

## WYKLAD 3

### Przestrzeń Liouville'a

#### 3.1. Superoperatory Liouville'a

W obrazie Heisenberga zależność operatora  $\hat{A}$  od czasu możemy wyrazić symbolicznie jako

$$\hat{A}(t) = \exp(i\hat{H}t)\hat{A}(0)\exp(-i\hat{H}t) . \quad (3.1)$$

Stosując twierdzenie Hausdorffa (1.53), wzór (3.1) możemy zapisać w postaci

$$\hat{A}(t) = \hat{A}(0) + \frac{(it)}{1!}[\hat{H}, \hat{A}(0)] + \frac{(it)^2}{2!}[\hat{H}, [\hat{H}, \hat{A}(0)]] + \dots . \quad (3.2)$$

Ze wzoru (3.2) 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

$$\hat{L}\hat{A} = \hat{C} = [\hat{H}, \hat{A}] . \quad (3.3)$$

Z definicji superoperatora  $\hat{L}$  wynika, że

$$\hat{L}^2\hat{A} = \hat{C} = [\hat{H}, [\hat{H}, \hat{A}]]$$

$$\hat{L}^3\hat{A} = \hat{C} = [\hat{H}, [\hat{H}, [\hat{H}, \hat{A}]]]$$

.....

Stosując superoperator  $\hat{L}$ , wzór (3.2) możemy zapisać w postaci

$$\hat{A}(t) = \left( 1 + \frac{(it)}{1!}\hat{L} + \frac{(it)^2}{2!}\hat{L}^2 + \dots \right) \hat{A}(0) \quad (3.4)$$

albo

$$\hat{A}(t) = \exp(it\hat{L})\hat{A}(0) . \quad (3.5)$$

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

$$\exp(it\hat{L}) = 1 + \frac{(it)}{1!}\hat{L} + \frac{(it)^2}{2!}\hat{L}^2 + \dots \quad (3.6)$$

Superoperator  $\hat{L}$  zawierający hamiltonian układu nazywa się superoperatorem Liouville'a.

### 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  $l_j$

$$\hat{L}\hat{A}_j = l_j\hat{A}_j \quad (3.7)$$

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

$$\hat{H}_0|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle \quad (3.8)$$

Uwzględniając (3.8), ze wzoru (3.7) 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

$$l_j = (E_m - E_n) \quad (3.9)$$

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

### 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

$$\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle = Tr(\hat{A}^+ \hat{B}), \quad (3.10)$$

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

$$A_{mn}^+ = A_{nm}^* . \quad (3.11)$$

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

### 3.4. Ortogonalny zbiór operatorów w przestrzeni Liouville'a

Jak wynika ze wzoru (3.4) zależność od czasu dowolnego operatora  $\hat{A}$  w przestrzeni Liouville'a możemy przedstawić w postaci

$$\hat{A}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} \hat{C}_n, \quad (3.12)$$

gdzie

$$\hat{C}_n = \hat{L}^n \hat{A}. \quad (3.13)$$

Zgodnie więc ze wzorem (3.12) 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

$$\langle \hat{C}_n | \hat{C}_m \rangle = Tr(\hat{C}_n^+ \hat{C}_m) \neq 0, \quad (n \neq m). \quad (3.14)$$

Jednak istnieje tak zwana metoda ortogonalizacji Gramma-Schmidta, 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. Oznaczmy przez

$$|\hat{0}\rangle = \hat{A} \quad (3.15)$$

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

Oznaczmy następny stan przez

$$|\hat{1}\rangle = a_1 |\hat{0}\rangle + \hat{L} |\hat{0}\rangle, \quad (3.16)$$

gdzie  $a_1$  jest liczbą.

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

$$\langle \hat{0} | \hat{1} \rangle = a_1 \langle \hat{0} | \hat{0} \rangle + \langle \hat{0} | \hat{L} | \hat{0} \rangle = 0. \quad (3.17)$$

Ze wzoru (3.17) otrzymujemy

$$a_1 = - \frac{\langle \hat{0} | \hat{L} | \hat{0} \rangle}{\langle \hat{0} | \hat{0} \rangle}. \quad (3.18)$$

Więc stan

$$|\hat{1}\rangle = \hat{L} |\hat{0}\rangle - \frac{\langle \hat{0} | \hat{L} | \hat{0} \rangle}{\langle \hat{0} | \hat{0} \rangle} |\hat{0}\rangle \quad (3.19)$$

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

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

$$|\hat{2}\rangle = b_1 |\hat{0}\rangle + b_2 |\hat{1}\rangle + \hat{L}^2 |\hat{0}\rangle. \quad (3.20)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \hat{0} | \hat{2} \rangle &= b_1 \langle \hat{0} | \hat{0} \rangle + \langle \hat{0} | \hat{L}^2 | \hat{0} \rangle = 0, \\ \langle \hat{1} | \hat{2} \rangle &= b_2 \langle \hat{1} | \hat{1} \rangle + \langle \hat{1} | \hat{L}^2 | \hat{0} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Rozwiązując układ (3.21) względem  $b_1$  i  $b_2$  i uwzględniając (3.20) znajdujemy, że

$$|\hat{2}\rangle = \hat{L}^2|\hat{0}\rangle - \frac{\langle\hat{0}|\hat{L}^2|\hat{0}\rangle}{\langle\hat{0}|\hat{0}\rangle}|\hat{0}\rangle - \frac{\langle\hat{1}|\hat{L}^2|\hat{0}\rangle}{\langle\hat{1}|\hat{1}\rangle}|\hat{1}\rangle. \quad (3.22)$$

