2 Квантовый ансамбль. Матрица плотности

В квантовой механике состояние частицы задается волновой функцией, удовлетворяющей уравнению Шредингера, но для системы многих частиц задача нахождения волновой функции невероятно сложна. Более того, если заданы макроскопические начальные условия, то найдется огромное число волновых функций системы, совместимых с этими условиями, каждой из которых отвечают свои квантовомеханические средние, которые, вообще говоря, отличаются друг от друга. Таким образом, здесь мы снова оказываемся в той ситуации, что и в классическом случае, т. е. чистых состояний недостаточно для описания статистической системы и необходимо введение смешанных состояний.

2.1 Статистический оператор

Пусть состояние квантовой системы задано вектором $|\psi\rangle$. Разложим его по полному набору векторов нашей системы $|\varphi_i\rangle$ и набору векторов окружения нашей системы (внешнего мира) $|\theta_j\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} c_{ij}|\varphi_i\rangle|\theta_j\rangle, \tag{1}$$

где c_{ij} - амплитуда вероятности того, что наша система находится в i-м состоянии, при условии, что окружение – в j-м состоянии. Найдем среднее оператора $\hat{b}$, отвечающего динамической функции b нашей системы:

$$\begin{aligned} \langle\hat{b}\rangle &\equiv \langle\psi|\hat{b}|\psi\rangle = \sum_{i,j}\sum_{k,l} c^*_{lk}c_{ij}\langle\theta_k|\langle\varphi_l|\hat{b}|\varphi_i\rangle|\theta_j\rangle = \\ &= \sum_{i,j}\sum_{k,l} c^*_{lk}c_{ij}\langle\varphi_l|\hat{b}|\varphi_i\rangle\langle\theta_k|\theta_j\rangle = \sum_{i,j}\sum_{k,l} c^*_{lk}c_{ij}b_{li}\delta_{kj} = \sum_{i,k}\sum_{l} c^*_{lk}c_{ik}b_{li}, \end{aligned} \tag{2}$$

где $b_{li} = \langle\varphi_l|\hat{b}|\varphi_i\rangle$ – матричный элемент оператора $\hat{b}$.

Обозначим через

$$\varrho_{il} = \sum_k c^*_{lk}c_{ik} \tag{3}$$

матричные элементы некоторого оператора $\hat{\varrho}$, действующего в нашей системе (индексы i, l), но учитывающего влияние окружения (суммирование по k). Выражение для среднего от $\hat{b}$ теперь имеет вид

$$\langle\hat{b}\rangle = \sum_{i,l} \hat{\varrho}_{il} b_{li}. \tag{4}$$

Если определить $\hat{\varrho}$ так, чтобы $\varrho_{il} = \langle\varphi_i|\hat{\varrho}|\varphi_l\rangle$, то (4) можно переписать:

$$\langle\hat{b}\rangle = \sum_{i,l}\langle\varphi_i|\hat{\varrho}|\varphi_l\rangle\langle\varphi_l|\hat{b}|\varphi_i\rangle = \sum_i\langle\varphi_i|\hat{\varrho}\hat{b}|\varphi_i\rangle = Tr(\hat{\varrho}\hat{b}). \tag{5}$$

(Мы использовали свойство полноты состояний $\sum_l |\varphi_l\rangle\langle\varphi_l| = I$.) Выражение $Tr(\hat{\varrho}\hat{b})$ в (5) означает сумму диагональных элементов (след) матричного представления оператора $\hat{\varrho}\hat{b}$.

Каковы свойства $\hat{\varrho}$? Из (3) видно, что $(\varrho^*_{ik})^T = \varrho_{ik}$ или $\varrho^*_{ki} = \varrho_{ik}$, т. е. $\hat{\varrho}$ – самосопряженный (эрмитов) оператор, и его диагональные элементы вещественны:

$$P_i \equiv \varrho_{ii} = \sum_k |c_{ik}|^2 \geq 0. \tag{6}$$

Выбрав $\hat{b} = I$, найдем

$$Tr\hat{\varrho} = \sum_i P_i = 1. \tag{7}$$

Свойства (6), (7) позволяют интерпретировать диагональный элемент P_i оператора $\hat{\varrho}$ как вероятность того, что наша система находится в состоянии с волновой функцией $\varphi_i(x) = \langle x|\varphi_i\rangle$. Оператор $\hat{\varrho}$ со свойствами (5) – (7) называют статистическим оператором или матрицей плотности.

