Очевидно, что матричные элементы оператора (13,5), по отношению к волновым функциям стационарных состояний совпадают с зависящими от времени матричными элементами $f_{nm}(t)$, определяемыми формулой (11,3).

Наконец, продифференцировав выражение (13,5) по времени (предполагая при этом сами операторы $\hat{f}$ и $\hat{H}$ не содержащими t), получим уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{f}(t) = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}\hat{f}(t) - \hat{f}(t)\hat{H}], \tag{13,7}$$

аналогичное формуле (9,2), но имеющее несколько иной смысл: выражение (9,2) представляет собой определение оператора $\hat{\dot{f}}$, соответствующего физической величине $\dot{f}$, между тем как в левой стороне уравнения (13,7) стоит производная по времени от оператора самой величины f.

§ 14. Матрица плотности

Описание системы с помощью волновой функции соответствует наиболее полному возможному в квантовой механике описанию — в смысле, указанном в конце § 1.

С состояниями, не допускающими такого описания, мы столкнемся, рассмотрев систему, являющуюся частью некоторой бо̀льшей замкнутой системы. Предположим, что замкнутая система в целом находится в некотором состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi(q, x)$, где x обозначает совокупность координат рассматриваемой системы, а q — остальные координаты замкнутой системы. Эта функция, вообще говоря, отнюдь не распадается на произведение функций только от x и только от q, так что система не обладает своей волновой функцией [1]).

Пусть f есть некоторая физическая величина, относящаяся к нашей системе. Ее оператор действует поэтому только на координаты x, но не на q. Среднее значение этой величины в рассматриваемом состоянии есть

$$\bar{f} = \iint \Psi^*(q, x)\hat{f}\Psi(q, x)\,dq\,dx. \tag{14,1}$$

Введем функцию $\rho(x, x')$, определяемую посредством

$$\rho(x, x') = \int \Psi(q, x)\Psi^*(q, x')\,dq, \tag{14,2}$$

[1]) Для того чтобы $\Psi(q, x)$ распалось (в данный момент времени) на такое произведение, измерение, в результате которого было создано данное состояние, должно полным образом описывать рассматриваемую систему и остальную часть замкнутой системы в отдельности. Для того же, чтобы $\Psi(q, x)$ продолжало иметь такой вид в будущие моменты времени, необходимо также, чтобы эти части замкнутой системы не взаимодействовали друг с другом (см. § 2). Ни то, ни другое нами теперь не предполагается.

где интегрирование производится только по координатам q; ее называют *матрицей плотности* системы. Из определения (14,2) очевидно, что она обладает свойством «эрмитовости»

$$\rho^* (x, x') = \rho (x', x). \tag{14,3}$$

«Диагональные элементы» матрицы плотности

$$\rho (x, x) = \int |\Psi (q, x)|^2 dq$$

определяют распределение вероятности для координат системы.

С помощью матрицы плотности среднее значение $\bar{f}$ можно написать в виде

$$\bar{f} = \int [\hat{f} \rho (x, x')]_{x'=x} dx. \tag{14,4}$$

Здесь $\hat{f}$ действует в функции $\rho (x, x')$ только на переменные x; после вычисления результата воздействия надо положить $x' = x$. Мы видим, что, зная матрицу плотности, можно вычислить среднее значение любой величины, характеризующей систему. Отсюда следует, что с помощью $\rho (x, x')$ можно определить также и вероятности различных значений физических величин системы. Таким образом, состояние системы, не обладающей волновой функцией, может быть описано матрицей плотности. Матрица плотности не содержит координат q, не относящихся к данной системе, хотя, разумеется, по существу зависит от состояния замкнутой системы в целом.

Описание с помощью матрицы плотности является наиболее общей формой квантовомеханического описания систем. Описание же с помощью волновой функции является частным случаем, отвечающим матрице плотности вида $\rho (x, x') = \Psi (x) \Psi^* (x')$. Между этим частным случаем и общим случаем имеется следующее важное различие. Для состояния, обладающего волновой функцией (такое состояние называют *чистым*), всегда существует такая полная система измерительных процессов, которые приводят с достоверностью к определенным результатам (математически это означает, что Ψ есть собственная функция какого-либо оператора). Для состояний же, обладающих лишь матрицей плотности (их называют *смешанными*), не существует полной системы измерений, которые приводили бы к однозначно предсказуемым результатам.

