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 Гибса

Для многих изолированных систем

(каноническое распред.)

ρ описывается распределением Гибса

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

(каноническая стат. сумма)

— стат сумма

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

Среднее $\langle A \rangle = \mathrm{Tr}\, \rho A$

Система + ρ (Гибса) = термодинам равновес.

Принцип максимальности энтропии (фон Неймана)

Определим энтропию через ρ

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

Максимизируем энтропию с условием

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

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

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

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

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 $\quad Tr\, \rho H = E = const$

$$Tr\, \rho n = N = const$$

оператор числа частиц $\quad$ среднее число частиц

Ведем 2 множителя Лагранжа β μ

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

Варьируем по $\delta\rho$

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

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

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

$$\Downarrow$$

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

большого $\quad$ большая стат сумма

каноничесий 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

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

Используя определение энтропии

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

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

Т.к ρ не искажается возможностью изменения числа частиц

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

Хим потенциал определен как

свободная энергия

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

$$\boxed{\begin{aligned} &\Omega = -pV \\ &N = \mathrm{Tr}\,\rho n = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} \end{aligned}}$$

Уравнение состояния