ЧАСТЬ VI

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА И ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

ГЛАВА 1

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

§ 1. Статистическая матрица и статистический оператор

В первой главе этой части будут рассмотрены некоторые вопросы статистической физики, существенно связанные с использованием представлений квантовой механики.

В квантовой механике под системой частиц мы подразумевали сравнительно ограниченное их собрание. Однако, как и в классической физике, необходимо совершить переход к системам с весьма большим числом частиц. Иначе говоря, необходимо найти способ перехода от квантовой механики к квантовой статистике.

При изложении статистической физики в ч. III с самого начала были учтены те глубокие изменения, которые вносят в нее квантовые явления. Именно, при вычислении функции состояний проводилось суммирование по уровням энергии системы; статистический вес состояний определялся на основе допущения о том, что каждому состоянию отвечает ячейка в фазовом пространстве объемом $(2\pi\hbar)^3$. Иными словами, с самого начала статистическая физика строилась в квазиклассическом приближении. Кроме того, мы видели, что тождественность квантовых частиц приводит к фундаментальному изменению свойств их статистических ансамблей.

В квантовой механике было дано обоснование квазиклассического приближения и, тем самым, до известной степени получили свое оправдание те основные положения, на которых строилось наше изложение статистической физики.

Сейчас мы перейдем к более последовательному построению квантовой статистической физики.

Рассмотрим некоторую подсистему, взаимодействующую со средой. Среда и подсистема вместе образуют замкнутую систему, поведение которой описывается волновой функцией Ψ. Это волновая функция зависит как от состояния частиц подсистемы, так и от состояния частиц среды. Поскольку подсистема взаимодействует со средой, нельзя найти волновую функцию подсистемы, которая зависела бы только от координат частиц системы, но не зависела от координат частиц среды. Поэтому незамкнутой подсистеме нельзя приписать собственную волновую функцию. Иными словами, состояния незамкнутой подсистемы образуют совокупность смешанных состояний. Часто кратко это формулируют словами «незамкнутая подсистема находится в смешанном состоянии».

Нас, как всегда в статистической физике, будут интересовать средние по времени (или по ансамблю) значения величин L. Чтобы не смешивать это среднее с обычным кантовомеханическим усреднением, мы будем обозначать статистическое среднее символом $\langle L\rangle$. Сопоставим величине L оператор $\hat{L}$. Его квантовомеханическое среднее есть

$$\bar{L} = \int \Psi^* \hat{L} \Psi \, d\tau. \tag{1,1}$$

Здесь $\hat{L}$ и $\bar{L}$ относятся к квазизамкнутой подсистеме и зависят только от величины ее описывающих, тогда как интегрирование ведется по всей замкнутой системе.

Рассмотрим теперь нашу квазизамкнутую подсистему. Полностью отключим ее взаимодействие с внешней средой. Тогда наша подсистема из квазизамкнутой превратится в замкнутую. Гамильтониан квазизамкнутой подсистемы $\hat{H} + \hat{H}_{\text{int}}$, где $\hat{H}_{\text{int}}$ описывает ее взаимодействие со средой, перейдет в гамильтониан $\hat{H}$. Для ясности, мы будем такую малую замкнутую систему именовать замкнутой подсистемой. Очевидно, что замкнутая подсистема обладает свойствами, совершенно отличными от квазизамкнутой подсистемы. Ее состояния не зависят от состояния внешней среды и, следовательно, являются чистыми состояниями. Замкнутая подсистема может описываться некоторой волновой функцией. Если через n обозначить совокупность квантовых чисел, характеризующих состояние замкнутой подсистемы, то совокупность волновых функций ψ_n этой подсистемы образует полный набор ортонормированных функций. Поэтому можно написать разложение

$$\Psi = \sum c_n \psi_n. \tag{1,2}$$

Коэффициенты c_n зависят от переменных, характеризующих состояние частиц внешней среды и времени. При этом, однако, их всегда можно считать удовлетворяющими условию нормировки

$$\sum | c_n |^2 = 1. \tag{1,3}$$

Подставляя разложение (1,2) в определение квантовомеханического среднего, мы получаем

$$\overline{L} = \sum_{n,\, m} c_n^* c_m \int \psi_n^* \hat{L} \psi_m \, d\tau = \sum_{n,\, m} c_n^* c_m L_{nm}. \tag{1,4}$$

Формула (1,4) дает полное квантовомеханическое описание величины $\hat{L}$. Ее неопределенность, т. е. тот факт, что L может принимать любые значения и мы можем найти лишь среднее значение $\overline{L}$, связана с существом квантовомеханического описания. Если бы подсистема была замкнутой, то коэффициенты c_n не зависели бы от времени и $|c_n|^2$ давало бы вероятность найти замкнутую подсистему в n-м состоянии. В незамкнутой подсистеме коэффициенты c_n таким свойством не обладают.

