

ROZDZIAŁ 2

PODSTAWY MATEMATYCZNE KWANTOWEJ TEORII MAGNETYCZNEGO REZONANSU

2.1. Funkcje stanu i operatory

Właściwości obiektów w mechanice kwantowej opisuje się za pomocą funkcji falowych albo funkcji stanu. Możliwe są jednak takie stany, których nie możemy opisać za pomocą funkcji falowych. Takie stany można opisać za pomocą macierzy gęstości.

Każdej wielkości fizycznej (pęd, położenie, moment pędu, energia itp.) w mechanice kwantowej jest przyporządkowany odpowiedni operator. Przez operator \hat{A} rozumiemy odwzorowanie, które przekształca dowolną funkcję falową f w odpowiedniej przestrzeni Hilberta w inną funkcję Ψ tej samej przestrzeni Hilberta

$$\hat{A}f = \Psi \quad (2.1)$$

(Przestrzeń Hilberta jest abstrakcyjną przestrzenią o skończonej lub nieskończonej liczbie wymiarów zawierającą wszystkie możliwe stany mikroobektu).

Postuluje się, że relacje zachodzące między wielkościami fizycznymi w mechanice klasycznej, w mechanice kwantowej powinny być zastąpione tego samego typu relacjami między operatorami odpowiadającymi tym wielkościom fizycznym. Za pomocą tej zasady odpowiedniości można otrzymać podstawowe operatory mechaniki kwantowej: operator położenia \vec{r} i operator pędu $\hat{\vec{p}}$

$$\begin{aligned} \vec{r} &\rightarrow x \cdot \vec{i} + y \cdot \vec{j} + z \cdot \vec{k}, \\ \hat{\vec{p}} &\rightarrow -i \frac{h}{2\pi} \left(\frac{d}{dx} \vec{i} + \frac{d}{dy} \vec{j} + \frac{d}{dz} \vec{k} \right). \end{aligned} \quad (2.2)$$

2.1.1. Funkcje własne i wartości własne operatorów

Jeżeli działanie operatora \hat{A} na funkcję Ψ_n sprowadza się jedynie do pomnożenia tej funkcji przez jakąś liczbę a_n

$$\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n, \quad (2.3)$$

to funkcję taką nazywa się funkcją własną operatora \hat{A} , a liczbę a_n - wartością własną operatora \hat{A} , odpowiadającą funkcji własnej Ψ_n .

Może się zdarzyć, że jednej wartości własnej a_n odpowiada więcej niż jedna funkcja własna. Mówimy wtedy, że taki własny stan jest zwyrodniały (zdegenerowany).

2.1.2. Hermitowskie operatory

W mechanice kwantowej używa się zwykle tylko operatorów hermitowskich. Operator \hat{A} nazywamy hermitowskim, jeżeli dla dwóch dowolnych funkcji f i ψ , zachodzi

$$\int \psi^*(\zeta)\hat{A}f(\zeta)d\zeta = \int [\hat{A}\psi(\zeta)]^* f(\zeta)d\zeta, \quad (2.4)$$

przy czym całkowanie odbywa się po całej przestrzeni zmiennej ζ (to może być i niejedna zmienna); gwiazdka w (2.4) oznacza sprzężenie zespolone.

Wyjątkowe znaczenie operatorów hermitowskich, którymi posługujemy się w mechanice kwantowej, polega na tym, że wartości własne operatora hermitowskiego są rzeczywiste

$$a_n = (a_n)^*, \quad (2.5)$$

zaś funkcje własne Ψ_n należące do różnych wartości własnych są do siebie ortogonalne

$$\int \Psi_m^*(\zeta)\Psi_n(\zeta)d\zeta = 0 \quad (\text{dla } n \neq m), \quad (2.6)$$

a zbiór wszystkich funkcji własnych tworzy układ zupełny funkcji, tj. dowolna funkcja $f(\zeta)$ zależna od tych samych zmiennych ζ może być przedstawiona w postaci

$$f(\zeta) = \sum_n c_n\Psi_n(\zeta), \quad (2.7)$$

gdzie sumowanie rozciąga się na wszystkie wartości n .

W mechanice kwantowej zakłada się, że jeżeli badany stan układu jest jednym ze stanów własnych Ψ_n operatora \hat{A} przyporządkowanego odpowiedniej wielkości fizycznej A , to w wyniku obserwacji tej wielkości fizycznej otrzymujemy się zawsze wartość własną a_n odpowiadającą stanowi własnemu Ψ_n . Ponieważ wyniki pomiaru są zawsze wartościami

rzeczywistymi, to w tym miejscu staje się jasne, dlaczego operatory, którymi posługujemy się w mechanice kwantowej są operatorami hermitowskimi.

Jeżeli funkcja stanu f nie pokrywa się z żadną z funkcji własnych Ψ_n operatora \hat{A} , to w tym stanie wielkość fizyczna A nie ma określonej wartości. Przy różnych pomiarach wielkości A w tym stanie f będziemy otrzymywać wyłącznie poszczególne wartości własne a_n operatora \hat{A} . Powtarzając wiele razy te pomiary, możemy określić wartość średnią $\langle A_f \rangle$ tej wielkości w danym stanie f . Zakłada się, że ta wartość średnia powinna się pokrywać z wartością określoną przez

$$\langle A \rangle_f = \int f^*(\xi) \hat{A} f(\xi) d\xi . \quad (2.8)$$

Dla celów praktycznych funkcje własne Ψ_n operatorów hermitowskich są zwykle unormowane

$$\int \Psi_n^*(\xi) \Psi_n(\xi) d\xi = 1 . \quad (2.9)$$

Korzystając z faktu, że funkcję f można przedstawić w postaci kombinacji liniowej (2.7) funkcji własnych Ψ_n i wykorzystując równania (2.3), (2.6) i (2.9) znajdujemy

$$\langle A \rangle_f = \sum_n a_n |c_n|^2 , \quad \sum_n |c_n|^2 = 1 . \quad (2.10)$$

Prawdopodobieństwo zatem tego, że przy pomiarze wielkości fizycznej A w stanie f otrzymamy konkretną wartość własną a_n , jest równe $|c_n|^2$, przy czym, jak wynika z (2.7)

$$c_n = \int \Psi_n^*(\xi) f(\xi) d\xi . \quad (2.11)$$

2.1.3. „Ket” i „bra” stany

W nowszej literaturze funkcje falowe i wartości oczekiwane są przedstawiane w sposób wprowadzony przez P.A.M.Diraca. Notacja Diraca polega na zapisaniu [2.1]

$$\int \Psi_m^*(\xi) \hat{A} \Psi_n(\xi) d\xi = \langle m | \hat{A} | n \rangle . \quad (2.12)$$

Przejście od zwykłej notacji do notacji Diraca polega na zastąpieniu

$$\Psi_n(\xi) \rightarrow |n\rangle \quad - \quad \text{stan} - \text{ket}$$

$$\Psi_m^*(\xi) \rightarrow \langle m | \quad - \quad \text{stan} - \text{bra} \quad (2.13)$$

$$\hat{A}\Psi_n(\xi) \rightarrow \hat{A}|n\rangle$$

$$\int \Psi_m^*(\xi)\hat{A}\Psi_n(\xi)d\xi \rightarrow \langle m|\hat{A}|n\rangle .$$

Nazwy stanów „bra” i „ket” zostały wprowadzone przez angielskiego fizyka P.A.M.Diraca, który stosując opis słowny żartobliwie podzielił słowo „bracket” (w jęz. polskim – „nawias”) na „bra” i „ket”.

