Оглавление

Глава 6

Матрица плотности

6.1. Определение матрицы плотности

Запишем среднее значение оператора в некотором состоянии

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \tag{6.1}$$

полагая, что можно выбрать какой-либо дискретный базис $|n\rangle$:

$$\overline{f} = \sum_{n,n'} \langle n'|c^*_{n'} \hat{f} c_n|n\rangle = \sum_{n,n'} c^*_{n'} c_n \langle n'|\hat{f}|n\rangle = \sum_{n,n'} f_{n'n} c^*_{n'} c_n. \tag{6.2}$$

В формуле (6.2) произведение коэффициентов разложения (параметров, определяющих состояние в данном базисе) можно рассматривать как матрицу. Обозначим ее так:

$$\rho_{nn'} = c_n c^*_{n'}, \tag{6.3}$$

тогда определение (6.2) перепишется в виде следа произведения матрицы оператора и новой матрицы (6.3):

$$\overline{f} = \sum_{n,n'} f_{n'n} \rho_{nn'} \equiv \sum_{n,n'} \rho_{nn'} f_{n'n} = \mathrm{Tr} \hat{f} \hat{\rho}_c, \tag{6.4}$$

где введен новый оператор:

$$\hat{\rho}_c : \quad \rho_{nn'} = \langle n|\hat{\rho}_c|n'\rangle. \tag{6.5}$$

Вспомним, что произведение векторов состояния в “обратном” порядке (вектор *кет* слева от вектора *бра*) представляет собой оператор, и перепишем определение оператора $\hat{\rho}_c$ в другом виде:

$$\hat{\rho}_c = \sum_{n,n'} c_n c^*_{n'} |n\rangle\langle n'| = \sum_n c_n|n\rangle \sum_{n'} c^*_{n'} \langle n'| = |\Psi\rangle\langle\Psi|. \tag{6.6}$$

Действительно, для введенного таким образом оператора получаем

$$\langle n|\hat{\rho}_c|n'\rangle = \sum_{k,k'} c_k c^*_{k'} \langle n'|k\rangle\langle k'|n\rangle = \sum_{k,k'} c_k c^*_{k'} \delta_{n',k}\delta_{k',n} = c_n c^*_{n'}.$$

Заметим, что выполняется условие нормировки состояния:

$$\sum_n |c_n|^2 = 1.$$

Введенная нами матрица $\hat{\rho}_c$ эрмитова, действительно:

$$\hat{\rho}^+_c = \sum_{n,n'} (c_n c^*_{n'})^* (|n\rangle\langle n'|)^+ = \sum_{n,n'} c^*_n c_{n'} |n'\rangle\langle n| = \hat{\rho}_c. \tag{6.7}$$

Видно, что след матрицы оператора $\hat{\rho}_c$ равен единице:

$$\begin{aligned} \mathrm{Tr}\hat{\rho}_c &= \sum_{n,n',n''} \langle n''|c_n c^*_{n'}|n\rangle\langle n'|n''\rangle = \sum_{n,n',n''} c_n c^*_{n'} \delta_{n'',n}\delta_{n',n''} = \\ &= \sum_{n,n'} c_n c^*_{n'} \delta_{n,n'} = \sum_n |c_n|^2 = 1, \end{aligned} \tag{6.8}$$

соответственно диагональные матричные элементы определяют *вероятности* обнаружения системы в данном собственном состоянии.

