20.系综的时间演化

四种熵，玻尔兹曼熵$S = k_B \ln \Omega$，吉布斯熵$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$， 冯·诺伊曼熵：$S = -\mathrm{Tr}(\rho \ln \rho)$，香农熵$S = -\sum_i p_i \ln p_i$
其中玻尔兹曼熵是基于微观状态混乱程度定义的熵，每个状态是等概率的，也就是只适用于微正则系综；后来，吉布斯推广了熵的表达式，使得其也适用于正则系综、巨正则系综，这也是一般而言统计力学里会采用的主流形式，其在微正则系综下退化回玻尔兹曼熵；之后冯诺伊曼进一步推广到了量子统计里，使用密度替代了概率，其核心思想是这样的

密度矩阵ρ是厄米算符，可对角化为：

$$\rho = \sum_i \lambda_i |i\rangle\langle i|$$

其中λ_i是本征值（即量子态的概率，满足$\lambda_i \geq 0$,$\sum_i \lambda_i = 1$）那么这里的概率其实就相当于吉布斯熵里的概率，因此直接推广，熵的表达式就是：

$$S = -k_B \sum_i \lambda_i \ln \lambda_i$$

这里的求和换个视角就是求迹，也就是利用算符的迹运算（$\mathrm{Tr}(\rho) = \sum_i \lambda_i$），由于$\rho \ln \rho = \sum_i \lambda_i \ln \lambda_i |i\rangle\langle i|$，对应求迹后得到$\sum_i \lambda_i \ln \lambda_i$，那么就可将上式写为：

$$S = -k_B \mathrm{Tr}(\rho \ln \rho)$$

这就是冯诺依曼熵，而香农熵则是十几年后信息论里发展的了。

算符的期望值使用求迹的写法是
$\langle A\rangle = \sum_i p_i A_i$，$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}(A\rho) = \sum_k p_k \langle k|A|k\rangle$

下面我们考虑密度随时间演化，把密度使用时间标记本质上是因为基含时，因为权重不含时应该是显然的，也就是

$$\rho(t) = \sum_i W_i |\alpha^{(i)}(t)\rangle\langle \alpha^{(i)}(t)|$$

那么根据薛定谔方程，对时间求偏导

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=\sum_i W_i[H|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|-|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|H]=H\rho-\rho H$$

上面只是链式法则后利用了哈密顿算符的定义(注意左矢的复共轭取负号)，随后注意到把W_i乘到中括号里面又得到了密度算符的定义式，于是就得到了一个对易关系

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=-[\rho,H]$$

这跟海森堡绘景下的算符运动方程很像，但是不一样，因为多个负号，而且ρ是态，不是力学量，不是观测量，因此这跟算符的运动还是有本质的区别的；此外这里是基于薛定谔绘景的，因为上面密度含时是把时间系数给到了基含时，这是薛定谔绘景的假设，而不是海森堡绘景，因此这个方程只是像海森堡方程，但实际上没太大联系。实际上，这跟相空间密度是联系更紧密的。

21.量子统计系综

考虑经典力学里，刘维尔方程下的相空间密度演化

$$\frac{\partial\rho_c}{\partial t}=-\{\rho_c,H\}$$

在经典相空间里$d\Gamma=dp_1dp_2\cdots dp_fdq_1dq_2\cdots dq_f$是相空间的体积元，并且定义点的相空间密度$\rho_c\equiv\rho_c(q_1,\cdots q_f,p_1,\cdots p_f)$， 密度是要归一化的，也就是$\int\rho_c d\Gamma=1$，此时期望值的定义是$\int\rho_c A d\Gamma=\langle A\rangle$

我们简单推导一下刘维尔方程，概率密度满足连续性方程（类比流体力学）:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\mathbf{v})=0,$$

其中$\mathbf{v}=(\dot{q},\dot{p})$是相空间“速度场”，$\nabla=\left(\frac{\partial}{\partial q},\frac{\partial}{\partial p}\right)$

$$\nabla\cdot(\rho\mathbf{v})=\frac{\partial(\rho\dot{q})}{\partial q}+\frac{\partial(\rho\dot{p})}{\partial p}=\dot{q}\frac{\partial\rho}{\partial q}+\dot{p}\frac{\partial\rho}{\partial p}+\rho\left(\frac{\partial\dot{q}}{\partial q}+\frac{\partial\dot{p}}{\partial p}\right).$$

由哈密顿方程:

$$\frac{\partial\dot{q}}{\partial q}+\frac{\partial\dot{p}}{\partial p}=\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)+\frac{\partial}{\partial p}\left(-\frac{\partial H}{\partial q}\right)=0.$$