Перейдем теперь к статистическому среднему для квазизамкнутой подсистемы

$$\langle L \rangle = \overline{\sum c_n^* c_m L_{nm}}^{\,t}. \tag{1,5}$$

Усреднение по времени проводится за время, большое по сравнению с микроскопическими временами.

Введем теперь матрицу, определяемую совокупностью элементов $\overline{c_n^* c_m}^{\,t}$. Элементы этой матрицы равны

$$\rho_{mn} = \overline{c_n^* c_m}^{\,t}. \tag{1,6}$$

Тогда (1,5) можно представить в виде

$$\langle L \rangle = \sum_{n,\, m} s_{mn} L_{nm}. \tag{1,7}$$

Введем, далее, оператор $\hat{\rho}$, матричные элементы которого суть ρ_{nm}. Матрица ρ_{nm} носит название статистической матрицы или матрицы плотности, а оператор $\hat{\rho}$ — статистического оператора. Тогда, очевидно, последнюю формулу можно представить в виде

$$\langle L \rangle = \sum_n \Big(\sum_m s_{mn} L_{nm} \Big) = \sum_n (\hat{\rho} \hat{L})_{nn} = \mathrm{Sp}\, \hat{\rho} \hat{L}. \tag{1,8}$$

Мы видим, что для нахождения статистического среднего некоторого оператора $\hat{L}$ нужно знать матрицу плотности (или статистический оператор), заменяющую функцию распределения классической статистики.

В статистическом среднем сделан дальнейший шаг по сравнению с квантовомеханическим средним: учтено взаимодействие со средой, имеющее весьма сложный характер. Поэтому точный учет этого взаимодействия заменен усреднением по времени всей совокупности коэффициентов $c_n^* c_m \to \overline{c_n^* c_m}$. Ясно, что по сравнению с квантовомеханическим описанием (т. е. заданием величин $\bar{L}$) статистическое описание (задание величин $\langle \bar{L} \rangle$) является неполным.

При описании системы с помощью волновой функции можно, например, указать точные возможные значения различных величин, характеризующих систему как целое, даже единственное возможное их значение. При описании с помощью статистической матрицы подобные предсказания невозможны и мы вынуждены ограничиться вычислением статистических средних. При образовании статистического среднего автоматически учтены особенности квантовомеханического описания. Ситуация здесь в точности такая же, как в классической механике и статистике. При переходе к системе с весьма большим числом частиц динамическое описание заменяется статистическим. И именно последнее адекватно физическим свойствам системы.

Мы хотели бы предостеречь от неправильного понимания статистического усреднения в квантовой механике как простой последовательности двух усреднений — квантовомеханического и статистического. Выполнение квантовомеханического усреднения согласно общей формуле требует задания волновой функции. Незамкнутая подсистема находится в смешанном состоянии и не обладает никакой волновой функцией. Усреднение в формуле (1,1) производится по существующей, но неизвестной волновой функции замкнутой системы (подсистема + среда). Ясно, что нахождение волновой функции Ψ представляет задачу нереальной сложности.

Смысл формулы (1,7) заключается в том, что для нахождения статистических средних не требуется ни отыскание волновой функции Ψ замкнутой системы, ни детальное описание поведения квазизамкнутой подсистемы.

Для нахождения среднего $\langle L \rangle$ нужно знать лишь матрицу плотности ρ (или эквивалентный ей статистический оператор) и матричные элементы L. Последние вычисляются с помощью волновых функций замкнутой подсистемы и определяются только свойством последней.

Ситуация оказывается весьма сходной с классической статистикой. Для вычисления средних нужно задать функцию распределения и свойства (кратность вырождения состояний) подсистемы без учета ее взаимодействия со средой.

Подчеркнем, что до сих пор мы никак не специализировали свойства квазизамкнутой подсистемы. Она может содержать как большое, так и малое число частиц. Существенно лишь то обстоятельство, что подсистема находится в смешанном состоянии. Для любой системы, находящейся в смешанном состоянии, матрица плотности играет роль волновой функции у системы в чистом состоянии.