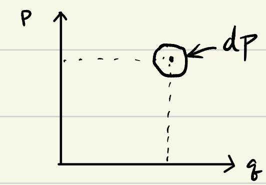
第二讲



经典力学描述系统状态：(q, p)

相空间(Γ空间). $q=(q_1, q_2, \cdots, q_f)$ $p=(p_1, p_2, \cdots, p_f)$

f：系统自由度, 比如N个粒子, 每个粒子r. $f=Nr$.

$\rho_{classical}(q,p)$：处于状态(q,p)的几率(密度).

系综：N个系统, 按几率$\rho_c(q,p)$处于(q,p)态. $\int \rho_c(q,p)\,d\Gamma = 1$ (对应 $\mathrm{Tr}\rho = 1$)

测量A, 由于 $A=A(q,p)$. 由(q,p)决定.

$$\langle A \rangle = \int \rho_c(q,p) A(q,p)\, d\Gamma \qquad (\text{对应 } \langle A \rangle = \mathrm{Tr}(\rho A))$$

可理解为：$\rho_c(q,p)$ 是 $\hat{\rho}$ 的对角元. $\hat{\rho}$ 在经典统计中始终对角. (q,p) 是 $\hat{\rho}$ 的本征态. 也可记为$|i\rangle$

Gibbs 告诉我们可以定义

$$S = -k_B \sum_i \rho_c^{(i)} \ln \rho_c^{(i)} \qquad (\text{后面 } k_B = 1 \quad)$$

可写为 $S = -\langle \ln \rho_c \rangle$

Von Neumann 推广到量子情形： $S = -\mathrm{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$

怎么计算？ 设 $\hat{\rho}|k\rangle = \rho_k |k\rangle$, 知道 $\langle k|k'\rangle = \delta_{kk'}$

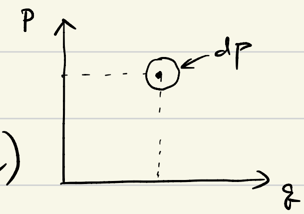
$$S = -\sum_k \langle k|\hat{\rho} \ln \hat{\rho}|k\rangle = -\sum_{kk'} \langle k|\hat{\rho}|k'\rangle\langle k'|\ln\hat{\rho}|k\rangle = -\sum_k \rho_k \ln \rho_k$$

$$\begin{cases} \text{随机：} S = \ln D \text{：无序：成员处于任意量子态, 最大熵.} \qquad D\text{是 Hilbert 空间维度.} \\ \text{pure：} S = 0 \quad \text{有序：所有成员处于同一量子态.} \end{cases}$$

统计力学 (Quantum statistical Mechanics)

• Liouville's theorem: 假设 p_i 不随时间变化. ρ 的时间演化由 schrödinger 方程决定.

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



经典力学: $\rho_c(q,p;t)$,

可证明: $\frac{d\rho_c}{dt} = \frac{\partial\rho_c}{\partial t} + \dot{q}\frac{\partial\rho_c}{\partial q} + \dot{p}\frac{\partial\rho_c}{\partial p} = 0$, (参考汪志诚 热统)

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

$\Rightarrow \frac{\partial\rho_c}{\partial t} = -[\rho_c, H]_c$, 其中 $[\rho_c, H]_c \equiv \{\rho, H\} = \frac{\partial\rho}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial\rho}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q}$ 泊松括号

• 热平衡: 单粒子系统也可与环境平衡. 大量粒子系统可以自己平衡 ⇐ 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 $|E_k\rangle$

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

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

内能 U

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

1. $\delta S=0$ 2. $\delta[H]=0$ 约束条件 3. $\delta(\mathrm{Tr}\rho)=0$ 约束条件 引入拉氏乘子 β 与 γ

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

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

对任意扰动成立 $\Rightarrow$ $\ln\rho_k+1+\beta E_k+\gamma=0$ $\Rightarrow$ $\rho_k=e^{-\beta E_k-\gamma-1}$

再由归一化，$\sum_k e^{-\beta E_k-\gamma-1}=1$ $\Rightarrow$ $e^{-\gamma-1}=\frac{1}{\sum_k e^{-\beta E_k}}$

$$\Rightarrow \rho_k=\frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_{l=1}^{D}e^{-\beta E_l}}=\frac{e^{-E_k/k_BT}}{Z}$$

