ЛЕКЦИЯ 7

§ 27. Чистые и смешанные состояния

До сих пор мы исходили из положения о том, что каждому состоянию квантовой системы может быть сопоставлен элемент гильбертова пространства — вектор состояния. Однако нетрудно привести пример ситуации, когда такое сопоставление невозможно.

Для этого рассмотрим систему, состоящую из двух подсистем 1 и 2 и находящуюся в состоянии с волновой функцией $\psi(\xi_1, \xi_2)$, где ξ_1, ξ_2 — динамические переменные первой и второй подсистем. Если эта функция может быть представлена в виде произведения

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2), \tag{27.1}$$

то $\psi_1(\xi_1)$ и $\psi_2(\xi_2)$ имеют смысл волновых функций, описывающих состояния каждой из подсистем. Если же такая факторизация волновой функции системы невозможна, индивидуальные состояния подсистем не могут быть описаны волновыми функциями. Другими словами, в этом случае не существует элемента гильбертова пространства одной подсистемы, который позволил бы найти распределения всевозможных физических величин, характеризующих эту подсистему.

Нетрудно проверить, что факторизация (27.1) всегда имеет место, если подсистемы не взаимодействуют друг с другом. В противном же случае волновая функция системы, вообще говоря, не представляется в виде произведения волновых функций подсистем. Поскольку, строго говоря, изолированных подсистем в природе не существует, в общем случае физические свойства подсистемы не могут быть описаны какой-либо волновой функцией. Отсюда следует, что сопоставление состояниям подсистемы отдельных векторов гильбертова пространства является идеализацией, применимой в тех случаях, когда можно пренебречь взаимодействием рассматриваемой подсистемы с другими телами. Так, например, сопоставляя волновую функцию $\psi(\xi_1, \xi_2)$ нашей системе, мы пренебрегаем взаимодействием этой системы со всеми другими. Считая, что $\psi(\xi_1, \xi_2)$ имеет вид произведения (27.1), мы пренебрегаем взаимодействием подсистем друг с другом.

Состояние, которое с хорошей степенью точности может быть описано вектором гильбертова пространства, называется *чи-*

стым состоянием. В противном случае состояние называется *смешанным*. В дальнейшем мы увидим, что смешанному состоянию ставится в соответствие сразу несколько векторов гильбертова пространства. Следовательно, чистое состояние является частным случаем смешанного состояния.

Для описания смешанных состояний используется аппарат матрицы плотности, к рассмотрению которого мы и переходим.

§ 28. Понятие матрицы плотности и статистического оператора (случай чистого состояния)

Пусть система находится в чистом состоянии и характеризуется вектором $|\psi\rangle$. Согласно (24.5) среднее значение физической величины F в этом состоянии можно представить в виде

$$\overline{F} = \sum_{nn'} \langle\psi|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\widehat{F}|\varphi_{n'}\rangle\langle\varphi_{n'}|\psi\rangle, \tag{28.1}$$

где $\{\varphi_n\}$ — некоторый базис пространства состояний. Легко видеть, что это соотношение можно записать и так:

$$\overline{F} = \sum_{nn'} \langle\varphi_n|\widehat{F}|\varphi_{n'}\rangle\langle\varphi_{n'}|\widehat{\rho}|\varphi_n\rangle = \sum_{n} \langle\varphi_n|\widehat{F}\widehat{\rho}|\varphi_n\rangle,$$

т. е.

$$\overline{F} = \mathrm{Sp}(\widehat{F\rho}), \tag{28.2}$$

где

$$\langle\varphi_{n'}|\widehat{\rho}|\varphi_n\rangle \equiv \langle\varphi_{n'}|\psi\rangle\langle\psi|\varphi_n\rangle \tag{28.3}$$

есть матрица, полностью определяемая состоянием системы $|\psi\rangle$ и выбранным базисом $\{\varphi_n\}$. Эта матрица называется *матрицей плотности состояния.*

Из определения (28.3) следует, что

$$\widehat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \tag{28.4}$$

есть оператор проектирования на вектор состояния $|\psi\rangle$. Этот оператор называется *статистическим оператором состояния.* Таким образом, матрица плотности есть матрица статистического оператора состояния.

Матрица плотности состояния зависит от того, какое выбрано представление, т. е. базис $\{\varphi_n\}$. Точно так же матрица оператора физической величины F зависит от выбора представления. Однако среднее значение $\overline{F}$, даваемое формулой (28.2), от выбора представления, конечно, не зависит, так как согласно (24.28) след матрицы во всех представлениях имеет одно и то же значение.

Из определения (28.3) непосредственно вытекают следующие свойства статистического оператора и матрицы плотности.

1) $\widehat{\rho}^{+} = \widehat{\rho},$ (28.5)

т. е.

$$\langle\varphi_{n'}|\widehat{\rho}|\varphi_n\rangle = \langle\varphi_n|\widehat{\rho}|\varphi_{n'}\rangle^*. \tag{28.6}$$

Это значит, что статистический оператор эрмитов.

2) $\langle\varphi_n|\widehat{\rho}|\varphi_n\rangle \geqslant 0,$ (28.7)

т. е. диагональные элементы матрицы плотности всегда неотрицательны. Это значит, что статистический оператор является положительно определенным.

3) $\mathrm{Sp}\,\widehat{\rho} = \langle\psi|\psi\rangle = 1,$ (28.8)

т. е. статистический оператор имеет единичный след.

