1 Матрица плотности
Распределение Гибса
Принцип максимальности энтропии

Матрица плотности

Запишем УШ.

собственные энергия

$$H|a\rangle = E_a |a\rangle$$

собственные состояния

Предположим $\langle a|a'\rangle = \delta_{a,a'}$

Стац сост: $|\psi\rangle = \sum_a c_a |a\rangle$

$$\sum_a |c_a|^2 = 1$$

Среднее (из КМ)

$$\langle\psi|A|\psi\rangle = \operatorname{Tr} \rho A$$

Где $\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{a,b} c_a c_b^* |a\rangle\langle b|$

матрица плотности чистого состояния

$$\mathrm{Tr}\,\rho = 1 \qquad \rho^2 = \rho$$

Матрица плотности смешанного состояния

$$\boxed{\text{Система может находиться в } |\psi_j\rangle \text{ с вероятностью } p_j,\ j = 1 \ldots k \quad \sum_{j=1}^{k} p_j = 1}$$

Определим среднее

$$\bar{A} = \sum_{j=1}^{k} p_j \langle \psi_j | A | \psi_j \rangle = \mathrm{Tr}\,\rho A$$

$$\rho = \sum_{j=1}^{k} p_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|$$

$$\boxed{\mathrm{Tr}\,\rho = 1 \qquad \rho^2 \neq \rho \qquad \mathrm{Tr}\,\rho^2 < 1}$$

Динамика матрицы плотности

$$i\,\partial_t |\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt}|\psi(0)\rangle$$

$$\rho(t) = e^{-iHt}\rho(0)\,e^{iHt}$$

$$\Downarrow$$

$$\partial_t \rho = i[\rho, H]$$

Уравнение Лиувилля. Матрица замкнутой системы удовлетворяет ему.

Распределение Гиббса

Для многих изолированных систем ρ описывается распределением Гиббса (каноническое распред.)

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \qquad Z = \operatorname{Tr} e^{-\beta H}$$

– стат сумма (каноническая стат. сумма)

$\beta \sim \frac{1}{T}$ – обратная температура

Среднее $\langle A \rangle = \operatorname{Tr} \rho A$

Система + ρ (Гиббса) = термодинам равновес.

Принцип максимальности энтропии (фон неймана)

Определим энтропию через ρ

$$S = -\mathrm{Tr}\,\rho \ln \rho$$

Максимизируем энтропию с условием

$$\mathrm{Tr}\,\rho H = E = \text{const}$$

Запишем лагранжиан

$$L = -\mathrm{Tr}\,\rho \ln \rho - \beta (E - \mathrm{Tr}\,\rho H)$$

множитель лагранжа

Варьируем по $\delta\rho$

$$\delta L = -\mathrm{Tr}\left(\delta\rho\,(\ln \rho + \beta H)\right) = 0$$

$$\ln(\rho + \beta H) = 0$$

$$\rho \propto e^{-\beta H}$$

2. Термодинамика систем с переменным числом частиц. Термодинамический потенциал. Уравнение состояния

Термодинамика систем с переменным числом частиц. Рассмотрим постоянное число частиц:

Гиббс + Нейман $= \quad S = \beta E + \ln Z = \dfrac{\partial (T \ln Z)}{\partial T}$

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \qquad Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}$$

$$S = -\mathrm{Tr}\, \rho \ln \rho$$

подставим

Определим свободную энергию $F = -T \ln Z$

$$F = E - TS$$

$$\Downarrow$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Производная при $V = const$

Сила действующая на стенку в состоянии $|a\rangle$, определяется $-\frac{\partial E_a}{\partial L}$

$$P = -\frac{1}{Z}\sum_a \frac{\partial E_a}{\partial L} e^{-\beta E_a} = -\frac{1}{Z} Tr \frac{\partial H}{\partial V} e^{-\beta H} =$$

$$= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$\Downarrow$

1) Энтропия фон Неймана эквивалентна термодинамической

2) Z определяет F

3) $\beta^{-1} = T$

4) F функция от T и V определяет S и P в термодинамике

Теперь рассмотрим для произвольного числа частиц. Чтобы получить ρ для такой ситуации запишем принцип максимальности энтропии $\mathrm{Tr}\,\rho H = E = \mathrm{const}$

$\mathrm{Tr}\,\rho n = N = \mathrm{const}$

оператор числа частиц

среднее число частиц

Ведем 2 множителя Лагранжа β μ

$$L = -\mathrm{Tr}\,\rho\ln\rho + \beta(E - \mathrm{Tr}\,\rho H) + \beta\mu(\mathrm{Tr}\,\rho n - N)$$

Варьируем по $\delta\rho$

$$\delta L = -\mathrm{Tr}\left(\delta\rho\,(\ln\rho + \beta H - \beta\mu n)\right) = 0$$

$$\ln\rho + \beta H - \beta\mu n = 0$$

$$\rho \propto e^{\beta(\mu n - H)}$$

$$\Downarrow$$

$$\rho = \frac{e^{-\beta H + \beta\mu n}}{Z}; \quad Z = \mathrm{Tr}\,e^{-\beta H + \beta\mu n}$$

большая стат сумма

больльшого канонический ансамбль

Термодинамический потенциал

Через большую стат сумму определим термодинамический потенциал

$$\Omega = -T \ln Z$$

хим потенциал

Ω функция от T, V, μ

Среднее число частиц

$$N = Tr\, \rho n = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

Используя определение энтропии

$$S = -Tr\, \rho \ln \rho$$

$$S = \beta E - \beta \mu N - \beta \Omega = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

