10 Description statistique de systèmes quantiques

Il existe beaucoup de similarités entre la mécanique statistique quantique et classique, mais certains détails sont différents. La différence principale de la description statistique réside dans l'introduction de la *matrice-densité* (l'opérateur-densité) qui remplace la distribution de probabilité dans l'espace des phases.

10.1 Matrice-densité

En mécanique quantique, on considère un espace de Hilbert $\mathcal{H}$. Les états quantiques du système sont caractérisés par des fonctions d'ondes $\psi \in \mathcal{H}$ (des ket-vecteurs $|\psi\rangle$). Comme $\mathcal{H}$ est muni d'un produit scalaire $\langle \cdot \mid \cdot \rangle$, pour chaque ket-vecreur, il existe un bra-vecteur, élément du dual de $\mathcal{H}$ qu'on note $\langle\psi|$. Une observable $\hat{f}$ est un opérateur sur $\mathcal{H}$ et sa moyenne dans l'état $|\psi\rangle$ est donnée par $\langle\hat{f}\rangle = \langle\psi|\hat{f}|\psi\rangle$.

Si on veut introduire une description statistique, on doit considérer un mélange statistique de différents états ψ_i. Notons par p_i la probabilité de l'état ψ_i, alors la moyenne (*statistique* et *quantique*) de $\hat{f}$ devient :

$$\langle\hat{f}\rangle = \sum_i p_i \cdot \langle\psi_i|\hat{f}|\psi_i\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho} \cdot \hat{f})$$

où Tr dénote la trace d'une matrice et

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle\psi_i|$$

est la *matrice-densité*.

Preuve :

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho} \cdot \hat{f}) = \sum_j \langle\psi_j|\hat{\rho} \cdot \hat{f}|\psi_j\rangle = \sum_j \langle\psi_j| \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i| \; \hat{f} \; |\psi_j\rangle =$$

$$\sum_{i,j} p_i \cdot \langle\psi_i|\hat{f}|\psi_j\rangle \cdot \langle\psi_j|\psi_i\rangle = \sum_i p_i \cdot \langle\psi_i|\hat{f}|\psi_i\rangle$$

Noter que $|\psi_i\rangle \langle\psi_i|$ n'est autre que le projecteur P_i sur l'état ψ_i (il satisfait $P_i^2 = P_i$).

La matrice-densité est une description d'un système quantique qui est plus générale que la description en terme de fonction d'onde ψ : elle consiste en un mélange statistique (classique !) de différents états quantiques. Le calcul de la moyenne suivant $\langle\hat{f}\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\cdot\hat{f})$ contient les deux moyennes : la moyenne quantique $\langle\psi_i| \cdot |\psi_i\rangle$ sur chaque état ainsi que la moyenne classique $\sum_i p_i(\cdot)$. Mais dans la matrice-densité, il est impossible de dissocier ces deux moyennes.

Remarque : Pour une même matrice-densité, plusieurs décompositions $\sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle\psi_i|$ peuvent être possibles (la décomposition n'est pas forcément unique).

10.2 Propriétés de la matrice-densité

1. $\hat{\rho}$ est hermitienne ; $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$

   preuve : $\hat{\rho}^\dagger = \left(\sum\limits_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle\psi_i|\right)^\dagger = \sum\limits_i p_i^* \cdot |\psi_i\rangle \langle\psi_i| = \hat{\rho}$ car p_i est réel.

2. $\mathrm{Tr}\hat{\rho} = 1$.

   preuve : $\mathrm{Tr}\hat{\rho} = \sum\limits_i p_i \mathrm{Tr}\, |\psi_i\rangle \langle\psi_i| = \sum\limits_i p_i = 1$.

3. Toutes les valeurs propres de $\hat{\rho}$ se trouvent dans $[0, 1]$.

   preuve :

   $\hat{\rho}$ est hermitienne donc elle peut être diagonalisée dans une base orthonormée (car $\mathcal{H}$ est muni d'un produit scalaire) : $\hat{\rho} = \sum\limits_k \lambda_k |\phi_k\rangle \langle\phi_k|$.

   $$\lambda_k = \langle\phi_k \mid \hat{\rho} \mid \phi_k\rangle = \langle\phi_k| \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i| \phi_k\rangle = \sum_i p_i \cdot \underbrace{|\langle\psi_i \mid \phi_k\rangle|^2}_{\substack{\text{le recouvrement} \\ \text{de deux états}}} \geq 0$$

   et $\mathrm{Tr}\hat{\rho} = \sum\limits_k \lambda_k = 1$

   $\Rightarrow \lambda_k \in [0, 1]$

On a prouvé que toutes les matrices-densité $\hat{\rho} = \sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle\psi_i|$ avec $\sum_i p_i = 1$ et $p_i \in [0, 1]$ obéissent aux propriétés 1, 2 et 3. On peut établir la réciproque, c'est à dire que toute matrice qui obéit à 1, 2 et 3 peut être représentée comme une matrice-densité $\hat{\rho} = \sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle\psi_i|$ (suit de la propriété 1) avec $p_i \in [0, 1]$ (proprieté 3) et $\sum_i p_i = 1$ (proprieté 2).

