

Wykład 1

PODSTAWY MATEMATYCZNE KWANTOWEJ TEORII MAGNETYCZNEGO REZONANSU

1.1. 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

$$\hat{A}f = \Psi \quad (1.1)$$

(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 \vec{p}

$$\begin{aligned} \vec{r} &\rightarrow x \cdot \vec{i} + y \cdot \vec{j} + z \cdot \vec{k}, \\ \vec{p} &\rightarrow -i \frac{h}{2\pi} \left(\frac{d}{dx} \vec{i} + \frac{d}{dy} \vec{j} + \frac{d}{dz} \vec{k} \right). \end{aligned} \quad (1.2)$$

1.1.1. 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

$$\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n, \quad (1.3)$$

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).

1.1.2. 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

$$\int \psi^*(\xi) \hat{A} f(\xi) d\xi = \int [\hat{A} \psi(\xi)]^* f(\xi) d\xi, \quad (1.4)$$

przy czym całkowanie odbywa się po całej przestrzeni zmiennej ξ (to może być i niejedna zmienna); gwiazdka w (1.4) oznacza sprzężenie zespolone.

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

$$a_n = (a_n)^*, \quad (1.5)$$

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

$$\int \Psi_m^*(\xi) \Psi_n(\xi) d\xi = 0 \quad (\text{dla } n \neq m), \quad (1.6)$$

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

$$f(\xi) = \sum_n c_n \Psi_n(\xi), \quad (1.7)$$

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

$$\langle A \rangle_f = \int f^*(\xi) \hat{A} f(\xi) d\xi . \quad (1.8)$$

Dla celów praktycznych funkcje własne Ψ_n operatorów hermitowskich są zwykle unormowane

$$\int \Psi_n^*(\xi) \Psi_n(\xi) d\xi = 1 . \quad (1.9)$$

Korzystając z faktu, że funkcję f można przedstawić w postaci kombinacji liniowej (1.7) funkcji własnych Ψ_n i wykorzystując równania (1.3), (1.6) i (1.9) znajdujemy

$$\langle A \rangle_f = \sum_n a_n |c_n|^2 , \quad \sum_n |c_n|^2 = 1 . \quad (1.10)$$

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 (1.7)

$$c_n = \int \Psi_n^*(\xi) f(\xi) d\xi . \quad (1.11)$$

1.1.3. „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

$$\int \Psi_m^*(\xi) \hat{A} \Psi_n(\xi) d\xi = \langle m | \hat{A} | n \rangle . \quad (1.12)$$

Przejście od zwykłej notacji do notacji Diraca polega na zastąpieniu

$$\begin{aligned} \Psi_n(\xi) &\rightarrow |n\rangle && - \text{ stan – ket} \\ \Psi_m^*(\xi) &\rightarrow \langle m| && - \text{ stan – bra} \end{aligned} \quad (1.13)$$

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

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

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”.

1.1.4. Macierze operatorów

Innym powszechnie przyjętym, skróconym zapisem jest oznaczenie wielkości (1.12) symbolem A_{mn}

$$A_{mn} = \langle m|\hat{A}|n\rangle . \quad (1.14)$$

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

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} \end{bmatrix} . \quad (1.15)$$

Wielkości A_{mn} nazywamy więc elementami macierzystymi.

Stosując notację Diraca równanie (1.4), definiujące operator hermitowski, możemy zapisać w postaci

$$\langle \Psi | \hat{A} | f \rangle = \left(\langle f | \hat{A} | \Psi \rangle \right)^* . \quad (1.16)$$

Jeżeli $\Psi = \Psi_m^*(\xi)$, $f = \Psi_n(\xi)$, to dla operatora hermitowskiego, uwzględniając (1.12) i (1.14), otrzymujemy

$$A_{mn} = A_{nm}^* . \quad (1.17)$$

Macierz A_{nm} , dla której słuszne są związki (1.17) nazywamy macierzą hermitowską.

1.1.5. Rzutowe operatory

Zgodnie z (1.7) i (1.11) dowolna funkcja ket może być zapisana w postaci

$$|f\rangle = \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n \langle n|f\rangle |n\rangle \quad (1.18)$$

albo

$$|f\rangle = \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|f\rangle . \quad (1.19)$$

Ponieważ, jak wynika z (1.19)

$$|n\rangle \langle n|f\rangle = c_n |n\rangle , \quad (1.20)$$

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 $|n\rangle$.

