

Лекция 1

- **Введение в статистическую физику и термодинамику.**
- **Макроскопические и микроскопические состояния.**
- **Понятия равновесия и релаксации. Локальное равновесие.**
- **Фазовое пространство.**
- **Понятие статистического ансамбля. Статистическая независимость подсистем.**
- **Теорема Лиувилля.**
- **Матрица плотности.**
- **Уравнение Лиувилля-Неймана.**

Литература

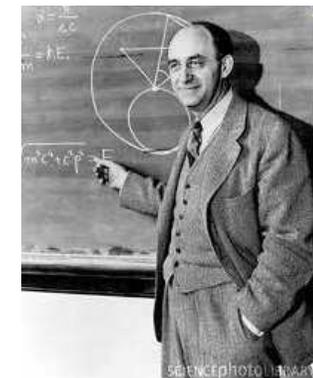
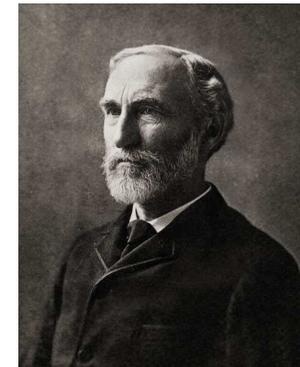
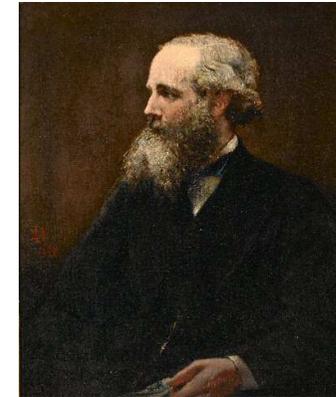
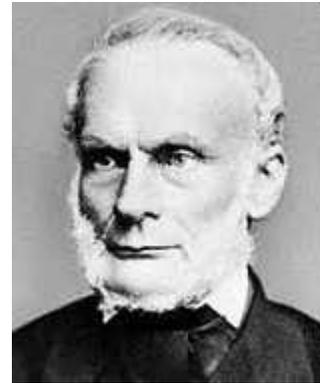
- Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика. Часть 1
- Ричард П. Фейнман, Статистическая механика: курс лекций, М.: Мир, 1975
- Ю.Л. Климонтович, Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
- Р. Кубо, Статистическая механика. М.: Мир, 1967
- А. Зоммерфельд Термодинамика и статистическая физика. М., 1955
- П. Ландсберг, Задачи по термодинамике и статистической физике. М.: Мир, 1974.
а также
- F.Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. McGraw-Hill, 1965
- M. Kardar, Statistical Physics of Particles, Cambridge, 2007
- H. B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, Wiley, 1985
- <http://ocw.mit.edu/courses/physics/8-333-statistical-mechanics-i-statistical-mechanics-of-particles-fall-2007/index.htm>
- http://www-physics.ucsd.edu/students/courses/spring2010/physics210a/LECTURES/210_COURSE.pdf
- <http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/statphys.html>

- И Т. Д....

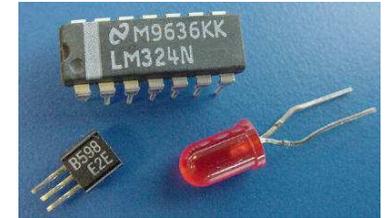
О чем этот курс лекций?

- **Термодинамика** рассматривает макроскопические свойства физических систем состоящих из большого числа частиц (молекул) игнорируя их индивидуальные свойства и поведение.
- **Статистическая физика** связывает микроскопическое и макроскопическое описание физических систем устанавливая связь законов термодинамики со статистическим поведением большого числа молекул.

Д. Берну́лли (1738)
Р. Клаузиус (1857)
Д.К.Максвелл (1860)
Л. Больцманн (1871)
М. Планк (1900)
Дж. Гиббс (1902)
А.Эйнштейн (1905)
М.Смолуховский (1906)
П.Ланжевен (1908)
П.Дебай (1912)
Ш.Бозе (1924)
Э.Ферми (1926)
П.Дирак (1927)



Термодинамика



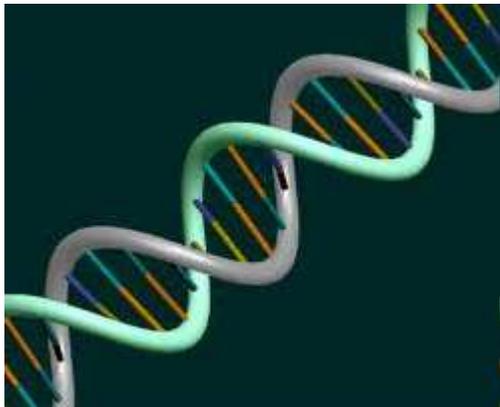
Устанавливает макроскопические законы описывающие :

Материалы

твердые тела
жидкости
газы
плазма
полимеры
и т.д....

