Среди представлений квантовой теории некоторые оказываются особенно удобными при рассмотрении консервативных систем из-за простой формы уравнения Шредингера: это те представления, в которых энергия H диагональна [9]). Базисные векторы $|E\alpha\rangle$ такого представления отмечаются собственным значением энергии E и набором α собственных значений других постоянных или интегралов движения, которые вместе с H составляют полный набор наблюдаемых. Вектор $|\psi(t)\rangle$ «представления» Шредингера, описывающий динамическое состояние системы, в этом представлении дается «волновой функцией»

$$\psi(E,\ \alpha;\ t) \equiv \langle E\alpha\,|\,\psi(t)\rangle,$$

которая удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(E,\ \alpha;\ t) = \langle E\alpha\,|\,H\,|\,\psi(t)\rangle = E\psi(E,\ \alpha;\ t).$$

Таким образом, имеем

$$\psi(E\alpha;\ t) = \psi(E\alpha;\ t_0)\,e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)}.$$

Зная вектор состояния $\{E\alpha\}$ в начальный момент времени, легко определить его эволюцию с течением времени. На практике вектор в начальный момент времени часто дается в другом представлении, например, представлении $\{q\}$. Уравнение движения будет, следовательно, решено, если мы сумеем перейти от представления $\{q\}$ к представлению, где H диагонален. С математической точки зрения задача построения унитарной матрицы, обеспечивающей эту смену представления, эквивалентна задаче о собственных значениях оператора H в представлении $\{q\}$, т. е. решению в этом представлении стационарного уравнения Шредингера.

Раздел IV. КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

§ 20. Системы с неполной информацией и смешанные состояния

Когда динамическое состояние системы известно не полностью, некоторые предсказания о ее поведении все же могут быть сделаны, если прибегнуть к обычным статистическим методам. Обсуждение этого вопроса, начатое в гл. V (§ 16), без труда можно изложить в рамках общего формализма.

---

[9]) В своей первоначальной форме матричная механика Борна, Гейзенберга и Иордана была частной формулировкой квантовой теории в «представлении» Гейзенберга, выраженной в представлении, где диагональна энергия.

Динамическое состояние квантовой системы известно полностью, если удалось точно определить значения переменных, составляющих какой-либо полный набор совместных наблюдаемых; в этом случае состояние системы может быть представлено некоторым вектором $|\ \rangle$. Если же сведения, которыми мы располагаем относительно системы, не являются полными, то можно только указать некоторые вероятности $p_1, p_2, \ldots, p_m \ldots$ того, что система находится в динамических состояниях, представляемых кет-векторами $|1\rangle, |2\rangle, \ldots, |m\rangle, \ldots$ Иначе говоря, состояние системы представляется не единственным вектором, а статистической смесью векторов.

Предположим, что мы измеряем некоторую величину A. Среднее значение $\langle A\rangle$ результатов измерения имеет вероятность p_m быть равным $\langle A\rangle_m = \langle m|A|m\rangle/\langle m|m\rangle$. Поэтому, предполагая, что векторы $|1\rangle, |2\rangle, \ldots, |m\rangle, \ldots$ нормированы на единицу, можно написать

$$\langle A\rangle = \sum_m p_m \langle m|A|m\rangle. \tag{62}$$

Та же формула дает среднее значение произвольной функции $F(A)$, если заменить A на $F(A)$; отсюда мы получаем статистическое распределение результатов измерения.

§ 21. Матрица плотности [10])

Смешанные состояния особенно удобно описывать с помощью оператора

$$\rho = \sum_m |m\rangle p_m \langle m|. \tag{63}$$

В этом выражении векторы $|m\rangle$ нормированы на единицу (но не обязательно ортогональны), а величины p_m имеют характерные свойства статистических весов, т. е.

$$p_m \geqslant 0, \quad \sum_m p_m = 1. \tag{64}$$

Оператор ρ называется *матрицей плотности* или *статистическим оператором.*

Среднее значение наблюдаемой A есть след ρA

$$\langle A\rangle = \mathrm{Sp}\, \rho A. \tag{65}$$

Действительно,

$$\mathrm{Sp}\, \rho A = \sum_m p_m\, \mathrm{Sp}\, (|m\rangle\langle m|A),$$

[10]) Полное изложение свойств матрицы плотности можно найти в работе *U. Fano,* Rev. Mod. Phys. 29, 74 (1957).