Если квантовая система может быть описана вектором состояния $|\Psi\rangle$, говорят, что она *находится в чистом состоянии*. Для замкнутых систем такая ситуация имеет место всегда *по определению*. Введенная выше матрица (6.3) называется *матрицей плотности* чистого состояния, а оператор (6.5) – соответственно *оператором плотности* или *статистическим оператором*, который удовлетворяет условию чистого состояния:

$$\hat{\rho}^2_c = (|\Psi\rangle\langle\Psi|)^2 = |\Psi\rangle\left(\langle\Psi||\Psi\rangle\right)\langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \hat{\rho}_c. \tag{6.9}$$

Вообще говоря, для чистого состояния введение матрицы плотности совершенно не обязательно, поскольку приводит к переписыванию привычных выражений в другом виде. Однако ситуация радикально изменяется, если мы рассматриваем *незамкнутую систему* или *статистический ансамбль* одинаковых систем. В этом случае систему (ансамбль) уже нельзя описать вектором состояния. Представим себе ансамбль *совершенно одинаковых* замкнутых систем. Мы понимаем, что состояние *каждой* системы задается вектором состояния $|\Psi\rangle$. В собственных состояниях этой системы определен полный набор квантовых чисел, однако само состояние может быть и несобственным, а некоторой суперпозицией (6.1), где n обозначает полный набор величин, определяющих собственное состояние системы. Иными словами, в данном состоянии $|\Psi\rangle$ значения физических величин, вообще говоря, не определены, а получаются в результате измерений с *определенными* вероятностями $|c_n|^2$.

Соответственно каждая система в рассматриваемом ансамбле *одинаковых* систем тоже может находиться в своем состоянии

$$|\Psi^{(a)}\rangle = \sum_n c_n^a |n\rangle, \quad \sum_n |c_n^a|^2 = 1 \tag{6.10}$$

с некоторой вероятностью w_a, уже не имеющей отношения к чисто квантовым свойствам системы, а определяемой *способом создания* (приготовления) данной системы в ансамбле. Если мы теперь зададимся вопросом: чему равно среднее значение данной физической величины *по ансамблю*?, то должны будем усреднить выражение (6.2) по всему ансамблю, т.е. просуммировать средние значения данной величины в *каждой системе* ансамбля

$$\overline{f_a} = \langle \Psi^{(a)} | \hat{f} | \Psi^{(a)} \rangle \tag{6.11}$$

с вероятностью w_a существования системы в данном состоянии в ансамбле:

$$\overline{f}_{\rm ans} = \sum_a w_a \overline{f}_a = \sum_a w_a \langle \Psi^{(a)} | \hat{f} | \Psi^{(a)} \rangle, \quad \sum_a w_a = 1. \tag{6.12}$$

Подставим в определение (6.12) разложение вектора $|\Psi^{(a)}\rangle$ по собственным состояниям (6.10):

$$\overline{f}_{\rm ans} = \sum_a w_a \sum_{n,n'} c_{n'}^{a}{}^{*} c_n^a \langle n' | \hat{f} | n \rangle. \tag{6.13}$$

Поскольку все системы ансамбля *совершенно одинаковы*, это означает, что матричный элемент оператора $\langle n'|\hat{f}|n\rangle = f_{n'n}$ не зависит от индекса суммирования по системам ансамбля, но зависит только от состояния, в котором находится данная система, и его можно вынести из-под знака суммирования по ансамблю:

$$\overline{f}_{\rm ans} = \sum_{n,n'} \langle n' | \hat{f} | n \rangle \sum_a w_a c_{n'}^{a}{}^{*} c_n^a = \sum_{n',n} f_{n'n} \rho_{nn'} = {\rm Tr}(\hat{f}\hat{\rho}).$$

Здесь введено обозначение для матрицы плотности ансамбля систем (подсистем):

$$\rho_{nn'} = \sum_a w_a c_{n'}^{a\,*} c_n^a, \tag{6.14}$$

Соответственно

$$\hat{\rho} = \sum_{n,n'} \sum_a w_a c_{n'}^{a\,*} c_n^a |n\rangle\langle n'|.$$

Вычислим, как и в случае чистого состояния, след матрицы (6.14):

$$\mathrm{Tr}\hat{\rho} = \sum_n \rho_{nn} = \sum_a w_a \sum_n |c_n^a|^2 = \sum_a w_a = 1. \tag{6.15}$$

Здесь мы учли условие нормировки состояния каждой системы в ансамбле и вновь получили условие (6.8). Заметим, что *все диагональные* матричные элементы матрицы неотрицательны: $\rho_{nn} \geq 0$.

