

WYKŁAD 14
dla zainteresowanych

Macierz Gęstości

- Macierz gęstości: stany czyste i mieszane (przykłady)
- równanie ruchu dla macierzy gęstości
- granica klasyczna rozkładów kwantowych

Macierz gęstości (przypomnienie z poprzednich wykładów)

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}; \quad P(i) = Z^{-1} e^{-\beta E_i}; \quad H|i\rangle = E_i |i\rangle$$

$$F = -k_B T \ln(Z); \quad E \equiv U \equiv \langle H \rangle = \sum_i P(i) E_i$$

$$E = \sum_i P(i) E_i = \sum_i P(i) \langle i|H|i\rangle = \text{Tr}\{\hat{\rho} H\}, \quad \text{gdzie } \hat{\rho} = Z^{-1} e^{-\beta H}$$

$$\begin{aligned} [\hat{\rho}, H] = 0 &\iff \hat{\rho} = \sum_i |i\rangle \langle i| \hat{\rho} |i\rangle \langle i| \\ &= \sum_i \frac{1}{Z} e^{-\beta E(i)} |i\rangle \langle i| \end{aligned}$$

$$\hat{\rho} = \sum_i P(i) |i\rangle \langle i|$$

Ponieważ zapis przy pomocy macierzy gęstości jest niezależny od reprezentacji, więc jeśli $\langle H \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} H \}$

wtedy

Dla dowolnego operatora O :

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= \text{Tr} \{ \hat{\rho} O \} = \sum_i \langle i | \hat{\rho} O | i \rangle \\ &= \sum_i P(i) \langle i | O | i \rangle \end{aligned}$$

$$H|i\rangle = E_i |i\rangle$$

$$\hat{\rho} = \sum_i P(i) |i\rangle \langle i|$$

Dla dowolnego operatora O :

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= \text{Tr}\{\hat{\rho} O\} = \sum_i \langle i | \hat{\rho} O | i \rangle \\ &= \sum_i P(i) \langle i | O | i \rangle \end{aligned}$$

- liczymy $\langle O \rangle$ pomiędzy stanami czystymi: $\langle i | O | i \rangle$ a następnie mnożymy przez prawdopodobieństwo wystąpienia tego stanu;
- stan reprezentowany przez $\hat{\rho}$ nazywa się stanem mieszanym; można go interpretować jako niespójną (niekoherentną) superpozycję stanów własnych (nie ma efektów interferencji!);

Macierz Gęstości (ogólnie)

Stany czyste

H : hamiltonian układu (operator)

O : dowolna obserwabla (operator)

$\{|\phi_i\rangle$: ortonormalny zespół zupełny stanów
związany z jakąś obserwabłą}

$|\phi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$: reprezentuje dowolny
stan układu

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \Rightarrow \sum_i |c_i|^2 = 1$$

$$\langle \phi | = \sum_i c_i^* \langle \phi_i |$$

$$\begin{aligned} \langle \phi | O | \phi \rangle &= \sum_{i,j} \overbrace{c_i^* c_j}^{\rho_{ji}} \overbrace{\langle \phi_i | O | \phi_j \rangle}^{O_{ij}} \\ &= \sum_{i,j} \rho_{ji} O_{ij} = \text{Tr} \{ \hat{\rho} O \} \end{aligned}$$

ρ_{ji} : można uważać za
elementy macierzowe
pewnego operatora $\hat{\rho}$

$$|\phi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad \langle\phi|\mathbf{O}|\phi\rangle = \sum_{i,j} \rho_{ji} \mathbf{O}_{ij} = \text{Tr}\{\hat{\rho} \mathbf{O}\}$$