2.1.4. Macierze operatorów

Innym powszechnie przyjętym, skróconym zapisem jest oznaczenie wielkości (2.12) symbolem A_{mn}

$$A_{mn} = \langle m|\hat{A}|n\rangle . \quad (2.14)$$

Jeśli wskaźniki n i m przyjmują wartości od 1 do N, możemy zapisać wielkości A_{mn} w postaci macierzy

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} \end{bmatrix} . \quad (2.15)$$

Wielkości A_{mn} nazywamy więc elementami macierzystymi.

Stosując notację Diraca równanie (2.4), definiujące operator hermitowski, możemy zapisać w postaci

$$\langle \Psi | \hat{A} | f \rangle = \left(\langle f | \hat{A} | \Psi \rangle \right)^* . \quad (2.16)$$

Jeżeli $\Psi = \Psi_m^*(\xi)$, $f = \Psi_n(\xi)$, to dla operatora hermitowskiego, uwzględniając (2.12) i (2.14), otrzymujemy

$$A_{mn} = A_{nm}^* . \quad (2.17)$$

Macierz A_{nm} , dla której słuszne są związki (2.17) nazywamy macierzą hermitowską.

2.1.5. Rzutowe operatory

Zgodnie z (2.7) i (2.11) dowolna funkcja ket może być zapisana w postaci

$$|f\rangle = \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n \langle n|f\rangle |n\rangle \quad (2.18)$$

albo

$$|f\rangle = \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|f\rangle . \quad (2.19)$$

Ponieważ, jak wynika z (2.19)

$$|n\rangle \langle n|f\rangle = c_n |n\rangle , \quad (2.20)$$

to możemy rozpatrywać symbol $|n\rangle \langle n|$ jako operator, który przekształca dowolny wektor $|f\rangle$ w rzut tego wektora na stan $|n\rangle$. Operator $|n\rangle \langle n|$ nosi nazwę operatora rzutowego na stan $|n\rangle$ [2.4,2.5].

Dla wektorów bra równanie (2.19) przyjmuje postać

$$\langle f| = \sum_n \langle f|n\rangle \langle n| . \quad (2.21)$$

Sumując (2.20) po n i uwzględniając (2.18) znajdujemy, że

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{1} . \quad (2.22)$$

We wzorze (2.22) operator $\hat{1}$ jest operatorem jednostkowym. Nazwa tego operatora pochodzi z tego, że jak widać ze wzorów (2.19) i (2.21), dla dowolnych ket i bra funkcji $|f\rangle$ i $\langle \Psi|$

$$\hat{1}|f\rangle = |f\rangle , \quad \langle \Psi|\hat{1} = \langle \Psi| , \quad (2.23)$$

a więc

$$\hat{1}\hat{A} = \hat{A}\hat{1} = \hat{A} , \quad (2.24)$$

gdzie \hat{A} jest dowolnym operatorem.

2.1.6. Macierz iloczynu operatorów

Znajdujemy elementy macierzowe C_{mn} operatora \hat{C} , który jest równy iloczynowi dwu operatorów

$$\hat{C} = \hat{A} \cdot \hat{B} . \quad (2.25)$$

Uwzględniając tożsamość (2.24) i (2.22), operator \hat{C} możemy zapisać w postaci

$$\hat{C} = \hat{A} \cdot \hat{B} = \hat{A} \cdot \hat{1} \cdot \hat{B} = \sum_n \hat{A}|n\rangle\langle n|\hat{B} ,$$

skąd wynika

$$\begin{aligned} C_{mk} &= \langle m|\hat{C}|k\rangle = \sum_n \langle m|\hat{A}|n\rangle\langle n|\hat{B}|k\rangle = \\ &= \sum_n A_{mn}B_{nk} = (\hat{A} \cdot \hat{B})_{mk} \end{aligned} \quad (2.26)$$

2.1.7. Ślad macierzy operatora

Śladem macierzy nazywana jest suma diagonalnych elementów macierzy. Operację wyznaczania śladu oznacza się symbolem Tr , a więc ślad macierzy (2.15) operatora \hat{A} jest równy

$$Tr(\hat{A}) = \sum_n A_{nn} = \sum_n \langle n|\hat{A}|n\rangle . \quad (2.27)$$

Dla śladu macierzy operatora istnieje kilka ważnych twierdzeń [2.1]. Jedno z nich brzmi: ślad macierzy operatora nie zależy od układu funkcji $|n\rangle$, dla którego obliczane są macierzowe elementy $\langle n|\hat{A}|n\rangle$. To znaczy, że jeśli mamy dwa układy zupełne funkcji zależnych od tych samych zmiennych ξ : $|n\rangle$ i $|n_1\rangle$ (na przykład, funkcje $|n\rangle$ są własnymi funkcjami operatora \hat{B} , a funkcje $|n_1\rangle$ są własnymi funkcjami operatora \hat{D}), to

$$\sum_n \langle n|\hat{A}|n\rangle = \sum_{n_1} \langle n_1|\hat{A}|n_1\rangle . \quad (2.28)$$

Drugie twierdzenie dotyczy śladu macierzy iloczynu operatorów: ślad macierzy iloczynu dwu operatorów $\hat{A} \hat{B}$ jest równy śladowi macierzy iloczynu operatorów $\hat{B} \hat{A}$, tj.

$$Tr(\hat{A} \cdot \hat{B}) = Tr(\hat{B} \cdot \hat{A}) . \quad (2.29)$$

Jeżeli operator \hat{B} jest równy $\hat{B} = \hat{C}\hat{D}$, to łatwo można pokazać, stosując (2.29), że

$$Tr(\hat{A} \cdot \hat{C} \cdot \hat{D}) = Tr(\hat{C} \cdot \hat{D} \cdot \hat{A}) = Tr(\hat{D} \cdot \hat{A} \cdot \hat{C}) . \quad (2.30)$$

2.1.8. Związki komunikacyjne

Związki komunikacyjne (przemienności) odgrywają ważną rolę w kwantowej teorii MRJ. Komutorem dwu operatorów \hat{A} i \hat{B} w mechanice kwantowej nazywany jest operator \hat{C} , który jest równy

$$\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A} . \quad (2.31)$$

Podajmy tu cztery ważne twierdzenia dotyczące komutatorów [2.1].

$$1. \quad [\hat{A}, (\hat{B}\hat{C})] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] . \quad (2.32)$$

Ze wzoru (2.32) wynika, że

$$[\hat{A}, (\hat{B}\hat{A})] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{A} ,$$

$$[\hat{A}, (\hat{A}\hat{B})] = \hat{A}[\hat{A}, \hat{B}] .$$

$$2. \quad [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] = [[\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}] + [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{C}]] . \quad (2.33)$$

3. Ślad komutatora jest równy zeru

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 .$$

Słuszność tego twierdzenia łatwo sprawdzić wykorzystując (2.29).

$$4. \quad Tr\{\hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]\} = Tr\{[\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}\} . \quad (2.34)$$

Słuszność tego twierdzenia też łatwo można sprawdzić wykorzystując (2.30).

