§ 量子统计力学 (Quantum statistical Mechanics)

之前我们发现 <u>完全随机系综</u>

$$\rho = \frac{1}{\cancel{N}D}\begin{bmatrix} 1 & & 0 \\ & 1 & \\ 0 & & \ddots & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$$

D ~~N~~ 是 H 维度. 每个 $|E\rangle$ 等几率

例子: $\frac{1}{2}|+z\rangle$, $\frac{1}{2}|-z\rangle$, 与 $\frac{1}{2}|+x\rangle$, $\frac{1}{2}|-x\rangle$.

☆ 任意表象

纯系综 (可对角化为)

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

<u>适当基下</u>

$Tr(\rho A) \longleftrightarrow \sum_i P_i A(i)$ 经典, i 指经典状态

都有 $\boxed{Tr\rho = 1}$ 证明 $Tr\rho^2 \leq 1$

怎样刻画它们的区别? 曾引入 shanon Entropy: $S = -\sum_i P_i \ln P_i$ $\to S = \ln \Omega$

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

理解: $\hat{\rho}|k\rangle = \rho_k |k\rangle \implies \langle k|k'\rangle = \delta_{kk'}$ 选择基矢

$$\rho = \sum_k \rho_k |k\rangle\langle k|$$

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

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

$$\rho_{k'k''} = \rho_{k'}\delta_{k'k''}$$

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

$$\rho \overset{|k\rangle}{=\!=} \begin{pmatrix} \rho_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \rho_{\cancel{N}D} \end{pmatrix}$$

归一化 $\Rightarrow 0 \leq \rho_k < 1 \Rightarrow S \geq 0$

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

- pure ensemble: $S = 0$

- S 测 <u>量子无序的程度</u>. 对应热力学量 $S' = k_B S$

pure ensemble 最有序: 所有成员处于同一个量子态 $S=0$

完全随机 ensemble: 最无序. 任意量子态等概率

$\ln N$ 是最大的熵, 在 $\sum_k \rho_k = 1$ 的条件下

③→⑧

第8讲

§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 不是好观测量，它完全由态矢演化决定。方程也是在 Schrödinger picture 下成立。

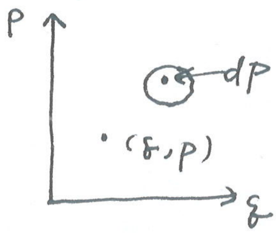
在经典力学里，有个刘维尔方程 (Liouville's theorem)

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。

$$[A]_{classical}=\frac{\int\rho_c(q,p)A(q,p)\,dP}{\int\rho_c(q,p)\,dP=1}$$



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

$\rho_c\,dP$ 是系统处于 $(q,p)dP$ 内的几率 (系综N个成员中 $N\rho_c\,dP$ 个) ①

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

系综浓度不变.

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. $\frac{d\rho_c}{dt} = \frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \dot{q}\frac{\partial \rho_c}{\partial q} + \dot{p}\frac{\partial \rho_c}{\partial p} = 0$

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

§ 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 $|x'\rangle$

$$dx' \to d^d x'$$

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

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

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

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 $\langle x'|\rho|x'\rangle = \sum_i w_i |\psi_i(x')|^2 \leftarrow$ 几率密度. density matrix 名称

· 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

例: 1. $A = \hat{x}$, $[A] = \int dx' dx'' \sum_i w_i \, \psi_i(x')\, \psi_i^*(x'')\, x' \,\delta(x'-x'')$

$$= \sum_i w_i \int dx' |\psi_i(x')|^2 x' = \sum_i w_i \langle x\rangle_i$$

2. $A = \hat{H}$ $\quad \cancel{[A] = \sum_i w_i \int dx' dx'' \psi_i(x') \psi_i^*(x'') \left[\frac{-\hbar^2 \partial^2}{2m\partial x'^2} + V(x')\right] \delta(x'-x'')}$

3 任意 A, $[A] = \sum_i w_i \int \psi_i^*(x)\, A(x, -i\hbar\partial)\, \psi_i(x)\, dx$

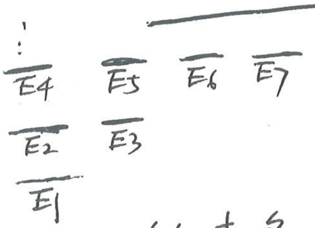
• 热平衡系综：与温度为 T_0 环境接触，达到热平衡

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

$\rho=\sum_{k=1}^{D}\rho_k|E_k\rangle\langle E_k| \leftarrow \rho|E_k\rangle=\rho_k|E_k\rangle$　　ρ_k 是或然处于 $|E_k\rangle$ 的几率.

• 一般很多 k 简并. $H|E_k\rangle=E_k|E_k\rangle$　　$\rho_{kk'}=\rho_k\delta_{kk'}$

• **统计物理基本假设**：给定 H 的系综平均，平衡态的熵最大. $S=-\mathrm{Tr}(\rho\ln\rho)$



(1) $-\delta S=0 \Rightarrow \sum_k(\delta\rho_{kk})\ln\rho_{kk}+\sum_k\rho_{kk}\dfrac{\delta\rho_{kk}}{\rho_{kk}}=0$

约束条件：$[H]=\mathrm{Tr}(\rho H)=U \leftarrow$ 给定内能

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

归一化 (3)：$\delta(\mathrm{Tr}\rho)=\sum_k\delta\rho_{kk}=0$

求约束条件下的最大值：

拉氏乘子法：引入 β 与 γ　$(-\delta S+\beta\delta U+\gamma\delta\mathrm{Tr}\rho)=0$

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

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

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

D: Hilbert space 维度　　$e^{-\gamma-1}=\dfrac{1}{\sum_k e^{-\beta E_k}}$　　包含简并的

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

(Canonical Ensemble)

☆ 这就是正则分布，描述统计物理中正则系综

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

· 如果去掉能量约束， $\rho_{kk} = \frac{1}{D}$，对应 $\beta = 0$ 的正则系综，完全随机系综。 提示物理上 $\beta = \frac{1}{T}$，T 是温度。

· 我们可以改写 $Z = Tr(e^{-\beta H})$ ← 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：

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

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 $k = 1$。基态 E_1，(k从1到D)

$\rho_k = 0$，当 $k \neq 1$。 假设 $E_k > E_1$。

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 $S = \frac{1}{2}$ 粒子的正则系综。

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

$\because [S_z, H] = 0$，取 S_z 表象，$\underset{S_z = -\frac{1}{2}}{E_0 = -\frac{\hbar\omega}{2}}$，$\underset{S_z = \frac{1}{2}}{E_1 = \frac{\hbar\omega}{2}}$

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

计算物理量:

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

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

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

补充: 拉氏乘子法计算条件极值可理解为求自由能极小.

$$F = U - TS$$

$$\frac{F}{T} = \beta U - S$$

极值等价于自由能最小. (λ 保持归一化)

(也可以)如果令 $-\delta S + \beta\delta U + \lambda\delta \mathrm{Tr}\rho = 0$. 那么算出

$$\rho_k = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_k e^{-\beta E_k}},$$

对比高温与零温导得, 此 $\beta = \frac{1}{T}$.