Если взять полный набор собственных векторов $|\psi_k\rangle$ оператора $\hat{\varrho}$, такой, что

$$\hat{\varrho}|\psi_k\rangle = P_k|\psi_k\rangle, \tag{8}$$

то статистический оператор можно представить в виде

$$\hat{\varrho} = \sum_k P_k|\psi_k\rangle\langle\psi_k|. \tag{9}$$

Если все P_k, кроме одного, равны нулю, то система находится в чистом состоянии (динамическое описание), в противном случае говорят о смешанном состоянии системы.

Запишем выражение для среднего значения оператора $\hat{b}$, используя представление (8):

$$\begin{aligned}\langle b\rangle &= Tr(\hat{\varrho}\hat{b})=\sum_k\langle\psi_k|\hat{\varrho}\hat{b}|\psi_k\rangle=\sum_{k,i}\langle\psi_k|\hat{\varrho}|\psi_i\rangle\langle\psi_i\rangle|\hat{b}|\psi_k\rangle= \\ &= \sum_{k,i}P_i\delta_{ki}\langle\psi_i|\hat{b}|\psi_k\rangle=\sum_k P_k\langle\psi_k|\hat{b}|\psi_k\rangle=\sum_k P_k\ \overline{b^{(k)}}. \qquad (10)\end{aligned}$$

Таким образом, $\langle b\rangle$ есть среднее (по ансамблю) от квантовомеханического среднего $\overline{b^{(k)}}$ – среднего от оператора $\hat{b}$ в состоянии $|\psi_k\rangle$, причем само $|\psi_k\rangle$-е состояние нашей системы реализуется с вероятностью P_k. То же самое можно увидеть, если воспользоваться набором собственных векторов оператора $\hat{b}$. Подставим (9) в (5):

$$\langle b\rangle=\sum_i\langle\varphi_i|\hat{\varrho}\hat{b}|\varphi_i\rangle=\sum_{i,k}P_k\langle\varphi_i|\psi_k\rangle\langle\psi_k|\hat{b}|\varphi_i\rangle.$$

Так как $\hat{b}|\varphi_i\rangle=b_i|\varphi_i\rangle$, то

$$\langle b\rangle=\sum_{i,k}P_k b_i\varphi_i^{*(k)}\varphi_i^{(k)}=\sum_k P_k\ \overline{b^{(k)}},$$

где $\quad \overline{b^{(k)}}=\sum_i b_i|\varphi_i^{(k)}|^2,\ \ \varphi_i^{(k)}\equiv\langle\psi_k|\varphi_i\rangle.$

В случае чистого состояния ($P_{k\neq1}=0,\ \ P_1=1$) имеем $\langle b\rangle=\overline{b^{(1)}}$ – результат динамического описания. Используя представление (9) можно показать, что для чистого состояния $\hat{\varrho}^2=\hat{\varrho}$.

2.2 Примеры матрицы плотности

Приведем в качестве примера матрицу плотности для поляризованного света. Введем для пучка, распространяющегося вдоль оси Z, векторы состояний $|\varphi_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ – для поляризации вдоль оси X и $|\varphi_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ – вдоль оси Y. Любое чистое состояние есть суперпозиция $|\varphi_1\rangle$ и $|\varphi_2\rangle$ ($|\varphi_1\rangle$ и $|\varphi_1\rangle$ ортогональны, т. е. $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=\delta_{ij}$):

$$|\varphi\rangle=c_1|\varphi_1\rangle+c_2|\varphi_2\rangle=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix},$$

где $c_1 = \langle\varphi_1|\varphi\rangle$, $c_2 = \langle\varphi_2|\varphi\rangle$ и $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$.

