2.1. Термодинамика

Матрица плотности. Микроканонический ансамбль. Канонический ансамбль. Большой канонический ансамбль. Модели сильной связи

Матрица плотности

- Любое состояние системы можно разложить по базисным функциям полного ортонормированного базиса:

$$\Psi = \sum_n a_n \varphi_n$$

- Среднее значение физической величины

$$\langle f \rangle = \int d\Omega\, \Psi^*(\Omega) \hat{f}\, \Psi(\Omega) = \sum_{nm} a_n^* a_m f_{nm}\,; \quad f_{nm} = \int d\Omega\, \varphi_n^* \hat{f} \varphi_m$$

- Матрица плотности в энергетическом представлении или статистическая матрица:

$$c_{mn} = a_n^* a_m; \quad \langle f \rangle = \sum_{nm} c_{mn} f_{nm} = \sum_n (\hat{c}\hat{f})_{nn} = \mathrm{Tr}(\hat{c}\hat{f})$$

- Диагональные элементы матрицы плотности имеют смысл вероятности нахождения системы в соответствующем состоянии:

$$\rho_n = c_{nn} = |a_n|^2$$

- Статистическая матрица в собственно-энергетическом представлении *диагональна*

Микроканонический ансамбль

- Рассмотрим какую-либо *замкнутую систему* и выберем в качестве базисных функций собственные функции этой системы
- Временная эволюция коэффициентов разложения:

$$a_n(t) = a_n(0)e^{-iE_n t/\hbar}$$

- Временная зависимость статистической матрицы:

$$c_{nm}(t) = c_{nm}(0)e^{-i\omega_{nm}t}; \quad \omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$$

- В замкнутой системе диагональные элементы статистической матрицы не зависят от времени:

$$\frac{dc_{nn}}{dt} = 0 \Rightarrow \rho_n = c_{nn} = \mathrm{const}$$

- Микроканоническое распределение по энергии:

$$\rho_n = \mathrm{const} \times \delta(E - E_n)d\Omega$$

Канонический ансамбль

- Рассмотрим систему, которая является частью какой-либо большей замкнутой системы – *термостата*, и находится с ней в термодинамическом равновесии
- Статистический вес макроскопического состояния системы ΔQ:

$$\rho(\langle E\rangle)\Delta\Omega = 1; \quad \Delta\Omega = \frac{d\Omega(\langle E\rangle)}{dE}\Delta E$$

- Энтропия:

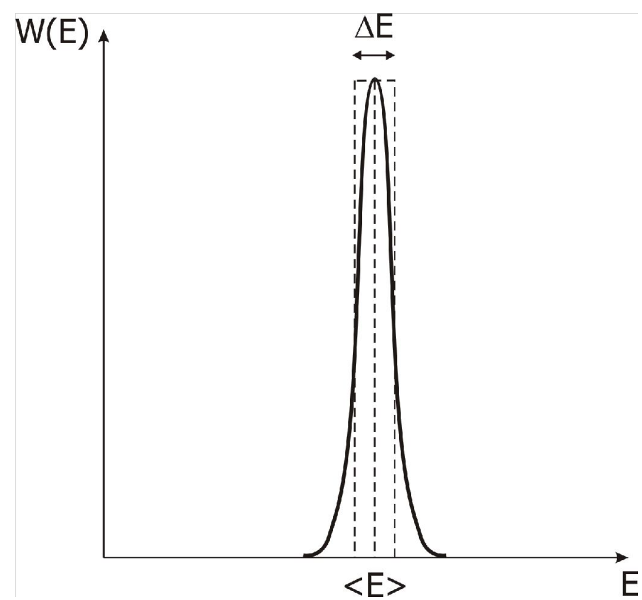
$$S = \ln\Delta\Omega$$

- Второй закон термодинамики: в состоянии термодинамического равновесия энтропия имеет максимально возможное значение
- Температура:

$$T = \left(\frac{dS}{dE}\right)^{-1}$$

- Каноническое распределение по энергии – *распределение Гиббса:*

$$\rho_n = \mathrm{const} \times e^{-E_n/T}$$



Большой канонический ансамбль

- Между выделенной системой и термостатом, кроме выравнивания температур, происходит также обмен частицами
- Химический потенциал – изменение энергии системы при изменении числа частиц на единицу:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_S$$