и чтобы доказать эквивалентность формул (62) и (65) достаточно показать, что

$$\operatorname{Sp}(|m\rangle\langle m|A) = \langle m|A|m\rangle.$$

Поскольку оператор $P_m = |m\rangle\langle m|$ есть оператор проектирования и его след равен 1 (уравнение (VII.88)), имеем

$$\operatorname{Sp} P_m A = \operatorname{Sp} P_m^2 A = \operatorname{Sp} P_m A P_m = \operatorname{Sp} |m\rangle\langle m|A|m\rangle\langle m| = \\ = \langle m|A|m\rangle \operatorname{Sp} P_m = \langle m|A|m\rangle.$$

Те же выкладки, но в случае $A = 1$, дают условие нормировки

$$\operatorname{Sp} \rho = 1.$$

Конечно все эти выводы относятся и к любой функции наблюдаемой A, так что можно написать

$$\langle F(A)\rangle = \operatorname{Sp} \rho F(A).$$

Зная ρ, можно вывести статистическое распределение результатов измерения A.

Если P_D — оператор проектирования на подпространство, натянутое на собственные векторы A, принадлежащие собственным значениям, располагающимся в некоторой области D спектра A, то вероятность w_D найти результат измерения в области D есть $\sum_m p_m \langle m|P_D|m\rangle$ (см. уравнение (5)), т. е.

$$w_D = \operatorname{Sp} \rho P_D. \tag{66}$$

В частности, вероятность найти систему в квантовом состоянии, представляемом вектором $|\chi\rangle$ (с нормой, равной 1), есть

$$w_\chi = \operatorname{Sp}(\rho|\chi\rangle\langle\chi|) = \langle\chi|\rho|\chi\rangle. \tag{67}$$

Задания оператора ρ вполне достаточно для вычисления всех измеряемых на опыте величин, их средних значений и статистических распределений результатов измерения, поэтому в дальнейшем мы будем считать вполне одинаковыми два смешанных состояния, имеющих одну матрицу плотности: всякое смешанное состояние полностью определяется своей матрицей плотности.

Чтобы завершить исследование случая смешанных состояний и применения к нему постулатов § 2, остается выяснить, какая матрица плотности представляет динамическое состояние системы после окончания некоторого измерения. Ограничимся, как и в § 2, случаем идеального измерения. Если измерение показало, что система находится в собственном состоянии наблюдаемой A, принадлежащем некоторой области спектра D, то матрица плотности после измерения равна с точностью до нормировочной постоянной проекции $P_D \rho P_D$ оператора ρ, который представлял смешанное состояние до измерения. Соответствующая постоянная должна находиться из условия равенства единице следа оператора; таким образом, она равна величине, обратной $\mathrm{Sp}\, P_D \rho P_D = \mathrm{Sp}\, \rho P_D = w_D$. Изменение (некаузальное) матрицы плотности в процессе измерения может быть поэтому выражено схемой [11])

$$\rho \to \text{идеальное измерение, дающее результат } D \to \frac{P_D \rho P_D}{\mathrm{Sp}\, \rho P_D}.$$

§ 22. Эволюция смешанного состояния во времени

Для начала обратимся к «представлению» Шредингера. Предположим, что в момент времени t_0 динамическое состояние системы представляется статистической смесью векторов (с нормой 1) $|1\rangle_0$, $|2\rangle_0$, ..., $|m\rangle_0$, ... со статистическими весами p_1, p_2, ..., p_m, ... Каждый член смеси эволюционирует согласно закону

$$|m\rangle_t = U(t, t_0)\, |m\rangle_0,$$

и в момент времени t система представляется смесью векторов $|1\rangle_t$, $|2\rangle_t$, ..., $|m\rangle_t$, ... с теми же статистическими весами p_1, p_2, ..., p_m, ... Оператор эволюции $U(t, t_0)$ определен в § 8.