Ze wzoru (2.34) wynika, że

$$Tr\{\hat{A}[\hat{B}, \hat{A}]\} = 0 .$$

2.1.9. Operatory unitarne

Niech skutek działania operatora \hat{A} na ket wektor $|\Psi\rangle$ otrzymujemy ket wektor $|\Psi_1\rangle$

$$\hat{A}|\Psi\rangle = |\Psi_1\rangle . \quad (2.35)$$

Oznaczmy przez \hat{A}^\dagger operator, który przekształca bra wektor $\langle\Psi|$ w bra wektor $\langle\Psi_1|$

$$\langle\Psi| \hat{A}^\dagger = \langle\Psi_1| . \quad (2.36)$$

Z notacji Diraca (2.13) wynika, że dla dowolnych stanów Ψ_1 i f mamy

$$\langle f|\Psi_1\rangle = (\langle\Psi_1|f\rangle)^* . \quad (2.37)$$

Uwzględniając (2.35) i (2.36), wzór (2.37) możemy zapisać w postaci

$$\langle f | \hat{A} | \Psi \rangle = \left(\langle \Psi | \hat{A}^+ | f \rangle \right)^* . \quad (2.38)$$

Jeśli operator \hat{A} jest hermitowskim operatorem, to zgodnie z definicją operatora hermitowskiego (2.16)

$$\langle f | \hat{A} | \Psi \rangle = \left(\langle \Psi | \hat{A} | f \rangle \right)^* . \quad (2.39)$$

Z porównania (2.38) i (2.39) znajdujemy, że dla operatora hermitowskiego mamy

$$\hat{A} = \hat{A}^+ . \quad (2.40)$$

Drugim ważnym rodzajem operatorów często używanych w mechanice kwantowej są operatory unitarne.

Stosując (2.35) i (2.36) zapiszemy $\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle$ w postaci

$$\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi | \hat{A}^+ \hat{A} | \Psi \rangle . \quad (2.41)$$

Operator \hat{A} nazywamy operatorem unitarnym, jeśli iloczyn operatorów $(\hat{A}^+ \hat{A})$ spełnia warunek

$$\hat{A}^+ \hat{A} = \hat{1} , \quad (2.42)$$

gdzie $\hat{1}$ jest operatorem jednostkowym.

Zdefiniujemy dla dowolnego operatora \hat{A} operator \hat{A}^{-1}

$$\hat{A}^{-1} \hat{A} = \hat{1} . \quad (2.43)$$

Z porównania (2.42) i (2.43) wynika, że dla operatora unitarnego jest słusznym

$$\hat{A}^+ = \hat{A}^{-1} . \quad (2.44)$$

Wyjątkowe znaczenie operatorów unitarnych, którymi posługujemy się w mechanice kwantowej, polega na następujących właściwościach tych operatorów [2.1]:

1. wartości własne unitarnego operatora są równe po modułu 1, tj. dla unitarnego operatora \hat{A} wartości własne a_n w równaniu

$$\hat{A} | u_n \rangle = a_n | u_n \rangle , \quad (2.45)$$

spełniają warunki

$$a_n^* a_n = 1 ; \quad (2.46)$$

2. funkcje własne $|u_n\rangle$ operatora unitarnego należące do różnych wartości własnych a_n są do siebie ortogonalne

$$\langle u_m | u_n \rangle = 0, \quad (\text{dla } m \neq n). \quad (2.47)$$

2.1.10. Operatory eksponencjalne

Jak wynika, ze wzoru (2.46) wartości własne operatora unitarnego \hat{A} możemy zapisać w postaci

$$a_n = \exp(-i b_n), \quad (2.48)$$

gdzie b_n są wielkościami rzeczywistymi.

Zdefiniujemy eksponencjalny operator $\exp(\hat{F})$ jako szereg zawierający nieskończoną liczbę wyrazów

$$e^{\hat{F}} = 1 + \frac{\hat{F}^2}{2!} + \frac{\hat{F}^3}{3!} + \dots + \frac{\hat{F}^n}{n!} + \dots \quad (2.49)$$

Łatwo sprawdzić, że dowolny unitarny operator \hat{A} możemy przedstawić w postaci eksponencjalnego operatora

$$\hat{A} = \exp(-i\hat{B}), \quad (2.50)$$

gdzie \hat{B} jest operatorem hermitowskim mającym takie same funkcje własne $|u_n\rangle$, co i operator \hat{A}

$$\hat{B}|u_n\rangle = b_n|u_n\rangle. \quad (2.51)$$

We wzorze (2.51) b_n - rzeczywiste wartości własne hermitowskiego operatora \hat{B} .

Dla eksponencjalnych operatorów istnieje kilka ważnych twierdzeń, które często są stosowane w kwantowej teorii MRJ.

1. Twierdzenie Bakera-Campbella-Hausdorffa [2.2,2.3]

$$e^{-i\hat{B}}e^{-i\hat{A}} = \exp\left\{-i(\hat{A} + \hat{B}) - \frac{1}{2}[\hat{B}, \hat{A}] + \frac{i}{12}([\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]] + [[\hat{B}, \hat{A}], \hat{A}]) + \dots\right\} . \quad (2.52)$$

Z twierdzenia (2.52) wynika, że

$$e^{-i(\hat{A} + \hat{B})} = e^{-i\hat{A}}e^{-i\hat{B}} ,$$

tylko wtedy, kiedy

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 .$$

2. Twierdzenie Hausdorffa [2.2,2.3]

$$e^{i\hat{B}}\hat{A}e^{-i\hat{B}} = \hat{A} + i[\hat{B}, \hat{A}] - \frac{1}{2!}[\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]] - \frac{i}{3!}[\hat{B}, [\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]]] + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i)^n}{n!} \hat{C}_n , \quad (2.53)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \hat{C}_0 &= \hat{A} , \\ \hat{C}_1 &= [\hat{B}, \hat{A}] , \\ \hat{C}_2 &= [\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]] , \\ &\dots \\ \hat{C}_n &= [\hat{B}, \hat{C}_{n-1}] . \end{aligned} \quad (2.54)$$

3. Twierdzenie Banwella-Primasa [2.6].

Jeżeli operatory \hat{A} , \hat{B} i \hat{C} spełniają warunki

$$\begin{aligned} [\hat{C}, \hat{A}] &= \zeta\hat{A} + \beta\hat{B}, \\ [\hat{C}, \hat{B}] &= \gamma\hat{A} + \delta\hat{B}, \end{aligned} \quad (2.55)$$

gdzie ζ, β, γ i δ są pewnymi liczbami, to

$$e^{i\hat{c}t} \hat{A} e^{-i\hat{c}t} = \frac{i}{\lambda} \exp(i\rho t) \left\{ \frac{1}{2}(\zeta - \delta) \hat{A} + \beta B \right\} \sin(\lambda t) + \hat{A} \exp(i\rho t) \cos(\lambda t) \quad (2.56)$$

Tu wielkości λ i ρ są równe

$$\lambda = \sqrt{\frac{(\zeta - \delta)^2}{4} + \beta\gamma} \quad (2.57)$$

$$\rho = \frac{1}{2}(\zeta + \delta) \quad (2.58)$$

2.1.11. Równanie Schrödingera

Jednym z podstawowych równań mechaniki kwantowej jest równanie Schrödingera, określające zmienność w czasie stanów układów kwantowych

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle \quad (2.59)$$

gdzie \hat{H} jest operatorem Hamiltona dla układu kwantowego ($\hbar/2\pi = 1$).