4) $\widehat{\rho}^2 = \widehat{\rho}.$ (28.9)

5) $0 \leqslant \langle\varphi_n|\widehat{\rho}|\varphi_n\rangle \leqslant 1.$ (28.10)

Это соотношение является прямым следствием (28.7) и (28.8).

Теперь предположим, что оператор $\widehat{F}$ имеет чисто дискретный спектр, а $\{\varphi_n\}$ – множество его собственных функций:

$$\widehat{F}\varphi_n = F_n\varphi_n. \tag{28.11}$$

В представлении этих функций соотношение (28.2) принимает вид

$$\overline{F} = \sum_n F_n\langle\varphi_n|\widehat{\rho}|\varphi_n\rangle. \tag{28.12}$$

Сравнивая это выражение с (2.8), видим, что

$$W(F_n) \equiv \langle\varphi_n|\widehat{\rho}|\varphi_n\rangle \tag{28.13}$$

есть вероятность того, что физическая величина F в данном состоянии примет значение F_n, если F_n невырождено. В случае вырождения для получения этой вероятности надо аналогично (2.24) произвести суммирование $W(F_n)$ по всем тем значениям n, для которых F_n одинаково. Заметим, что свойство (28.10) находится в полном согласии с вероятностным смыслом $W(F_n)$.

Эволюция во времени вектора состояния $|\psi\rangle$ определяется уравнением Шредингера (6.1). Поэтому статистический оператор (28.4) этого состояния, как легко проверить подстановкой (28.4) в (6.1), удовлетворяет уравнению

$$i\hbar\frac{\partial\widehat{\rho}}{\partial t} = [\widehat{H}, \widehat{\rho}], \tag{28.14}$$

которое можно назвать уравнением движения для статистического оператора.

Описание чистого состояния с помощью введенного статистического оператора совершенно эквивалентно описанию с помощью вектора состояния. Однако эта новая форма старого содержания позволяет сделать важное обобщение на случай произвольного смешанного состояния.

§ 29. Статистический оператор и матрица плотности для описания смешанного состояния

Для описания смешанного состояния надо сформулировать новую систему постулатов, которая в частном случае чистого состояния должна переходить в те постулаты, которые были рассмотрены в лекции 1 и переформулированы в § 28.

Каждому состоянию квантовой системы поставим в соответствие некоторый положительно определенный эрмитов оператор $\widehat{\rho}$ с единичным следом, действующий в абстрактном гильбертовом пространстве. Он называется *статистическим оператором* данного состояния. Матрица статистического оператора называется *матрицей плотности* состояния.

В функциональном анализе доказывается, что любой положительно определенный эрмитов оператор с конечным следом имеет чисто дискретный спектр. Обозначим через $\{\rho_n\}$ и $\{\psi_n\}$ множество собственных значений и собственных векторов статистического оператора данного состояния:

$$\widehat{\rho}|\psi_n\rangle = \rho_n|\psi_n\rangle, \quad \langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm}. \tag{29.1}$$

Из положительной определенности $\widehat{\rho}$ следует

$$\rho_n \geqslant 0, \tag{29.2}$$

а из условия

$$\mathrm{Sp}\,\widehat{\rho} = 1 \tag{29.3}$$

имеем

$$\sum_n \rho_n = 1, \quad 0 \leqslant \rho_n \leqslant 1, \tag{29.4}$$

где суммирование проводится по всем собственным значениям статистического оператора.

Множество собственных векторов $\{\psi_n\}$ оператора $\widehat{\rho}$ как множество собственных векторов эрмитова оператора с чисто дискретным спектром является полным набором. Поэтому в соответствии с (23.21) имеем

$$\sum_n \widehat{\mathscr{P}}_n = \widehat{I}, \tag{29.5}$$

где

$$\widehat{\mathscr{P}}_n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \tag{29.6}$$

есть оператор проектирования на собственный вектор оператора $\widehat{\rho}$. Действуя оператором $\widehat{\rho}$ на обе части равенства (29.5), получаем

$$\widehat{\rho} = \sum_n \rho_n \widehat{\mathscr{P}}_n. \tag{29.7}$$

Это есть разложение статистического оператора по операторам $\widehat{\mathscr{P}}_n$ проектирования на его собственные векторы.

Далее постулируется, что среднее значение физической величины F в состоянии, описываемом статистическим оператором $\widehat{\rho}$, дается формулой

$$\overline{F} = \mathrm{Sp}(\widehat{\rho}\widehat{F}). \tag{29.8}$$

Подставляя сюда разложение (29.7), получаем

$$\overline{F} = \sum_n \rho_n \,\mathrm{Sp}(\widehat{\mathscr{P}}_n \widehat{F}). \tag{29.9}$$

Предположим, что оператор $\widehat{F}$ имеет чисто дискретный спектр:

$$\widehat{F}|\varphi_n\rangle = F_n|\varphi_n\rangle. \tag{29.10}$$

Тогда аналогично (29.7) имеем

$$\widehat{F} = \sum_n F_n \widehat{P}_n, \tag{29.11}$$

где

$$\widehat{P}_n = |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \tag{29.12}$$

есть оператор проектирования на собственный вектор оператора $\widehat{F}$. Подставляя разложение (29.11) в (29.8), получаем

$$\overline{F} = \sum_n F_n W(F_n), \tag{29.13}$$

где

$$W(F_n) = \mathrm{Sp}(\widehat{\rho}\widehat{P}_n) = \langle\varphi_n|\widehat{\rho}|\varphi_n\rangle. \tag{29.14}$$

Сравнивая (29.13) с (2.8), видим, что $W(F_n)$ есть вероятность того, что физическая величина F в состоянии $\widehat{\rho}$ примет значение F_n, если F_n — невырожденное собственное значение. Если же F_n — вырожденное собственное значение, для получения этой вероятности надо аналогично (2.24) произвести суммирование $W(F_n)$ по всем тем значениям n, для которых F_n одинаково. Следовательно, статистический оператор состояния позволяет по формуле (29.14) получить распределения любых физических величин, характеризующих систему, т. е. дает полное описание состояния.