Отсюда можно получить закон эволюции оператора плотности:

$$\rho_t = \sum_m |m\rangle_t\, p_m\, {}_t\langle m| = \sum_m U(t, t_0)\, |m\rangle_0\, p_m\, {}_0\langle m|\, U^\dagger(t, t_0) =$$
$$= U(t, t_0) \Big(\sum_m |m\rangle_0\, p_m\, {}_0\langle m| \Big) U^\dagger(t, t_0) = U(t, t_0)\, \rho_0 U^\dagger(t, t_0).$$

Оператор матрицы плотности в момент времени t получается из оператора матрицы плотности в начальный момент с помощью унитарного преобразования $U(t, t_0)$.

Принимая во внимание уравнение эволюции оператора U (32) и эрмитово сопряженное уравнение, находим

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_t = [H, \rho_t]. \tag{68}$$

Это уравнение Шредингера для матрицы плотности. Его не следует смешивать с уравнением Гейзенберга (40), несмотря на формальное сходство (отличие только в знаке перед коммута-

[11]) Чтобы оправдать это расширение постулата редукции волнового пакета, следует обратиться к детальному исследованию механизма измерения в квантовой механике. См. по этому поводу литературу, цитированную в сноске IV. [10]; см. также работу У. Фано (*U. Fano, loc. cit.*).

тором). Величины, входящие в уравнение (68), являются операторами в «представлении» Шредингера.

Переход от «представления» Шредингера к «представлению» Гейзенберга осуществляется при помощи унитарного преобразования $U^{\dagger}(t, t_0)$. Вследствие этого в «представлении» Гейзенберга оператор матрицы плотности остается «неподвижным» ($\rho_H = \rho_0$), в то время как наблюдаемые изменяются во времени, следуя уравнению Гейзенберга (40).

§ 23. Характеристические свойства матрицы плотности

Оператор матрицы плотности ρ является *положительно определенным эрмитовым* оператором (ср. § VII. 8), *след* его *равен* 1. Действительно, исходя из самого определения ρ по уравнению (63), находим при любых $|u\rangle$

$$\langle u|\rho|u\rangle = \sum_m p_m |\langle u|m\rangle^2 \geqslant 0, \tag{69}$$

$$\operatorname{Sp}\rho = \sum_m \rho_m \operatorname{Sp}(|m\rangle\langle m|) = \sum_m \rho_m = 1. \tag{70}$$

Кроме того, поскольку все p_m положительны и поскольку (неравенство Шварца) $|\langle u|m\rangle|^2 \leqslant \langle u|u\rangle$, имеем

$$\langle u|\rho|u\rangle \leqslant \langle u|u\rangle. \tag{71}$$

Иначе говоря, оператор $1-\rho$ также является положительно определенным.

В общей теории гильбертова пространства показывается, что положительно определенный эрмитов оператор с конечным следом является наблюдаемой с чисто дискретным спектром. Собственные значения ρ все заключены между 0 и 1.