Jeśli operator \hat{H} nie zależy od czasu, to dla rozwiązania równania Schrödingera zapiszemy funkcję stanu w chwili t w postaci

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t) |\Psi(0)\rangle \quad (2.60)$$

Operator $\hat{U}(t)$ nazywa się ewolucyjnym operatorem [2.1].

Po podstawieniu (2.60) do (2.59) otrzymujemy

$$\left\{ i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) - \hat{H} \hat{U}(t) \right\} |\Psi(0)\rangle = 0 \quad (2.61)$$

skąd dla operatora $\hat{U}(t)$ znajdujemy równanie

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \hat{H} \hat{U}(t) \quad (2.62)$$

Formalne rozwiązanie tego równania ma postać

$$\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t) \quad (2.63)$$

Ze wzorów (2.60) i (2.63) wynika, że zależność ket funkcji stanu od czasu można wyrazić symbolicznie za pomocą unitarnego ewolucyjnego operatora $\hat{U}(t)$.

Dla bra funkcji stanu $\langle \Psi |$ możemy zapisać

$$\langle \Psi(t) | = \langle \Psi(0) | \hat{U}^\dagger(t) . \quad (2.64)$$

Ponieważ dla operatora unitarnego jest słusznym (2.44), zależność bra funkcji stanu $\langle \Psi |$ od czasu możemy wyrazić symbolicznie jako

$$\langle \Psi(t) | = \langle \Psi(0) | \exp(i\hat{H}t) . \quad (2.65)$$

2.1.12. Równanie Heisenberga

Zgodnie ze wzorem (2.8), wartość średnia ciągu obserwacji wielkości fizycznej A , której odpowiada niezależny od czasu operator \hat{A} , wykonywanych w chwili t na zespole układów będących w tym samym (unormowanym) stanie $|f(t)\rangle$ jest równa

$$\langle A \rangle_f = \langle f(t) | \hat{A} | f(t) \rangle . \quad (2.66)$$

Po uwzględnieniu (2.60), (2.64) i (2.44), wzór (2.66) możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_f &= \langle f(0) | \hat{U}^{-1}(t) \hat{A} \hat{U}(t) | f(0) \rangle \\ &= \langle f(0) | \hat{A}(t) | f(0) \rangle , \end{aligned} \quad (2.67)$$

gdzie

$$\hat{A}(t) = \hat{U}^{-1}(t) \hat{A} \hat{U}(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{A} e^{-i\hat{H}t} . \quad (2.68)$$

Różniczkując równanie (2.68) względem czasu i pamiętając, że operator \hat{A} nie zależał od czasu, otrzymujemy

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}(t) = [\hat{A}(t), \hat{H}] . \quad (2.69)$$

Równanie ruchu (2.69) dla operatora \hat{A} nosi nazwę równania Heisenberga [2.1].

Jak widzieliśmy w rozdz.2.1.11, w obrazie Schrödingera, operatory, odpowiadające wielkościom fizycznym, nie zmieniają się z biegiem czasu. Zmienność stanu z upływem czasu określona jest zmiennością wektora stanu $|f(t)\rangle$. W obrazie Heisenberga wektory

stanów $|f\rangle$ nie zmieniają się z biegiem czasu, zmieniają się natomiast operatory $\hat{A}(t)$ przyporządkowane wielkościom fizycznym.

2.2. Macierz gęstości

2.2.1. Opis stanów za pomocą macierzy gęstości [2.1,2.5,2.7]

Niech funkcja $|f_i\rangle$ opisuje pewien stan układu. Zgodnie ze wzorem (2.66) wartość średnią w tym stanie wielkości fizycznej A , której odpowiada operator \hat{A} , możemy obliczyć ze wzoru

$$\langle A \rangle_i = \langle f_i(t) | \hat{A} | f_i(t) \rangle . \quad (2.70)$$

Przypuśćmy, że funkcje falowe $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \dots, |u_N\rangle$ są funkcjami własnymi pewnego operatora \hat{B} . Wtedy dowolny stan, który opisuje funkcja falowa $|f_i\rangle$ (stan czysty) można wyrazić jako superpozycję liniową stanów $|u_n\rangle$

$$|f_i\rangle = \sum_n a_n^{(i)} |u_n\rangle . \quad (2.71)$$

Podstawiając (2.71) do wzoru (2.70) otrzymujemy

$$\langle A \rangle_i = \sum_{n,m} a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle . \quad (2.72)$$

Jeżeli stan układu opisuje funkcja falowa $|f_j\rangle \neq |f_i\rangle$, to zgodnie z (2.72) wartość średnia wielkości fizycznej A wynosi

$$\langle A \rangle_j = \sum_{n,m} a_n^{(j)*} a_m^{(j)} \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle . \quad (2.73)$$

W rzeczywistości zawsze mamy do czynienia nie z czystymi stanami, a z zespołem stanów (zespołem Gibbsa). Zespół można uważać za mieszaninę stanów czystych $|f_i\rangle$ z wagą statystyczną W_i . Oczywiście, że

$$\sum_i W_i = 1 .$$

Więc dlatego, żeby otrzymać wartość średnią wielkości fizycznej A dla zespołu czystych stanów, musimy otrzymane za pomocą wzoru (2.72) (albo (2.73)) wielkości $\langle A \rangle_i$ uśrednić, korzystając z wagi statystycznej W_i . Wówczas

$$\langle A \rangle = \sum_i W_i \langle A \rangle_i . \quad (2.74)$$

Podstawiając (2.72) do wzoru (2.74) znajdujemy

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \left(\sum_i W_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \right) \cdot \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle . \quad (2.75)$$

Oznaczmy przez

$$A_{nm} = \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle \quad (2.76)$$

i

$$\rho_{mn} = \sum_i W_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \equiv \langle a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \rangle . \quad (2.77)$$

Wówczas, zgodnie z zasadą mnożenia macierzy, równość (2.75) możemy zapisać w postaci

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} A_{nm} = \sum_m (\vec{\rho} \cdot \vec{A})_{mm} . \quad (2.78)$$

Wprowadźmy operator $\hat{\rho}$ o elementach macierzowych (2.77)

$$\langle u_m | \hat{\rho} | u_n \rangle = \rho_{mn} . \quad (2.79)$$

Wtedy równanie (2.78) możemy zapisać w następującej postaci

$$\langle A \rangle = Tr(\hat{\rho} \cdot \hat{A}) . \quad (2.80)$$

Macierz ρ_{mn} nazywa się macierzą gęstości, a operator $\hat{\rho}$ - operatorem macierzy gęstości. Znając macierz gęstości (albo operator macierzy gęstości) możemy obliczyć wartość średnią dowolnej wielkości fizycznej, charakteryzującej dany układ kwantowy. Zgodnie z (2.28) wartość (2.80) nie zależy od wyboru przedstawienia, tj. od postaci funkcji $|u_n\rangle$.

2.2.2. Równanie Liouville'a

Znajdziemy równanie ruchu dla operatora macierzy gęstości ρ . Z równania (2.77) wynika, że

$$\frac{d}{dt} \rho_{mn} = \sum_j W_j \left(\frac{da_n^{(j)*}}{dt} a_m^{(j)} + a_n^{(j)*} \frac{da_m^{(j)}}{dt} \right). \quad (2.81)$$

W celu obliczenia pochodnych $da_n^{(j)}/dt$ podstawimy

$$|f_j\rangle = \sum_n a_n^{(j)}(t) |u_n\rangle \quad (2.82)$$

do równania Schrödingera

$$i \frac{d|f_j\rangle}{dt} = \hat{H}|f_j\rangle, \quad (2.83)$$

gdzie \hat{H} - hamiltonian układu.