Вычислим теперь квадрат матрицы (6.14):

$$\hat{\rho}^2 = \sum_{a,a'} \sum_{n,n'} \sum_{m,m'} w_a w_{a'} c_{n'}^{a\,*} c_n^a c_{m'}^{a'\,*} c_m^{a'} |n\rangle\langle n'||m\rangle\langle m'|.$$

Поскольку состояния в *различных системах ансамбля* ортогональны $\langle n'|m\rangle = \delta_{n'm}$, получаем

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}^2 &= \sum_a w_a^2 \sum_{n,m,m'} c_m^{a\,*} c_n^a c_{m'}^{a\,*} c_m^a |n\rangle\langle m'| = \\
&= \sum_a w_a^2 \sum_{n,m'} c_n^a c_{m'}^{a\,*} |n\rangle\langle m'| \sum_m |c_m^a|^2 = \\
&= \sum_a w_a^2 \sum_{n,m'} c_{m'}^{a\,*} c_{n_a} |n\rangle\langle m'| \neq \rho.
\end{aligned}$$

Возьмем след от квадрата матрицы плотности:

$$\mathrm{Tr}\rho^2 = \sum_a w_a^2 \sum_n |c_n^a|^2 = \sum_a w_a^2 \leq 1. \tag{6.16}$$

Равенство выполняется в единственном случае, только когда для одной какой-то подсистемы $w_{a_0} = 1$, а для всех остальных $w_{a \neq a_0} = 0$.

Как видим, при определении различных физических величин ансамбль систем можно теперь рассматривать как одну систему, находящуюся в некотором состоянии, которое, однако, нельзя выразить в виде суперпозиции (6.1), и поэтому оно не может быть определено в виде некоторого вектора. Действительно, при исследовании системы мы получаем не просто собственные значения с определенными *квантовыми вероятностями*, но еще с вероятностями *статистическими*, определяющими вклад данной системы в ансамбль. Такие состояния называют *смешанными*, их следует описывать матрицей плотности, которую *всегда* можно представить в виде

$$\hat{\rho} = \sum_a w_a |\chi_a\rangle\langle\chi_a|, \tag{6.17}$$

где $|\chi_a\rangle$ – собственные состояния подсистем – суперпозиции (6.10). Если все $w_a = 0$ за исключением одного, приходим к представлению матрицы плотности для чистого состояния (6.6).

Смешанные состояния возникают и при рассмотрении незамкнутых систем, т.е. подсистем некоторых систем. Естественно, в общем случае рассматриваемая подсистема взаимодействует со всей системой, однако вектор состояния *полной* системы можно всегда представить в виде суперпозиции состояний *двух невзаимодействующих* систем: интересующей нас подсистемы и остальной части полной системы. Обозначим состояния подсистемы латинскими буквами $|n\rangle$, а состояния остальной части системы – греческими $|\alpha\rangle$, тогда состояние *всей* системы можно записать в виде

$$|\Psi\rangle = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha} |n\rangle|\alpha\rangle. \tag{6.18}$$

Пусть теперь нам нужно определить значение какой-либо величины f, описывающей подсистему, тогда этой величине соответствует оператор, действующий *только на состояния подсистемы*. Однако среднее значение данного оператора мы должны взять *по состоянию всей системы*:

$$\begin{aligned} \overline{f} = \langle\Psi|\hat{f}|\Psi\rangle = \sum_{n',\alpha',n,\alpha} c^*_{n'\alpha'} c_{n\alpha} \langle\alpha'|\langle n'|\hat{f}|n\rangle|\alpha\rangle = \\ = \sum_{n',n} \langle n'|\hat{f}|n\rangle \sum_{\alpha',\alpha} c^*_{n'\alpha'} c_{n\alpha} \langle\alpha'|\alpha\rangle. \end{aligned} \tag{6.19}$$

