

Wykład 2

2.1. Równanie Schrödingera

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

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

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

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t) |\Psi(0)\rangle, \quad (2.2)$$

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

Po podstawieniu (2.2) do (2.1) otrzymujemy

$$\left\{ i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) - \hat{H} \hat{U}(t) \right\} |\Psi(0)\rangle = 0, \quad (2.3)$$

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

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \hat{H} \hat{U}(t). \quad (2.4)$$

Formalne rozwiązanie tego równania ma postać

$$\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t). \quad (2.5)$$

Ze wzorów (2.2) i (2.5) 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

$$\langle\Psi(t)| = \langle\Psi(0)| \hat{U}^\dagger(t). \quad (2.6)$$

Ponieważ dla operatora unitarnego jest słusznym (1.44), zależność bra funkcji stanu $\langle\Psi|$ od czasu możemy wyrazić symbolicznie jako

$$\langle\Psi(t)| = \langle\Psi(0)| \exp(i\hat{H}t). \quad (2.7)$$

2.2. Równanie Heisenberga

Zgodnie ze wzorem (1.8), 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

$$\langle A \rangle_f = \langle f(t) | \hat{A} | f(t) \rangle . \quad (2.8)$$

Po uwzględnieniu (2.2), (1.6) i (2.44), wzór (2.8) możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_f &= \langle f(0) | \hat{U}^{-1}(t) \hat{A} \hat{U}(t) | f(0) \rangle \\ &= \langle f(0) | \hat{A}(t) | f(0) \rangle , \end{aligned} \quad (2.9)$$

gdzie

$$\hat{A}(t) = \hat{U}^{-1}(t) \hat{A} \hat{U}(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{A} e^{-i\hat{H}t} . \quad (2.10)$$

Różniczkując równanie (2.10) względem czasu i pamiętając, że operator \hat{A} nie zależał od czasu, otrzymujemy

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}(t) = [\hat{A}(t), \hat{H}] . \quad (2.11)$$

Równanie ruchu (2.11) dla operatora \hat{A} nosi nazwę równania Heisenberga.

Jak widzieliśmy w paragrafie 2.1, 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.

2.3. Macierz gęstości

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

$$\langle A \rangle_i = \langle f_i(t) | \hat{A} | f_i(t) \rangle . \quad (2.12)$$

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 $|u_n\rangle$

$$|f_i\rangle = \sum_n a_n^{(i)} |u_n\rangle . \quad (2.13)$$

Podstawiając (2.13) do wzoru (2.12) otrzymujemy

$$\langle A \rangle_i = \sum_{n,m} a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle . \quad (2.14)$$

Jeżeli stan układu opisuje funkcja falowa $|f_j\rangle \neq |f_i\rangle$, to zgodnie z (2.14) wartość średnia wielkości fizycznej A wynosi

$$\langle A \rangle_j = \sum_{n,m} a_n^{(j)*} a_m^{(j)} \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle . \quad (2.15)$$

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 (2.14) (albo (2.15)) wielkości $\langle A \rangle_i$ uśrednić, korzystając z wagi statystycznej W_i . Wówczas

$$\langle A \rangle = \sum_i W_i \langle A \rangle_i . \quad (2.16)$$

Podstawiając (2.14) do wzoru (2.16) znajdujemy

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \left(\sum_i W_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \right) \cdot \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle . \quad (2.17)$$

Oznaczmy przez

$$A_{nm} = \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle \quad (2.18)$$

i

$$\rho_{mn} = \sum_i W_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \equiv \langle a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \rangle . \quad (2.19)$$

Wówczas, zgodnie z zasadą mnożenia macierzy, równość (2.17) możemy zapisać w postaci

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} A_{nm} = \sum_m (\vec{\rho} \cdot \vec{A})_{mm} . \quad (2.20)$$

Wprowadźmy operator $\hat{\rho}$ o elementach macierzowych (2.19)

$$\langle u_m | \hat{\rho} | u_n \rangle = \rho_{mn} . \quad (2.21)$$

Wtedy równanie (2.20) możemy zapisać w następującej postaci

$$\langle A \rangle = Tr(\hat{\rho} \cdot \hat{A}) . \quad (2.22)$$

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 (1.28) wartość (2.22) nie zależy od wyboru przedstawienia, tj. od postaci funkcji $|u_n\rangle$.

2.4. Równanie Liouville'a

Znajdziemy równanie ruchu dla operatora macierzy gęstości ρ . Z równania (2.19) wynika, że

$$\frac{d}{dt} \rho_{mn} = \sum_j W_j \left(\frac{da_n^{(j)*}}{dt} a_m^{(j)} + a_n^{(j)*} \frac{da_m^{(j)}}{dt} \right) . \quad (2.23)$$

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

$$|f_j\rangle = \sum_n a_n^{(j)}(t) |u_n\rangle \quad (2.24)$$

do równania Schrödingera

$$i \frac{d|f_j\rangle}{dt} = \hat{H} |f_j\rangle , \quad (2.25)$$

gdzie \hat{H} - hamiltonian układu.