Теперь рассмотрим частный случай, когда только одно собственное значение ρ_j статистического оператора отлично от нуля. Принимая во внимание условие (29.4), в этом случае можем записать

$$\rho_n = \delta_{nj}. \tag{29.15}$$

Подставляя (29.15) в (29.7), получаем

$$\widehat{\rho} = \widehat{\mathscr{P}}_j = |\psi_j\rangle\langle\psi_j|, \tag{29.16}$$

т. е. статистический оператор сводится к оператору проектирования (28.4) и полностью определяется одним вектором $|\psi_j\rangle$ гильбертова пространства. Таким образом, условие (29.15) является необходимым и достаточным условием превращения смешанного состояния $\widehat{\rho}$ в чистое состояние $|\psi_j\rangle$. Легко видеть, что в этом случае формула (29.14) переходит в (28.13). Следовательно, постулат (29.8) в частном случае чистого состояния дает то же распределение вероятностей любой физической величины, что и постулат о среднем (2.11), введенный в лекции 1.

Заметим, что свойства (29.2), (29.3), (29.4) статистического оператора произвольного смешанного состояния совпадают со свойствами (28.7), (28.8), (28.10) статистического оператора чистого состояния, введенного в § 28. Таким образом, описание смешанного состояния с помощью статистического оператора можно рассматривать как обобщение описания чистого состояния с помощью вектора гильбертова пространства.

Обращаясь к (29.7), мы видим, что произвольное смешанное состояние в определенном смысле является «смесью» чистых состояний $|\psi_n\rangle$, причем роль статистических весов играют собственные значения ρ_n статистического оператора $\widehat{\rho}$ данного смешанного состояния (согласно (29.2) все $\{\rho_n\}$ неотрицательны). При этом соотношение (29.4) играет роль нормировочного условия.

Подставляя (29.7) в (29.14), получаем

$$W(F_n) = \sum_m \rho_m \operatorname{Sp}(\widehat{\mathscr{P}}_m \widehat{P}_n).$$

Используя (29.6), находим

$$\operatorname{Sp}(\widehat{\mathscr{P}}_m \widehat{P}_n) = \langle\psi_m|\widehat{P}_n|\psi_m\rangle.$$

Следовательно,

$$W(F_n) = \sum_m \rho_m W_m(F_n), \tag{29.17}$$

где

$$W_m(F_n) = \langle\psi_m|\widehat{P}_n|\psi_m\rangle = \langle\varphi_n|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\varphi_n\rangle \tag{29.18}$$

согласно (28.13) есть функция распределения физической величины F в чистом состоянии $|\psi_m\rangle$. Мы видим, что функция распределения в смешанном состоянии является взвешенной суммой функций распределения в чистых состояниях, образующих данное смешанное состояние. При этом весами являются собственные значения статистического оператора данного смешанного состояния.

Интересно сравнить полученный закон композиции распределений с тем, который имеет место для чистого состояния следующего особого вида:

$$|\psi\rangle = \sum_m \sqrt{\rho_m}|\psi_m\rangle. \tag{29.19}$$

Это состояние построено из тех же чистых состояний и с теми же весами, что и смешанное состояние (29.7). Статистический оператор этого состояния есть

$$\begin{aligned}\widehat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| = \Big(\sum_m \sqrt{\rho_m}|\psi_m\rangle\Big)\Big(\sum_k \sqrt{\rho_k}\langle\psi_k|\Big) = \\ = \sum_m \rho_m|\psi_m\rangle\langle\psi_m| + \sum_{m\neq k}\sqrt{\rho_m\rho_k}|\psi_m\rangle\langle\psi_k|.\end{aligned} \tag{29.20}$$

Подставляя этот оператор в общую формулу (29.14), получаем

$$W(F_n) = \sum_m \rho_m W_m(F_n) + \sum_{m \neq k} \sqrt{\rho_m \rho_k} \langle \psi_k | \widehat{P}_n | \psi_m \rangle. \qquad (29.21)$$

Сравнивая это выражение с (29.17), видим, что они отличаются членом

$$\sum_{m \neq k} \sqrt{\rho_m \rho_k} \langle \psi_k | \widehat{P}_n | \psi_m \rangle. \qquad (29.22)$$

Этот член зависит от относительного фазового сдвига функций $\{\psi_k\}$. Его можно назвать интерференционным в отличие от первого члена в (29.21), который от этих фазовых сдвигов не зависит. Поэтому говорят, что чистое состояние (29.19) является *когерентной смесью* чистых состояний $|\psi_m\rangle$ в отличие от смешанного состояния (29.7), которое можно рассматривать как *некогерентную смесь* тех же чистых состояний.

Таким образом, статистический оператор может быть использован для описания как смешанных состояний, так и чистых. Отметим, что он всегда определяется для данного состояния единственным образом в отличие от вектора состояния, который определяется с точностью до произвольного комплексного множителя с единичным модулем (§ 2).