Dla wektorów bra równanie (1.19) przyjmuje postać

$$\langle f| = \sum_n \langle f|n\rangle \langle n| . \quad (1.21)$$

Sumując (1.20) po n i uwzględniając (1.18) znajdujemy, że

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{1} . \quad (1.22)$$

We wzorze (1.22) operator $\hat{1}$ jest operatorem jednostkowym. Nazwa tego operatora pochodzi z tego, że jak widać ze wzorów (1.19) i (1.21), dla dowolnych ket i bra funkcji $|f\rangle$ i $\langle \Psi|$

$$\hat{1}|f\rangle = |f\rangle , \quad \langle \Psi|\hat{1} = \langle \Psi| , \quad (1.23)$$

a więc

$$\hat{1}\hat{A} = \hat{A}\hat{1} = \hat{A} , \quad (1.24)$$

gdzie \hat{A} jest dowolnym operatorem.

1.1.6. Macierz iloczynu operatorów

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

$$\hat{C} = \hat{A} \cdot \hat{B} . \quad (1.25)$$

Uwzględniając tożsamość (1.24) i (1.22), 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

$$\begin{aligned}
 C_{mk} &= \langle m|\hat{C}|k\rangle = \sum_n \langle m|\hat{A}|n\rangle \langle n|\hat{B}|k\rangle = \\
 &= \sum_n A_{mn} B_{nk} = (\hat{A} \cdot \hat{B})_{mk}
 \end{aligned}
 \tag{1.26}$$

1.1.7. Ślad macierzy operatora

Śladem macierzy nazywana jest suma diagonalnych elementów macierzy. Operację wyznaczania śladu oznacza się symbolem Tr , a więc ślad macierzy (1.15) operatora \hat{A} jest równy

$$Tr(\hat{A}) = \sum_n A_{nn} = \sum_n \langle n|\hat{A}|n\rangle . \tag{1.27}$$

Dla śladu macierzy operatora istnieje kilka ważnych twierdzeń. 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

$$\sum_n \langle n|\hat{A}|n\rangle = \sum_{n_1} \langle n_1|\hat{A}|n_1\rangle . \tag{1.28}$$

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.

$$Tr(\hat{A} \cdot \hat{B}) = Tr(\hat{B} \cdot \hat{A}) . \tag{1.29}$$

Jeżeli operator \hat{B} jest równy $\hat{B} = \hat{C}\hat{D}$, to łatwo można pokazać, stosując (1.29), że

$$Tr(\hat{A} \cdot \hat{C} \cdot \hat{D}) = Tr(\hat{C} \cdot \hat{D} \cdot \hat{A}) = Tr(\hat{D} \cdot \hat{A} \cdot \hat{C}) . \tag{1.30}$$

1.1.8. Związki komunikacyjne

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

$$\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A} . \tag{1.31}$$

Podajmy tu cztery ważne twierdzenia dotyczące komutatorów.

$$1. \quad [\hat{A}, (\hat{B}\hat{C})] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] . \quad (1.32)$$

Ze wzoru (1.32) wynika, że

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

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

$$2. \quad [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] = [[\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}] + [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{C}]] . \quad (1.33)$$

3. Ślad komutatora jest równy zeru

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

Słuszność tego twierdzenia łatwo sprawdzić wykorzystując (1.29).

$$4. \quad Tr\{\hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]\} = Tr\{[\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}\} . \quad (1.34)$$

Słuszność tego twierdzenia też łatwo można sprawdzić wykorzystując (1.30).