Więc

$$i \sum_n \frac{da_n^{(j)}(t)}{dt} |u_n\rangle = \sum_m a_m^{(j)}(t) \hat{H} |u_m\rangle. \quad (2.84)$$

Mnożąc równanie (2.84) przez $\langle u_n |$ znajdujemy

$$i \frac{da_n^{(j)}}{dt} = \sum_m \langle u_n | \hat{H} | u_m \rangle a_m^{(j)}. \quad (2.85)$$

W podobny sposób otrzymujemy

$$-i \frac{da_n^{(j)*}}{dt} = \sum_m \langle u_n | \hat{H} | u_m \rangle^* a_m^{(j)*}. \quad (2.86)$$

Podstawiając (2.85) i (2.86) do wzoru (2.81) i uwzględniając, że dla operatora hermitowskiego

$$\langle u_n | \hat{H} | u_m \rangle^* = \langle u_m | \hat{H} | u_n \rangle,$$

znajdujemy

$$i \frac{d}{dt} \rho_{mn} = \sum_k (H_{mk} \rho_{kn} - \rho_{mk} H_{kn}), \quad (2.87)$$

czyli

$$i \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (2.88)$$

Równanie (2.88) nosi nazwę równania Liouville'a dla operatora macierzy gęstości [2.1]. Jeżeli hamiltonian układu nie zależy od czasu, to łatwo sprawdzić, że formalne rozwiązanie równania (2.88) można zapisać w postaci

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t)\hat{\rho}(0)\exp(i\hat{H}t) . \quad (2.89)$$

2.2.3. Koherencja stanów kwantowych

Fizyczny sens elementów macierzy gęstości łatwo wyjaśnić, jeżeli obliczymy macierzowe elementy operatora $\hat{\rho}$ używając funkcji własnych hamiltonianu układu \hat{H}_0

$$\hat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle , \quad (2.90)$$

gdzie E_n - wartości własne operatora energii \hat{H}_0 ($\hbar/2\pi = 1$), czyli E_n są energetycznymi poziomami układu kwantowego.

Stosując (2.90) znajdujemy ze wzoru (2.89), że macierzowe elementy operatora $\hat{\rho}$ są równe

$$\begin{aligned} \rho_{nm}(t) &= \langle n|\hat{\rho}(t)|m\rangle = \\ &= \langle n|\hat{\rho}(0)|m\rangle \cdot \exp[i(E_m - E_n)t] . \end{aligned} \quad (2.91)$$

Ze wzoru (2.91) wynika, że

$$\rho_{nm}(t) = \rho_{nm}(0) . \quad (2.92)$$

Z definicji macierzy gęstości (2.77) mamy

$$\rho_{nn} = \sum_j W_j |a_n^{(j)}|^2 . \quad (2.93)$$

Ponieważ $|a_n^{(j)}|^2$ jest prawdopodobieństwem znalezienia układu kwantowego, opisywanego funkcją

$$|f_j\rangle = \sum_n a_n^{(j)}|n\rangle ,$$

w czystym stanie $|n\rangle$, zatem element diagonalny ρ_{nn} macierzy gęstości określa prawdopodobieństwo obsadzenia energetycznego poziomu E_n w zespole Gibbsa, zawierającym mieszaninę czystych stanów $|f_j\rangle$ z wagą W_j .

Liczby urojone $a_n^{(j)}$ we wzorze (2.77) zawsze możemy zapisać w postaci

$$a_n^{(j)} = |a_n^{(j)}| \exp(i\beta_n^{(j)}) . \quad (2.94)$$

Podstawiając (2.94) do (2.77) otrzymujemy

$$\rho_{mn} = \langle |a_n^{(j)}| |a_m^{(j)}| \exp[i(\beta_m^{(j)} - \beta_n^{(j)})] \rangle . \quad (2.95)$$

Przypuśćmy, że wielkości $|a_n^{(j)}|$ i $\beta_n^{(j)}$ są statystycznie niezależne i wzór (2.95) możemy zapisać w postaci

$$\rho_{mn} = \langle |a_n^{(j)}| |a_m^{(j)}| \rangle \langle \exp[i(\beta_m^{(j)} - \beta_n^{(j)})] \rangle . \quad (2.96)$$

Macierzowe elementy (2.96) nie są równe zero tylko wtedy, kiedy są spełnione dwa warunki

$$\langle |a_n^{(j)}| |a_m^{(j)}| \rangle \neq 0 , \quad (2.97)$$

$$\langle \exp[i(\beta_m^{(j)} - \beta_n^{(j)})] \rangle \neq 0 . \quad (2.98)$$

Warunek (2.98) będzie spełniony, jeżeli istnieje zależność między fazami $\beta_m^{(j)}$ i $\beta_n^{(j)}$ stanów $|n\rangle$ i $|m\rangle$. Więc element macierzy gęstości ρ_{mn} opisuje fazową spójność (koherencję) stanów $|n\rangle$ i $|m\rangle$ w makroskopowym zespole Gibbsa [2.4, 2.5].

Jeśli

$$\langle \exp[i(\beta_m^{(j)} - \beta_n^{(j)})] \rangle = 0 , \quad (2.99)$$

to ze wzoru (2.96) wynika, że macierz gęstości ma nie zerowe tylko przekątne elementy. Uwzględniając (2.91) możemy powiedzieć, że w tym przypadku

$$[\hat{\rho}, \hat{H}_0] = 0 , \quad (2.100)$$

a zatem funkcjami własnymi operatora $\hat{\rho}$ są funkcje własne operatora energii \hat{H}_0 . Więc w przypadku kiedy macierz gęstości zawiera nie zerowe tylko przekątne elementy ρ_{nn} i w układzie kwantowym nie istnieje koherencja stanów kwantowych, stan układu kwantowego opisuje zbiór funkcji własnych (2.90) operatora energii \hat{H}_0 . W przypadku istnienia koherencji

kwantowych stanów ($\rho_{nm} \neq 0, n \neq m$) falowe funkcje układu kwantowego są superpozycjami (sumami) funkcji własnych $|n\rangle$ operatora \hat{H}_0 .

2.2.4. Macierz gęstości w stanie równowagi

Jeżeli układ znajduje się w stanie równowagi termicznej ze zbiornikiem ciepła o temperaturze T , to zgodnie z wynikami fizyki statystycznej, stan układu kwantowego opisuje zbiór własnych funkcji (2.90) operatora energii \hat{H}_0 i według Boltzmanna prawdopodobieństwo obsadzenia energetycznych poziomów E_j jest równe

$$P_j = Z^{-1} \exp(-\beta E_j),$$

$$\beta = \frac{h}{2\pi kT},$$
(2.101)

gdzie suma statystyczna Z jest dana jako

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j)$$
(2.102)

i zapewnia unormowanie P_j

$$\sum_j P_j = 1.$$
(2.103)

Więc w stanie równowagi termicznej nie istnieje w układzie koherencja kwantowych stanów i zgodnie z fizycznym sensem przekątnych elementów macierzy gęstości

$$\rho_{mn} = P_n.$$
(2.104)

Skąd, uwzględniając (2.90) i (2.101), znajdujemy

$$\rho_{mn} = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = Z^{-1} \langle n | \exp(-\beta \hat{H}_0) | n \rangle.$$
(2.105)