Существует простой критерий, позволяющий легко определить, чистое или смешанное состояние описывает данный статистический оператор или матрица плотности: в смешанном состоянии всегда

$$\mathrm{Sp}(\widehat{\rho}^2) < 1 \qquad (29.23)$$

(упражнение 7.1), а в чистом

$$\mathrm{Sp}(\widehat{\rho}^2) = 1. \qquad (29.24)$$

Согласно (28.9) в чистом состоянии выполняется более сильное соотношение

$$\widehat{\rho}^2 = \widehat{\rho}. \qquad (29.25)$$

До сих пор мы рассматривали описание и свойства смешанного состояния в некоторый фиксированный момент времени. С течением времени состояние, вообще говоря, изменяется. В квантовой механике постулируется, что эволюция произвольного смешанного состояния в представлении Шредингера определяется введенным в § 6 оператором эволюции

$$\widehat{U}(t, t_0) = \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H} \cdot (t - t_0)\Big), \qquad (29.26)$$

где $\widehat{H}$ — гамильтониан системы. Следовательно, статистический оператор состояния $\widehat{\rho}_t$ в момент времени t следующим образом связан со статистическим оператором того же состояния $\widehat{\rho}_{t_0}$, в момент t_0:

$$\widehat{\rho}_t = \widehat{U}(t,\, t_0)\widehat{\rho}_{t_0}\widehat{U}^+(t,\, t_0). \tag{29.27}$$

Дифференцируя это равенство по времени и принимая во внимание (29.26), получаем дифференциальное уравнение для оператора $\widehat{\rho}_t$ в представлении Шредингера:

$$i\hbar\frac{\partial\widehat{\rho}_t}{\partial t} = [\widehat{H},\, \widehat{\rho}_t]. \tag{29.28}$$

Это уравнение вместе с начальным условием

$$\widehat{\rho}_{t=t_0} = \widehat{\rho}_{t_0} \tag{29.29}$$

эквивалентно соотношению (29.27).

В частном случае чистого состояния это уравнение движения для статистического оператора уже было получено в (28.14).

§ 30. Матрица плотности составной системы

В § 27 мы рассматривали систему, состоящую из двух подсистем 1 и 2. Предполагалось, что вся система $(1 + 2)$ находится в чистом состоянии, а мы интересовались возможностью описания каждой из подсистем волновой функцией. Было показано, что это возможно только в некоторых специальных случаях, когда волновая функция всей системы $\psi(\xi_1,\, \xi_2)$ представляется в виде (27.1) произведения функций $\psi_1(\xi_1)$ и $\psi_2(\xi_2)$, каждая из которых зависит от динамических переменных какой-либо одной подсистемы. Если же такой факторизации нет, подсистемы могут описываться соответствующими статистическими операторами $\widehat{\rho}^{(1)}$ и $\widehat{\rho}^{(2)}$ или матрицами плотности. Найдем их в общем случае, когда вся система $(1 + 2)$ находится в произвольном смешанном состоянии, описываемом статистическим оператором $\widehat{\rho}$.

Для этого рассмотрим произвольную физическую величину F, которая может характеризовать состояние подсистемы 1. Будем исходить из того, что среднее значение величины F в состоянии $\widehat{\rho}^{(1)}$ подсистемы 1 должно, конечно, совпадать со средним значением этой величины в состоянии $\widehat{\rho}$ всей системы. Согласно постулату (29.8) это равенство можно записать в виде

$$\overline{F} = \mathrm{Sp}(\widehat{\rho}^{(1)}\widehat{F}) = \mathrm{Sp}(\widehat{\rho}\widehat{F}). \tag{30.1}$$

Для вычисления следов этих операторов введем некоторый базис $\{\varphi_m^{(1)}(\xi_1)\}_1^\infty$ в гильбертовом пространстве $\mathscr{H}^{(1)}$ подсистемы 1 и некоторый базис $\{\varphi_n^{(2)}(\xi_2)\}_1^\infty$ в гильбертовом пространстве $\mathscr{H}^{(2)}$ подсистемы 2. Тогда множество функций

$$\varphi_{mn}(\xi_1,\,\xi_2) = \varphi_m^{(1)}(\xi_1)\varphi_n^{(2)}(\xi_2) \tag{30.2}$$

будет базисом в пространстве $\mathscr{H}$ состояний всей системы $(1+2)$. Оператор $\widehat{F}$ по условию действует в пространстве $\mathscr{H}^{(1)}$. Поэтому

$$\widehat{F}\varphi_{mn}(\xi_1,\,\xi_2) = (\widehat{F}\varphi_m^{(1)}(\xi_1))\varphi_n^{(2)}(\xi_2). \tag{30.3}$$

Согласно (24.9) имеем

$$\widehat{F}\varphi_m^{(1)}(\xi_1) = \sum_{m'} F_{m'm}^{(1)}\varphi_{m'}^{(1)}(\xi_1), \tag{30.4}$$

$$\widehat{F}\varphi_{mn}(\xi_1,\,\xi_2) = \sum_{m'n'} F_{m'n',mn}\varphi_{m'n'}(\xi_1,\,\xi_2), \tag{30.5}$$

где

$$F_{m'm}^{(1)} = \langle\varphi_{m'}^{(1)}|\widehat{F}|\varphi_m^{(1)}\rangle \tag{30.6}$$

— матрица оператора $\widehat{F}$ в $\mathscr{H}^{(1)}$,

$$F_{m'n'mn} = \langle\varphi_{m'n'}|\widehat{F}|\varphi_{mn}\rangle \tag{30.7}$$