Обратно, *всякий положительно определенный эрмитов оператор ρ со следом 1 можно рассматривать как оператор матрицы плотности.* Действительно, такой оператор есть наблюдаемая и его можно записать в виде

$$\rho = \sum_m \omega_n P_n, \tag{72}$$

где $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n, \ldots$ — отличные от нуля собственные значения, а $P_1, P_2, \ldots, P_n, \ldots$ — операторы проектирования на соответствующие подпространства. Если ни одно из собственных значений не вырождено, то каждое P_n есть элементарный проектор $P_n = |\bar{n}\rangle\langle\bar{n}|$, так что

$$\rho = \sum_n \omega_n |\bar{n}\rangle\langle\bar{n}|. \tag{73}$$

Поскольку $\sum_n \omega_n = \mathrm{Sp}\,\rho$ и $\omega_n = \langle \bar{n}|\rho|\bar{n}\rangle \geqslant 0$, величины ω_n обладают свойствами статистических весов

$$\omega_n \geqslant 0, \quad \sum_n \omega_n = 1,$$

следовательно, ρ есть оператор плотности смешанного состояния, образованного из векторов $|\bar{n}\rangle$ со статистическими весами ω_n [12]). Читатель может сам распространить это рассуждение на случай, когда некоторые собственные значения ρ оказываются вырожденными.

§ 24. Чистые состояния

Формализм оператора матрицы плотности позволяет рассматривать чистые состояния как частные случаи смешанных состояний.

Если известно, что система находится в чистом состоянии $|\chi\rangle$, то можно представлять это состояние как смешанное, но с одним единственным членом смеси $|\chi\rangle$ (по предположению нормированным на 1); оператором матрицы плотности явится проектор

$$\rho_\chi = |\chi\rangle\langle\chi|, \tag{74}$$

при этом

$$\rho_\chi^2 = \rho_\chi. \tag{75}$$

Обратно, если оператор матрицы плотности есть проектор, он представляет чистое состояние; это то состояние, на которое совершается проектирование.

Можно дать два других критерия, позволяющих выяснить, представляет ли оператор матрицы плотности чистое состояние:

1°. Оператор матрицы плотности ρ может быть представлен в виде линейной комбинации проекторов разными способами: выражение (63) не единственно. Но чтобы оператор ρ, определенный уравнением (63), представлял чистое состояние, *необходимо* (и достаточно), чтобы все $|m\rangle$ были равны между собой с точностью до фазы; тогда они представляют одно и то же динамическое состояние, которое и является искомым чистым состоянием (задача 7).

2°. Всякий оператор матрицы плотности ρ, т. е. всякий положительно определенный эрмитов оператор со следом, равным 1, обладает свойством

$$\mathrm{Sp}\,\rho^2 \leqslant 1.$$

[12]) В формуле (73) векторы $|\bar{n}\rangle$ попарно ортогональны. Однако векторы $|m\rangle$, фигурирующие в (63), могут и не обладать этим свойством.

Чтобы он представлял чистое состояние *достаточно* (и необходимо), чтобы (задача 8)

$$\mathrm{Sp}\,\rho^2 = 1. \tag{76}$$

В заключение укажем, что *всегда можно представлять динамическое состояние системы с помощью оператора матрицы плотности, независимо от того, полные или неполные сведения мы имеем об этом состоянии.* Задание этого оператора позволяет определить все физически измеряемые величины, которые должна дать квантовая теория; при этом уравнение (66) играет ту же роль, что и уравнение (5) при векторном представлении состояний. Этот метод имеет то преимущество, что он позволяет единым образом рассматривать как чистые, так и смешанные состояния. Кроме того, *оператор матрицы плотности, представляющий состояние системы, определяется единственным образом*, в то время как вектор, представляющий чистое состояние, определен только с точностью до фазового множителя, а определение смеси векторов, представляющих состояние с неполной информацией, допускает еще больший произвол.

§ 25. Классическая статистика и квантовая статистика

В классической механике динамическое состояние определяется точкой в фазовом пространстве; статистическая смесь состояний представляется некоторым «флюидом» в фазовом пространстве, плотность которого $\rho_{\text{кл}}$ в точке равна вероятности найти систему в состоянии, определяемом этой точкой.

Существует замечательный параллелизм между плотностью в фазовом пространстве $\rho_{\text{кл}}$ и оператором матрицы плотности ρ квантовой теории. Плотность $\rho_{\text{кл}}$ является вещественной положительной величиной, причем интеграл от нее по всему фазовому пространству равен единице

$$\int \rho_{\text{кл}}\, dq\, dp = 1; \tag{77}$$

с другой стороны, ρ есть эрмитов оператор с положительными собственными значениями (положительно определенный оператор), след которого равен 1.