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

$$|\hat{n}\rangle = \hat{L}^n|\hat{0}\rangle - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\langle\hat{k}|\hat{L}^n|\hat{0}\rangle}{\langle\hat{k}|\hat{k}\rangle}|\hat{k}\rangle. \quad (3.23)$$

Układ ortogonalnych operatorów  $|\hat{n}\rangle$  jest układem zupełnym, a zatem możemy zapisać wzór (3.12) w postaci

$$|\hat{A}(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} G_n(t)|\hat{n}\rangle, \quad (3.24)$$

gdzie funkcje  $G_n(t)$  są równe

$$G_n(t) = \frac{\langle\hat{n}|\hat{A}(t)\rangle}{\langle\hat{n}|\hat{n}\rangle}. \quad (3.25)$$

Ze wzoru (3.25) wynika, że

$$\begin{aligned} G_0(0) &= 1, \\ G_n(0) &= 0 \quad (n > 0). \end{aligned} \quad (3.26)$$

### 3.5 Układ równań dla funkcji $G_n(t)$

Znajdziemy układ równań, który opisuje zmienność w czasie funkcji  $G_n(t)$ . Różniczkując (3.24) względem  $t$  otrzymujemy

$$\frac{d}{dt}|\hat{A}(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d}{dt}G_n(t)|\hat{n}\rangle. \quad (3.27)$$

Z drugiej strony, zgodnie z równaniem Heisenberga (2.11), mamy

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}|\hat{A}(t)\rangle &= i\hat{L}|\hat{A}(t)\rangle = \\ &= i\sum_{k=0}^{\infty} G_k(t)\hat{L}|\hat{k}\rangle. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Z porównania (3.28) i (3.27) znajdujemy

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{d}{dt} G_n(t) |\hat{n}\rangle = i \sum_{k=0}^{\infty} G_k(t) \hat{L} |\hat{k}\rangle . \quad (3.29)$$

Mnożąc (3.29) 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

$$\frac{d}{dt} G_l(t) = i \sum_{k=0}^{\infty} G_k(t) \frac{\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle}{\langle \hat{l} | \hat{l} \rangle} . \quad (3.30)$$

Obliczymy teraz współczynniki  $\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle / \langle \hat{l} | \hat{l} \rangle$  we wzorze (3.30). Zapiszemy wzór (3.23) w postaci

$$\hat{L}^k |\hat{0}\rangle = |\hat{k}\rangle + \sum_{n=0}^{k-1} a_{nk} |\hat{n}\rangle , \quad (3.31)$$

gdzie

$$a_{nk} = \frac{\langle \hat{n} | \hat{L}^k | \hat{0} \rangle}{\langle \hat{n} | \hat{n} \rangle} . \quad (3.32)$$

Ze wzoru (3.31) 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 (3.19), (3.22) i (3.23) widać, że stan  $|\hat{k}\rangle$  możemy również zapisać w postaci

$$|\hat{k}\rangle = \hat{L}^k |\hat{0}\rangle + c_{k-1} \hat{L}^{k-1} |\hat{0}\rangle + c_{k-2} \hat{L}^{k-2} |\hat{0}\rangle + \dots + c_0 |\hat{0}\rangle . \quad (3.33)$$

Działając superoperatorem  $\hat{L}$  na (3.33) otrzymujemy

$$\hat{L} |\hat{k}\rangle = \hat{L}^{k+1} |\hat{0}\rangle + c_{k-1} \hat{L}^k |\hat{0}\rangle + \dots + c_0 \hat{L} |\hat{0}\rangle . \quad (3.34)$$

Uwzględniając (3.31) wzór (3.34) możemy zapisać jako

$$\hat{L} |\hat{k}\rangle = |\hat{k} + 1\rangle + \sum_{n=0}^k g_{nk} |\hat{n}\rangle . \quad (3.35)$$

Pomnóżmy (3.35) przez  $\langle \hat{l} |$

$$\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle = \langle \hat{l} | k+1 \rangle + \sum_{n=0}^k g_{nk} \langle \hat{l} | \hat{n} \rangle . \quad (3.36)$$

Jeżeli  $l = k$ , to ze wzoru (3.36) mamy

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

skąd

$$g_{kk} = \frac{\langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{k} \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle} . \quad (3.37)$$

Jeśli  $\hat{l} > \hat{k}$ , to ze wzoru (3.36) znajdujemy

$$\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle = \langle k+1 | k+1 \rangle \delta_{l,k+1} . \quad (3.38)$$