— матрица оператора $\widehat{F}$ в гильбертовом пространстве $\mathscr{H}$ всей системы. Подставляя (30.3) в (30.7) с учетом (30.2) и (30.6), получаем

$$F_{m'n'mn} = \langle\varphi_{m'}^{(1)}|\widehat{F}|\varphi_m^{(1)}\rangle\langle\varphi_{n'}^{(2)}|\varphi_n^{(2)}\rangle,$$

т. е.

$$F_{m'n'mn} = F_{m'm}^{(1)} = \delta_{n'n}. \tag{30.8}$$

Теперь можно записать (30.1) в матричной форме

$$\overline{F} = \sum_{mm'} \rho_{mm'}^{(1)}F_{m'm}^{(1)} = \sum_{\substack{mn\\m'n'}} \rho_{mn,m'n'}F_{m'n',mn},$$

где

$$\rho_{mm'}^{(1)} = \langle\varphi_m^{(1)}|\widehat{\rho}^{(1)}|\varphi_{m'}^{(1)}\rangle \tag{30.9}$$

— матрица плотности состояния подсистемы 1,

$$\rho_{mn,m'n'} = \langle\varphi_{mn}|\widehat{\rho}|\varphi_{m'n'}\rangle \tag{30.10}$$

— матрица плотности состояния всей системы (1+2). Подставляя сюда (30.8), получаем

$$\sum_{mm'} \rho^{(1)}_{mm'} F^{(1)}_{m'm} = \sum_{mm'} \Big(\sum_{n} \rho_{mn,m'n}\Big) F^{(1)}_{m'm}.$$

Ввиду произвольности оператора $\widehat{F}$ отсюда следует равенство

$$\rho^{(1)}_{mm'} = \sum_{n} \rho_{mn,m'n}. \tag{30.11}$$

Оно устанавливает связь между матрицей плотности состояния подсистемы и матрицей плотности состояния всей системы. Ввиду произвольности базиса это матричное равенство можно переписать в операторной форме

$$\widehat{\rho}^{(1)} = \mathrm{Sp}^{(2)}\, \widehat{\rho}, \tag{30.12}$$

где символ в правой части означает след по тем индексам матрицы, которые не относятся к подсистеме 1.

Рассмотрим частный случай, когда система $(1+2)$ находится в чистом состоянии с волновой функцией $\psi(\xi_1,\, \xi_2)$. Согласно (29.16) статистический оператор этого состояния есть

$$\widehat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|, \tag{30.13}$$

т. е. является оператором проектирования на вектор $|\psi\rangle$. Подставляя (30.13) в (30.11), получаем

$$\rho^{(1)}_{mm'} = \sum_{n} \langle\varphi_{mn}|\psi\rangle\langle\psi|\varphi_{m'n}\rangle. \tag{30.14}$$

Это состояние, вообще говоря, является смешанным.

Теперь дополнительно предположим, что волновая функция факторизуется в виде (27.1):

$$\psi(\xi_1,\, \xi_2) = \psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2). \tag{30.15}$$

Тогда (30.14) принимает вид

$$\rho^{(1)}_{mm'} = \langle\varphi^{(1)}_{m}|\psi_1\rangle\langle\psi_1|\varphi^{(1)}_{m'}\rangle \sum_{n} |\langle\varphi^{(2)}_{n}|\psi_2\rangle|^2. \tag{30.16}$$

Поскольку набор $\{\varphi_n^{(2)}\}$ является полным в пространстве $\mathscr{H}^{(2)}$, в силу (Д1.5) имеем

$$\sum_n |\langle\varphi_n^{(2)}|\psi_2\rangle|^2 = 1.$$

Поэтому из (30.16) следует

$$\rho_{mm'}^{(1)} = \langle\varphi_m^{(1)}|\psi_1\rangle\langle\psi_1|\varphi_{m'}^{(1)}\rangle, \tag{30.17}$$

т. е.

$$\widehat{\rho}^{(1)} = |\psi_1\rangle\langle\psi_1|, \tag{30.18}$$

а это есть оператор проектирования на $|\psi_1\rangle$. Следовательно, если волновая функция системы представляется в факторизованном виде (30.15), каждая из подсистем находится в чистом состоянии. Этот вывод совпадает с тем, который был сделан в § 27.

§ 31. Квантовая система в термостате

1. Общие положения

В физике очень часто возникает необходимость в рассмотрении поведения системы, которая сама является малой частью некоторой большой макроскопической системы. Примерами таких систем могут служить молекула газа, атом в кристаллической решетке, фотон в электромагнитном поле и т. д. Поскольку рассматриваемая система взаимодействует со своим окружением, ей нельзя сопоставить никакого вектора гильбертова пространства, как мы это выяснили в §§ 27 и 30. Для описания движения такой системы необходимо использовать статистический оператор.

Одним из самых важных частных случаев этой задачи является тот, когда система находится в статистическом равновесии со средой, а ее взаимодействие с макроскопическим окружением является слабым. Согласно статистической физике в этом случае все свойства системы определяются распределением ее энергии, причем статистический вес состояния с энергией E дается распределением Гиббса (каноническим распределением):

$$w(E) = A\exp(-E/kT), \tag{31.1}$$

где T — абсолютная температура макроскопической системы, k — постоянная Больцмана, A — нормировочная константа, не зависящая от E. Распределение Гиббса не зависит от конкретных свойств взаимодействия системы с макроскопическим окружением и полностью определяется температурой; принято говорить, что система находится в термодинамическом равновесии с неким термостатом, характеризующимся температурой T.