- Распределение Гиббса:

$$\rho_{nN} = \mathrm{const} \times e^{-\frac{E_{nN} - \mu N}{T}}$$

- Многие важные физические величины выражаются через статсу

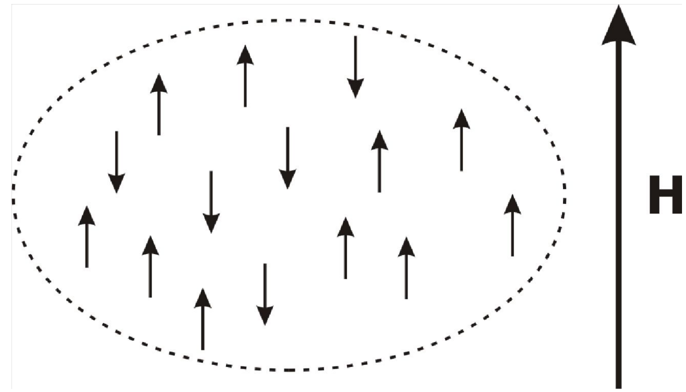
$$E = \frac{1}{Z}\sum_n E_n e^{-E_n\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z; \quad C = \frac{dE}{dT} = \frac{1}{T^2}(\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2)$$

$$\chi = \frac{dN}{d\mu} = \frac{1}{T}(\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2); \quad \langle N\rangle = -\frac{\partial F}{\partial\mu}; \quad F = -T\ln Z$$

- Теорема Нернста: при нулевой температуре энтропия равна нулю

Совокупность магнитных моментов

$$\hat{H} = -\sum_i \mu_i H\,; \quad \mu_i = \pm 1$$



- Статистическая сумма системы:

$$Z_i = \sum_{\mu_i = \pm 1} e^{\beta \mu_i H} = 2\mathrm{ch}(\beta H); \quad Z = (Z_i)^N = \left(2\mathrm{ch}(\beta H)\right)^N$$