Явления

теплопроводность
тепловое излучение
фазовые переходы
горение и взрывы
биологические процессы
и т.д....



Введение в статистическую физику и термодинамику

Около 300 лет тому назад исследователи поняли что многие физические системы могут быть описаны сравнительно небольшим набором параметров, связанных друг с другом простыми соотношениями.

Эти параметры описывают **тепловые**, **геометрические** и **динамические** свойства описываемой системы.

Типичный пример: уравнение состояния идеального газа, связывающее давление и объем газа с его температурой:

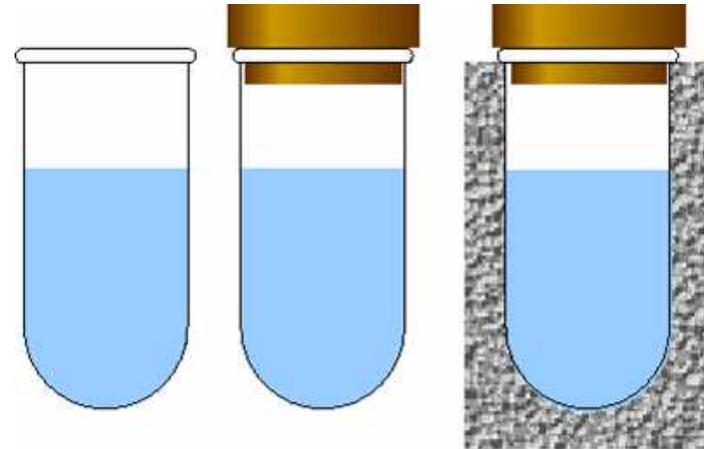
$$pV = Nk_B T$$

Термодинамические системы и макроскопические параметры

Открытые системы могут обмениваться с окружающей средой как веществом так и энергией

Закрытые системы могут обмениваться с окружающей средой энергией но не веществом

Изолированные системы не могут обмениваться с окружающей средой ни энергией ни веществом



Макроскопические параметры:

Внутренние и внешние (например, усредненные значения температуры, давления, энергии, напряженности электромагнитного поля и т.д.)

Интенсивные (не зависящие от массы системы) **и экстенсивные** (зависящие от массы системы)

Макроскопические и микроскопические состояния

- Термодинамика рассматривает системы состоящие из очень большого числа частиц, например в 1 литре газа находится около 10^{22} молекул.
- Можно описать поведение одной частицы решая уравнение Ньютона (классическая механика) или уравнение Шредингера (квантовая механика), но практически невозможно решить эту задачу даже для системы состоящей из 30-40 частиц.
- Основная идея термодинамического подхода заключается в описании систем со многими степенями свободы несколькими измеряемыми параметрами, как например **плотность, давление, объем, температура** и т.д.
- Заданное таким образом термодинамическое состояние называется **макроскопическим**
- Если мы описываем систему максимально полно задавая все ее динамические переменные, то соответствующее состояние называется **микроскопическим**

Макроскопическое описание отличается от микроскопического!

- Для отдельной частицы макроскопические параметры не определены, бессмысленно говорить о температуре электрона.
- Все уравнения классической и квантовой механики симметричны относительно инверсии времени: (второй закон Ньютона $F = dp/dt$, инвариантен относительно преобразований $t \rightarrow -t$ и импульса $p \rightarrow -p$).
- Процессы происходящие с макроскопическими системами часто являются необратимыми (**стрела времени**).



Усреднение

Основная идея статистической механики:

Все макроскопические параметры наблюдаемые при измерении представляют собой результат усреднения по соответствующим микроскопическим состояниям.

Корректное усреднение требует статистических предположений о распределении микроскопических состояний.

Задача **статистической механики** состоит в определении подходящего метода усреднения и теоретическом вычислении макроскопических параметров.

Задача **термодинамики** состоит в выводе физических законов из данных экспериментов без учета атомно-молекулярной структуры объектов.

Нулевой закон термодинамики

Одним из основных положений термодинамики, иногда называемым **«нулевым законом термодинамики»** состоит в том, что любая замкнутая изолированная система предоставленная сама себе вне зависимости от начального состояния с течением времени эволюционирует в **состояние термодинамического равновесия** в котором характеризующие ее макроскопические параметры не зависят от времени.

Процесс установления равновесия называется **релаксацией**, время этого процесса называется **временем релаксации** .

Состояние равновесия системы означает также что ее части (подсистемы) также находятся в равновесии, как внутреннем так и друг с другом, между ними не происходит обмена энергией и веществом.