Ze wzoru (1.34) wynika, że

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

1.1.9. Operatory unitarne

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

$$\hat{A}|\Psi\rangle = |\Psi_1\rangle . \quad (1.35)$$

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

$$\langle\Psi|\hat{A}^\dagger = \langle\Psi_1| . \quad (1.36)$$

Z notacji Diraca (1.13) wynika, że dla dowolnych stanów Ψ_1 i f mamy

$$\langle f|\Psi_1\rangle = (\langle\Psi_1|f\rangle)^* . \quad (1.37)$$

Uwzględniając (1.35) i (1.36), wzór (1.37) możemy zapisać w postaci

$$\langle f|\hat{A}|\Psi\rangle = (\langle\Psi|\hat{A}^\dagger|f\rangle)^* . \quad (1.38)$$

Jeśli operator \hat{A} jest hermitowskim operatorem, to zgodnie z definicją operatora hermitowskiego (1.16)

$$\langle f | \hat{A} | \Psi \rangle = \left(\langle \Psi | \hat{A} | f \rangle \right)^* . \quad (1.39)$$

Z porównania (1.38) i (1.39) znajdujemy, że dla operatora hermitowskiego mamy

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger . \quad (1.40)$$

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

Stosując (1.35) i (1.36) zapiszemy $\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle$ w postaci

$$\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi | \hat{A}^\dagger \hat{A} | \Psi \rangle . \quad (1.41)$$

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

$$\hat{A}^\dagger \hat{A} = \hat{1} , \quad (1.42)$$

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

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

$$\hat{A}^{-1} \hat{A} = \hat{1} . \quad (1.43)$$

Z porównania (1.42) i (1.43) wynika, że dla operatora unitarnego jest słusznym

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}^{-1} . \quad (1.44)$$

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

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

$$\hat{A} | u_n \rangle = a_n | u_n \rangle , \quad (1.45)$$

spełniają warunki

$$a_n^* a_n = 1 ; \quad (1.46)$$

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

$$\langle u_m | u_n \rangle = 0, \quad (\text{dla } m \neq n) . \quad (1.47)$$

1.1.10. Operatory eksponencjalne

Jak wynika, ze wzoru (1.46) wartości własne operatora unitarnego \hat{A} możemy zapisać w postaci

$$a_n = \exp(-ib_n) , \quad (1.48)$$

gdzie b_n są wielkościami rzeczywistymi.

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

$$e^{\hat{F}} = 1 + \frac{\hat{F}^2}{2!} + \frac{\hat{F}^3}{3!} + \dots + \frac{\hat{F}^n}{n!} + \dots . \quad (1.49)$$

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

$$\hat{A} = \exp(-i\hat{B}) , \quad (1.50)$$

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

$$\hat{B}|u_n\rangle = b_n|u_n\rangle . \quad (1.51)$$

We wzorze (1.51) 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

$$e^{-i\hat{B}} e^{-i\hat{A}} = \exp\left\{ -i(\hat{A} + \hat{B}) - \frac{1}{2}[\hat{B}, \hat{A}] + \right. \\ \left. + \frac{i}{12}([\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]] + [[\hat{B}, \hat{A}], \hat{A}]) + \dots \right\} . \quad (1.52)$$

Z twierdzenia (1.52) 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

$$e^{i\hat{B}} \hat{A} e^{-i\hat{B}} = \hat{A} + i[\hat{B}, \hat{A}] - \frac{1}{2!}[\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]] - \frac{i}{3!}[\hat{B}, [\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]]] + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i)^n}{n!} \hat{C}_n , \quad (1.53)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \hat{C}_0 &= \hat{A} , \\ \hat{C}_1 &= [\hat{B}, \hat{A}] , \\ \hat{C}_2 &= [\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]] , \\ &\dots \\ \hat{C}_n &= [\hat{B}, \hat{C}_{n-1}] . \end{aligned} \quad (1.54)$$

3. Twierdzenie Banwella-Primasa.

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

$$\begin{aligned} [\hat{C}, \hat{A}] &= \zeta \hat{A} + \beta \hat{B}, \\ [\hat{C}, \hat{B}] &= \gamma \hat{A} + \delta \hat{B}, \end{aligned} \quad (1.55)$$

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

$$e^{i\hat{C}t} \hat{A} e^{-i\hat{C}t} = \frac{i}{\lambda} \exp(i\rho t) \left\{ \frac{1}{2}(\zeta - \delta) \hat{A} + \beta \hat{B} \right\} \sin(\lambda t) + \hat{A} \exp(i\rho t) \cos(\lambda t) . \quad (1.56)$$

Tu wielkości λ i ρ są równe

$$\lambda = \sqrt{\frac{(\zeta - \delta)^2}{4} + \beta\gamma} , \quad (1.57)$$

$$\rho = \frac{1}{2}(\zeta + \delta) . \quad (1.58)$$