Предположим, что рассматриваемая система замкнута или стала таковой, начиная с некоторого момента времени; выведем уравнение, определяющее изменение ее матрицы плотности со временем, аналогичное волновому уравнению для Ψ-функции. Вывод можно упростить, заметив, что искомое линейное дифференциальное уравнение для $\rho (x, x', t)$ должно удовлетворяться и в том частном случае, когда система обладает волновой функцией, т. е.

$$\rho(x, x', t) = \Psi(x, t)\,\Psi^*(x', t).$$

Дифференцируя по времени и воспользовавшись волновым уравнением (8,1), имеем

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = i\hbar\Psi^*(x', t)\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t} + i\hbar\Psi(x, t)\frac{\partial\Psi^*(x', t)}{\partial t} =$$

$$= \Psi^*(x', t)\,\hat{H}\Psi(x, t) - \Psi(x, t)\,\hat{H}'^*\Psi^*(x', t),$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан системы, действующий на функции от x, а $\hat{H}'$ — тот же оператор, действующий на функции от x'. Функции $\Psi^*(x', t)$ и $\Psi(x, t)$ можно ввести под знаки операторов соответственно $\hat{H}$ и $\hat{H}'$, и, таким образом, получим искомое уравнение

$$i\hbar\frac{\partial\rho(x, x', t)}{\partial t} = (\hat{H} - \hat{H}'^*)\,\rho(x, x', t). \tag{14,5}$$

Пусть $\Psi_n(x, t)$ — волновые функции стационарных состояний системы, т. е. собственные функции гамильтониана. Разложим матрицу плотности по этим функциям; разложение представляет собой двойной ряд

$$\rho(x, x', t) = \sum_m\sum_n a_{mn}\Psi_n^*(x', t)\,\Psi_m(x, t) =$$

$$= \sum_m\sum_n a_{mn}\psi_n^*(x')\,\psi_m(x)\,e^{\frac{i}{\hbar}(E_n-E_m)t}. \tag{14,6}$$

Это разложение играет для матрицы плотности роль, аналогичную роли разложения (10,3) для волновых функций. Вместо совокупности коэффициентов a_n мы имеем здесь двойную совокупность коэффициентов a_{mn}. Эти величины обладают, очевидно, как и сама матрица плотности, свойством эрмитовости

$$a_{nm}^* = a_{mn}. \tag{14,7}$$

Для среднего значения некоторой величины f имеем, подставляя (14,6) в (14,4):

$$\bar{f} = \sum_m\sum_n a_{mn}\int\Psi_n^*(x, t)\,\hat{f}\,\Psi_m(x, t)\,dx,$$

или

$$\bar{f} = \sum_m\sum_n a_{mn}f_{nm}(t) = \sum_m\sum_n a_{mn}f_{nm}e^{\frac{i}{\hbar}(E_n-E_m)t}, \tag{14,8}$$

где f_{nm} — матричные элементы величины f. Это выражение аналогично формуле (11,1) [1]).

Величины a_{mn} должны удовлетворять определенным неравенствам. «Диагональные элементы» $\rho(x, x)$ матрицы плотности, определяющие распределение вероятности для координат, должны, очевидно, быть величинами положительными. Из выражения (14,6) (с $x' = x$) поэтому следует, что построенная на коэффициентах a_{mn} квадратичная форма вида

$$\sum_n \sum_m a_{mn}\xi_n^*\xi_m$$

(где ξ_n — произвольные комплексные величины) должна быть существенно положительной. Это накладывает на величины a_{mn} известные из теории квадратичных форм условия. В частности, должны быть положительными все диагональные элементы

$$a_{nn} \geqslant 0, \tag{14,9}$$

а каждые три величины a_{nn}, a_{mm}, a_{mn} должны удовлетворять неравенству

$$a_{nn}a_{mm} \geqslant |a_{mn}|^2. \tag{14,10}$$

«Чистому» случаю, в котором матрица плотности сводится к произведению функций, соответствует матрица a_{mn} вида

$$a_{mn} = a_m a_n^*. \tag{14,11}$$

Укажем простой критерий, позволяющий легко определить по матрице a_{mn}, имеем ли мы дело с «чистым» или «смешанным» состоянием. В чистом случае имеем

$$(a^2)_{mn} = \sum_k a_{mk}a_{kn} = \sum_k a_k^* a_m a_n^* a_k = a_m a_n^* \sum_k |a_k|^2 = a_m a_n^*$$

или

$$(a^2)_{mn} = a_{mn}, \tag{14,12}$$

т. е. квадрат матрицы плотности совпадает с ней самой.

§ 15. Импульс

Рассмотрим замкнутую систему частиц, не находящуюся во внешнем поле. Поскольку все положения такой системы как целого в пространстве эквивалентны, то можно утверждать, что гамильтониан системы не изменится при параллельном переносе системы на произвольное расстояние. Достаточно потребовать

[1]) Величины a_{mn} составляют матрицу плотности в энергетическом представлении. Описание состояний системы с помощью такой матрицы было введено независимо *Ландау* и *Блохом* (*F. Bloch*) в 1927 г.