Локальное равновесие

Термодинамическая система характеризуется набором параметров, равновесное состояние по одному из них не обязательно означает равновесия по другим параметрам (неполное равновесие).

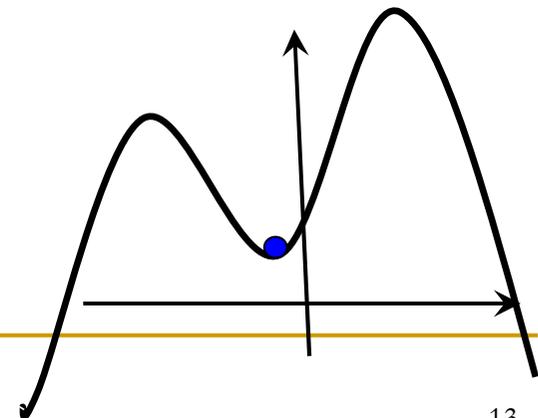
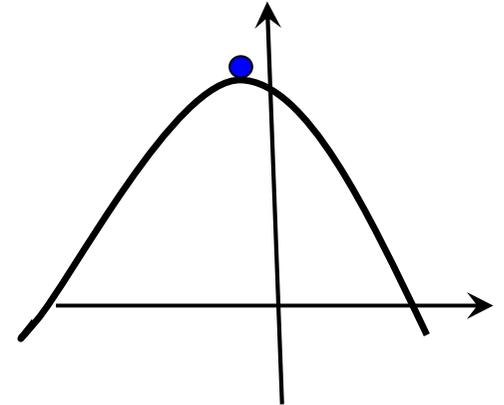
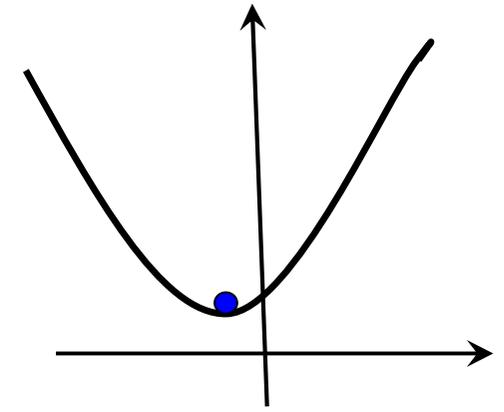
Число макроскопических параметров возрастает по мере отклонения системы от полного равновесия.

Состояние термодинамического равновесия называется **устойчивым**, если в этом состоянии не происходит изменения макроскопических параметров системы. Однако, возможны малые флуктуации параметров не выводящие систему из равновесного состояния.

Локальное равновесие означает что система состоит из набора подсистем, каждая из которых сама по себе находится в состоянии внутреннего равновесия, но равновесия между подсистемами не наблюдается.

Типы равновесия

- **Устойчивое равновесие:**
(система находится в потенциальном минимуме, локальные флуктуации и возмущения из него не выводят)
- **Неустойчивое равновесие:**
(система находится в потенциальном максимуме, локальные флуктуации и возмущения выводят систему из равновесия)
- **Метастабильное равновесие:**
(система находится в локальном минимуме, локальные флуктуации и возмущения могут вывести систему из равновесия)



Классическое фазовое пространство

Пусть (q_1, q_2, \dots, q_n) – обобщенные координаты классической системы с n степенями свободы и пусть (p_1, p_2, \dots, p_n) – соответствующие импульсы.

Микроскопическое состояние системы определяется заданием значений $(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n)$

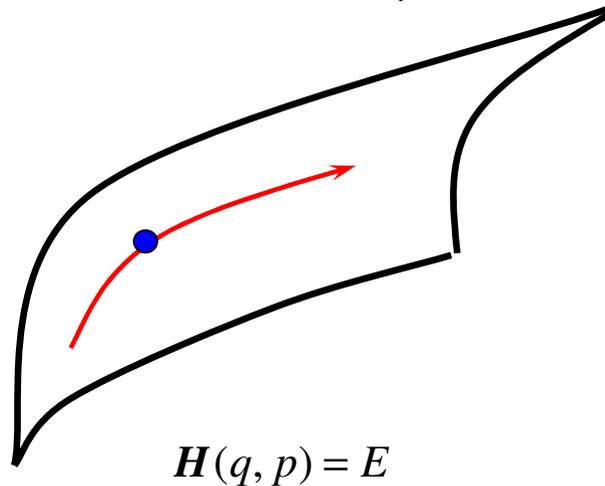
Пространство четной размерности $2n$ с координатами (q_n, p_n) называется **фазовым пространством** системы.

Каждая точка фазового пространства соответствует микроскопическому состоянию, эволюция которого задает непрерывную кривую в фазовом пространстве (Дж. Гиббс, 1902).