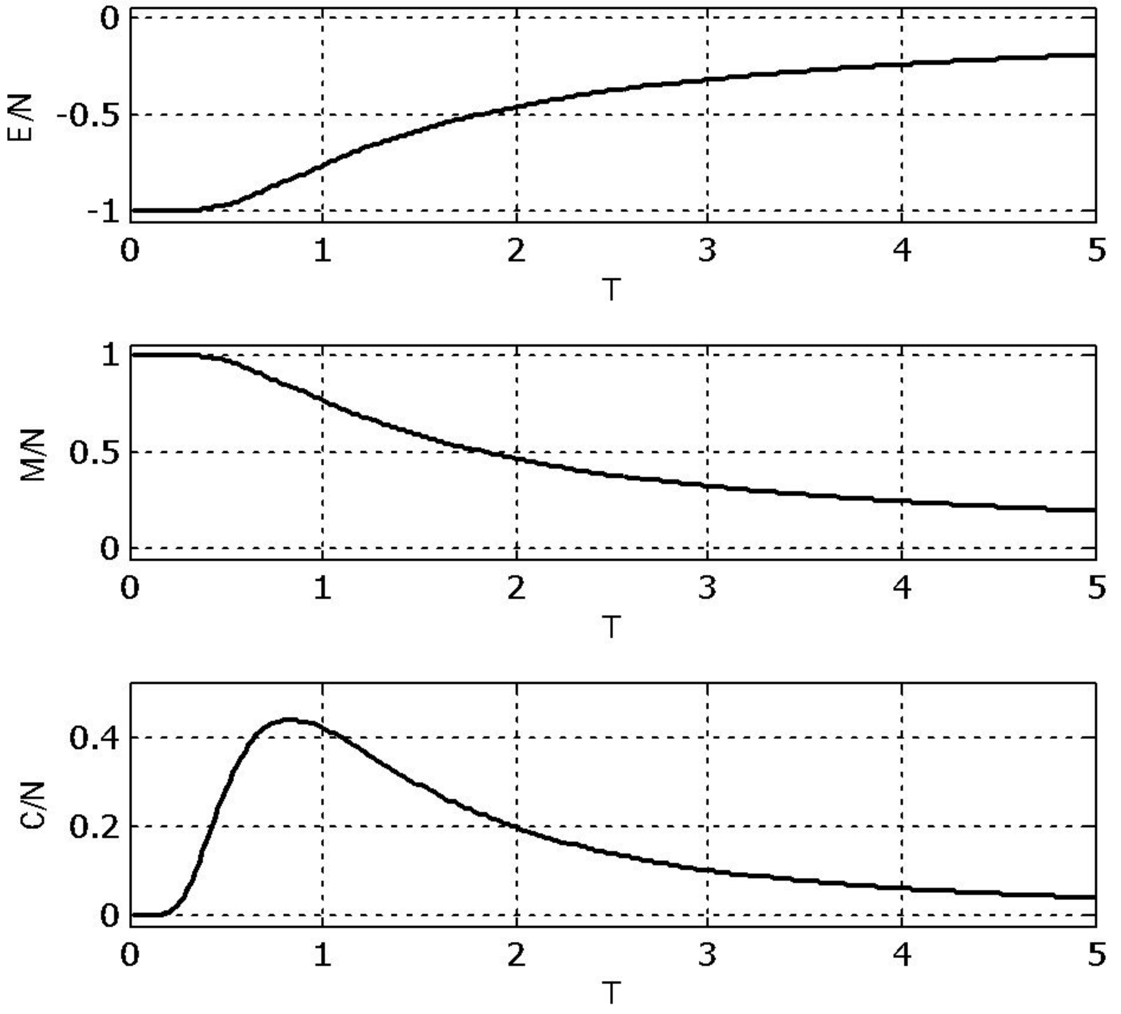
- Энергия системы: $E = -\dfrac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -NH\mathrm{th}(\beta H)$

- Магнитный момент: $M = N\langle \mu_i \rangle = N \sum\limits_{\mu_i = \pm 1} \dfrac{\mu_i e^{\beta \mu_i H}}{Z} = N\mathrm{th}(\beta H)$

- Энтропия: $S = -\dfrac{1}{Z} \sum\limits_n \rho_n \ln \dfrac{\rho_n}{Z} = -\dfrac{1}{Z} \sum\limits_n e^{-E_n \beta} \ln\left(\dfrac{e^{-E_n \beta}}{Z}\right) = \ln Z + E\beta$

- Теплоемкость: $C = \dfrac{dE}{dT} = N\left(\dfrac{H}{T}\right)^2 \mathrm{ch}^{-2}\left(\dfrac{H}{T}\right)$

Совокупность магнитных моментов



Модели сильной связи

- Невзаимодействующая ферми- или бозе-система:

$$E_m = \sum_k \varepsilon_k n_{mk}\,; \quad n_{mk} = 0; 1; 2; \dots; \quad \varepsilon_k = -2t\left(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a\right)$$

- В общем случае:

$$Z = \sum_n e^{-E_n\beta} = \sum_n \langle \Phi_n | e^{-\beta H} | \Phi_n \rangle = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta H}\right); \quad \langle A \rangle = \frac{\mathrm{Tr}\left(Ae^{-\beta H}\right)}{Z} = \frac{1}{Z}\sum_i \langle \Psi_i | Ae^{-\beta H} | \Psi_i \rangle$$

- Для энергии и среднего числа частиц:

$$E(T) = \frac{Tr\left(He^{-\beta H}\right)}{Z}; \quad N(T) = \frac{Tr\left(Ne^{-\beta H}\right)}{Z}$$

- Расчет экспоненты от оператора:

$$e^{-\beta H} = \sum_{n=0}^{k\to\infty} \frac{(-\beta H)^n}{n!} = 1 - \beta H\left(1 - \frac{\beta H}{2}\left(1 - \frac{\beta H}{3}\left(1 - \cdots\left(1 - \frac{\beta H}{k}\right)\right)\right)\right)$$