因此，连续性方程化简为：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\dot{q}\frac{\partial \rho}{\partial q}+\dot{p}\frac{\partial \rho}{\partial p}=0$$

这就是刘维尔方程，而密度的全微分就是上面的左边，因此就会有一个很自然的自洽结论$\frac{d\rho}{dt}=0$，即局域密度守恒，这自然也可以推导出全局密度守恒，是一个符合直觉的结果。
回到主干上来，总之对刘维尔方程利用一下哈密顿正则方程和泊松括号的定义，就变成了

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t}=-\{\rho_c,H\}$$

下面设体系达到了热平衡时，那么统计力学里有$\frac{\partial \rho_c}{\partial t}=0$
泊松括号在量子力学里对应正则关系，此时取值为0，这意味着量子力学对易成立$[\rho,H]=0$，故密度和能量有共同本征态，我们进行标记：

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

又因为统计力学里我们知道热平衡时熵最大，我们想要求概率分布，也就是求ρ的表达式，就是要求一个限制条件的极值问题，极值是对熵求的，此时熵的变分为0，即其表达式和变分条件如下

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

$$-\delta S=\sum_k(\delta\rho_k)\ln\rho_k+\sum_k\rho_k\frac{\delta\rho_k}{\rho_k}=0$$

第一个限制条件是内能守恒

$$U=\langle H\rangle=\mathrm{Tr}(\rho H)=\sum_k\langle E_k|\rho H|E_k\rangle=\sum_k\rho_kE_k$$

第二个限制条件是密度迹是1.显然这两个限制条件对应的变分也是零，因此

$$\delta U=\sum_k\delta(\rho_kE_k)=\sum_k\delta\rho_k\cdot E_k\quad,\delta(\mathrm{Tr}\rho)=0=\sum_k\delta\rho_k$$

因此在上述两个限制条件下求极值，就是拉格朗日乘子法

$$-\delta S+\beta\delta U+\gamma\delta(\mathrm{Tr}\rho)=0$$

代入得之前的过程

$$\sum_k \delta\rho_k\{[\ln\rho_k + 1] + \beta E_k + \gamma\} = 0$$

这个式子应该对任意的变分成立故括号内为零 ，即有

$$\ln\rho_k = -\beta E_k - \gamma - 1$$

也就是$\rho_k = e^{-\beta E_k}\cdot e^{-\gamma-1}$，这里有两个待定参数，但是我们可以消除掉一个，由于迹为1的限制条件的表达是$\sum_k \rho_k = 1$

于是直接代入刚才求出的表达式，现在迹为1变为

$$\sum_k e^{-\gamma-1}\cdot e^{-\beta E_k} = 1$$

由于γ跟求和号无关，这就是说$e^{-\gamma-1} = \frac{1}{\sum_k e^{-\beta E_k}}$，因此我们就得到了一个不出意外的结果

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

这个结果就是统计力学里的NVT系综，也就是正则系综的分布函数，分母就是配分函数。实际上可以进一步证明这里的参数$\beta = 1/kT$，步骤不会跟经典统计力学有任何区别，因此这部分就简单放在附录了。

这里还值得一提的是，如果说我们没有能量守恒的约束，相当于之前的大括号里能量部分E_k全部设置为0，不看这一项，那么最后我们得到的结果显然是$\rho_k = 1/\Omega$，即所有的态的概率都相等，平分总概率1.这一点可以理解为$\beta\to 0$，也就是温度趋近于无穷大时的情况，此时显然体系处于能量低还是高的态都是无所谓的，因此自然概率均分。当然了另一个极限是当温度无限接近绝对零度，此时$\beta\to\infty$，那么此时概率分布里显然除了能量最低的态，其他态的几率无限接近于零，这也是跟经典力学一样的。

下面，我们既然得到了某个能量对应的概率，那么就可以写出密度算符作用的结果

$$\rho|E_k\rangle = \rho_k|E_k\rangle = \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}|E_k\rangle = \frac{e^{-\beta H}}{Z}|E_k\rangle$$

其中$Z = \mathrm{Tr}(e^{-\beta H})$。上面式表示，若要在能量本征基下展开密度算符$\rho$，其矩阵元应写为：

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

并且密度算符的迹为1是显然的：

$$\mathrm{Tr}(\rho)=\sum_k\langle E_k|\rho|E_k\rangle=\sum_k\frac{e^{-\beta E_k}}{Z}=1$$

那么下面内能的表达式就可以进一步写出来

$$U=\langle H\rangle=\sum_k\langle E_k|\rho_k E_k|E_k\rangle=\frac{\sum_k E_k e^{-\beta E_k}}{\sum_L e^{-\beta E_L}}=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}$$