Зная $\rho_{\text{кл}}$ в некоторый момент времени, можно получить среднее значение $\langle A\rangle_{\text{кл}}$ любой функции $A_{\text{кл}}$ динамических переменных q и p, интегрируя $\rho_{\text{кл}}A_{\text{кл}}$ по всему фазовому пространству

$$\langle A\rangle_{\text{кл}} = \iint \rho_{\text{кл}} A_{\text{кл}}\, dq\, dp. \tag{78}$$

Эволюция $\rho_{\text{кл}}$ во времени дается уравнением

$$\frac{\partial \rho_{\text{кл}}}{\partial t} = \{H_{\text{кл}}, \rho_{\text{кл}}\} \tag{79}$$

(это уравнение не следует смешивать с уравнением (42)).

Уравнения (78) и (79) являются классическими аналогами уравнений (65) и (68) соответственно. Мы переходим от выражений классической теории к выражениям теории квантовой, заменяя обычные величины наблюдаемыми, скобки Пуассона — коммутаторами (с учетом множителя $i\hbar$), а *интегрирование по всему фазовому пространству заменяется операцией вычисления следа оператора.*

Эта новая формулировка принципа соответствия оказывается чрезвычайно полезной при распространении на квантовую область основных результатов классической статистической термодинамики. Большинство классических выводов могут быть воспроизведены без изменения. Ограничимся тем, что укажем основные результаты.

Состояние квантовой системы в *термодинамическом равновесии* при температуре T представляется оператором

$$\rho = Ne^{-H/kT}, \tag{80}$$

где H — гамильтониан системы, k — постоянная Больцмана. Постоянная нормировки определяется из условия $\operatorname{Sp} \rho = 1$. Различные термодинамические функции системы вычисляются, как и в классической теории, с помощью *статистической суммы*

$$Z(\mu) = \operatorname{Sp} e^{-\mu H}. \tag{81}$$

Так, для свободной энергии $\mathcal{F}$, энтропии S и энергии E получаем следующие выражения, записанные для $\mu = 1/kT$:

$$\mathcal{F} = -kT \ln Z, \tag{82}$$

$$S = k\left(\ln Z - \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z\right), \tag{83}$$

$$E \equiv \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z. \tag{84}$$

Энтропия системы согласно принципу соответствия, вообще говоря, равна среднему значению оператора $-k \ln \rho$; это значит

$$S = -k \operatorname{Sp}(\rho \ln \rho). \tag{85}$$

Равновесное распределение (80) получается без труда: это распределение, соответствующее заданному среднему значению энергии, для которого энтропия имеет максимальное значение.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Вывести из основного постулата о средних значениях выражение (5) для закона распределения вероятностей результатов измерения данной величины.

2. Рассматривается квантовая система, обладающая одномерным классическим аналогом. Вывести из соотношения коммутации $[q, p] = i\hbar$, что спектр p — непрерывный, простой и заполняет интервал $(-\infty, +\infty)$. Соответствующим образом нормированные собственные векторы p образуют полную ортонормированиую систему в $\mathscr{E}$. Показать, что при подходящем выборе фаз векторов $|p'\rangle$ этой системы действие унитарного оператора $\exp(i\omega q/\hbar)$ (ω — произвольная постоянная) на эти векторы дает

$$\exp(i\omega p/\hbar)\,|\,p'\rangle = |\,p' + \omega\rangle,$$

и что матричные элементы q даются формулой

$$\langle p'\,|\,q\,|\,p''\rangle = i\hbar\delta'(p' - p'').$$

Решить проблему собственных значений q в этом представлении.