1. Найдем матричные элементы в чистом состоянии $\hat{\varrho} = |\varphi\rangle\langle\varphi|$: $\varrho_{il} = \langle\varphi_i|\hat{\varrho}|\varphi_l\rangle = \langle\varphi_i|\varphi\rangle\langle\varphi|\varphi_l\rangle$, т. е.

$$\hat{\varrho} = \begin{pmatrix} c_1c_1^* & c_1c_2^* \\ c_2c_1^* & c_2c_2^* \end{pmatrix}.$$

Свету, поляризованному вдоль оси X $(c_1 = 1; c_2 = 0)$, отвечает матрица плотности

$$\hat{\varrho}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix};$$

состоянию поляризации вдоль оси Y $(c_1 = 0; c_2 = 1)$ –

$$\hat{\varrho}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix};$$

состоянию поляризации под углом $\pi/4$ к оси X $(c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2})$ –

$$\hat{\varrho}_{\pi/4} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix};$$

состоянию поляризации под углом $3\pi/4$ $(c_1 = -c_2 = -1/\sqrt{2})$ –

$$\hat{\varrho}_{3\pi/4} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}.$$

2. Смешанные состояния можем приготовить, взяв с соответствующими весами чистые состояния (см. (9)):

$$\hat{\varrho} = \sum_k P_k\ \hat{\varrho}_k^{\text{чист}}, \quad \sum_k P_k = 1.$$

Так, для пучка, являющегося смесью состояний $0,5\varrho_x$ и $0,5\varrho_y$, матрица плотности есть:

$$\hat{\varrho} = 0,5\hat{\varrho}_x + 0,5\hat{\varrho}_y = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}.$$

Для смеси $0,5\hat{\varrho}_{\pi/4}$ и $0,5\hat{\varrho}_{3\pi/4}$ имеем ту же самую матрицу плотности, и два последних смешанных состояния физически неразличимы: $\hat{\varrho}$ представляет смесь состояний с относительным углом смешивания $\pi/2$ и весами $P_1 = P_2 = 1/2$.

2.3 Уравнение фон Неймана

Для гамильтоновой системы зависимость вектора состояния задается уравнением (эквивалентным уравнению Шредингера)

$$|\varphi_i(t)\rangle = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)|\varphi_i(0)\rangle.$$

Используя представление (9), найдем $\hat{\varrho}(t)$:

$$\hat{\varrho}(t) = \sum_k P_k \exp(-i\hat{H}t/\hbar)|\varphi_k(0)\rangle\langle\varphi_k(0)| \exp(i\hat{H}t/\hbar),$$

т. е.

$$\hat{\varrho}(t) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)\,\hat{\varrho}(0)\exp(i\hat{H}t/\hbar). \qquad (11)$$

Продифференцируем (11) по t :

$$\begin{aligned}\frac{\partial\hat{\varrho}}{\partial t} &= -\frac{i\hat{H}}{\hbar}\exp(-i\hat{H}t/\hbar)\,\hat{\varrho}(0)\exp(i\hat{H}t/\hbar) + \\ &+ \exp(-i\hat{H}t/\hbar)\,\hat{\varrho}(0)\frac{i\hat{H}}{\hbar}\exp(i\hat{H}t/\hbar) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}\hat{\varrho}(t) - \hat{\varrho}(t)\hat{H}].\end{aligned}$$

(Мы воспользовались коммутируемостью $\hat{H}$ и $\exp(i\hat{H}t/\hbar)$.) Обозначив коммутатор $(\hat{H}\hat{\varrho} - \hat{\varrho}\hat{H})$ через $[\hat{H}, \hat{\varrho}]$, запишем уравнение эволюции статистического оператора (матрицы плотности) в виде

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\varrho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\varrho}]. \qquad (12)$$

Классический предел $\hbar \to 0$ уравнения фон Неймана (12) дает уравнение Лиувилля (правило соответствия между коммутатором и скобкой Пуассона следующее: $(1/i\hbar)[\hat{H}, \hat{\varrho}] \to \{H, \varrho\}$).

2.4 Основной постулат квантовой статистической физики

Состояние системы в данный момент времени полностью определяется заданием статистического оператора (матрицы плотности) $\hat{\varrho}$, а наблюдаемая B есть среднее от оператора $\hat{b}$, отвечающего динамической функции b, и вычисляется по формуле

$$B \equiv \langle b\rangle = Tr(\hat{\varrho}\hat{b}), \quad Tr\,\hat{\varrho} = 1.$$