Więc w stanie makroskopowej równowagi operator macierzy gęstości ma postać

$$\hat{\rho} = Z^{-1} \exp(-\beta \hat{H}_0),$$
(2.106)

gdzie, zgodnie ze wzorem (2.102)

$$Z = \text{Tr}[\exp(-\beta \hat{H}_0)].$$

2.3. Przestrzeń Liouville'a

2.3.1. Superoperatory Liouville'a [2.3,2.4]

W rozdziale 2.1.12 wykazaliśmy, że w obrazie Heisenberga zależność operatora \hat{A} od czasu możemy wyrazić symbolicznie jako

$$\hat{A}(t) = \exp(i\hat{H}t)\hat{A}(0)\exp(-i\hat{H}t) . \quad (2.107)$$

Stosując twierdzenie Hausdorffa (2.53), wzór (2.107) możemy zapisać w postaci

$$\hat{A}(t) = \hat{A}(0) + \frac{(it)}{1!}[\hat{H}, \hat{A}(0)] + \frac{(it)^2}{2!}[\hat{H}, [\hat{H}, \hat{A}(0)]] + \dots . \quad (2.108)$$

Ze wzoru (2.108) wynika, że dla obliczenia $\hat{A}(t)$ musimy obliczyć komutatory $[\hat{H}, \hat{A}]$, $[\hat{H}, [\hat{H}, \hat{A}]]$ itd. Zdefiniujemy przez superoperator \hat{L} odwzorowanie, które przekształca dowolny operator \hat{A} w inny operator \hat{C} , który jest równy

$$\hat{C} = [\hat{H}, \hat{A}] .$$

Symbolicznie to przekształcenie możemy zapisać w postaci

$$\hat{L}\hat{A} = \hat{C} = [\hat{H}, \hat{A}] . \quad (2.109)$$

Z definicji superoperatora \hat{L} wynika, że

$$\begin{aligned} \hat{L}^2\hat{A} &= \hat{C} = [\hat{H}, [\hat{H}, \hat{A}]] \\ \hat{L}^3\hat{A} &= \hat{C} = [\hat{H}, [\hat{H}, [\hat{H}, \hat{A}]]] \\ &\dots \end{aligned}$$

Stosując superoperator \hat{L} , wzór (2.108) możemy zapisać w postaci

$$\hat{A}(t) = \left(1 + \frac{(it)}{1!}\hat{L} + \frac{(it)^2}{2!}\hat{L}^2 + \dots \right) \hat{A}(0) \quad (2.110)$$

albo

$$\hat{A}(t) = \exp(it\hat{L})\hat{A}(0) . \quad (2.111)$$

Tu przez eksponencjalny superoperator $\exp(it\hat{L})$ rozumiemy szereg zawierający nieskończoną liczbę wyrazów

$$\exp(it\hat{L}) = 1 + \frac{(it)}{1!}\hat{L} + \frac{(it)^2}{2!}\hat{L}^2 + \dots \quad (2.112)$$

Superoperator \hat{L} zawierający hamiltonian układu nazywa się superoperatorem Liouville'a [2.3,2.4].

2.3.2. Operatory własne i wartości własne superoperatora

Jeżeli działanie superoperatora \hat{L} na operator \hat{A}_j sprowadza się jedynie do pomnożenia tego operatora przez jakąś liczbę l_j

$$\hat{L}\hat{A}_j = l_j\hat{A}_j, \quad (2.113)$$

to operator \hat{A}_j nazywa się operatorem własnym superoperatora \hat{L} , a liczbę l_j - wartością własną superoperatora \hat{L} , odpowiadającą operatorowi własnemu \hat{A}_j .

Dla superoperatora Liouville'a łatwo znaleźć własne wartości l_j . Niech $|u_n\rangle$ i E_n są własnymi funkcjami i wartościami hamiltonianu \hat{H}_0 układu

$$\hat{H}_0|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle. \quad (2.114)$$

Uwzględniając (2.114), ze wzoru (2.113) znajdujemy

$$\begin{aligned} \langle u_m|\hat{L}\hat{A}_j|u_n\rangle &= \langle u_m|\hat{H}_0\hat{A}_j - \hat{A}_j\hat{H}_0|u_n\rangle = \\ &= (E_m - E_n)\langle u_m|\hat{A}_j|u_n\rangle = l_j\langle u_m|\hat{A}_j|u_n\rangle \end{aligned}$$

skąd otrzymujemy

$$l_j = (E_m - E_n). \quad (2.115)$$

Dla superoperatora Liouville'a własne wartości są więc równe wszelkim możliwym różnicom pomiędzy poziomami energetycznymi E_n układu kwantowego.

2.3.3. Przestrzeń Liouville'a

Pojęcie przestrzeni Liouville'a stanowi uogólnienie pojęcia przestrzeni Hilberta. Elementami przestrzeni Liouville'a nie są falowe funkcje $|f_j\rangle$, a operatory \hat{A}_j (zbiór

operatorów). Każdej parze operatorów \hat{A} i \hat{B} tego zbioru odpowiada iloczyn skalarny oznaczony przez $\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle$ i równy

$$\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle = Tr(\hat{A}^+ \hat{B}) , \quad (2.116)$$

gdzie \hat{A}^+ jest operatorem mającym następujące elementy macierzowe

$$A_{mn}^+ = A_{nm}^* . \quad (2.117)$$

W odróżnieniu od przestrzeni Hilberta, w przestrzeni Liouville'a rolę operatorów odgrywają superoperatory, które przekształcają dowolne \hat{A}_j w inne operatory \hat{C}_j .

2.3.4. Ortogonalny zbiór operatorów w przestrzeni Liouville'a

Jak wynika ze wzoru (2.110) zależność od czasu dowolnego operatora \hat{A} w przestrzeni Liouville'a możemy przedstawić w postaci

$$\hat{A}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} \hat{C}_n , \quad (2.118)$$

gdzie

$$\hat{C}_n = \hat{L}^n \hat{A} . \quad (2.119)$$

Zgodnie więc ze wzorem (2.118) zbiór operatorów \hat{C}_n tworzy układ zupełny operatorów w przestrzeni Liouville'a. Ten zbiór operatorów nie jest ortogonalnym w tym sensie, że w ogólnym przypadku

$$\langle \hat{C}_n | \hat{C}_m \rangle = Tr(\hat{C}_n^+ \hat{C}_m) \neq 0 , \quad (n \neq m) . \quad (2.120)$$

Jednak istnieje tak zwana metoda ortogonalizacji Gramma-Schmidta [2.1,2.10], która pozwala z tego zbioru nieortogonalnych operatorów \hat{C}_n zbudować układ zupełny operatorów ortogonalnych względem siebie.

Wykażemy, jak można zbudować ten układ ortogonalnych operatorów. Dla skrócenia zapisu wzorów będziemy stosowali dla przestrzeni Liouville'a notację podobną do notacji Diraca. Oznaczymy przez

$$|\hat{0}\rangle = \hat{A} \quad (2.121)$$

początkową wielkość operatora \hat{A} w chwili $t = 0$.

Oznaczmy następny stan przez

$$|\hat{1}\rangle = a_1|\hat{0}\rangle + \hat{L}|\hat{0}\rangle, \quad (2.122)$$

gdzie a_1 jest liczbą.

