c$$ ← 刘维尔定理

其中 $[\rho, H]_c \equiv \{\rho, H\} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial \rho}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q}$

可由经典 Hamilton 方程导出.

§ 连续谱推广

目前为止 我们的公式都是在离散基矢下讨论.

我们来看看坐标表象: 基矢 $|x\rangle$

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

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

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

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

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

- 对角元 $\langle x'|\rho|x'\rangle = \sum_i w_i |\psi_i(x')|^2$
- 分解: 同一束粒子 可视为平面波的混合 (确定动量)

  也可视为 波包 $(\Delta x, \Delta p)$ 的混合

§ 量子统计力学（Quantum statistical Mechanics）

之前我们发现完全随机系综

$$\rho = \frac{1}{N}\begin{bmatrix} 1 & & 0 \\ & 1 & \\ 0 & & \ddots & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$$ N 是 H 维度．每个 $|E\rangle$ 等几率．

纯系综（可对角化为）

$$\rho = \begin{bmatrix} 0 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & 1 & \\ & & & \ddots \\ 0 & & & 0 \end{bmatrix}$$ 适当基下

怎样刻画它们区别？曾引入 shanon Entropy：$S = -\sum_i p_i \ln p_i$

现在引入 Von Neumann Entropy：$S = -Tr(\rho \ln \rho)$

理解：$\hat{\rho}|k\rangle = \rho_k |k\rangle \Rightarrow \langle k|k'\rangle = \delta_{kk'}$

$$S = -\sum_k \langle k|\rho \ln\rho|k\rangle$$

$$= -\sum_{kk'} \langle k|\rho|k'\rangle\langle k'|\ln\rho|k\rangle$$

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

$$\rho \overset{|k\rangle}{=} \begin{pmatrix} \rho_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \rho_N \end{pmatrix}$$ 归一化 $\Rightarrow 0 \leq \rho_k < 1 \Rightarrow S \geq 0$

- 完全随机系综：$S = -\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{N}\ln(\frac{1}{N}) = \ln N$
- pure ensemble：$S = 0$
- S 测量了无序的程度．对应热力学量 $S' = k_B S$

• 热平衡系综

热平衡下 $\frac{\partial\rho(t)}{\partial t}=0$. $\Rightarrow$ $[\rho,H]=0$ 即可同时对角化 ρ 与 H，或 ρ 与 H 有共同本征态

$$\rho|E_k\rangle=\rho_k|E_k\rangle$$
$$H|E_k\rangle=E_k|E_k\rangle$$

统计物理基本假设：给定 H 的系综平均，平衡态熵最大.

$$\delta S=0\ ,\quad\Rightarrow\quad \sum_k(\delta\rho_{kk})\ln\rho_{kk}+\sum_k\rho_{kk}\frac{\delta\rho_{kk}}{\rho_{kk}}=0$$

约束条件：$[H]=\mathrm{Tr}(\rho H)=U$ ← 给定

$$\delta[H]=\sum_k\delta(\rho_{kk}E_k)=\sum_k(\delta\rho_{kk})E_k=0$$

归一化：$\delta(\mathrm{Tr}\rho)=\sum_k\delta\rho_{kk}=0$

求约束条件下的最大值：

拉氏乘子法：

$$\sum_k\delta\rho_{kk}\left[(\ln\rho_{kk}+1)+\beta E_k+\gamma\right]=0$$

对任意扰动成立 $\Rightarrow$ $\rho_{kk}=e^{-\beta E_k-\gamma-1}$

再由 $\sum_k\rho_{kk}=1\Rightarrow\sum_k e^{-\beta E_k-\gamma-1}=1$

$$e^{-\gamma-1}=\frac{1}{\sum_k e^{-\beta E_k}}$$

$$\therefore\ \rho_{kk}=\frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_{l=1}^{N}e^{-\beta E_l}}$$ ，l 标记所有 H 本征态

这就是正则分布，描述统计物理中正则系综 (Canonical Ensemble)

• 分母 $Z \equiv \sum_{\ell}^{N} e^{-\beta E_\ell}$ 称配分函数 (partition function)

• 如果去掉能量约束， $\rho_{kk} = \frac{1}{N}$，对应 $\beta = 0$ 的系则系综.

提示 物理上 $\beta = \frac{1}{T}$，T 是温度.

• 我们可以改写 $Z = \mathrm{Tr}(e^{-\beta H})$ ← 任意基矢不改变 Trace

把 ρ 写成 $\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$ ← 在能量表象，回到 $\rho_{kk} = \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}$

对力学量 A：

$$[A] = \mathrm{Tr}(\rho A) = \frac{\mathrm{Tr}(e^{-\beta H} A)}{Z} \overset{H表象}{=\!=} \frac{\sum_k \langle A \rangle_k e^{-\beta E_k}}{\sum_k e^{-\beta E_k}}$$

例：内能 $U \equiv [H] = \frac{\sum_k E_k e^{-\beta E_k}}{\sum_k \cancel{E_k} e^{-\beta E_k}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$

• 另一个极限： $\beta \to \infty$. $\rho_k = 1$，当 $k = 0$. 基态 E_0，

$\rho_k = 0$，当 $k \neq 0$. 假设 $E_k > E_0$.

这是个纯系综. 也提示 $\beta = \frac{1}{T}$，T = 温度.

例：z 方向外磁场 B 中 自旋 $S = \frac{1}{2}$ 粒子的系则系综.

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

$\because [S_z, H] = 0$，取 S_z 表象， $E_0 = -\frac{\hbar\omega}{2}$， $E_1 = \frac{\hbar\omega}{2}$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow \qquad\qquad \downarrow$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad S_z = -1\frac{\hbar}{2} \qquad S_z = 1\frac{\hbar}{2}$

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

计算物理量:

$$[\sigma_x] = \mathrm{Tr}[\rho\sigma_x] = \frac{\mathrm{Tr}}{Z}\left[\begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 \\ 0 & \rho_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right] = 0$$

$$[\sigma_z] = \mathrm{Tr}(\rho\sigma_z) = \frac{1}{Z}\left[\begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 \\ 0 & \rho_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right]$$

$$= \frac{1}{Z}\left(e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} - e^{\beta\frac{\hbar\omega}{2}}\right) = -\tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$