Фазовые траектории

Если задан гамильтониан системы $H(q,p)$, ее эволюция в фазовом (конфигурационном) пространстве вдоль фазовой траектории полностью определяется каноническими уравнениями движения

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (1.1)$$



$$H(q, p) = E \quad (1.2)$$

Следовательно, фазовая траектория принадлежит поверхности постоянной энергии (эргодическая поверхность).

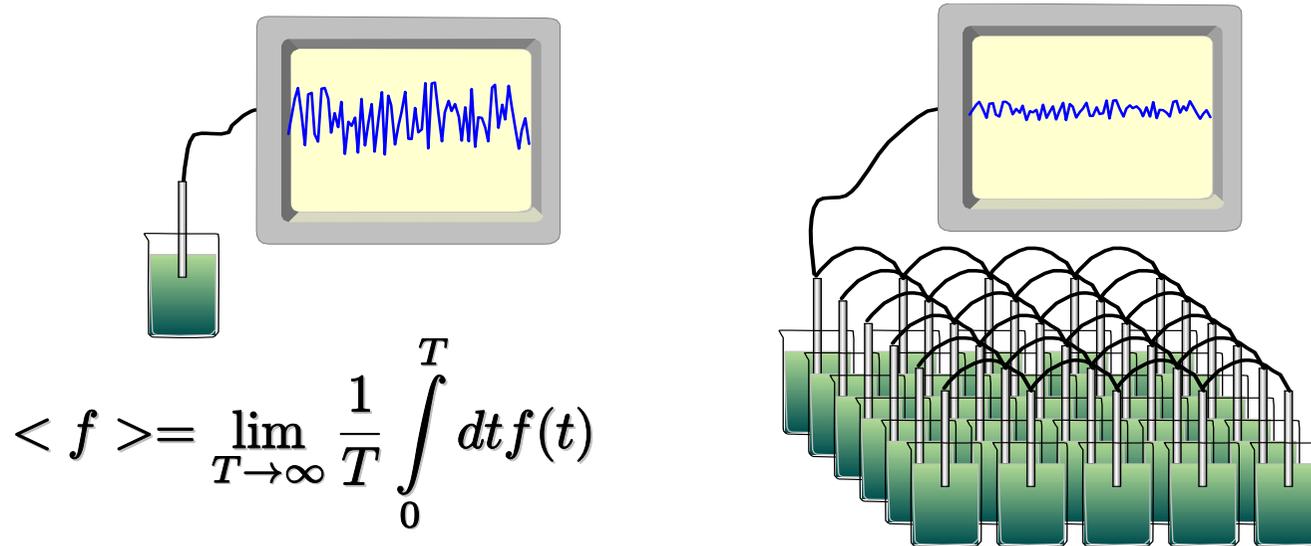
μ - пространство и Γ - пространство

μ - *пространство* определяется как микроскопическое фазовое пространство одной частицы (молекулы). Макроскопическое фазовое пространство всей системы (Γ - *пространство*) является суммой всех μ - пространств.

Набор всех возможных микроскопических состояний представляет собой непрерывное множество фазовых точек, каждая из которых может двигаться по своей фазовой траектории. Общая картина эволюции описывается функцией распределения $\rho(q,p;t)$, которая в произвольный момент времени t задает число фазовых точек в элементе объема $(d^{3N}q d^{3N}p)$ около точки фазового пространства (q,p) как $\rho(q,p;t) d^{3N}q d^{3N}p$.

Функция распределения $\rho(q,p;t)$ определяет каким образом входящие в ансамбль элементы распределены по всем возможным состояниям в различные моменты времени.

Статистический ансамбль



Вместо серии наблюдений и измерений макроскопических параметров системы можно провести одно измерение состояния набора систем идентичных данной системе. Такой набор называется **статистическим ансамблем**.

Альтернативное определение: Статистическим ансамблем называется набор всевозможных состояний данной системы

Функция распределения

Предположим что вероятность найти систему в элементе фазового объема $d\Gamma \equiv dpdq \equiv dp_1, \dots, dp_s, dq_1, \dots, dq_s$ около точки (p, q) равна $d\omega(p, q) = \rho(q, p)d\Gamma$. Статистическое среднее данной физической величины $f(p, q)$ тогда определяется как

$$\langle f \rangle = \frac{\int d^{3N}q d^{3N}p f(q, p) \rho(q, p; t)}{\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q, p; t)} \quad (1.3)$$

Интуитивно, фазовый портрет системы можно представить как набор точек распределенных в фазовом пространстве с плотностью ρ . Альтернативно, его можно рассматривать как набор различных состояний большого числа идентичных макроскопических систем.