Ponieważ chcielibyśmy, żeby stan $|\hat{1}\rangle$ był ortogonalnym do stanu $|\hat{0}\rangle$, to

$$\langle\hat{0}|\hat{1}\rangle = a_1\langle\hat{0}|\hat{0}\rangle + \langle\hat{0}|\hat{L}|\hat{0}\rangle = 0. \quad (2.123)$$

Ze wzoru (2.123) otrzymujemy

$$a_1 = -\frac{\langle\hat{0}|\hat{L}|\hat{0}\rangle}{\langle\hat{0}|\hat{0}\rangle}. \quad (2.124)$$

Więc stan

$$|\hat{1}\rangle = \hat{L}|\hat{0}\rangle - \frac{\langle\hat{0}|\hat{L}|\hat{0}\rangle}{\langle\hat{0}|\hat{0}\rangle}|\hat{0}\rangle \quad (2.125)$$

będzie ortogonalnym do stanu $|\hat{0}\rangle$.

Oznaczmy dalej przez $|\hat{2}\rangle$ stan

$$|\hat{2}\rangle = b_1|\hat{0}\rangle + b_2|\hat{1}\rangle + \hat{L}^2|\hat{0}\rangle. \quad (2.126)$$

Zapiszemy warunki ortogonalności stanu $|\hat{2}\rangle$ do stanu $|\hat{0}\rangle$ i $|\hat{1}\rangle$

$$\begin{aligned} \langle\hat{0}|\hat{2}\rangle &= b_1\langle\hat{0}|\hat{0}\rangle + \langle\hat{0}|\hat{L}^2|\hat{0}\rangle = 0, \\ \langle\hat{1}|\hat{2}\rangle &= b_2\langle\hat{1}|\hat{1}\rangle + \langle\hat{1}|\hat{L}^2|\hat{0}\rangle = 0. \end{aligned} \quad (2.127)$$

Rozwiązując układ (2.127) względem b_1 i b_2 i uwzględniając (2.126) znajdujemy, że

$$|\hat{2}\rangle = \hat{L}^2|\hat{0}\rangle - \frac{\langle\hat{0}|\hat{L}^2|\hat{0}\rangle}{\langle\hat{0}|\hat{0}\rangle}|\hat{0}\rangle - \frac{\langle\hat{1}|\hat{L}^2|\hat{0}\rangle}{\langle\hat{1}|\hat{1}\rangle}|\hat{1}\rangle. \quad (2.128)$$

Przedłużając tę procedurę, znajdujemy, że stan $|\hat{n}\rangle$ jest równy

$$|\hat{n}\rangle = \hat{L}^n |\hat{0}\rangle - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\langle \hat{k} | \hat{L}^n | \hat{0} \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle} |\hat{k}\rangle. \quad (2.129)$$

Układ ortogonalnych operatorów $|\hat{n}\rangle$ jest układem zupełnym, a zatem możemy zapisać wzór (2.118) w postaci

$$|\hat{A}(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} G_n(t) |\hat{n}\rangle, \quad (2.130)$$

gdzie funkcje $G_n(t)$ są równe

$$G_n(t) = \frac{\langle \hat{n} | \hat{A}(t) \rangle}{\langle \hat{n} | \hat{n} \rangle}. \quad (2.131)$$

Ze wzoru (2.131) wynika, że

$$\begin{aligned} G_0(0) &= 1, \\ G_n(0) &= 0 \quad (n > 0). \end{aligned} \quad (2.132)$$

2.3.5 Układ równań dla funkcji $G_n(t)$ [2.10, 2.11]

Znajdziemy układ równań, który opisuje zmienność w czasie funkcji $G_n(t)$. Różniczkując (2.130) względem t otrzymujemy

$$\frac{d}{dt} |\hat{A}(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d}{dt} G_n(t) |\hat{n}\rangle. \quad (2.133)$$

Z drugiej strony, zgodnie z równaniem Heisenberga (2.69), mamy

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\hat{A}(t)\rangle &= i \hat{L} |\hat{A}(t)\rangle = \\ &= i \sum_{k=0}^{\infty} G_k(t) \hat{L} |\hat{k}\rangle. \end{aligned} \quad (2.134)$$

Z porównania (2.134) i (2.133) znajdujemy

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{d}{dt} G_n(t) |\hat{n}\rangle = i \sum_{k=0}^{\infty} G_k(t) \hat{L} |\hat{k}\rangle. \quad (2.135)$$

Mnożąc (2.135) przez $\langle \hat{l} |$ i uwzględniając ortogonalność operatorów $|\hat{n}\rangle$ i $\langle \hat{l} |$

$$\langle \hat{l} | \hat{n} \rangle = \langle \hat{n} | \hat{n} \rangle \delta_{l,n} ,$$

otrzymujemy

$$\frac{d}{dt} G_l(t) = i \sum_{k=0}^{\infty} G_k(t) \frac{\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle}{\langle \hat{l} | \hat{l} \rangle} . \quad (2.136)$$

Obliczymy teraz współczynniki $\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle / \langle \hat{l} | \hat{l} \rangle$ we wzorze (2.136). Zapišemy wzór (2.129) w postaci

$$\hat{L}^k | \hat{0} \rangle = | \hat{k} \rangle + \sum_{n=0}^{k-1} a_{nk} | \hat{n} \rangle , \quad (2.137)$$

gdzie

$$a_{nk} = \frac{\langle \hat{n} | \hat{L}^k | \hat{0} \rangle}{\langle \hat{n} | \hat{n} \rangle} . \quad (2.138)$$

Ze wzoru (2.137) wynika, że wynikiem działania superoperatora \hat{L}^k na początkowy stan $| \hat{0} \rangle$ jest operator, który możemy przedstawić jako liniową superpozycję operatorów

$$| \hat{0} \rangle, | \hat{1} \rangle, | \hat{2} \rangle, \dots, | \hat{k} \rangle .$$

Ze wzorów (2.125), (2.128) i (2.129) widać, że stan $| \hat{k} \rangle$ możemy również zapisać w postaci

$$| \hat{k} \rangle = \hat{L}^k | \hat{0} \rangle + c_{k-1} \hat{L}^{k-1} | \hat{0} \rangle + c_{k-2} \hat{L}^{k-2} | \hat{0} \rangle + \dots + c_0 | \hat{0} \rangle . \quad (2.139)$$

Działając superoperatorem \hat{L} na (2.139) otrzymujemy

$$\hat{L} | \hat{k} \rangle = \hat{L}^{k+1} | \hat{0} \rangle + c_{k-1} \hat{L}^k | \hat{0} \rangle + \dots + c_0 \hat{L} | \hat{0} \rangle . \quad (2.140)$$

Uwzględniając (2.137) wzór (2.140) możemy zapisać jako

$$\hat{L} | \hat{k} \rangle = | \hat{k} + 1 \rangle + \sum_{n=0}^k g_{nk} | \hat{n} \rangle . \quad (2.141)$$

Pomnóżmy (2.141) przez $\langle \hat{l} |$

$$\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle = \langle \hat{l} | \hat{k} + 1 \rangle + \sum_{n=0}^k g_{nk} \langle \hat{l} | \hat{n} \rangle . \quad (2.142)$$

Jeżeli $l = k$, to ze wzoru (2.142) mamy

$$\langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{k} \rangle = g_{kk} \langle \hat{k} | \hat{k} \rangle ,$$

skąd

$$g_{kk} = \frac{\langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{k} \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle} . \quad (2.143)$$