Во второй сумме формулы (6.19) стоит скалярное произведение ортогональных векторов, поэтому ее можно рассматривать как усреднение коэффициентов суперпозиции (6.18) по состояниям части системы *внешней*, по отношению к подсистеме. В результате такого усреднения остается матрица, зависящая только от состояний подсистемы:

$$\rho_{n,n'} = \sum_{\alpha} c^*_{n'\alpha} c_{n\alpha}, \tag{6.20}$$

которую теперь можно также рассматривать как матрицу оператора $\hat{\rho}$ по состояниям подсистемы:

$$\rho_{n,n'} = \langle n|\hat{\rho}|n'\rangle.$$

Соответственно перепишем выражение (6.19) с помощью так введенной *матрицы плотности подсистемы*:

$$\begin{aligned}\overline{f} = \langle \hat{f} \rangle = \sum_{n',n} \langle n|\hat{f}|n'\rangle\langle n'|\hat{\rho}|n\rangle = \\ = \sum_{n} \langle n|\hat{f} \left(\sum_{n'} |n'\rangle\langle n'| \right) \hat{\rho}|n\rangle \equiv \mathrm{Tr}(\hat{f}\hat{\rho}).\end{aligned} \tag{6.21}$$

Здесь мы воспользовались свойством полноты системы состояний:

$$\sum_{n'} |n'\rangle\langle n'| = \hat{I}.$$

Как из формулы (6.20), так и из определения (6.21) легко получить, что

$$\mathrm{Tr}\rho = \sum_{n,\alpha} |c_{n\alpha}|^2 = 1, \tag{6.22}$$

и для $\hat{f} = 1$:

$$\langle 1 \rangle = 1 = \mathrm{Tr}\rho\hat{1} = \mathrm{Tr}\rho.$$

6.2. Свойства матрицы плотности

Сформулируем полученные результаты в виде общей сводки свойств матрицы плотности.

1. Матрица плотности эрмитова:
$$\hat{\rho}^{+} = \hat{\rho}, \quad \text{т.е.} \quad \rho_{n'n} = \rho^{*}_{nn'}. \tag{6.23}$$
Из эрмитовости матрицы плотности следует действительность диагональных матричных элементов ρ_{nn}.

2. След матрицы плотности равен единице:
$$\mathrm{Tr}\hat{\rho} = \sum_{n} \rho_{nn} = 1. \tag{6.24}$$

3. Эрмитова матрица плотности всегда может быть приведена к диагональному виду с помощью некоторого унитарного преобразования $\widehat{S}$:
$$\rho_n \delta_{nn'} \equiv w_n \delta_{nn'} = \sum_{kk'} S_{kn} \rho_{kk'} S^{+}_{k'n'}. \tag{6.25}$$
Следовательно, оператор $\hat{\rho}$ *всегда* можно представить в диагональной форме:
$$\hat{\rho} = \sum_{\nu} \rho_{\nu} |\nu\rangle\langle\nu|. \tag{6.26}$$

4. Матрица плотности положительно определена. Это следует из требования неотрицательности среднего значения оператора с неотрицательными собственными значениями. Действительно, рассмотрим среднее значение оператора $\hat{\rho}$ в произвольном состоянии системы $|\chi\rangle$. В силу эрмитовости матрицы плотности ее среднее значение должно быть действительной величиной. Выбрав диагональное представление (6.26), получаем:
$$\langle\chi|\hat{\rho}|\chi\rangle = \sum_{\nu} \rho_{\nu} \langle\chi|\nu\rangle\langle\nu|\chi\rangle = \sum_{\nu} \rho_{\nu} |\langle\nu|\chi\rangle|^2 \geq 0. \tag{6.27}$$
Из этого свойства следует физический смысл диагональных матричных элементов. Поскольку рассмотренный оператор выделяет определенное состояние системы (подсистемы), его среднее значение имеет смысл вероятности обнаружения системы в данном состоянии, следовательно, диагональные матричные элементы матрицы плотности имеют смысл *вероятности* нахождения системы в чистом состоянии $|k\rangle$, т.е.
$$\rho_{kk} = w_k. \tag{6.28}$$

Соответственно $\mathrm{Tr}\rho = \sum_k w_k = 1$ есть полная вероятность нахождения системы в каком-либо из всех возможных ортогональных состояний.