此为 G-B 分布． $\beta=\frac{1}{k_BT}$ 定义：$Z\equiv\sum_{l=1}^{D}e^{-\beta E_l}$ $\leftarrow$ partition function

- $\beta\to0$ 极限：$\rho_k=\frac{1}{D}$ 所有 $|E_k\rangle$ 等概率， 完全随机剧字
  $\beta\to\infty$． $\rho_{k_0}=1$，for GS $|E_0\rangle$；$\rho_{k\neq0}=0$，for $E_k>E_0$；纯态 ensemble． $\Bigg\}$ $\beta=\frac{1}{k_BT}$

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

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

另一种引入正则分布的方式：（汪志诚·热统）

- 微正则系综：Microcanonical Ensemble

孤立系统构成，每个系统能量为 E，系统由 Hamiltonian H 描述。

$$H|E\rangle = E|E\rangle$$

基本假设：对于平衡态孤立系统，所有可到达的微观状态（量子力学态）等概率

$$\rho_k = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)}, & E_k = E \\ 0, & E_k \neq E \end{cases}$$

$\Omega(E)$ 是能级 E 的简并度。

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

对应 Boltzmann entropy

假设一个孤立系统由两个"弱"耦合系统构成：$S = A + B$

$$E = E_1 + E_2 \qquad \Omega(E_1,E_2) = \Omega_1(E_1)\times\Omega_2(E_2),$$

$$\Omega(E) = \sum_{E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)$$

不同的 E_1, E_2 分配，对应不同的 $\Omega(E_1,E_2)$，在 $\Omega(E)$ 中占的比例不同，我们问最可能的分配是什么？

由等概率原理，微观状态等概率，存在一个 $\bar{E}$，当 $E_1=\bar{E}$，$E_2=E-\bar{E}$ 时，$\Omega(E_1,E-E_1)$ 占 $\Omega(E)$ 中比例最大，即最可几分配。宏观系统偏离这一分配的几率 ~0.

$$\frac{\partial\Omega(E_1,E-E_1)}{\partial E_1}=0 \Rightarrow \frac{\partial\Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\Omega_2(E_2)+\Omega_1(E_1)\frac{\partial\Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\frac{\partial E_2}{\partial E_1}=0, \quad \frac{\partial E_2}{\partial E_1}=\frac{\partial(E-E_1)}{\partial E_1}=-1$$

除以 $\Omega_1\Omega_2 \Rightarrow$

$$\frac{\partial\ln\Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial\ln\Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \equiv \beta.$$

上式对应热力学平衡条件：$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T}$，$\beta = \frac{1}{k_B T}$，$S = k_B\ln\Omega$

这也可理解为孤立（宏观）系统温度的定义

• 正则系综：(the canonical Ensemble)

处于固定温度的系统S构成的系综.（温度由外部环境决定，外部环境称为系统R, reservoir）

$E_S \ll E_R$, $H_S |S\rangle = E_S |S\rangle$ 与R耦合弱. "近独立"

S与R复合系统是孤立系统. 能量确定为 E_{total}.

$$E_{total} = E_S + E_R$$

$\Omega(E_{total}) = \sum_S \Omega_R(E_R = E_{total} - E_S)$, $\Omega_R(E_R)$ 对应S处于 $|E_S\rangle$ 时R的简并度.

S是 E_S 能级上的量子态. 对态求和，不是对 E_S 求和

复合系统形成微正则系综. ⇒ 系统S处于 $|S\rangle$ 态的几率正比于 $\Omega_R(E_R)$

$$\rho_S \sim \Omega_R(E_{total} - E_S)$$

$$\ln \Omega_R(E_{total} - E_S) = \ln \Omega_R(E_{total}) + \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_R}(-E_S) = \ln \Omega_R(E_{total}) - \beta E_S$$

⇒ $\rho_S \sim \Omega_R(E_{total}) e^{-\beta E_S}$ 归一化. $\rho_S = \frac{e^{-\beta E_S}}{Z}$, $Z = \sum_{S'} e^{-\beta E_{S'}}$

ρ_S 记为系统处于 $|E_S\rangle$ 的几率. 同样有 $\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$