18. 纯与混合系综

定义算符A的本征态满足$A|a\rangle = a|a\rangle$,任意的态矢量$|\alpha\rangle$可以用此基展开

$$
\begin{aligned}
|\alpha\rangle &= \sum_{\alpha} C_a|a\rangle \\
C_a &= \langle a|\alpha\rangle
\end{aligned}
$$

也就是对于态$|\alpha\rangle$，测量出态$|a\rangle$的概率是$|C_\alpha|^2$，我们统计性地制备大量粒子态$|\alpha\rangle$，在这种定义下，统计量期望值的表示是$\langle A\rangle = \sum_\alpha \alpha|C_\alpha|^2$

上述的内容特别标准，这就是纯态的定义，即是可以用态矢量和基矢量完全描述的状态，测量结果与展开系数$|C_\alpha|^2$有关。

现在考虑某个粒子的自旋，其可以表示为z方向自旋本征态的叠加，叠加系数在基础量子力学里是讨论过的，这里给出结果

$$
|\vec{n}\rangle = C_+|z+\rangle + C_-|z-\rangle = e^{i\gamma}[\cos\frac{\theta}{2}|z+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|z-\rangle]
$$

这里的θ和φ是球坐标中的极角和方位角，它们用于描述自旋态$|\vec{n}\rangle$所对应的自旋方向。$e^{i\gamma}$是一个整体的相位因子，由于在计算可观测物理量时，整体相位因子不产生实际影响，所以在后续的讨论中我们可以先不考虑它。$\cos\frac{\theta}{2}$和$\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}$分别是自旋态$|\vec{n}\rangle$在$|z+\rangle$和$|z-\rangle$上的展开系数，它们的模的平方分别代表了测量该自旋态时得到自旋向上（$|z+\rangle$）和自旋向下（$|z-\rangle$）结果的概率。

自旋算符作用于其本征态会得到本征值，也就是其本征方程是

$$
\vec{\sigma}\cdot\vec{n} \equiv \sigma\vec{n}
$$

其中$\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$是泡利矩阵算符，$\vec{n}$是上面提到过自旋的单位矢量，可以表示为$\vec{n} = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$，它在三维空间中描述了自旋的方向，而泡利矩阵的具体形式为：

$$
\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},\ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}
$$

根据矢量点积的定义，$\sigma\vec{n} = n_x\sigma_x + n_y\sigma_y + n_z\sigma_z$，将泡利矩阵和$\vec{n}$的分量代入可得把三个矩阵结果相加：

$$
\sigma\vec{n} = n_x\sigma_x + n_y\sigma_y + n_z\sigma_z = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}
$$

对于自旋$\frac{1}{2}$粒子，泡利矩阵σ_x、σ_y、σ_z分别对应着不同方向上的自旋算符。接下来，再复习一下，我们求解这几个泡利矩阵的本征值和本征态。

对于泡利矩阵$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$，求解本征方程$\sigma_x|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$，即$(\sigma_x - \lambda I)|\psi\rangle = 0$，其中$I$是$2 \times 2$的单位矩阵。该方程有非零解的条件是其系数行列式$\det(\sigma_x - \lambda I) = 0$，也就是$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 1 = 0$，解得本征值$\lambda_1 = 1$和$\lambda_2 = -1$

当本征值$\lambda = 1$时，代入本征方程$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$，得到方程组$\begin{cases} b = a \\ a = b \end{cases}$，为了归一化令$a = \frac{1}{\sqrt{2}}$，于是本征态为$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle$；当本征值$\lambda = -1$时，完全类似，本征态为$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle$

显然，类似地也会有
$\sigma_y = 1$，本征态$\frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|-\rangle$
$\sigma_z = 1$，本征态$|+\rangle$