Więc

$$i \sum_n \frac{da_n^{(j)}(t)}{dt} |u_n\rangle = \sum_m a_m^{(j)}(t) \hat{H} |u_m\rangle . \quad (2.26)$$

Mnożąc równanie (2.26) przez $\langle u_n |$ znajdujemy

$$i \frac{da_n^{(j)}}{dt} = \sum_m \langle u_n | \hat{H} | u_m \rangle a_m^{(j)} . \quad (2.27)$$

W podobny sposób otrzymujemy

$$-i \frac{da_n^{(j)*}}{dt} = \sum_m \langle u_n | \hat{H} | u_m \rangle^* a_m^{(j)*} . \quad (2.28)$$

Podstawiając (2.27) i (2.28) do wzoru (2.23) i uwzględniając, że dla operatora hermitowskiego

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

znajdujemy

$$i \frac{d}{dt} \rho_{mn} = \sum_k (H_{mk} \rho_{kn} - \rho_{mk} H_{kn}) , \quad (2.29)$$

czyli

$$i \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}] . \quad (2.30)$$

Równanie (2.30) nosi nazwę równania Liouville'a dla operatora macierzy gęstości. Jeżeli hamiltonian układu nie zależy od czasu, to łatwo sprawdzić, że formalne rozwiązanie równania (2.30) można zapisać w postaci

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t) \hat{\rho}(0) \exp(i\hat{H}t) . \quad (2.31)$$

2.5. 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

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle , \quad (2.32)$$

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

Stosując (2.32) znajdujemy ze wzoru (2.31), że macierzowe elementy operatora $\hat{\rho}$ są równe

$$\begin{aligned}\rho_{nm}(t) &= \langle n | \hat{\rho}(t) | m \rangle = \\ &= \langle n | \hat{\rho}(0) | m \rangle \cdot \exp[i(E_m - E_n)t] .\end{aligned}\quad (2.33)$$

Ze wzoru (2.33) wynika, że

$$\rho_{nm}(t) = \rho_{nm}(0) . \quad (2.34)$$

Z definicji macierzy gęstości (2.19) mamy

$$\rho_{nn} = \sum_j W_j |a_n^{(j)}|^2 . \quad (2.35)$$

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 (2.19) zawsze możemy zapisać w postaci

$$a_n^{(j)} = |a_n^{(j)}| \exp(i\beta_n^{(j)}) . \quad (2.36)$$

Podstawiając (2.36) do (2.19) otrzymujemy

$$\rho_{mn} = \langle |a_n^{(j)}| |a_m^{(j)}| \exp[i(\beta_m^{(j)} - \beta_n^{(j)})] \rangle . \quad (2.37)$$

Przypuśćmy, że wielkości $|a_n^{(j)}|$ i $\beta_n^{(j)}$ są statystycznie niezależne i wzór (2.37) możemy zapisać w postaci

$$\rho_{mn} = \langle |a_n^{(j)}| |a_m^{(j)}| \rangle \langle \exp[i(\beta_m^{(j)} - \beta_n^{(j)})] \rangle . \quad (2.38)$$

Macierzowe elementy (2.38) nie są równe zero tylko wtedy, kiedy są spełnione dwa warunki

$$\langle |a_n^{(j)}| |a_m^{(j)}| \rangle \neq 0 , \quad (2.39)$$

$$\langle \exp[i(\beta_m^{(j)} - \beta_n^{(j)})] \rangle \neq 0 . \quad (2.40)$$

Warunek (2.40) 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.

Jeśli

$$\langle \exp[i(\beta_m^{(j)} - \beta_n^{(j)})] \rangle = 0, \quad (2.41)$$

to ze wzoru (2.38) wynika, że macierz gęstości ma nie zerowe tylko przekątne elementy. Uwzględniając (2.33) możemy powiedzieć, że w tym przypadku

$$[\hat{\rho}, \hat{H}_0] = 0, \quad (2.42)$$

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 (2.32) 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 .

2.6. 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 (2.32) operatora energii \hat{H}_0 i według Boltzmanna prawdopodobieństwo obsadzenia energetycznych poziomów E_j jest równe

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

$$\beta = \frac{h}{2\pi kT}, \quad (2.43)$$

gdzie suma statystyczna Z jest dana jako

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad (2.44)$$

i zapewnia unormowanie P_j

$$\sum_j P_j = 1 . \quad (2.45)$$

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

$$\rho_{nn} = P_n . \quad (2.46)$$

Skąd, uwzględniając (2.32) i (2.42), znajdujemy

$$\rho_{nn} = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = Z^{-1} \langle n | \exp(-\beta \hat{H}_0) | n \rangle . \quad (2.47)$$

Więc w stanie makroskopowej równowagi operator macierzy gęstości ma postać

$$\hat{\rho} = Z^{-1} \exp(-\beta \hat{H}_0) , \quad (2.48)$$

gdzie, zgodnie ze wzorem (2.44)

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