Т.к ρ не искажается возможность изменения числа частиц

$$P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

Хим потенциал определен как

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

свободная энергия

$$\Omega = -pV$$

$$N = \operatorname{Tr} \rho n = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

Уравнение состояния

3. Идеальный Ферми газ

Плотность состояний

Хим потенциал

Идеальный ферми газ

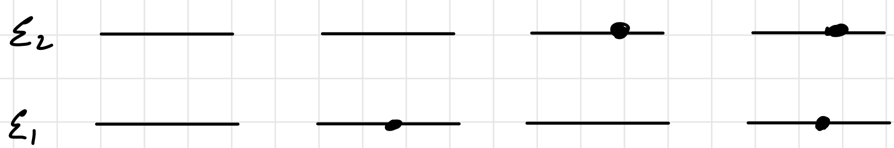
Ферми газ - система невзаимодействующих фермионов (частиц с полуцелым спином) подчиняющиеся принципу Паули

Для упрощения рассматриваем спин поляризованный ферми газ

Рассмотрим ситуацию одного уровня ε_1

Он может быть либо занят фермионом либо нет стат сумма: $Z^{(1)} = 1 + e^{-\beta\varepsilon_1 + \beta\mu}$

Добавим ещё один уровень ε_2, может быть 4 ситуации



$$Z^{(12)} = 1 + e^{-\beta\varepsilon_1 + \beta\mu} + e^{-\beta\varepsilon_2 + \beta\mu} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2) + 2\beta\mu} =$$

$$= \left(1+e^{-\beta\varepsilon_1+\beta\mu}\right)\left(1+e^{-\beta\varepsilon_2+\beta\mu}\right)$$

Обобщим на произвольное кол-во частиц

$$Z = e^{-\beta\Omega} = \prod_{\alpha,\sigma}\left(1+e^{-\beta\varepsilon_{\alpha,\sigma}+\beta\mu}\right)$$

Ω — термодинамический потенциал

α — орбитальная степень свободы

σ — проэкция спина

Тогда число частиц

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \sum_{\alpha,\sigma} f_F(\varepsilon_{\alpha,\sigma})$$

$$f_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$$ — распределение Ферми-Дирака

Состояние может быть занято или свободно, тогда для описания одного фермиона из них матрица плотности 2×2.

Такую матрицу плотности можно записать как тензорное произведение 2×2 матриц плотности

$$\rho = \prod_{\alpha,\sigma} \otimes \rho_{\alpha,\sigma} \qquad \mathrm{Tr}\, \rho_{\alpha,\sigma} = 1$$

$$S = -\sum_{\alpha,\sigma} \left[n_{\alpha,\sigma} \ln n_{\alpha,\sigma} + (1 - n_{\alpha,\sigma}) \ln (1 - n_{\alpha,\sigma}) \right]$$

Энтропия

число занятости $\varepsilon_{\alpha,\sigma}$ (вероятность занятости)

собственные значения $\rho_{\alpha,\sigma}$

Применяя принцип максимальности энтропии получили оптимальное значение числа занятости = распределение Ферми Дирака

$$n_{\alpha,\sigma} = f_F(\varepsilon_{\alpha,\sigma})$$

Плотность состояний

Для вычисления термодин. вычислений удобно ввести плотность состояний

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha,\sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha,\sigma})$$

термодинамический потенциал

$$\Omega = -TV \int d\varepsilon\, g(\varepsilon) \ln (1 + e^{-\beta\varepsilon + \beta\mu})$$

число частиц

$$N = V \int d\varepsilon\, g(\varepsilon) f_F(\varepsilon)$$

$$E = V\int d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, \varepsilon f_F(\varepsilon)$$

$$C = V\int d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, \varepsilon \frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial T}$$

Рассмотрим частицу в колодце L

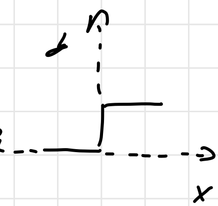
$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \qquad n = 1, 2, 3 \ldots$$

Рассмотрим $L \to \infty$

$$g(\varepsilon) = \frac{g_s}{L}\sum_{n=1}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \sim$$

$$\sim \frac{g_s}{L}\int_0^{\infty} dn\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) = \frac{g_s\sqrt{m}}{\pi\hbar\sqrt{2\varepsilon}}\,\theta(\varepsilon)$$

Функция Хевисайда



Рассмотрим частицу с p

$$g(\varepsilon) = g_s\int_{-\inf}^{+\inf} \frac{dp}{2\pi\hbar}\, \delta\left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m}\right)$$

Одномерный случай. Можно обобщить для

d-мерного

$$g(\varepsilon) = g_s \int \frac{d^d \vec{p}}{(2\pi\hbar)^d}\, \delta\left(\varepsilon - \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\right)$$

Химический потенциал

Запишем количество частиц

$$N = \frac{g_s V m}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon - \beta\mu} + 1} = \frac{g_s m V T}{2\pi\hbar^2} \ln\left(1 + e^{\beta\mu}\right)$$

Решим уравнение относительно μ

$$\mu(T) = T \ln\left(e^{E_F/T} - 1\right)$$

$$E_F = \frac{2\pi\hbar^2 N}{g_s m V} \qquad E_F = \mu(T=0)$$

↑

энергия ферми

При $T=0$ $\quad f_F(\varepsilon) = 1 \quad \varepsilon \le E_F$

$\qquad\qquad\qquad\quad\;\; = 0 \quad \varepsilon > E_F$

Введем импульс Ферми $p_F = \sqrt{2mE_F}$ $p \le p_F$ заполнены

пусты

$p > p_F$