Ponieważ, zgodnie z (3.10) i (3.11)

$$\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle = \langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{l} \rangle^* , \quad (3.39)$$

a  $\langle k+1 | k+1 \rangle$ , jak widać z (3.10), jest liczbą rzeczywistą, to ze wzoru (3.38) mamy

$$\langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{l} \rangle = \langle k+1 | k+1 \rangle \delta_{l,k+1} , \quad k < l . \quad (3.40)$$

Jeżeli  $l < k$ , to ze wzoru (3.36) otrzymujemy

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

czyli

$$\langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{l} \rangle = g_{kl} \langle \hat{k} | \hat{k} \rangle , \quad k < l . \quad (3.41)$$

Z porównania (3.40) i (3.41) znajdujemy, że

$$g_{k,k+1} = \frac{\langle \hat{k}+1 | \hat{k}+1 \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle} \quad (3.42)$$

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

Uwzględniając (3.37) i (3.42) i oznaczając przez

$$\omega_k = \frac{\langle \hat{k} | \hat{L} | \hat{k} \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle} \quad (3.43)$$

i

$$\Omega_k^2 = \frac{\langle \hat{k}+1 | \hat{k}+1 \rangle}{\langle \hat{k} | \hat{k} \rangle} \quad (3.44)$$

wzór (3.35) możemy zapisać w postaci

$$\hat{L} | \hat{k} \rangle = | \hat{k}+1 \rangle + \omega_k | \hat{k} \rangle + \Omega_{k-1}^2 | \hat{k}-1 \rangle. \quad (3.45)$$

Ze wzoru (3.45) znajdujemy, że

$$\frac{\langle \hat{l} | \hat{L} | \hat{k} \rangle}{\langle \hat{l} | \hat{l} \rangle} = \delta_{l,k+1} + \omega_k \delta_{l,k} + \Omega_{k-1}^2 \delta_{l,k-1}. \quad (3.46)$$

Po podstawieniu (3.46) do (3.30) otrzymujemy następujący układ równań dla funkcji  $G_n(t)$

$$-i \frac{d}{dt} G_0(t) = \omega_0 G_0(t) + \Omega_0^2 G_1(t),$$

.....

$$(3.47)$$

$$-i \frac{d}{dt} G_n(t) = G_{n-1}(t) + \omega_n G_n(t) + \Omega_n^2 G_{n+1}(t).$$

### 3.6. Rozwiązanie układu równań dla funkcji $G_n(t)$

Równania (3.47) są układem zwyczajnych, liniowych równań różniczkowych o stałych współczynnikach. Pokażemy, jak można w elegancki sposób rozwiązać równania (3.47). 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



$$F(s) = L_s[f(t)] = \int_0^{\infty} \exp[-st]f(t)dt . \quad (3.48)$$

Musimy oczywiście założyć, że funkcja  $f(t)$  gwarantuje istnienie całki po prawej stronie (3.48). 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

$$L_s\left[\frac{df(t)}{dt}\right] = sL_s[f(t)] - f(0) . \quad (3.49)$$

Wzór (3.49) pozwala na natychmiastowe wyznaczenie transformaty Laplace'a pochodnej  $f(t)$  za pomocą transformaty Laplace'a funkcji  $f(t)$ . Wyznaczając transformaty Laplace'a równań (3.47) i uwzględniając (3.26) otrzymujemy bez trudu

$$\begin{aligned} (is + \omega_0)G_0(s) + \Omega_0^2 G_1(s) &= i, \\ \dots\dots\dots \\ G_{n-1}(s) + (is + \omega_n)G_n(s) + \Omega_n^2 G_{n+1}(s) &= 0. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Układ równań (3.50) jest układem liniowych algebraicznych równań o stałych współczynnikach. Ten układ ma dokładnie jedno rozwiązanie określone wzorami Cramera

$$G_k(s) = \frac{D_k(s)}{D(s)} , \quad (3.51)$$

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 (3.50), 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 (3.50) 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 (3.50). 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

$$L_s[f(t)] = \frac{1}{s - z_0}, \quad (3.52)$$

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

Można bez trudu sprawdzić, że funkcja

$$f(t) = \exp(z_0 t), \quad \operatorname{Re} z_0 < 0, \quad (3.53)$$

po wstawieniu do (3.48) daje prawą stronę równania (3.52). 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  $f(t)$

$$s \rightarrow -\frac{d}{dt}, \quad (3.54)$$

natomiast potęga przy  $s$  odpowiada wielokrotnemu różniczkowaniu

$$s^n \rightarrow \left(-\frac{d}{dt}\right)^n. \quad (3.55)$$

Jeżeli możemy przedstawić transformatę Laplace'a w postaci

$$F(s) = \frac{1}{(s - z_1)(s - z_2) \cdots (s - z_n)} \quad (3.56)$$

to możemy rozłożyć to wyrażenie na ułamki proste

$$F(s) = \frac{a_1}{s - z_1} + \frac{a_2}{s - z_2} + \cdots + \frac{a_n}{s - z_n} \quad (3.57)$$

i zastosować dla każdego z tych ułamków (3.53).