3. Производная оператора $A(\xi)$, зависящего явно от непрерывного параметра ξ, по определению равна

$$\frac{dA}{d\xi} = \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{A(\xi+\varepsilon) - A(\xi)}{\varepsilon}.$$

Показать, что:

1°. Если $A(\xi)$ есть функция наблюдаемой или нескольких коммутирующих наблюдаемых, то производная находится по обычным правилам дифференцирования. В частности, если O — наблюдаемая, то

$$\frac{d}{d\xi}\left(e^{iO\xi}\right) = iOe^{iO\xi}.$$

2°. Если два оператора дифференцируемы, то

$$\frac{d}{d\xi}(AB) = \frac{dA}{d\xi}B + A\frac{dB}{d\xi},$$

в частности,

$$\frac{d}{d\xi}A^2 = \frac{dA}{d\xi}A + A\frac{dA}{d\xi}.$$

3°. Если A дифференцируем и обладает обратным оператором, то

$$\frac{d}{d\xi}A^{-1} = -A^{-1}\frac{dA}{d\xi}A^{-1}.$$

4. Показать, что оператор $B(t)$, определяемый выражением

$$B(t) = e^{iAt}B_0e^{-iAt},$$

где A и B_0 суть операторы, не зависящие от времени, является решением интегрального уравнения

$$B(t) = B_0 + i\left[A, \int_0^t B(\tau)\, d\tau\right].$$

Решая это уравнение методом итераций, можно получить разложение оператора $B(t)$ по степеням t. Доказать операторное тождество

$$e^{iA}Be^{-iA} = B + i[A, B] + \frac{i^2}{2!}[A, [A, B]] + \ldots$$

$$\ldots + \frac{i^n}{n!}\overbrace{[A, [A, \ldots [A, [A, B]] \ldots]]}^{n \text{ скобок}} + \ldots .$$

Замечание. Условимся рассматривать $[A, B]$ как оператор, получающийся при действии A на B, и обозначим этот оператор символом $A\{B\}$, тогда $A^n\{B\}$ выражает действие A, повторенное n раз. Согласно этим обозначениям

$$A^0\{B\} \equiv B, \quad A\{B\} \equiv [A, B], \quad A^2\{B\} \equiv [A, [A, B]] \text{ и т. д.,}$$

поэтому тождество можно записать в форме

$$e^{iA}Be^{-iA} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} A^n\{B\}.$$

5. Пусть $A(\xi)$ — оператор, зависящий от непрерывного параметра ξ, $dA/d\xi$ — производная оператора по ξ. Доказать операторное тождество

$$e^{-iA}\frac{d}{d\xi}e^{iA} = i\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n+1)!} A^n\left\{\frac{dA}{d\xi}\right\}$$

(обозначения из замечания к задаче 4).

6. Если оператор $U(t)$, дифференцируемый по t, унитарен, то оператор

$$H(t) \equiv i\hbar\frac{dU}{dt}U^{\dagger}$$

будет эрмитов. Обратно, если $U(t)$ подчиняется уравнению

$$i\hbar\frac{d}{dt}U(t) = HU,$$

где H есть эрмитов оператор, возможно зависящий от t, то $U^{\dagger}U$ не зависит от времени t, а $UU^{\dagger}$ есть решение уравнения

$$i\hbar\frac{d}{dt}UU^{\dagger} = [H, UU^{\dagger}].$$

В частности, если U унитарен при $t = t_0$, то он остается унитарным при любых t.

7. Пусть $|1\rangle$, $|2\rangle$, ..., $|M\rangle$ — последовательность векторов с нормой 1, но не обязательно ортогональных. Показать, что необходимым и достаточным условием того, что оператор матрицы плотности

$$\rho = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} |i\rangle\langle i|$$

представляет чистое состояние, является равенство всех векторов с точностью до фазового множителя.

8. Показать, что для того, чтобы положительно определенный эрмитов оператор ρ со следом 1 представлял чистое состояние, необходимо и достаточно, чтобы $\mathrm{Sp}\,\rho^2 = 1$.