Jeśli $\hat{l} > \hat{k}$, to ze wzoru (2.142) znajdujemy

$$\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle = \langle \hat{k} + 1 | \hat{k} + 1 \rangle \delta_{l,k+1} . \quad (2.144)$$

Ponieważ, zgodnie z (2.116) i (2.117)

$$\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle = \langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{l} \rangle^* , \quad (2.145)$$

a $\langle \hat{k} + 1 | \hat{k} + 1 \rangle$, jak widać z (2.116), jest liczbą rzeczywistą, to ze wzoru (2.144) mamy

$$\langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{l} \rangle = \langle \hat{k} + 1 | \hat{k} + 1 \rangle \delta_{l,k+1} , \quad k < l . \quad (2.146)$$

Jeżeli $l < k$, to ze wzoru (2.142) otrzymujemy

$$\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle = g_{lk} \langle \hat{l} | \hat{l} \rangle , \quad l < k ,$$

czyli

$$\langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{l} \rangle = g_{kl} \langle \hat{k} | \hat{k} \rangle , \quad k < l . \quad (2.147)$$

Z porównania (2.146) i (2.147) znajdujemy, że

$$g_{k,k+1} = \frac{\langle \hat{k} + 1 | \hat{k} + 1 \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle} \quad (2.148)$$

$$g_{k,l} = 0, \quad l \neq k + 1.$$

Uwzględniając (2.143) i (2.148) i oznaczając przez

$$\omega_k = \frac{\langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{k} \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle} \quad (2.149)$$

i

$$\Omega_k^2 = \frac{\langle \hat{k} + 1 | \hat{k} + 1 \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle} \quad (2.150)$$

wzór (2.141) możemy zapisać w postaci

$$\hat{L} | \hat{k} \rangle = | \hat{k} + 1 \rangle + \omega_k | \hat{k} \rangle + \Omega_{k-1}^2 | \hat{k} - 1 \rangle . \quad (2.151)$$

Ze wzoru (2.151) znajdujemy, że

$$\frac{\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle}{\langle \hat{l} | \hat{l} \rangle} = \delta_{l,k+1} + \omega_k \delta_{l,k} + \Omega_{k-1}^2 \delta_{l,k-1} . \quad (2.152)$$

Po podstawieniu (2.152) do (2.136) otrzymujemy następujący układ równań dla funkcji $G_n(t)$

$$\begin{aligned} -i \frac{d}{dt} G_0(t) &= \omega_0 G_0(t) + \Omega_0^2 G_1(t), \\ &\dots\dots \\ -i \frac{d}{dt} G_n(t) &= G_{n-1}(t) + \omega_n G_n(t) + \Omega_n^2 G_{n+1}(t). \end{aligned} \quad (2.153)$$

2.3.6. Rozwiązanie układu równań dla funkcji $G_n(t)$

Równania (2.153) są układem zwyczajnych, liniowych równań różniczkowych o stałych współczynnikach. Pokażemy, jak można w elegancki sposób rozwiązać równania (2.153). Wykorzystujemy do tego transformację Laplace'a.

Omówimy krótko tę metodę. Niech funkcja $f(t)$ jest funkcją zależną od czasu. Transformatę Laplace'a $L_s[f(t)]$ definiujemy wówczas za pomocą związku

$$F(s) = L_s[f(t)] = \int_0^{\infty} \exp[-st] f(t) dt . \quad (2.154)$$

Musimy oczywiście założyć, że funkcja $f(t)$ gwarantuje istnienie całki po prawej stronie (2.154). Przyjmując, że $f(t) = 1$, znajdujemy natychmiast

$$L_s[1] = \frac{1}{s} .$$

Dla transformaty Laplace'a od funkcji $(df(t)/dt)$ można wykazać, że

$$L_s \left[\frac{df(t)}{dt} \right] = sL_s[f(t)] - f(0) . \quad (2.155)$$

Wzór (2.155) pozwala na natychmiastowe wyznaczenie transformaty Laplace'a pochodnej $f(t)$ za pomocą transformaty Laplace'a funkcji $f(t)$. Wyznaczając transformaty Laplace'a równań (2.153) i uwzględniając (2.132) otrzymujemy bez trudu

$$\begin{aligned} (is + \omega_0)G_0(s) + \Omega_0^2 G_1(s) &= i, \\ \dots\dots\dots \\ G_{n-1}(s) + (is + \omega_n)G_n(s) + \Omega_n^2 G_{n+1}(s) &= 0. \end{aligned} \quad (2.156)$$

Układ równań (2.156) jest układem liniowych algebraicznych równań o stałych współczynnikach. Ten układ ma dokładnie jedno rozwiązanie określone wzorami Cramera

$$G_k(s) = \frac{D_k(s)}{D(s)} , \quad (2.157)$$

gdzie

$$D(s) = \begin{vmatrix} is + \omega_0 & \Omega_0^2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & is + \omega_1 & \Omega_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & is + \omega_2 & \Omega_2^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & is + \omega_n \end{vmatrix}$$

jest głównym wyznacznikiem układu równań (2.156), a $D_k(s)$ jest wyznacznikiem otrzymanym z $D(s)$ przez zastąpienie odpowiednich elementów stojących w k -tej kolumnie $D(s)$ elementami $i, 0, 0, \dots$.

Układ równań (2.156) ma nieskończoną liczbę równań, a więc żeby praktycznie zastosować opisany sposób wyznaczania transformat Laplace'a poszukiwanych funkcji $G_n(t)$ musimy ograniczyć liczbę równań w układzie (2.156). Istnieje kilka metod zrobienia tego i

opisanie niektórych z nich odroczy my do rozpatrywania konkretnych zagadnień z dziedziny magnetycznego rezonansu.

Pokażemy teraz, jak z transformaty Laplace'a $G_n(s)$ można wrócić do pierwotnych funkcji $G_n(t)$ zależnych od czasu. Załóżmy na przykład, że transformata Laplace'a funkcji $f(t)$ ma postać

$$L_s[f(t)] = \frac{1}{s - z_0}, \quad (2.158)$$

gdzie z_0 jest wielkością zespoloną $z_0 = a + ib$ (a i b są liczbami rzeczywistymi).

Można bez trudu sprawdzić, że funkcja

$$f(t) = \exp(z_0 t), \quad \operatorname{Re} z_0 < 0, \quad (2.159)$$

po wstawieniu do (2.154) daje prawą stronę równania (2.158). Można pokazać, że to rozwiązanie jest rozwiązaniem jedynym i ustalić w podobny sposób zestaw reguł dotyczących wyznaczania transformat Laplace'a. Na przykład można wykazać, że czynnik s w transformacie Laplace'a odpowiada różniczkowaniu funkcji $f(t)$

$$s \rightarrow -\frac{d}{dt}, \quad (2.160)$$

natomiast potęga przy s odpowiada wielokrotnemu różniczkowaniu

$$s^n \rightarrow \left(-\frac{d}{dt}\right)^n. \quad (2.161)$$

Jeżeli możemy przedstawić transformatę Laplace'a w postaci

$$F(s) = \frac{1}{(s - z_1)(s - z_2) \cdots (s - z_n)} \quad (2.162)$$

to możemy rozłożyć to wyrażenie na ułamki proste

$$F(s) = \frac{a_1}{s - z_1} + \frac{a_2}{s - z_2} + \cdots + \frac{a_n}{s - z_n} \quad (2.163)$$

i zastosować dla każdego z tych ułamków (2.159).