Donc, les propriétés 1, 2 et 3 forment des conditions nécessaires et suffisantes pour définir l'espace de toutes les matrices-densité.

Exercice : prouver que l'espace des matrices-densités est un domaine convexe de l'espace des opérateurs sur $\mathcal{H}$.

10.3 Etats purs, états mixtes

- Un état pur peut être représenté par une fonction d'onde $\psi \in \mathcal{H}$.
- Un état mixte est un état (statistique) qui n'est pas pur, donc qui est représenté par une matrice-densité $\hat{\rho}$ mais pas par un vecteur de $\mathcal{H}$.

Pour les distinguer, on calcule $\hat{\rho}^2$; en effet, pour un état pur, la matrice-densité dans une base contenant ψ est donnée par $\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle\psi| \Rightarrow \hat{\rho}^2 = |\psi\rangle \langle\psi \mid \psi\rangle \langle\psi| = \hat{\rho}$.

Et réciproquement, si $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$, alors, en écrivant $\hat{\rho}$ dans une base de vecteurs propres (où elle est diagonale), on a que les valeurs propres de $\hat{\rho}$ vérifient : $\lambda_k^2 = \lambda_k \Rightarrow \lambda_k \in \{0, 1\}\, \forall k$, mais $\sum_k \lambda_k = 1 \Rightarrow$ il y a une seule valeur propre $\lambda_i = 1$, et les autres sont toutes nulles $\lambda_{k \neq i} = 0$, donc $\hat{\rho} = |\psi_i\rangle \langle\psi_i|$ est une matrice-densité d'un état pur.

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho} \;\Leftrightarrow \hat{\rho} \text{ correspond à un état pur}$$

10.4 Interprétation de la matrice-densité

On peut donner deux interprétations différentes de la matrice-densité :

1. Une interprétation probabiliste : le système a des probabilités classiques de se trouver dans les différents états ψ_i
2. Une interprétation à partir d'un sous-système Σ : on prépare un système formé du système Σ couplé à un réservoir R dans un état quantique pur décrit par une fonction d'onde $\Psi_{R+\Sigma}$. Si on ne connaît pas l'état du réservoir R après la séparation des deux sous-systèmes, alors l'état de Σ est décrit par la matrice-densité $\mathrm{Tr}_R \left|\Psi_{R+\Sigma}\right\rangle \left\langle\Psi_{R+\Sigma}\right|$ où la trace est prise sur les coordonnées du réservoir.

La différence entre les deux interprétations est plutôt philosophique et ne nous intéresse pas dans ce cours (elle est relilée à la théorie de la mesure quantique).

10.5 Evolution de $\hat{\rho}$ au cours du temps en mécanique quantique

$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi_i\right\rangle = H\left|\psi_i\right\rangle \Rightarrow$ conjugaison $\Rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\psi_i\right| = \left\langle\psi_i\right| H$ donc

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_i p_i \cdot \left|\psi_i\right\rangle\left\langle\psi_i\right|\right) \\
&= i\hbar\sum_i p_i\left(\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi_i\right\rangle\right)\left\langle\psi_i\right| + i\hbar\sum_i p_i \cdot \left|\psi_i\right\rangle\left(\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\psi_i\right|\right) \\
&= \sum_i p_i \cdot \left(H\left|\psi_i\right\rangle\left\langle\psi_i\right| - \left|\psi_i\right\rangle\left\langle\psi_i\right| H\right)
\end{aligned}$$

finalement on trouve l'équation de Schrödinger pour la matrice-densité :

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

La matrice-densité reste invariante au cours du temps si elle commute avec le Hamiltonien H.

Si on écrit la matrice-densité dans la base des vecteurs propres ψ_i de H : $H\left|\psi_i\right\rangle = E_i\left|\psi_i\right\rangle$, et comme $\rho_{ij} = \left\langle\psi_i \mid \hat{\rho} \mid \psi_j\right\rangle \Rightarrow$ l'équation de Schrödinger devient :

$$\begin{aligned}
\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}\right)_{ij} &= \left\langle\psi_i \mid [H, \hat{\rho}] \mid \psi_j\right\rangle = \left\langle\psi_i \mid H \cdot \hat{\rho} \mid \psi_j\right\rangle - \left\langle\psi_i \mid \hat{\rho} \cdot H \mid \psi_j\right\rangle \\
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ij} &= \left(E_i - E_j\right)\rho_{ij} \Rightarrow \\
\rho_{ij}(t) &= \rho_{ij}(t_0) \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(E_i - E_j\right)(t - t_0)\right]
\end{aligned}$$

On en déduit que les éléments diagonaux de la matrice-densité sont invariants au cours du temps. Les éléments non-diagonaux par contre oscillent avec une fréquence $\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$.

Si la matrice-densité est diagonale dans cette base, elle reste invariante au cours du temps: $\rho_{ij} = p_i \cdot \delta_{ij}$. Les éléments diagonaux p_i sont les probabilités d'occuper les états ψ_i propres de l'hamiltonien.