5. Свойство 3) с учетом свойств 2) и 4) приводит к важному следствию:

$$\sum_n \rho_{nn}^2 = \sum_n w_n^2 \leq \left(\sum_n w_n\right)^2 = \\ = \left(\sum_n \rho_{nn}\right)^2 = (\mathrm{Tr}\rho)^2 = 1. \qquad (6.29)$$

Понимая, что левую часть соотношения (6.29) можно записать в представлении, когда матрица плотности недиагональна, получаем обобщение:

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho})^2 = \sum_{nn'} |\rho_{nn'}|^2 \leq 1. \qquad (6.30)$$

Равенство выполняется только в единственном случае, когда система находится *в чистом состоянии.*

Величина (6.30) таким образом имеет очень важное значение для характеристики системы, поэтому имеет свое обозначение:

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho})^2 = \mu \quad - \quad \text{параметр чистоты.} \qquad (6.31)$$

В квантовой механике большую роль играют амплитуды перехода между различными состояниями. Например, пусть система находится в состоянии $|\psi\rangle$, тогда амплитуда перехода в состояние $|\varphi\rangle$ есть скалярное произведение этих двух состояний, соответственно вероятность перехода из исходного состояния в другое есть квадрат модуля амплитуды перехода:

$$w_{\psi\to\varphi} = |\langle\psi|\varphi\rangle|^2.$$

Как помним, матрица плотности чистого состояния определяется простой формулой (6.6), поэтому для вероятности перехода можно записать:

$$w_{\psi\to\varphi} = \langle\psi|\varphi\rangle(\langle\psi|\varphi\rangle)^* = \langle\psi|(|\varphi\rangle\langle\varphi|)|\psi\rangle = \\ = \mathrm{Tr}|\varphi\rangle\langle\varphi||\psi\rangle\langle\psi| = \mathrm{Tr}\left(\rho_\varphi \rho_\psi^+\right). \qquad (6.32)$$

Для определения вероятности перехода (6.32) есть свой термин *fidelity*.

6.3. Эволюция во времени. Уравнение Лиувилля

Уравнение, определяющее временную эволюцию матрицы плотности, получим, выбрав *для определенности* для нее вид в ансамбле подсистем (некогерентной смеси) (6.14), указав явную зависимость состояний от времени:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_a w_a |\psi_a(t)\rangle\langle\psi_a(t)|. \tag{6.33}$$

Вспомним, что изменение состояния во времени определяется оператором эволюции, и перепишем выражение (6.33) в виде

$$\hat{\rho}(t) = \sum_a w_a U(t)|\psi_a(t_0)\rangle\langle\psi_a(t_0)|U^+(t) = \tag{6.34}$$
$$= U(t)\left(\sum_a w_a |\psi_a(t_0)\rangle\langle\psi_a(t_0)|\right)U^+(t) = U(t)\hat{\rho}(t_0)U^+(t).$$

Продифференцируем уравнение (6.34) по времени, подставим определение производных по времени для оператора эволюции и получим

$$\frac{\partial\hat{\rho}(t)}{\partial t} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\widehat{H}, \hat{\rho}(t)\right]. \tag{6.35}$$

Уравнение (6.35) называется *уравнением Лиувилля*. Оно эквивалентно уравнению Шредингера для состояния.