我们有一个结论是这样的，自旋矢量算符的期望值相当于自旋矢量

$$\langle\vec{n}|\vec{\sigma}|\vec{n}\rangle = (\langle\vec{n}|\sigma_x|\vec{n}\rangle, \langle\vec{n}|\sigma_y|\vec{n}\rangle, \langle\vec{n}|\sigma_z|\vec{n}\rangle) = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta) = \vec{n}$$

这个结论的证明麻烦的一点在于，泡利矩阵的定义是2×2基于z方向本征态的，这跟后续的三维空间的自旋矢量不在一个空间里；但事实上我们之前提到过自旋矢量的z方向表示

$$|\vec{n}\rangle = C_+|z+\rangle + C_-|z-\rangle = e^{i\gamma}[\cos\frac{\theta}{2}|z+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|z-\rangle]$$

也就是这种定义下，我们采用列向量表示右矢

$$|\mathbf{n}\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2)\, e^{i\phi} \end{pmatrix}$$

那么泡利矩阵这个时候就可以作用了，而σ_x的作用是调换两个分量的位置，因此现在就可以进行计算了

$$\begin{aligned}\langle\vec{n}|\sigma_x|\vec{n}\rangle &= (\cos\frac{\theta}{2}\langle+| + \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\langle-|)(\cos\frac{\theta}{2}|-\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|+\rangle) \\ &= 2\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}(\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}) = \sin\theta\cos\varphi = n_x\end{aligned}$$

上面第一行把泡利矩阵作用掉了，第二行用了自旋本征态的正交归一性，后面就是欧拉公式了，于是最终就得到了$\sin\theta\cos\varphi$,这正是对应的自旋矢量的分量

对于其他两个方向也是类似的，于是原题得证。至此我们就复习自旋到位了。

19.密度算符

不同于上面对单粒子纯系综的讨论，很多时候我们体系并不是纯的，是无法采用一套基进行描述的，这个时候要引入特定的权重W_i，定义混合系综下的算符的期望值是

$$\begin{aligned}\langle A\rangle = [A] &= \sum_i W_i \langle\alpha^{(i)}|A|\alpha^{(i)}\rangle \\ &= \sum_i W_i (\sum_\alpha \alpha |C_\alpha^{(i)}|^2)\end{aligned}$$

其中第二行用到了基展开。总之，对于混合系综的期望值，要做两次平均，即一次括号内的量子力学平均，一次括号外的加权经典平均

进一步的，我们继续插入单位算符$I=\sum_b |b\rangle\langle b|$，假设这也是完备的，那么上面的公式可以进行改写

$$\begin{aligned}\langle A\rangle &= \sum_i W_i [\sum_{b',b''} \langle\alpha^{(i)}|b'\rangle\langle b'|A|b''\rangle\langle b''|\alpha^{(i)}\rangle] \\ &= \sum_{b',b''} (\sum_i W_i \langle b''|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle)\langle b'|A|b''\rangle\end{aligned}$$

从第一行到第二行交换了部分顺序，这是安全的，因为内积的乘积无所谓先后顺序。但是这个交换其实很关键，因为由此，下面，我们可以定义物理量

$$\rho = \sum_i W_i |\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|$$

这个物理量被称为密度算符，这是很有用的一个定义，我们继续往下看
此时根据定义，上式小括号相当于密度算符的$|b\rangle$表象矩阵元$\rho_{b''b'} = \langle b''|\rho|b'\rangle$，因此公式可以进行进一步的改写

$$
\begin{aligned}
[A] &= \sum_{b',b''} \langle b''|\rho|b'\rangle\langle b'|A|b''\rangle \\
&= \sum_{b',b''} \rho_{b''b'} A_{b'b''} \\
&= \sum_{b''} (\rho A)_{b''b''} \\
&= \mathrm{Tr}(\rho A)
\end{aligned}
$$

第一行只是单纯代入了密度算符的定义第二行改写为矩阵元的形式，由于这个形式对b'求和，这正是矩阵乘积的数学表示，因此变为第三行，而第三行正是求迹的表示，于是就得到了第四行，可以发现这是不依赖于表象的，也就是算符的期望值，有了密度算符，不依赖于具体表象。