Свойства функции распределения $\rho(q, p)$:

$$\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q, p; t) = \text{сумма вероятностей всех возможных состояний в ансамбле;}$$
$$\rho(q, p; t) \geq 0$$

Нормировка функции распределения

$\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q, p; t) = 1$ Классическая нормировка (Ландау-Лифшиц)

Квантовомеханическое соотношение неопределенности:

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq 2\pi\hbar$$

Минимальный размер клетки фазового пространства одной частицы равен $(2\pi\hbar)^3$, а фазового пространства N частиц - $(2\pi\hbar)^{3N}$.

Заметим, в квантовой механике перестановка N тождественных частиц не меняет состояние системы, то есть $d\omega(p, q) = \rho(q, p) d\Gamma$.

Квантовомеханическая нормировка: $\int d\Gamma \rho(q, p; t) = 1$

$$d\Gamma = \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}; \quad d\omega = \rho(p, q; t) \frac{dpdq}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}$$

Статистическая независимость подсистем.

Во многих случаях замкнутая макроскопическая система может быть «разбита» на несколько подсистем, которые слабо взаимодействуют друг с другом. При этом каждая из подсистем является квазизамкнутой. **Статистическая независимость** подсистем означает что состояние, в котором находится одна из подсистем никак не влияет на состояния других подсистем.

Пусть $dp^{(1)}dq^{(1)}$, $dp^{(2)}dq^{(2)}$ - элементы объема двух подсистем. Тогда вероятность того, что составная система находится в элементе фазового объема $dp^{(12)}dq^{(12)} = dp^{(1)}dq^{(1)}dp^{(2)}dq^{(2)}$ разбивается на произведение вероятностей:

$$\rho_{12}dp^{(12)}dq^{(12)} = \rho_1dp^{(1)}dq^{(1)}\rho_2dp^{(2)}dq^{(2)} \quad (1.4)$$

Так что $\rho_{12} = \rho_1\rho_2$ и $\langle f_1f_2 \rangle = \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle$

Верно и обратное: факторизация функции распределения означает что система состоит из статистически независимых подсистем.

Флуктуации и средние значения

Физическая величина $f(p,q)$ со временем флуктуирует около своего среднего значения $\langle f(p,q) \rangle$.

Среднеквадратичная флуктуация: $\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle} = \sqrt{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle}$

Очевидно что $\langle \Delta f \rangle = 0$ и

$$\begin{aligned} \langle (\Delta f)^2 \rangle &= \langle f^2 - 2f \langle f \rangle + \langle f \rangle^2 \rangle = & (1.5) \\ \langle f^2 \rangle - 2 \langle f \rangle \langle f \rangle + \langle f \rangle^2 &= \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \end{aligned}$$

Разобьем макроскопическую систему на большое число подсистем (частиц) и рассмотрим аддитивную величину f :

$$f = \sum_{i=1}^N f_i, \quad \langle f \rangle = \sum_{i=1}^N \langle f_i \rangle \quad \langle (\Delta f)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \Delta f_i \right)^2 \right\rangle$$

Понятно что с ростом числа частиц $\langle f \rangle \sim N$

В силу статистической независимости

$$\langle \Delta f_i \Delta f_k \rangle = \langle \Delta f_i \rangle \langle \Delta f_k \rangle = 0, \quad i \neq k$$

тогда

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta f_i)^2 \rangle \sim N$$

и относительная флуктуация убывает как

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}}{\langle f \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = 1/\sqrt{N} \quad (1.6)$$

Среднеквадратичная флуктуация быстро уменьшается с ростом числа частиц

Статистический ансамбль

Совокупность очень большого числа макроскопически одинаковых систем микроскопические состояния которых распределены в фазовом пространстве с плотностью вероятности ρ называется статистическим ансамблем. Функция распределения полностью задает ансамбль.

Функция распределения системы $\rho(q,p)$ по всем микроскопическим состояниям ансамбля в случае неравновесных систем также явно зависит от времени.

Статистический ансамбль называется **стационарным** если функция распределения не зависит от времени:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1.7)$$

В этом случае среднее значение любой физической величины $\langle f(p,q) \rangle$ постоянно то есть система находится в состоянии термодинамического равновесия. Какие ограничения накладывает условие (1.7) на передвижение точек фазового пространства?