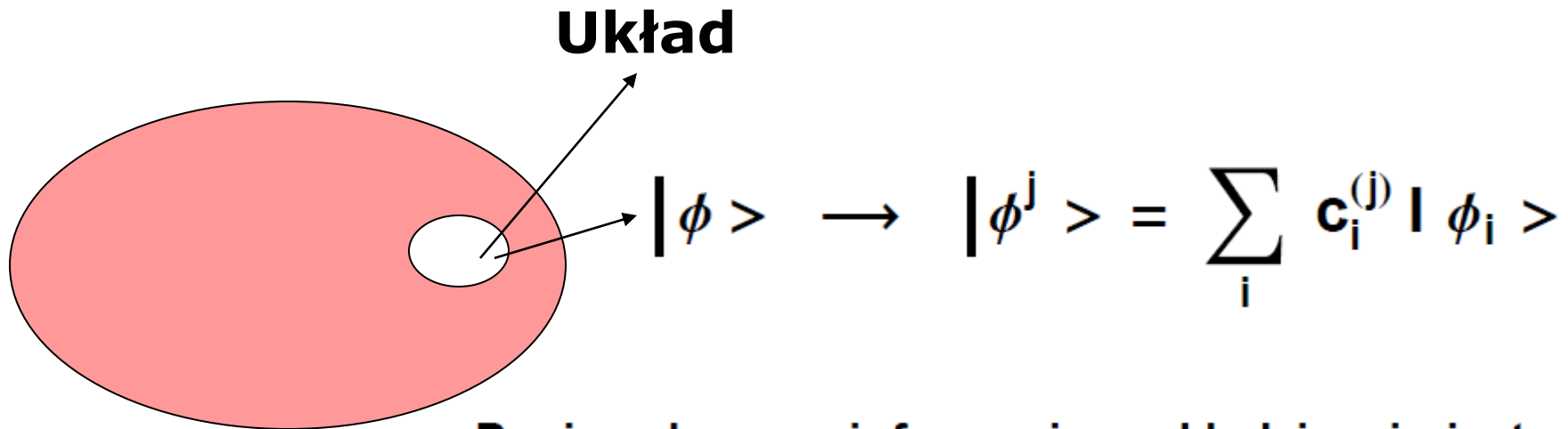
$\hat{\rho}$: nazywa się macierzą gęstości (dla stanu czystego $|\phi\rangle$):

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_{i,j} \rho_{ji} |\phi_j\rangle \langle\phi_i| = \sum_{i,j} c_i^* c_j |\phi_j\rangle \langle\phi_i| \\ &= \left(\sum_j c_j |\phi_j\rangle \right) \left(\sum_i c_i^* \langle\phi_i| \right) = |\phi\rangle \langle\phi| \end{aligned}$$

W powyższym przykładzie $\hat{\rho}$ zostało wprowadzone jako inny zapis operacji średniowania kwantowo – mechanicznego. Stan opisywany przez $\hat{\rho} = |\phi\rangle \langle\phi|$ nazywa się stanem czystym. Na razie średniowanie po $\hat{\rho}$ i średniowanie kwantowo – mechaniczne $\langle\phi|\mathbf{O}|\phi\rangle$ są równoważne.

Stany mieszane

Założmy, że nasz układ oddziałuje z innym podukładem (np. termostatem)



Ponieważ nasza informacja o układzie nie jest pełna możemy jedynie powiedzieć, że interesujący nas układ może być w jednym z możliwych stanów:

$$|\phi^1\rangle, |\phi^2\rangle, \dots |\phi^j\rangle, \dots \text{ takich, że } |\phi^j\rangle = \sum_i c_i^{(j)} |\phi_i\rangle$$

$$\sum_i |c_i^{(j)}|^2 = 1$$

Możliwość zaistnienia wielu różnych stanów indeksowanych górnym wskaźnikiem j uwzględnia wpływ 'otoczenia'.

Ponieważ nasza informacja o układzie nie jest pełna możemy jedynie powiedzieć, że interesujący nas układ może być w jednym z możliwych stanów:

$$|\phi^1\rangle, |\phi^2\rangle, \dots |\phi^j\rangle, \dots \text{ takich, że } |\phi^j\rangle = \sum_i c_i^{(j)} |\phi_i\rangle$$

$$\sum_i |c_i^{(j)}|^2 = 1$$

Dokonując pomiaru nie mierzymy $\langle \phi^j | O | \phi^j \rangle$ w pewnym stanie czystym $|\phi^j\rangle$. Raczej wynikiem pomiaru jest średnia

$$\langle O \rangle = \lim_{N \rightarrow 0} \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N \langle \phi^{\alpha_i} | O | \phi^{\alpha_i} \rangle \right) \text{ po wszystkich}$$

możliwych realizacjach

$$= \sum_{j=1} \eta_j \langle \phi^j | O | \phi^j \rangle; \quad \sum_{j=1} \eta_j = 1$$

Średniowanie powyższe ma dwojaki charakter. Zawiera ono w sobie zarówno średniowanie związane z probabilistycznym charakterem opisu kwantowego ($\langle \phi^j | O | \phi^j \rangle$), jak i średniowanie statystyczne $\left(\sum_{j=1} \eta_j \dots \right)$, którego konieczność wynika z niepełnych danych o rozpatrywanym układzie.