В квантовой механике состояние системы в термостате описывается статистическим оператором

$$\widehat{\rho} = e^{-\beta \widehat{H}}/Z(\beta), \tag{31.2}$$

где $\widehat{H}$ — гамильтониан системы,

$$\beta = 1/kT, \tag{31.3}$$

$$Z(\beta) = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta \widehat{H}} \tag{31.4}$$

называется статистической суммой состояния, которая играет роль нормировочного множителя. Легко видеть, что (31.2) с учетом (31.4) удовлетворяет условию нормировки (29.3).

Состояние квантовой системы, находящейся в термодинамическом равновесии с термостатом, полностью определяется ее гамильтонианом $\widehat{H}$ и температурой термостата T. Поскольку $[\widehat{\rho}, \widehat{H}] = 0$, это состояние согласно (29.28) не изменяется со временем, что очевидно и из физических соображений.

Рассмотрим матрицу плотности состояния (31.2). Начнем с энергетического представления. Для этого введем собственные векторы (обобщенные собственные векторы) $|\psi_n\rangle$ гамильтониана системы $\widehat{H}$:

$$\widehat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle. \tag{31.5}$$

В представлении этих собственных векторов оператор (31.2) имеет матрицу:

$$\langle\varphi_n|\widehat{\rho}|\varphi_{n'}\rangle = (e^{-\beta E_n}/Z(\beta))\delta_{nn'}. \tag{31.6}$$

Согласно (29.14) энергетическое распределение в состоянии (31.2) дается диагональными элементами матрицы плотности:

$$W(E_n) = e^{-\beta E_n}/Z(\beta). \tag{31.7}$$

Это распределение, конечно, совпадает с распределением Гиббса (31.1). Статистическая сумма $Z(\beta)$ не зависит от выбора представления для оператора $\exp(-\beta\widehat{H})$, но в энергетическом представлении ее вычислить проще всего. Имеем

$$Z(\beta) = \sum_n \langle\varphi_n|e^{-\beta\widehat{H}}|\varphi_n\rangle = \sum_n e^{-\beta E_n}. \tag{31.8}$$

Теперь нетрудно выразить среднее значение и дисперсию энергии в этом состоянии через $Z(\beta)$:

$$\overline{E} = \sum_n E_n W(E_n) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(\beta), \tag{31.9}$$

$$D_E = \overline{E^2} - (\overline{E})^2, \quad \overline{E^2} = \left(\frac{\partial^2 Z(\beta)}{\partial\beta^2}\right) Z^{-1}(\beta). \tag{31.10}$$

Далее найдем координатное распределение. Для этого рассмотрим матрицу плотности состояния в координатном представлении. Проще всего это сделать, переводя матрицу (31.6) оператора $\widehat{\rho}$ из энергетического представления в координатное. Используя общее правило (24.25), имеем

$$\langle\mathbf{r}|\widehat{\rho}|\mathbf{r}'\rangle = \sum_{nn'} \langle\mathbf{r}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\widehat{\rho}|\varphi_{n'}\rangle\langle\varphi_{n'}|\mathbf{r}'\rangle.$$

Подставляя сюда (31.6), находим искомую матрицу плотности:

$$\langle\mathbf{r}|\widehat{\rho}|\mathbf{r}'\rangle = Z^{-1}(\beta)\sum_n e^{-\beta E_n}\varphi_n(\mathbf{r})\varphi_n^*(\mathbf{r}'), \tag{31.11}$$

где $\varphi_n(\mathbf{r})$ есть согласно (31.5) собственная функция гамильтониана системы $\widehat{H}$ в координатном представлении. Следовательно, координатное распределение в рассматриваемом состоянии согласно (29.14) есть

$$W(\mathbf{r}) = Z^{-1}(\beta)\sum_n e^{-\beta E_n}|\varphi_n(\mathbf{r})|^2. \tag{31.12}$$

Совершенно аналогично найдем импульсное распределение:

$$\widetilde{W}(\mathbf{p}) = Z^{-1}(\beta)\sum_n e^{-\beta E_n}|\widetilde{\varphi}_n(\mathbf{p})|^2, \tag{31.13}$$

где $\widetilde{\varphi}_n(\mathbf{p})$ — собственная функция гамильтониана $\widehat{H}$, в импульсном представлении.

Теперь выясним вопрос о том, смесью каких чистых состояний является рассматриваемое смешанное состояние.

Как было выяснено в § 29, компонентами смеси являются чистые состояния, описываемые собственными векторами статистического оператора $\widehat{\rho}$ данного смешанного состояния. При этом статистические веса компонент смеси равны собственным значениям $\widehat{\rho}$. Из (31.2) видно, что в нашем случае собственные векторы оператора $\widehat{\rho}$ совпадают с собственными векторами $|\varphi_n\rangle$ гамильтониана системы $\widehat{H}$, а собственные значения оператора $\widehat{\rho}$ есть

$$\rho_n = e^{-\beta E_n}/Z(\beta). \tag{31.14}$$

2. Пример: линейный гармонический осциллятор в термостате

Гамильтониан системы есть

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2. \tag{31.15}$$

Начнем с вычисления статистической суммы $Z(\beta)$. Согласно (11.19) энергия стационарного состояния осциллятора есть

$$E_n = \hbar\omega\Big(n + \frac{1}{2}\Big). \tag{31.16}$$

Подставляя это значение в (31.8), находим

$$Z(\beta) = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \tag{31.17}$$

Подставляя это выражение в (31.9) и (31.10), получаем среднее значение и дисперсию энергии осциллятора в рассматриваемом смешанном состоянии:

$$\overline{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}, \tag{31.18}$$

$$D_E = \Big(\frac{\hbar\omega}{2}\Big)^2 \Big(\operatorname{cth}^2\Big(\frac{\hbar\omega}{2kT}\Big) - 1\Big). \tag{31.19}$$

Соотношение (31.18) есть формула Планка (с точностью до энергии нулевых колебаний $\hbar\omega/2$).