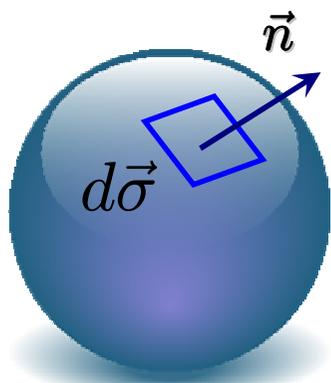
Теорема Лиувилля

Рассмотрим элемент объема фазового пространства $d\omega \equiv (d^{3N}q d^{3N}p)$ и предположим что окружающая его поверхность «сжимается» так что число точек фазового пространства уходящих из объема ω есть

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega \quad (1.8)$$

С другой стороны, поток через окружающую объем ω границу σ есть

$$\int_{\sigma} \rho \vec{v} \cdot d\vec{\sigma} = \int_{\sigma} \rho (\vec{v} \cdot \vec{n}) d\sigma \quad (1.9)$$



где \vec{v} -вектор скорости потока из элемента поверхности $d\vec{\sigma}$, а \vec{n} -вектор нормали к этому элементу. По формуле Остроградского-Гаусса, интеграл (1.9) записывается как

$$\int_{\sigma} \rho (\vec{v} \cdot \vec{n}) d\sigma = \int_{\omega} \text{div}(\rho \vec{v}) d\omega \quad (1.10)$$

Здесь

$$\operatorname{div}(\rho\vec{v}) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho\dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho\dot{p}_i) \right] \quad (1.11)$$

Поскольку в фазовом пространстве число точек сохраняется, по формулам (1.8) and (1.11) получаем

$$\int_{\omega} \operatorname{div} (\rho\vec{v}) d\omega = - \frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega \quad (1.12)$$

или

$$\int_{\omega} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v}) \right) d\omega = 0$$

Поскольку объем ω произволен, выполняется **уравнение непрерывности**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v}) = 0 \quad (1.13)$$

Учитывая (1.11), уравнение непрерывности для движения фазовых точек в фазовом пространстве записывается в виде:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0 \quad (1.14)$$

В силу уравнений движения Гамильтона (1.1)

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H(q_i, p_i)}{\partial q_i \partial q_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \quad (1.15)$$

и из (1.14) мы окончательно приходим к **уравнению Лиувилля**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (1.16)$$

где $\{\rho, H\} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$ - **скобка Пуассона**

Далее, поскольку $\rho \equiv \rho(q, p; t)$, уравнение (1.16) может быть записано как

$$\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (1.17)$$

Для стационарных систем функция распределения системы $\rho(q, p)$ является интегралом движения:

$$\{\rho, H\} = 0$$

Уравнение (1.17) означает что $\rho(p, q; t) = \rho(p + \dot{p}dt, q + \dot{q}dt, t + dt)$

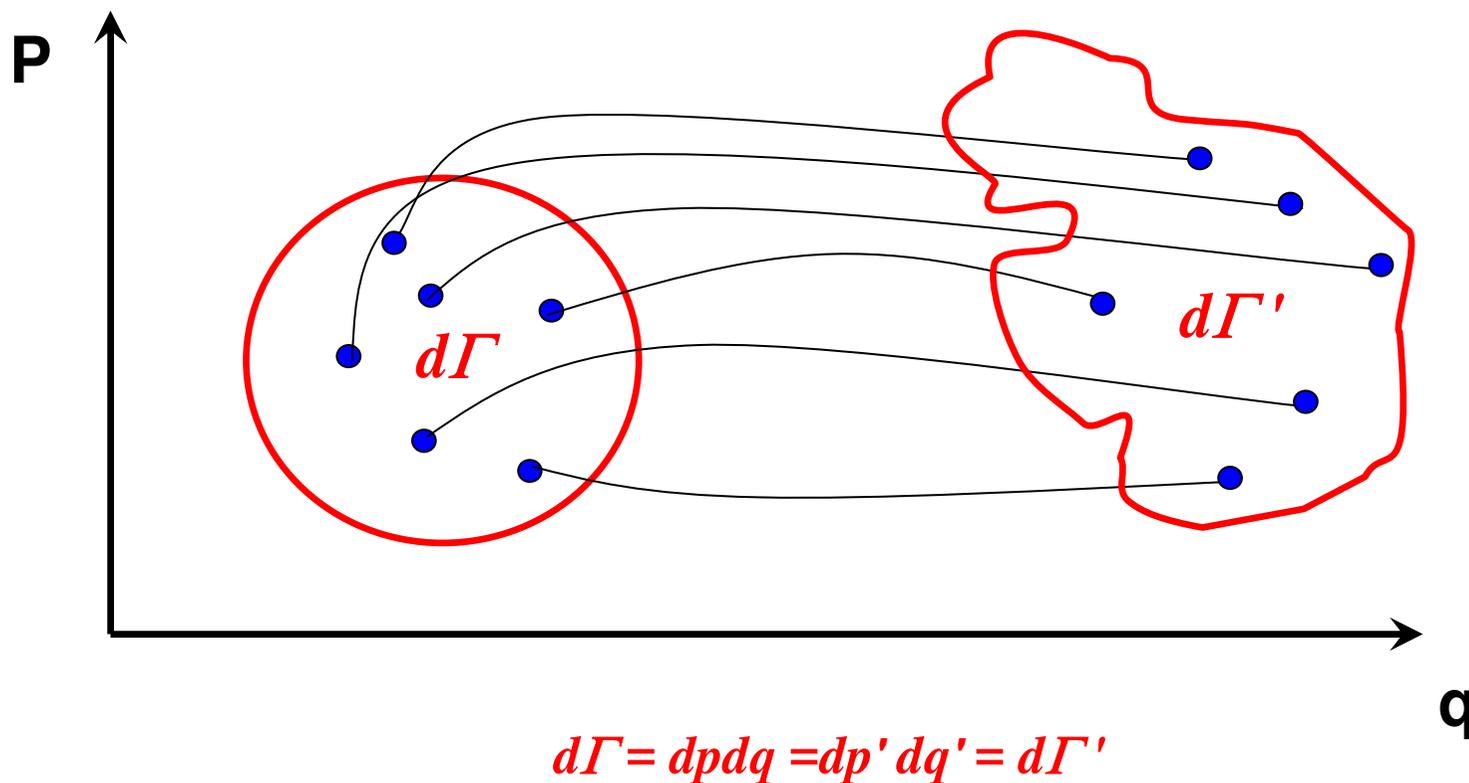
или, $\rho(p, q; t) = \rho(p', q'; t')$ - функция распределения постоянна вдоль фазовых траекторий.