Запишем теперь определение среднего значения какой-либо величины:

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\left(\widehat{A}\hat{\rho}(t)\right) \equiv \mathrm{Tr}\left(\widehat{A}U(t)\hat{\rho}(t_0)U^+(t)\right).$$

Вспоминая, что под знаком Tr операторы можно циклически переставлять, получим

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\left(U^+(t)\widehat{A}U(t)\hat{\rho}(t_0)\right) = \mathrm{Tr}\left(\widehat{A}_{\mathrm{H}}(t)\hat{\rho}(t_0)\right), \tag{6.36}$$

где $\widehat{A}_{\mathrm{H}}(t)$ – оператор в представлении Гайзенберга.

Для консервативной системы, когда гамильтониан явно от времени не зависит, оператор эволюции имеет простой вид, и можно записать:

$$\hat{\rho}(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hbar^{-1}\widehat{H}t}\hat{\rho}(t_0)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\hbar^{-1}\widehat{H}t}. \tag{6.37}$$

Если состояния, представляющие матрицу плотности, обладают определенной энергией (собственные состояния гамильтониана – решения стационарного уравнения Шредингера), получаем, что диагональные матричные элементы не зависят от времени, а недиагональные осциллируют с частотами перехода между соответствующими уровнями энергии:

$$\rho_{nk}(t) = \rho_{nk}(t_0)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\hbar^{-1}(E_k-E_n)t} = \rho_{nk}(t_0)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{kn}t}. \tag{6.38}$$

Среднее значение величины (6.36) теперь можно записать как:

$$\langle A\rangle = \sum_{k,n} A_{kn}\rho_{nk}(t_0)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{kn}t}. \tag{6.39}$$

В заключение этого параграфа полезно записать операторное уравнение (6.35) в виде системы уравнений в каком-либо определенном дискретном базисе:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\rho_{nk}}{\partial t} = \sum_m \left(H_{nm}\rho_{mk} - \rho_{nm}H_{mk}\right). \tag{6.40}$$

6.4. Равновесная матрица плотности

Итак, мы видели, что матрица плотности позволяет описывать свойства ансамбля систем и, таким образом, имеет то же значение, что и вектор состояния в квантовой механике при описании замкнутых систем. Следовательно, матрица плотности должна содержать всю необходимую информацию с точки зрения статистической механики. Статистические свойства систем характеризуются такой важнейшей характеристикой, как *энтропия*, которая определяется как

$$S = -\sum_k w_k \ln w_k, \tag{6.41}$$

где w_k – вероятность нахождения системы в *состоянии* k. Поэтому, естественно, выполняются условия

$$\sum_k w_k = 1, \quad 0 \le w_k \le 1, \tag{6.42}$$

где суммирование ведется *по всем состояниям.*

Смысл энтропии состоит в том, что ее можно интерпретировать как некоторую меру *недостатка информации* о системе. В частности, если система находится в чистом состоянии $|\nu_0\rangle$, отлично от нуля только $w_{\nu_0} = 1$. В этом случае энтропия равна нулю: информация максимальна, т.е. полная с точки зрения (квантовой) механики.

Представим себе теперь ансамбль систем, которые с равными вероятностями находятся *во всех возможных* состояниях. В таком случае энтропия максимальна, поскольку мы обладаем минимальной информацией. Убедимся в этом, воспользовавшись методом неопределенных множителей Лагранжа, проварьировав выражение (6.41) при условии (6.42):

$$\sum_k (1 + \ln w_k + \lambda)\, \delta w_k = 0, \tag{6.43}$$

где λ – неопределенный множитель.

Поскольку каждая из вариаций δw_k независима, уравнение (6.43) удовлетворяется, если

$$\ln w_k = -(1 + \lambda).$$

Как видим, вероятность не зависит от состояния, мы не можем различить состояния систем в ансамбле, а поэтому не обладаем никакой информацией. Поскольку λ не зависит от состояния, энтропия с полученными вероятностями максимальна.

Поскольку вероятности удовлетворяют условию нормировки (6.42), в результате суммирования по всем состояниям получаем

$$\sum_k w_k = \sum_k \mathrm{e}^{-(1+\lambda)} = \mathrm{e}^{-(1+\lambda)} \Delta\Gamma = 1, \quad \text{или} \quad 1 + \lambda = \ln \Delta\Gamma, \tag{6.44}$$

где $\Delta\Gamma$ – число состояний в системе.