Formalnie średniowanie $\left(\sum_{j=1} \eta_j \dots \right)$ możemy sobie wyobrazić jako średniowanie po zespole statystycznym jednakowych, nieoddziaływujących między sobą układów (wygląda to jak 'rzut fałszywą kostką', której ścianki $= \langle \phi^j | O | \phi^j \rangle$: nie ma efektów interferencyjnych).

Przypatrzmy się bliżej wprowadzonemu średniowaniu :

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{O} \rangle &= \sum_{j=1} \eta_j \langle \phi^j | \mathbf{O} | \phi^j \rangle = \sum_{j=1} \eta_j \text{Tr}(\hat{\rho}^{(j)} \mathbf{O}) \\ &= \text{Tr} \left(\left(\sum_{j=1} \eta_j \hat{\rho}^{(j)} \right) \mathbf{O} \right) = \text{Tr}(\hat{\rho} \mathbf{O})\end{aligned}$$

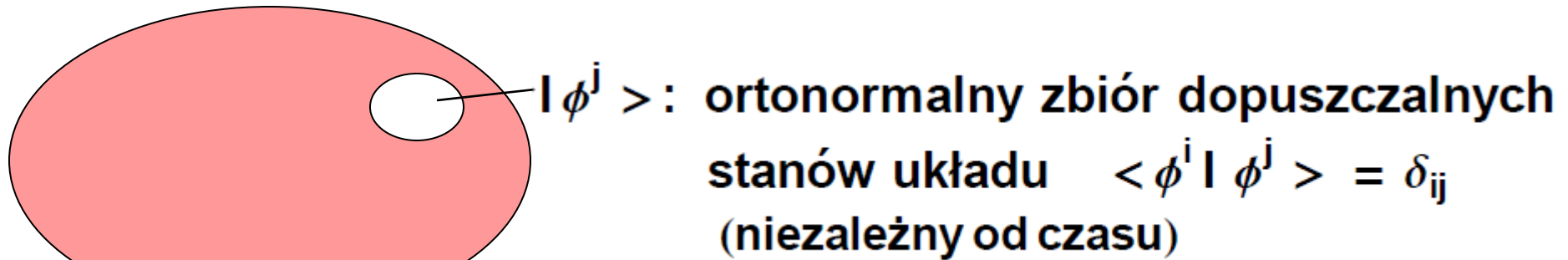
$$\hat{\rho} = \sum_{j=1} \eta_j \hat{\rho}^{(j)} \equiv \sum_{j=1} \eta_j |\phi^j\rangle \langle \phi^j| : \text{macierz gęstości dla stanów mieszanych}$$

Stan reprezentowany przez macierz gęstości, gdzie zarówno średniowanie kwantowo – mechaniczne jak i średniowanie po zespole są uwzględnione nosi nazwę stanu mieszanego.

Stan czysty jest szczególnym przypadkiem dla którego $\eta_j = \delta_{j,j_0}$.

Interpretacja wzoru: $\hat{\rho} = \sum_{j=1} \eta_j \hat{\rho}^{(j)} \equiv \sum_{j=1} \eta_j |\phi^j\rangle \langle \phi^j|$

Postulat Faz Przypadkowych



$|\psi\rangle$: stan całości

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1} |c_n\rangle |\phi^n\rangle \quad \text{gdzie} \quad |c_n\rangle = \langle \phi^n | \psi \rangle$$

Reprezentuje stan otoczenia; na ogół zależy od czasu

$$\text{Wtedy } \langle\langle \mathbf{O}_U \rangle\rangle \stackrel{\text{df}}{=} \frac{\langle \psi | \mathbf{O}_U | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{jj'} \langle \mathbf{c}_j | \mathbf{c}_{j'} \rangle \langle \phi^j | \mathbf{O}_U | \phi^{j'} \rangle}{\sum_n \langle \mathbf{c}_n | \mathbf{c}_n \rangle}$$

Postulat faz przypadkowych

W laboratorium mierzymy wielkości uśrednione po czasie:

$$\sum_n \langle \mathbf{c}_n | \mathbf{c}_n \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \text{ od czasu nie zależy (bo jest normą,}$$

a ruch jest transformacją unitarną)

Natomiast $\langle \mathbf{c}_j | \mathbf{c}_{j'} \rangle_{\text{otoczenie}} \rightarrow \overline{\langle \mathbf{c}_j | \mathbf{c}_{j'} \rangle}$ (średniowanie po czasie)