Модели сильной связи

- Бесспиновые фермионы на двух узлах:

$$H = -t(a_1^+ a_2 + a_2^+ a_1) + V\left(n_1 - \frac{1}{2}\right)\left(n_2 - \frac{1}{2}\right)$$

- Базис системы состоит из четырех функций:

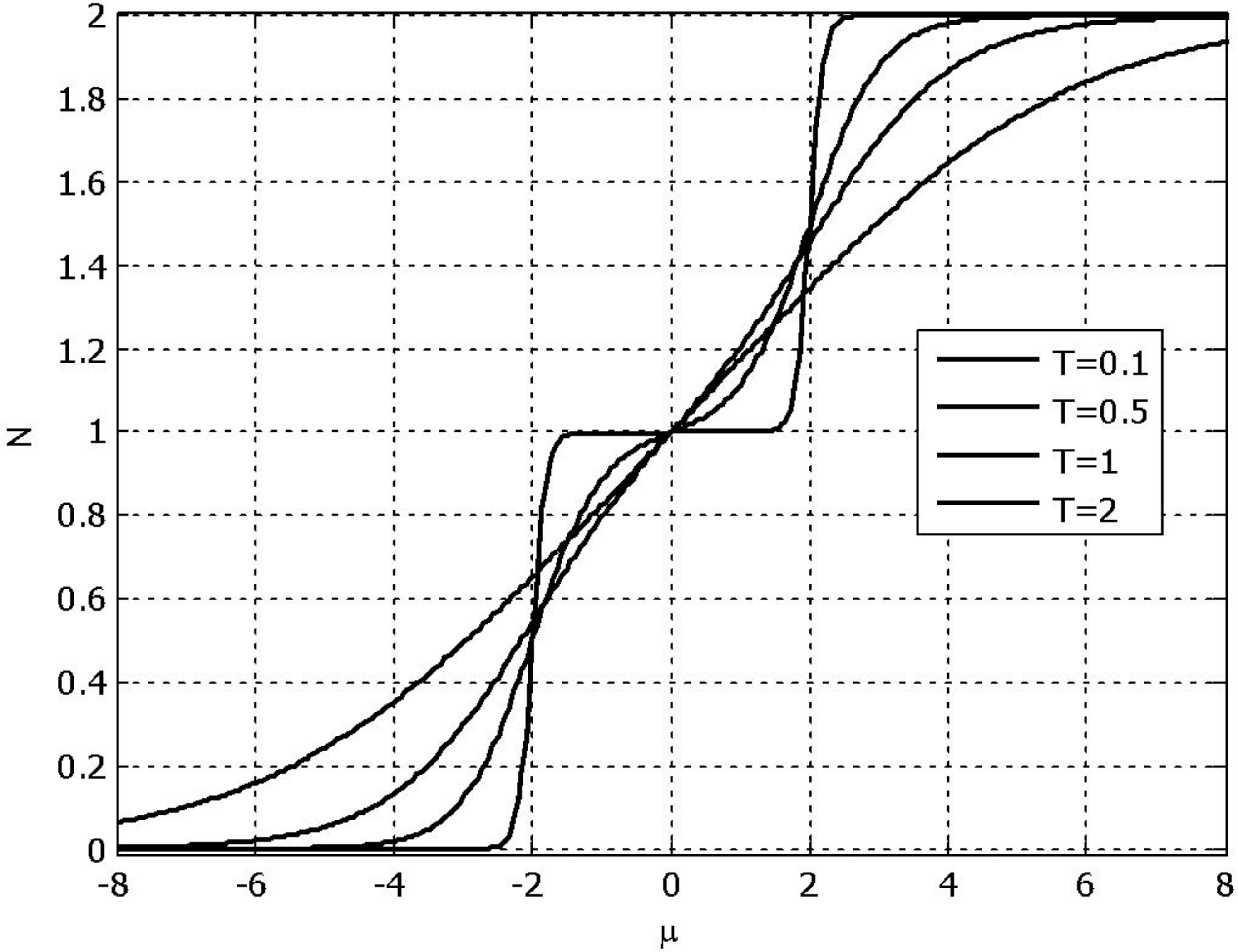
$$\Phi_1 = |00\rangle,\ \ \Phi_2 = |01\rangle,\ \ \Phi_3 = |10\rangle,\ \ \Phi_4 = |11\rangle$$