Вспомним теперь основные свойства матрицы плотности, рассмотренные в параграфе 6.2, а именно, свойство (6.27) и (6.25). Следовательно, можно выразить энтропию согласно определению (6.41) через матрицу плотности в *диагональном представлении*:

$$S = -\sum_\nu \rho_\nu \ln \rho_\nu. \tag{6.45}$$

Обратим внимание, что выражение (6.45) можно переписать, используя выражение (6.26):

$$S = -\sum_{\nu,\nu',\nu''} \langle \nu' | (\rho_\nu |\nu\rangle\langle\nu|) |\nu''\rangle\langle\nu''| (\ln\rho_\nu |\nu\rangle\langle\nu|) |\nu'\rangle =$$
$$= -\operatorname{Tr}\hat{\rho}_\nu \ln\hat{\rho}_\nu.$$

Здесь $\hat{\rho}_\nu$ обозначает матрицу плотности, записанную в диагональном представлении.

Поскольку от диагонального представления всегда можно перейти к произвольному, запишем теперь определение энтропии через *оператор* $\hat{\rho}$ в общем виде:

$$S = -\operatorname{Tr}\left(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}\right). \tag{6.46}$$

В дальнейшем будем использовать термины *матрица плотности* и *статистический оператор*.

Определим теперь вид статистического оператора в рассмотренном выше случае, когда все состояния ансамбля систем равновероятны. Проварьируем определение (6.46) при условии равенства единице следа оператора:

$$\operatorname{Tr}(1 + \ln\hat{\rho} + \lambda)\delta\hat{\rho} = 0,$$

или

$$\hat{\rho} = \frac{1}{1+\lambda} \quad - \quad c - \text{число}.$$

Зададим теперь дополнительные сведения об ансамбле систем. А именно, пусть ансамбль характеризуется *энергией*, которая согласно свойствам матрицы плотности *по определению* есть

$$\langle E\rangle = E = \operatorname{Tr}\hat{\rho}\widehat{H}, \tag{6.47}$$

где $\widehat{H}$ – гамильтониан систем ансамбля.

Вновь потребуем максимума энтропии, но теперь еще при одном дополнительном условии (6.47):

$$\operatorname{Tr}(1 + \ln\hat{\rho} + \lambda + \beta\widehat{H})\delta\hat{\rho} = 0.$$

Поскольку все вариации произвольны, получаем

$$\ln\hat{\rho} = -1 - \lambda - \beta\widehat{H},$$

или

$$\hat{\rho} = \mathrm{e}^{-(1+\lambda)}\mathrm{e}^{-\beta\widehat{H}}. \tag{6.48}$$

Первая экспонента в формуле (6.48) может быть выражена через *статистическую сумму* из условия нормировки матрицы плотности $\mathrm{Tr}\hat{\rho} = 1$:

$$\mathrm{e}^{1+\lambda}\mathrm{Tr}\,\mathrm{e}^{-\beta\widehat{H}} \equiv Z. \tag{6.49}$$

Можно теперь переписать выражение (6.48), используя определение (6.49):

$$\hat{\rho} = Z^{-1}\mathrm{e}^{-\beta\widehat{H}}. \tag{6.50}$$

Оставшийся неопределенный параметр β находится из условия (6.47):

$$\langle E\rangle = Z^{-1}\mathrm{Tr}\widehat{H}\mathrm{e}^{-\beta\widehat{H}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z. \tag{6.51}$$

Таким образом, параметр β определяется величиной средней энергии. В термодинамическом пределе

$$\beta = \frac{1}{T}. \tag{6.52}$$

Здесь и далее мы измеряем температуру в единицах энергии (или полагаем постоянную Больцмана $k_{\mathrm{B}} = 1$).