第一讲

1. Density Operator

- ensemble：N个一样的系统（不一定是单粒子或多粒子），N是大量的，构成一个系综

纯态系综：$|\alpha\rangle$ 每个成员。

混态系综：成员按几率 p_i 处于 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 态，$\sum_{i=1}^{M} p_i = 1$

· $|\alpha^{(i)}\rangle$ 并不需要正交，M 可以大于 D（Hilbert space 维度）

eg. 单自旋系综 $p_1=0.3, |+,x\rangle$；$p_2=0.5, |+,y\rangle$；$p_3=0.2, |-,z\rangle$

$$[A] \equiv \sum_i p_i \langle\alpha^{(i)}|A|\alpha^{(i)}\rangle$$ ，量子平均 + 经典平均

$$= \sum_i p_i \sum_a \langle\alpha^{(i)}|A|a\rangle\langle a|\alpha^{(i)}\rangle = \sum_i p_i \sum_a a\,|c_a^{(i)}|^2$$

其中 $c_a^{(i)} = \langle a|\alpha^{(i)}\rangle$，$A|a\rangle = a|a\rangle$，$|a\rangle$的数目 $= D$.

· 即使对纯态系综，测 A 的结果也可能不同；几率 $|c_a|^2$ 得 a；

混态系综里一个系统得 a 的几率 $= \sum_{i=1}^{M} p_i |c_a^{(i)}|^2$

- 定义 Density operator $\rho \equiv \sum_i p_i |\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|$，　$B|b\rangle = b|b\rangle \leftarrow$ B表象 $\{|b\rangle\}$

为了更一般的需要：

$$[A] = \sum_i p_i \langle\alpha^{(i)}|A|\alpha^{(i)}\rangle = \sum_i p_i \sum_{b,b'} \langle\alpha^{(i)}|b\rangle\langle b|A|b'\rangle\langle b'|\alpha^{(i)}\rangle$$

$$= \sum_i p_i \sum_{b,b'} \langle b'|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|b\rangle \ \langle b|A|b'\rangle$$

$$= \sum_{b'} \langle b'| \sum_i p_i |\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}| \cdot A |b'\rangle$$

$$= \mathrm{Tr}(\rho A)$$ 　与表象无关

· $\mathrm{Tr}\,\rho = 1$　类比 $\sum_i p_i = 1$

· $\rho_{bb'} = \rho_{b'b}^*$　Hermitian，实 eigenvalue.

2. 统计力学 (Quantum statistical Mechanics)

• Liouville's theorem: 假设 p_i 不随时间变化.

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

经典力学: $\rho_c(q,p;t)$, $\frac{d\rho_c}{dt} = \frac{\partial\rho_c}{\partial t} + \dot q\frac{\partial\rho_c}{\partial q} + \dot p \frac{\partial \rho_c}{\partial p} = 0$, $\dot q = \frac{\partial H}{\partial p}$, $\dot p = -\frac{\partial H}{\partial q}$ $\Rightarrow$ $\frac{\partial\rho_c}{\partial t} = -[\rho_c, H]_c$

• 热平衡: 单粒子系统也可与环境平衡. 大量粒子系统也能自己平衡 $\Leftarrow$ 孤立. "本征态热化"

$\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$. $\Rightarrow$ $[\rho,H]=0$, ρ 与 H 共同本征态 $|E_k\rangle$

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

此表象下, $\rho=\sum_k \rho_k |E_k\rangle\langle E_k|$, ρ_k 之几率处于 $|E_k\rangle$

• 基本假设: 给定 $\langle H\rangle$, 平衡态熵最大. $S = -k_B Tr(\rho\ln\rho) = -k_B\sum_k \rho_k\ln\rho_k$ Von Neumann 熵.

$\delta S=0$ + $\delta[H]=0$ + $\delta(Tr\rho)=0$ 拉氏乘子 β 与 γ

$-\delta S + \beta\delta U + \gamma\delta(Tr\rho) = 0$ 即: $\sum_k \delta\rho_k[(\ln\rho_k+1)+\beta E_k+\gamma]=0$,

用到 $\delta U = \sum_k \delta(\rho_k E_k) = (\sum_k \delta\rho_k)E_k$, $\delta S = \sum_k(\delta\rho_k)\ln\rho_k + \sum_k \rho_k\frac{\delta\rho_k}{\rho_k}$

对任意扰动成立 $\Rightarrow$ $\rho_k = e^{-\beta E_k-\gamma-1}$ 再由归一化, $\sum_k e^{-\beta E_k-\gamma-1}=1$ $\Rightarrow$ $e^{-\gamma-1} = \frac{1}{\sum_k e^{-\beta E_k}}$

$\Rightarrow$ $\rho_k = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_{l=1}^{D} e^{-\beta E_l}}$ 正则分布 $\beta=\frac{1}{k_BT}$, $Z\equiv\sum_l e^{-\beta E_l}$ ← partition function

容易写出 ρ_k 对应的 density operator $\hat\rho$:

$$\rho = \sum_k \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}|E_k\rangle\langle E_k| = \frac{e^{-\beta H}}{Z}, \qquad Z = Tr\, e^{-\beta H}$$

• $\beta\to0$ 极限: $\rho_k = \frac{1}{D}$ 所有 $|E_k\rangle$ 等概率, 完全随机混合

$\beta\to\infty$. $\rho_{k0}=1$, for GS $|E_0\rangle$; $\rho_{k\neq0}=0$, for $E_k>E_0$; 纯态 ensemble.

$\beta=\frac{1}{k_BT}$

• 另一种引入正则分布的方式:

微正则系综：孤立系统构成.

基本假设

等概率假设: $\rho_k = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)}, & E_k=E \\ 0, & E_k\neq E. \end{cases}$

$\Omega(E)$ 是能级 E 的简并度.

$$S = -k_B \,\mathrm{Tr}\, \rho\ln\rho = -k_B \sum_k \rho_k \ln\rho_k = +k_B \ln\Omega(E)$$

将正则系综中的系统看成孤立系统的一部分. $E_s+E_r=E$, $\rho_s \propto \Omega_r(E-E_s) \propto e^{-\beta E_s}$

ρ_s 就是系统处于 $|E_s\rangle$ 的几率. 同样有 $\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$

3. 宏观系统：10^{23} 量级的微观粒子构成。

热力学极限：保持密度固定(有限)，让体积趋于无穷。

(热力学定律可以在小系统中失效)

内能：$U = \mathrm{Tr}(\rho H) = \sum_k \rho_k E_k$

Helmholtz Free Energy：$F \equiv U - TS = -k_B T \ln Z$,

推导：

$$k_B T\left[\sum_k \rho_k \ln \rho_k + \sum_k \rho_k E_k \beta\right] = k_B T \sum_k \rho_k (\ln \rho_k - \ln e^{-\beta E_k}) = -k_B T \ln Z \leftarrow \text{对比得到}F\text{的统计表达}.$$

给出热力学量的统计意义.

· 巨正则系综：粒子数有涨落.

$$\rho = \frac{e^{-\beta(\mu N + H(N))}}{Z}, \quad Z = \sum_{E_k(N)} e^{-\beta(\mu N + E_k(N))} = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(\mu \hat{N} + \hat{H})}$$

μ 是 chemical potential：the energy costs of adding one particle

Gibbs free energy：$G = -k_B T \ln Z$

在热力学极限下，才有对称性的自发破缺，才有 emergent (演现)，普适性等等.

目标：解释"相"：气、液、固，铁磁、顺磁、绝缘、超导、超流 按照"有序"与"无序"区分.

"相变"：改变压力，T，环境.

类型：连续与一级相变