- Матрица статистического оператора:

$$e^{-\beta H} = \begin{pmatrix} e^{-\beta V/4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{\beta V/4}\mathrm{ch}(\beta t) & e^{\beta V/4}\mathrm{sh}(\beta t) & 0 \\ 0 & e^{\beta V/4}\mathrm{sh}(\beta t) & e^{\beta V/4}\mathrm{ch}(\beta t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-\beta V/4} \end{pmatrix}$$

- Гамильтониан сохраняет число частиц, поэтому матрица имеет блочно-диагональный вид
- Задача в этом случае разбивается на три независимые задачи, каждая из которых может быть решена отдельно

Модели сильной связи

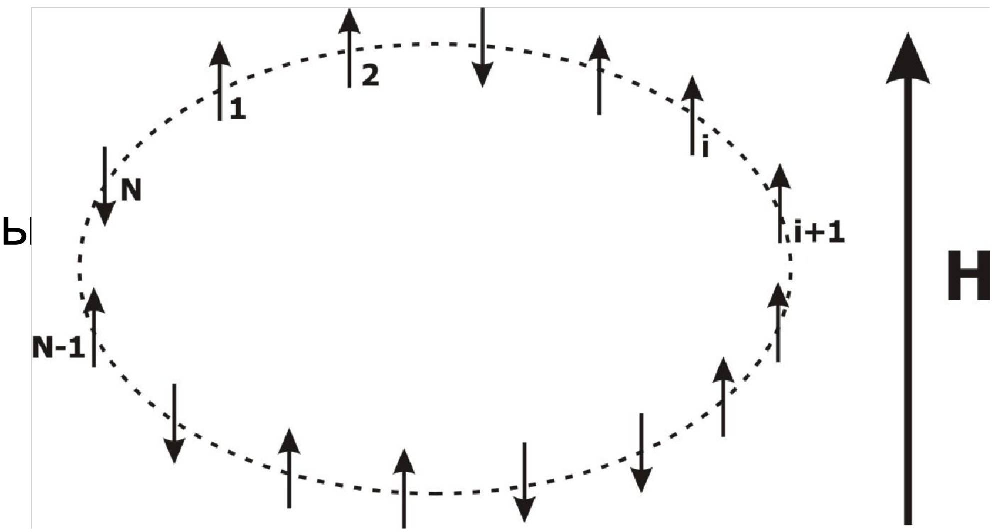


Модели сильной связи

- Одномерная модель Изинга:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}J\sum_{\langle ij\rangle}\mu_i\mu_j - H\sum_i \mu_i$$

- Статистическая сумма системы



$$Z = \mathrm{Tr}\left(A_{1,2}A_{2,3}A_{3,4}\dots A_{N,1}\right)$$

$$A_{i,i+1} = \begin{pmatrix} e^{-\beta E_{\uparrow\uparrow}^{i,i+1}} & e^{-\beta E_{\downarrow\uparrow}^{i,i+1}} \\ e^{-\beta E_{\uparrow\downarrow}^{i,i+1}} & e^{-\beta E_{\downarrow\downarrow}^{i,i+1}} \end{pmatrix}$$

$$A_{i,i+1}A_{i+1,i+2} = A_{i,i+1}^2 \Rightarrow Z = \mathrm{Tr}\left(\left(A_{1,2}\right)^N\right)$$

$$Z = Tr\left(\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^N\right) = \lambda_1^N + \lambda_2^N \qquad \lambda_{1,2} = e^{\beta J}\mathrm{ch}(\beta H) \pm \sqrt{e^{2\beta J}\mathrm{sh}^2(\beta H) + e^{-2\beta J}}$$

- Если в спектре системы основной уровень отделен от остальных конечной энергетической щелью, то при низких температурах все термодинамические величины будут иметь экспоненциальную температурную зависимость:

$$A(T) \sim e^{-\Delta/T}$$