Поскольку все точки фазового пространства находящиеся в момент времени t в элементе объема $d\Gamma \equiv dpdq$ в момент t' перейдут в элемент объема $d\Gamma' \equiv dp' dq'$ выполняется соотношение

$$\rho(p, q; t) dpdq = \rho(p', q'; t') dp' dq' \quad (1.18)$$

Теорема Лиувилля

Движение точек фазового пространства подобно движению несжимаемой жидкости, его объем сохраняется



Интегралы движения

Функция распределения системы $\rho(q,p)$ является интегралом движения, сколько еще интегралов движения существует в фазовом пространстве? Вообще говоря, для *механической* системы с $s=6N$ степенями свободы имеется $2s-1$ интегралов движения, но мы рассматриваем *статистические* ансамбли связанные условием *статистической независимости подсистем*: $\rho_{12} = \rho_1 \rho_2$ и

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad (1.19)$$

Логарифм функции распределения системы $\rho(q,p)$ является *аддитивным* интегралом движения и из всего множества интегралов движения только несколько (7) интегралов обладают этим свойством:

Энергия $E(q,p)$, *импульс* $P(q,p)$, *момент импульса* $M(q,p)$

$$\ln \rho_i = \alpha_i + \beta E_i(p, q) + \gamma P_i(p, q) + \delta M_i(p, q) \quad (1.20)$$

Микроканоническое распределение

Рассмотрим статистический ансамбль с постоянным числом частиц N , находящихся в адиабатической оболочке и имеющих одинаковую энергию с точностью до флуктуаций $\Delta E \ll E$. Предположим что для такой замкнутой равновесной системы функция распределения постоянна в слое фазового пространства между поверхностями постоянной энергии E и $E + \Delta E$ и равна нулю вне этого слоя.

Демократический подход: *Если система находится в состоянии термодинамического равновесия, все состояния равновероятны и число состояний с энергией E есть $\Omega(E)$* . Тогда вероятность того, что система с фиксированной энергией E находится в состоянии $|n\rangle$ есть

$P(n) = \frac{1}{\Omega(E)}$ или, учитывая условия нормировки,

$$\rho(p, q) = \Omega^{-1}(E, N, V)$$

$$\Omega(E, N) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int dpdq \delta(H(p, q) - E) \quad (1.21)$$

Чистый ансамбль

Микроскопические состояния в квантовой механике описываются собственными функциями $\psi(r_1 \dots r_N, t)$ оператора Гамильтона \hat{H} . Эволюция состояния со временем задается уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (1.22)$$

Динамические переменные представляются эрмитовыми операторами действующими в гильбертовом пространстве волновых функций.

Среднее значение переменной A в состоянии ψ есть

$$\langle A \rangle = (\psi^*, A\psi) \equiv \int dx \psi^* A\psi \quad (1.23)$$

и только если ψ есть собственная функция оператора A , известно точное значение этой переменной. Волновая функция ψ описывает **чистое состояние**, а соответствующий ансамбль – набор копий данной системы в данном состоянии – называется **чистым ансамблем**

Проекционный оператор

Рассмотрим оператор $A\psi(x) = \int dx' A(x, x')\psi(x')$ в матричном представлении. Тогда

$$\langle A \rangle = (\psi^*, A\psi) = \int dx dx' A(x, x')\psi^*(x)\psi(x') \equiv \int dx dx' A(x, x')P(x, x')$$