下面我们讨论一下ρ的数学性质

首先是密度算符的迹是1，考虑在某个任意的表象下写出迹的表达式

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Tr}(\rho) &= \sum_{i,b'} W_i \langle b'|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle \\
&= \sum_{i,b'} W_i \langle\alpha^{(i)}|b'\rangle\langle b'|\alpha^{(i)}\rangle \\
&= \sum_{i} W_i \langle\alpha^{(i)}|\alpha^{(i)}\rangle \\
&= \sum_{i} W_i \\
&= 1
\end{aligned}
$$

第二行只是交换了一下内积顺序，然后利用完备基的定义改为单位算符作用掉，得到第三行，然后利用态矢量的归一性得到第四行，最后就是利用权重的定义，得到结果1

第二个性质ρ是厄米的，这是显然的，因为根据其定义，权重W_i不会因为共轭而改变，而左右矢进行厄米，会分别变成右左矢，等价于原本的定义，因此是厄米的，这也说明其对角线元素是实数。

考虑之前讨论的自旋系统纯态，现在我们讨论一大堆粒子的混合态，我们由密度算符的厄米性，尽管不知道系统的具体状态，但是，其矩阵表达的形式显然是

$$
\rho = \begin{pmatrix} a & c+id \\ c-id & 1-a \end{pmatrix}
$$

那么根据密度算符的性质，期望值的定义，就是求迹，于是

$$
\begin{aligned}
[\sigma_x] = \mathrm{Tr}(\rho\sigma_x) = \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix}\rho_{11} & \rho_{12}\\ \rho_{12}^* & \rho_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\right] = \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix}\rho_{12} & \rho_{11}\\ \rho_{22} & \rho_{12}^*\end{pmatrix}\right]\\
= 2\mathrm{Re}(\rho_{12})
\end{aligned}
$$

同理$[\sigma_y] = 2\mathrm{Im}(\rho_{12})$

同理$[\sigma_z] = 2\rho_{11} - 1 = \rho_{11} - \rho_{22}$

这样，我们就把任意的混合态自旋系统的自旋期望值计算出来了，一旦代入对应的密度，就直接得到结果。或者我们倒过来说，我们如果实验测定的是上述三个期望值，那么我们也可以写出其密度矩阵的表达式，即

$$
\rho = \begin{pmatrix}\frac{1+[\sigma_z]}{2} & \frac{[\sigma_x]-i[\sigma_y]}{2}\\ \frac{[\sigma_x]+i[\sigma_y]}{2} & \frac{1-[\sigma_z]}{2}\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\left(I + \begin{pmatrix}[\sigma_z] & [\sigma_x]-i[\sigma_y]\\ [\sigma_x]+i[\sigma_y] & -[\sigma_z]\end{pmatrix}\right) = \frac{1}{2}(I + \vec{n}\cdot[\vec{\sigma}])
$$

上面我们定义了一个新的$\vec{n} = ([\sigma_x], [\sigma_y], [\sigma_z])$，其跟泡利矩阵的三个分量的作用也完全类似，注意这跟之前的定义$\vec{n}$用了一个符号，这可能会引起一些混淆，我们需要注意下，但是在纯态系综的情况下，二者是等价的。

至此我们拿到了一个结论是$\rho = \frac{1}{2}(I + \vec{n}\cdot\vec{\sigma})$，我们回过头来验证一下纯态的情况

考虑粒子全部处于态$|\vec{n}\rangle = \left(\cos\frac{\theta}{2}|+z\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-z\rangle\right)e^{i\gamma}$，这里理论上应该写成列向量，读者能理解就行

那么根据密度算符的定义，其权重就是$W = 1$，那么密度算符就只有这一项的张量积，就是

$$
\rho = |\vec{n}\rangle\langle\vec{n}| = \begin{pmatrix}\cos^2\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\\ \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} & \sin^2\frac{\theta}{2}\end{pmatrix}
$$

