Иногда необходимо найти функции распределения вероятности для одной, двух, . . ., n частиц, выбранных из полного числа N частиц. Такие *приведенные* функции распределения можно в принципе получить интегрированием функции (2.34).

§ 7★. Матрицы плотности

Определение. Пусть $\psi_{\alpha'}$, $\psi_{\alpha''}$, . . . — квантовые состояния рассматриваемой системы и $\psi^*_{\alpha'}$, $\psi^*_{\alpha''}$, . . .— эрмитово сопряженные состояния. Они взаимно ортогональны и нормированы, т. е.

$$(\psi^*_{\alpha'}, \psi_{\alpha''}) = \delta_{\alpha'\alpha''} \qquad (\langle\alpha' \mid \alpha''\rangle = \delta_{\alpha'\alpha''}). \tag{2.35}$$

Если w_α представляет собой вероятность того, что система может быть обнаружена в состоянии α, то статистические свойства системы определяются оператором [1])

$$\rho = \sum_\alpha w_\alpha \psi_\alpha \psi^*_\alpha = \sum_\alpha |\alpha\rangle w_\alpha \langle\alpha|. \tag{2.36}$$

Вероятность w_α нормирована к единице:

$$\sum_\alpha w_\alpha = 1. \tag{2.36'}$$

Оператор, определяемый соотношением (2.36), называется матрицей плотности (иногда условие нормировки может не выполняться, и все же оператор ρ называют матрицей плотности).

Пусть $\varphi_n \equiv |n\rangle$ ($n = 1, 2, \ldots$) — произвольная ортонормированная система в гильбертовом пространстве. Тогда в этом базисе матрица плотности (2.36) имеет вид

$$\langle n|\rho|m\rangle = \sum_\alpha \langle n|\alpha\rangle w_\alpha \langle\alpha|m\rangle. \tag{2.37}$$

---

[1]) Оператор типа $\psi_\alpha\psi^*_\alpha$ действует на вектор ψ в гильбертовом пространстве таким образом, что

$$\psi_\alpha\psi^*_\alpha\cdot\psi = \psi_\alpha(\psi^*_\alpha\psi).$$

Подобным же образом он действует на вектор ψ^* в сопряженном пространстве

$$\psi^*\cdot\psi_\alpha\psi^*_\alpha = (\psi^*\psi_\alpha)\,\psi^*_\alpha.$$

В обозначениях Дирака мы можем написать

$$\psi_\alpha \equiv |\alpha\rangle, \qquad \psi^*_\alpha \equiv \langle\alpha|,$$

и поэтому

$$(\psi^*_{\alpha'}\psi_{\alpha''}) = \langle\alpha'|\alpha''\rangle,$$

$$\psi_\alpha\psi^*_\alpha\cdot\psi \equiv |\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle, \qquad \psi^*\cdot\psi_\alpha\psi^*_\alpha \equiv \langle\psi|\alpha\rangle\langle\alpha|.$$

Этот способ записи уравнений для операторов и векторов очень удобен, если к нему привыкнуть.

С помощью (2.37) можно написать

$$\mathrm{Sp}\,\rho \equiv \sum_{\alpha} w_{\alpha} = 1 \qquad \left(\sum \langle n \,|\, \rho \,|\, n \rangle = 1\right), \tag{2.38}$$

где Sp означает *сумму диагональных элементов*, или *след* (шпур) матрицы или оператора. Напомним, что сумма диагональных элементов не зависит от выбора базисной ортонормированной системы, которая используется для матричного представления оператора.

Среднее значение динамической величины. Для статистического ансамбля, описываемого данным оператором плотности ρ, математическое ожидание, или среднее значение динамической величины A определяется формулой

$$\bar{A} = \sum w_{\alpha} \langle \alpha \,|\, A \,|\, \alpha \rangle = \mathrm{Sp}\,\rho A, \tag{2.39}$$

где $\mathrm{Sp}\,\rho A$ — след произведения операторов ρ и A, т. е. сумма диагональных элементов матрицы, являющейся произведением матриц ϱ и A в некотором представлении.

Матрица плотности, представляющая микроканоническое распределение, имеет вид

$$\rho_E = \sum_{E<E'<E+\delta E} \frac{\varphi_{E'}\varphi^*_{E'}}{W(E, \delta E)} \equiv$$

$$\equiv \sum_{E<E'<E+\delta E} \frac{|\,E'\rangle\langle E'\,|}{W(E, \delta E)}, \tag{2.40}$$

где $\varphi_{E'} = |\,E'\rangle$ — собственный вектор, соответствующий собственному значению энергии E' системы.

Матрица плотности, представляющая каноническое распределение, имеет вид

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta\mathscr{H}} \equiv$$

$$\equiv Z^{-1} \sum_{E'} e^{-\beta E'} \varphi_{E'}\varphi^*_{E'} \equiv$$

$$\equiv Z^{-1} \sum_{E'} e^{-\beta E'} |\,E'\rangle\langle E'\,| \qquad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right), \tag{2.41}$$

где $\varphi_{E'} = |\,E'\rangle$ — собственный вектор гамильтониана $\mathscr{H}$, т. е.

$$\mathscr{H}\varphi_{E'} = E'\varphi_{E'} \qquad (\mathscr{H}\,|\,E'\rangle = E'\,|\,E'\rangle),$$

и

$$Z = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta\mathscr{H}} \equiv \sum_{E'} e^{-\beta E'} \tag{2.42}$$

— статистическая сумма системы.

Замечание. В каноническом распределении среднее значение динамической переменной A может быть записано в виде

$$\overline{A} = \frac{\operatorname{Sp} A \exp(-\beta\mathscr{H})}{\operatorname{Sp} \exp(-\beta\mathscr{H})}. \tag{2.43}$$

В классической статистической механике этой формуле соответствует следующая:

$$\overline{A} = \frac{\int e^{-\beta\mathscr{H}} A(p, q)\, d\Gamma}{\int e^{-\beta\mathscr{H}}\, d\Gamma}. \tag{2.44}$$

Действительно, можно доказать, что в пределе $h \to 0$ вычисление следа переходит в интегрирование по фазовому пространству (см. задачу 33).

Выражение (2.43) играет важную роль в приложениях квантовой статистической механики. В некоторых случаях след операторов можно вычислить с помощью явного матричного представления, выбирая определенный базис в гильбертовом пространстве системы. При некоторых условиях вычисление может быть проведено непосредственно для операторов без использования конкретного представления.

ПРИМЕРЫ

1. Классическая система находится в контакте с термостатом при температуре $T°$ K. Показать, 1) что средняя кинетическая энергия на одну степень свободы равна $(^1/_2)\, kT$ и 2) что выполняется соотношение

$$\overline{q_i \frac{\partial V}{\partial q_j}} = kT\delta_{ij} \qquad \left(\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}\right)$$

(закон равномерного распределения энергии) при условии, что потенциальная энергия V обращается в $+\infty$ на границах области изменения координат q_j.

РЕШЕНИЕ

Оба утверждения могут быть доказаны одним и тем же способом. Обозначим импульсы, сопряженные координатам q_i, через p_i. Вычислим среднее значение, пользуясь каноническим