где $P(x, x') = \psi^*(x')\psi(x)$ - **проекционный оператор** на состояние $\psi(x)$, описывающий чистый ансамбль и проецирующий произвольный вектор гильбертова пространства $\phi(x)$ на направление $\psi(x)$:

$$P\phi = (\psi^*, \phi)\psi(x), \quad P^*(x, x') = P(x', x), \quad P^2 = P \quad (1.24)$$

Функциональный след:

$$Sp(P) \equiv \int dx dx' P(x, x') = 1$$

Матрица плотности

Introducing a complete set of orthonormal functions φ_n , the wave functions $\psi^k(t)$ may be written as

$$\psi^k(t) = \sum_n a_n^k(t) \varphi_n \quad (1.17)$$

$$a_n^k(t) = \int \varphi_n^* \psi^k(t) d\tau \quad (1.18)$$

here, φ_n^* denotes the complex conjugate of φ_n while $d\tau$ denotes the volume element of the coordinate space of the given system. Obviously enough, the physical state of the k -th system can be described equally well in terms of the coefficients. The time variation of these coefficients will be given by

$$\begin{aligned}
i\hbar \dot{a}_n^k(t) &= i\hbar \int \varphi_n^* \dot{\psi}^k(t) d\tau = \int \varphi_n^* \hat{H} \psi^k(t) d\tau \\
&= \int \varphi_n^* \hat{H} \left\{ \sum_m a_m^k(t) \varphi_m \right\} d\tau \\
&= \sum_m H_{nm} a_m^k(t)
\end{aligned} \tag{1.19}$$

where

$$H_{nm} = \int \varphi_n^* \hat{H} \varphi_m d\tau \tag{1.20}$$

The physical significance of the coefficients $a_n^k(t)$ is evident from eqn. (1.17). They are the **probability amplitudes** for the *k-th* system of the ensemble to be in the respective states φ_n ; to be practical the number $|a_n^k(t)|^2$ *represents the probability that a measurement at time t finds the ~~k-th~~ system of the ensemble to be in particular state φ_n .* Clearly, we must have

$$\sum_n \left| a_n^k(t) \right|^2 = 1 \quad (\text{for all } k) \quad (1.21)$$

We now introduce the *density operator* $\hat{\rho}(t)$ as defined by the matrix elements (*density matrix*)

$$\rho_{mn}(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \{ a_m^k(t) a_n^{k*}(t) \} \quad (1.22)$$

clearly, the matrix element $\rho_{mn}(t)$ is the ensemble average of the quantity $a_m(t) a_n^*(t)$ which, as a rule, varies from member to member in the ensemble. In particular, the diagonal element $\rho_{nn}(t)$ is the ensemble average of the probability, $|a_n^k(t)|^2$ the latter itself being a (quantum-mechanical) average.

Equation of Motion for the Density Matrix $\rho_{mn}(t)$

Thus, we are concerned here with a double averaging process - once due to the probabilistic aspect of the wave functions and again due to the statistical aspect of the ensemble!!

The quantity $\rho_{mn}(t)$ now represents the *probability* that a system, chosen *at random* from the ensemble, at time t , is found to be in the state φ_n . In view of (1.21) and (1.22) we have

$$\sum_n |a_n^k(t)|^2 = 1$$

$$\rho_{mn}(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \{a_m^k(t) a_n^{k*}(t)\}$$

$$\sum_n \rho_{nn} = 1$$

(1.23)

Let us determine the equation of motion for the density matrix $\rho_{mn}(t)$.

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{\rho}_{mn}(t) &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[i\hbar \left\{ \dot{a}_m^k(t) a_n^{k*}(t) + a_m^k(t) \dot{a}_n^{k*}(t) \right\} \right] \\
&= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\left\{ \sum_l H_{ml} a_l^k(t) \right\} a_n^{k*}(t) - a_m^k(t) \left\{ \sum_l H_{nl}^* a_l^{k*}(t) \right\} \right] \\
&= \sum_l \left\{ H_{ml} \rho_{ln}(t) - \rho_{ml}(t) H_{ln} \right\} \\
&= (\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H})_{mn}
\end{aligned} \tag{1.24}$$

Here, use has been made of the fact that, in view of the Hermitian character of the operator, $\hat{H}H_{nl}^* = H_{ln}$. Using the commutator notation, Eq.(1.24) may be written as

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0 \tag{1.25}$$

This *equation Liouville-Neiman* is the quantum-mechanical analogue of the classical equation Liouville.

Some properties of density matrix:

- Density operator is Hermitian, $\rho^\dagger = \rho$
- The density operator is normalized
- Diagonal elements of density matrix are non negative $\rho_{\alpha\alpha} \geq 0$
- Represent the probability of physical values $\sum_n \rho_{nn} = 1$