这里行是$\langle+|$，列是$|-\rangle$的标记，比如第一行第二列的矢量标记是$|+\rangle\langle-|$，第二行第二列是$|-\rangle\langle-|$

在这种纯态情况下，系统z方向自旋期望值为

$$
[\sigma_z] = \mathrm{Tr}(\rho\sigma_z) = \cos^2\frac{\theta}{2} - \sin^2\frac{\theta}{2} = \cos\theta
$$

即一开始定义的$\vec{n}$的z轴分量n_z，这是巧合地有$n_x = [\sigma_z]$，类似地也会有$[\sigma_x] = \sin\theta\cos\varphi$，$[\sigma_y] = \sin\theta\sin\varphi$。当然了这只是纯态下的巧合，因为上面我们新定义的$\vec{n} = ([\sigma_x], [\sigma_y], [\sigma_z])$在纯态下退化为单个粒子的自旋矢量是很符合“物理直觉”的

密度算符除了之前的迹归一性，厄米性，还有纯态下的平方等于自身性质

$$\mathrm{Tr}\rho=1 \quad , \ \rho^\dagger=\rho \quad , \ \rho^2=\rho(\text{纯态})$$

对于纯态，还可进一步推导一个很有用的性质
即$\rho^2|\rho'\rangle=\rho|\rho'\rangle=\rho'|\rho'\rangle$，故有$\rho'(\rho'-1)=0$，此即方程的解意味着纯态的密度取值 要么是 1 要么是 0，又因为迹是1，那么这意味着纯态的密度矩阵的对角元只有一个是1，其他都是零

密度矩阵对某一个基的展开矩阵元的表示是

$$\begin{aligned}\rho_{ij}&=\sum_k W_k\langle b_i|\alpha^{(k)}\rangle\langle\alpha^{(k)}|b_j\rangle\\&=\sum_k W_k\begin{pmatrix}C_i^{(k)}\\ \vdots\\ C_l^{(k)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1^{*(k)} & \cdots & C_j^{*(k)}\end{pmatrix}\end{aligned}$$

当纯态的时候，我们给出两个例子的计算结果
$\rho=|+z\rangle\langle+z|=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}(1\ 0)=\begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix}$

$\rho=|+x\rangle\langle+x|=\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt2}\\ \frac{1}{\sqrt2}\end{pmatrix}(\frac{1}{\sqrt2}\ \frac{1}{\sqrt2})=\begin{pmatrix}\frac12&\frac12\\ \frac12&\frac12\end{pmatrix}$

然后我们给出一个混合态的计算结果
若$\rho=0.75|+z\rangle\langle+z|+0.25|+x\rangle\langle+x|$，则:

$$\begin{aligned}\rho&=0.75\begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix}+0.25\begin{pmatrix}\frac12&\frac12\\ \frac12&\frac12\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}\frac78&\frac18\\ \frac18&\frac18\end{pmatrix}\\&=\frac12[I+\begin{pmatrix}\frac34&\frac14\\ \frac14&-\frac34\end{pmatrix}]\end{aligned}$$

然后我们讨论一下混合态自旋的性质，只注意到这里的密度矩阵可以写为三个泡利矩阵的加和，即$\rho=\frac12[1+\frac14[\sigma_x]+0[\sigma_y]+\frac34[\sigma_z]]$，使用之前的自旋期望的定义，这意味着自旋矢量是$\vec n=(\frac14,0,\frac34)$，$|\vec n|=\frac{\sqrt{10}}{4}<1$，而相比于纯态而言，这个矢量应该是在单位球面上的，模方为1，现在小也就是矢量在球内，不是纯态。

当然了，即使是混合态，迹也是1

$\rho=0.5|+z\rangle\langle+z|+0.5|-z\rangle\langle-z|=\begin{pmatrix}\frac12&0\\0&\frac12\end{pmatrix}$，也有$\mathrm{Tr}=1$