Далее найдем матрицу плотности состояния (31.2) в координатном представлении. Согласно (31.11) имеем

$$\rho(x, x') \equiv \langle x|\widehat{\rho}|x'\rangle = Z^{-1}(\beta) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \varphi_n(x)\varphi_n^*(x'), \tag{31.20}$$

где $\{\varphi_n\}$ — собственные функции гамильтониана (31.15) в координатном представлении. Поскольку они согласно (11.18) могут считаться вещественными, из (31.20) следует

$$\rho(x,\, x') = \rho(x',\, x), \tag{31.21}$$

т. е. матрица плотности симметрична.

Для вычисления (31.20) воспользуемся искусственным приемом: получим дифференциальное уравнение для $\rho(x,\, x')$ и решим его. Дифференцируя (31.20) по x, находим

$$\frac{\partial \rho(x,\, x')}{\partial x} = Z^{-1}(\beta) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \frac{\partial \varphi_n(x)}{\partial x} \varphi_n(x'). \tag{31.22}$$

Используем известную формулу (см. упр. 3.14)

$$\frac{\partial \varphi_n(x)}{\partial x} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} (\sqrt{n}\varphi_{n-1}(x) - \sqrt{n+1}\varphi_{n+1}(x)). \tag{31.23}$$

Подставляя это выражение в (31.22) и принимая во внимание, что

$$\varphi_{-1}(x) = 0, \qquad E_{n+1} = E_n + \hbar\omega,$$

получаем

$$\frac{\partial \rho(x,\, x')}{\partial x} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} Z^{-1}(\beta)(e^{-\beta\hbar\omega} f(x,\, x') - f(x',\, x)), \tag{31.24}$$

где

$$f(x,\, x') \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \sqrt{n+1}\varphi_n(x)\varphi_{n+1}(x'). \tag{31.25}$$

Далее рассмотрим произведение

$$x\rho(x,\, x') = Z^{-1}(\beta) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} x\varphi_n(x)\varphi_n(x'). \tag{31.26}$$

Подставляя в (31.26) известную формулу (см. упр. 3.14)

$$x\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\sqrt{n+1}\varphi_{n+1}(x) + \sqrt{n}\varphi_{n-1}(x)), \tag{31.27}$$

получаем

$$x\rho(x,\,x') = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}Z^{-1}(\beta)(e^{-\beta\hbar\omega}f(x,\,x') + f(x',\,x)). \quad (31.28)$$

Учитывая симметрию (31.21) функции $\rho(x,\,x')$, можем также написать

$$x'\rho(x,\,x') = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}Z^{-1}(\beta)(e^{-\beta\hbar\omega}f(x',\,x) + f(x,\,x')). \quad (31.29)$$

Из уравнений (31.28) и (31.29) находим

$$f(x,\,x') = \sqrt{\frac{2\mu\omega}{\hbar}}Z(\beta)(1 - e^{-2\beta\hbar\omega})^{-1}(x' - e^{-\beta\hbar\omega}x)\rho(x,\,x'). \quad (31.30)$$

Подставляя (31.30) в (31.24), получаем

$$\frac{\partial\rho(x,\,x')}{\partial x} = \frac{\mu\omega}{\hbar}\Big(-\frac{x}{\operatorname{th}(\beta\hbar\omega)} + \frac{x'}{\operatorname{sh}(\beta\hbar\omega)}\Big)\rho(x,\,x'). \quad (31.31)$$

Это и есть искомое уравнение для функции $\rho(x,\,x')$. Интегрируя его по x, находим

$$\rho(x,\,x') = C(x')\exp\Big(-\frac{\mu\omega}{2\hbar\operatorname{th}(\beta\hbar\omega)}x^2 + \frac{\mu\omega}{\hbar\cdot\operatorname{sh}(\beta\hbar\omega)}xx'\Big), \quad (31.32)$$

где $C(x')$ — пока произвольная функция x'. Согласно (31.21) функция (31.32) должна быть симметричной относительно своих аргументов. Отсюда следует, что $C(x')$ имеет вид

$$C(x') = C_0\exp\Big(-\frac{\mu\omega}{2\hbar\cdot\operatorname{th}(\beta\hbar\omega)}(x')^2\Big), \quad (31.33)$$

где C_0 — некоторая константа. Находя ее из условия нормировки (29.3)

$$\operatorname{Sp}\widehat{\rho} = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\rho(x,\,x)\,dx = 1,$$

окончательно получаем

$$\rho(x,\, x') = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\,\mathrm{th}\Big(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\Big)}\times$$
$$\times\exp\Big(-\frac{\mu\omega}{2\hbar\cdot\mathrm{th}(\beta\hbar\omega)}(x^2+x'^2)+\frac{\mu\omega}{\hbar\cdot\mathrm{sh}(\beta\hbar\omega)}xx'\Big). \quad (31.34)$$

Это — матрица плотности в шредингеровском координатном представлении линейного гармонического осциллятора, находящегося в термодинамическом равновесии с термостатом при температуре $T = 1/k\beta$.