对于其他的物理量，跟经典统计力学基本没啥区别，都是配分函数的求偏导，因此在量子统计中，配分函数同样重要。

下面我们考虑例子，二能级的磁场自旋系统，假设磁场只沿z方向：

$$H=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}=\frac{\hbar\omega}{2}\sigma_z\quad\omega=\frac{eB}{mc}$$

热平衡下，在σ_z表象下

$$\rho=\frac{1}{Z}\begin{pmatrix}e^{-\beta E_1}&0\\0&e^{-\beta E_2}\end{pmatrix}$$

其中能量本征值的解是早就研究过的，写出配分函数也很简单

$$E_1=-\frac{\hbar\omega}{2}\quad,E_2=\frac{\hbar\omega}{2}\quad,Z=e^{+\beta\frac{\hbar\omega}{2}}+e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}$$

则可以计算结果

$$[\sigma_z]=\mathrm{Tr}(\rho\sigma_z)=-tanh(\beta\hbar\omega/2)$$

其他自旋的计算结果也是完全类似的。我们最后可以得到结论，z方向的磁场引起了其自旋期望值的改变，而xy方向仍然期望值是0。并且这个自旋期望值在极高温的时候自然退化为低能级和高能级的均匀的分布，因此自旋期望值是0，而极低温的时候全部处于基态，也就是都沿着磁场方向。

统计力学中参数β的确定

从配分函数Z出发，亥姆霍兹自由能的定义是：

$$F=-kT\ln Z.$$

而在热力学中，亥姆霍兹自由能的定义为：

$$F=U-TS,$$

联立上述两个式子可得熵的第一种表达式：

$$S=\frac{U}{T}+k\ln Z.$$

又因为统计力学里熵写作吉布斯定义的熵，通过概率分布$p_i=e^{-\beta E_i}/Z$，得到第二种表达式：

$$S=-k\sum_i p_i\ln p_i=k\beta U+k\ln Z.$$

上面两种第一个是热力学熵$S=\frac{U}{T}+k\ln Z$
第二个是统计力学熵$S=k\beta U+k\ln Z$，两边应该是等价的，我们就可以得到：

$$k\beta U+k\ln Z=\frac{U}{T}+k\ln Z.$$

消去$k\ln Z$后，两边关于U的系数必须相等：

$$k\beta=\frac{1}{T}\quad\Rightarrow\quad\beta=\frac{1}{kT}.$$

这样我们就根据热力学熵的定义推导出了统计力学中β要满足的物理意义

作业五

1. 考虑由自旋1/2粒子构成的纯态系综. 知道$[\sigma_x],[\sigma_z]$的取值，以及$[\sigma_y]$的符号，你能定出态来吗？为什么？

由于纯态系综，态矢量处在布洛赫球面上，也就是三个分量的模是1，因此知道其中两个期望值，自然就有第三个期望的分量值，这就拿到了矢量的各个分量的取值，那么该矢量就直接确定了，也就是粒子的状态完全确定了。

2. 证明密度算符ρ的时间演化可以写成

$$\rho(t)=U(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)$$

   $U(t,t_0)$是时间演化算符.
   设t_0时我们有一个纯态系综，证明它不可能演化成混合系综.

证明的本质是用到密度算符含时是因为态矢含时，因此时间演化算符直接作用，初始密度算符$\rho(t_0)=\sum_i p_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$，作用后得到

$$\rho(t)=\sum_i p_i U|\psi_i\rangle\langle\psi_i|U^\dagger = U\rho(t_0)U^\dagger.$$

由于初始密度分布是不变的因此直接丢到态度矢量包夹之中，代入定义，就得到了题目要证明的式子。

而证明纯态不可能演化为混合态也是一句话的事，上述令p_i仅仅剩下一项，也就是纯态的表示$\rho(t_0)=|\psi\rangle\langle\psi|$，则演化后

$$\rho(t)=U|\psi\rangle\langle\psi|U^\dagger = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|,$$

这个时候尽管演化之后的态矢量具体形式未知，但是这里的密度算符表达式的确只含有一项，也就是只由一个态构成，因此也就是纯态，不会变成混合态。

3. 求均匀磁场中自旋1/2粒子构成的热平衡系综的自由能. 环境温度为T.

之前已经写过哈密顿量，因为自旋就两种取值，一正一负，因此配分函数就有了

$$Z=e^{+\beta\frac{\hbar\omega}{2}}+e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}$$

直接取对数就得到自由能，可以使用双曲余弦函数的形式：

$$F=-kT\ln Z=-kT\ln\left(2\cosh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right).$$