Диагональные элементы этой матрицы согласно (29.14) дают плотность координатного распределения осциллятора:

$$W(x) = \rho(x,\, x) = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\,\mathrm{th}\Big(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\Big)} \times \exp\Big(-\frac{\mu\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\Big(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\Big)x^2\Big). \quad (31.35)$$

Это — нормальное (гауссово) распределение с нулевым средним значением и дисперсией

$$D_x = \frac{\hbar}{2\mu\omega}\,\mathrm{cth}\Big(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\Big). \quad (31.36)$$

Зная матрицу плотности в координатном представлении, нетрудно найти матрицу плотности этого же состояния в импульсном представлении. Согласно (24.25) имеем

$$\langle p|\widehat{\rho}|p'\rangle = \int \langle p|x\rangle\langle x|\widehat{\rho}|x'\rangle\langle x'|p'\rangle\, dx\, dx'. \quad (31.37)$$

Подставляя сюда одномерные обобщенные собственные функции оператора импульса, получаем

$$\widetilde{\rho}(p,\, p') \equiv \langle p|\widehat{\rho}|p'\rangle = (2\pi\hbar)^{-1}\int \rho(x,\, x')e^{\frac{i}{\hbar}(p'x'-px)}\, dx\, dx'. \quad (31.38)$$

Вычисляя этот интеграл с функцией $\rho(x,\, x')$ в виде (31.34), находим

$$\widetilde{\rho}(p,\, p') = \sqrt{\frac{\mathrm{th}(\beta\hbar\omega/2)}{\pi\hbar\mu\omega}}\exp\Big(-\frac{p^2+p'^2}{2\hbar\mu\omega\,\mathrm{th}(\beta\hbar\omega)}+\frac{pp'}{\hbar\mu\omega\,\mathrm{sh}(\beta\hbar\omega)}\Big). \quad (31.39)$$

Конечно, эту формулу можно получить, отправляясь от выражения, аналогичного (31.20):

$$\langle p|\widehat{\rho}|p'\rangle = Z^{-1}(\beta)\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}\widetilde{\varphi}_n(p)\widetilde{\varphi}_n^*(p'), \tag{31.40}$$

где $\{\widetilde{\varphi}_n(p)\}$ — волновые функции стационарных состояний осциллятора в импульсном представлении.

Следовательно, импульсное распределение имеет вид

$$\widetilde{W}(p) = \widetilde{\rho}(p, p) = \sqrt{\frac{\operatorname{th}(\beta\hbar\omega/2)}{\pi\hbar\mu\omega}}\exp\Bigl(-\frac{\operatorname{th}(\beta\hbar\omega/2)}{\hbar\mu\omega}p^2\Bigr). \tag{31.41}$$

Это нормальное распределение с нулевым средним значением и дисперсией

$$D_p = \frac{\hbar\mu\omega}{2}\operatorname{cth}\Bigl(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\Bigr). \tag{31.42}$$

Очень поучительно проанализировать зависимость полученных распределений от температуры термостата T, которая согласно (31.14) определяет статистические веса чистых состояний (стационарных состояний осциллятора) в рассматриваемом смешанном состоянии. При малых T основной вклад в смешанное состояние дают стационарные состояния осциллятора с малыми энергиями. При $T \to 0$ из (31.18), (31.19) и (31.35) получаем

$$\overline{E} \approx \hbar\omega/2, \quad D_E \approx 0, \tag{31.43}$$

$$W(x) \approx \sqrt{\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}}\exp\Bigl(-\frac{\mu\omega}{\hbar}x^2\Bigr). \tag{31.44}$$

Сравнивая эти выражения с (11.19) и (11.21), видим, что они совпадают с соответствующими выражениями для основного состояния осциллятора. Это значит, что при $T \to 0$ смешанное состояние асимптотически переходит в чистое состояние. Однако при любом $T \neq 0$ имеется примесь возбужденных состояний.

С ростом температуры вклад состояний с большими энергиями растет. При $T \to \infty$ (фактически при $kT \gg \hbar\omega$) из (31.18), (31.19), (31.35) и (31.41) получаем

$$\overline{E} \approx kT, \quad D_E \approx (kT)^2, \tag{31.45}$$

$$W(x) = \sqrt{\frac{\mu\omega^2}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{V(x)}{kT}\right), \tag{31.46}$$

$$\widetilde{W}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu kT}} \exp\left(-\frac{K(p)}{kT}\right), \tag{31.47}$$

где

$$V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \tag{31.48}$$

— потенциальная энергия осциллятора,

$$K(p) = p^2/2\mu \tag{31.49}$$

— кинетическая энергия осциллятора.

Распределение (31.47) есть распределение Максвелла. Его характерной особенностью является независимость от вида потенциальной энергии $V(x)$.

Мы видим, что при $T \to \infty$ все распределения не содержат постоянной Планка $\hbar$. Это указывает на то, что движение становится классическим.

Упражнения к лекции 7

7.1. Доказать соотношения (29.23) и (29.24).

7.2. Найти матрицу плотности линейного гармонического осциллятора в энергетическом представлении для произвольного момента времени, если при $t = 0$ его состояние описывается волновой функцией из упражнения 3.10.

7.3. Найти матрицу плотности линейного гармонического осциллятора для произвольного момента времени, если при $t = 0$ его состояние является некогерентной смесью основного и первого возбужденного стационарных состояний с весами p_1 и p_2. Рассмотреть энергетическое, импульсное и координатное представления. Найти средние значения и дисперсии соответствующих распределений.

7.4. Получить формулу (31.39), отправляясь от (31.40).

7.5. Найти матрицу плотности свободной частицы в термостате. Получить ее координатное и импульсное распределения.