Zakładając chaos na poziomie molekularnym możemy założyć, że wszystkie efekty interferencyjne pomiędzy stanami średnią się do zera

$$\text{tzn. } \sum_{jj'} \langle \mathbf{c}_j | \mathbf{c}_{j'} \rangle \rightarrow \sum_{jj'} \overline{\langle \mathbf{c}_j | \mathbf{c}_{j'} \rangle} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \sum_j |b_j|^2$$

Stąd

$$\begin{aligned} \langle\langle \mathbf{O}_U \rangle\rangle &\stackrel{\text{df}}{=} \frac{\langle \psi | \mathbf{O}_U | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{jj'} \langle \mathbf{c}_j | \mathbf{c}_{j'} \rangle \langle \phi^j | \mathbf{O}_U | \phi^{j'} \rangle}{\sum_n \langle \mathbf{c}_n | \mathbf{c}_n \rangle} \\ &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{\sum_j |b_j|^2 \langle \phi^j | \mathbf{O}_U | \phi^j \rangle}{\sum_n |b_n|^2} \end{aligned}$$

$$\text{Zatem } \frac{|b_j|^2}{\sum_n |b_n|^2} = \eta_j$$

Własności macierzy gęstości

$$\hat{\rho} = \sum_{j=1} \eta_j |\phi^j\rangle \langle \phi^j| : \text{operator hermitowski}$$

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger \quad \text{lub} \quad \rho_{mn} = \rho_{nm}^*$$

Jeśli ρ_{mn} nie jest diagonalne wtedy zawsze można zdiagonalizować : wartości własne będą prawdopodobieństwami

$$\hat{\rho} = \sum_{j=1} w_j |j\rangle \langle j| : \hat{\rho} |j\rangle = w_j |j\rangle; \quad \sum_{j=1} w_j = 1; \quad w_\alpha \geq 0$$

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_{j=1} w_j = 1$$

Przykład:

Rozważmy foton poruszający się wzdłuż osi z . Foton może mieć dwie polaryzacje np. w kierunku x i w kierunku y :

$$|\phi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} : \text{stan z polaryzacją w kierunku } x$$

$$|\phi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} : \text{stan z polaryzacją w kierunku } y$$

$$\text{dowolny stan czysty: } |\phi\rangle = a |\phi_1\rangle + b |\phi_2\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\text{gdzie } \langle \phi | \phi \rangle = (a^*, b^*) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = |a|^2 + |b|^2 = 1$$

w szczególności: stan o polaryzacji pod kątem α do osi OX

$$|\psi\rangle = e^{i\chi} \left[\cos(\alpha) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sin(\alpha) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]$$

$$|\phi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad |\psi\rangle = e^{i\chi} \left[\cos(\alpha) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sin(\alpha) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]$$

$$\hat{\rho}_{|\phi\rangle} = |\phi\rangle \langle \phi| = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} (a^*, b^*) = \begin{pmatrix} a a^* & a b^* \\ a^* b & b b^* \end{pmatrix}$$

$$\hat{\rho}_{|\psi\rangle} = \begin{pmatrix} \cos^2(\phi) & \sin(\phi) \cos(\phi) \\ \sin(\phi) \cos(\phi) & \sin^2(\phi) \end{pmatrix}$$

Stany czyste:

$$\text{polaryzacja x (a = 1, b = 0):} \quad \hat{\rho}_{|x\rangle} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \text{polaryzacja y (a = 0, b = 1):} \quad \hat{\rho}_{|y\rangle} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\rho}_{|\psi\rangle} = \begin{pmatrix} \cos^2(\phi) & \sin(\phi)\cos(\phi) \\ \sin(\phi)\cos(\phi) & \sin^2(\phi) \end{pmatrix}$$

polaryzacja 45^0 :

$$\hat{\rho}_{|45\rangle} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

polaryzacja 135^0 :

$$\hat{\rho}_{|135\rangle} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

stany mieszane:

50 % pol. x + 50 % pol. y:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \hat{\rho}_{|x\rangle} + \frac{1}{2} \hat{\rho}_{|y\rangle} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

50 % pol. 45^0 + 50 % pol. 135^0 :

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \hat{\rho}_{|45\rangle} + \frac{1}{2} \hat{\rho}_{|135\rangle} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

(różne stany mieszane mogą dawać te same macierze gęstości)

Problem: przypuśćmy, że mamy macierz $\rho_{nn'} = \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_{n'} \rangle$

jak w oparciu o znajomość $\rho_{nn'}$ rozpoznać czy stan
jest czysty czy mieszany

– stan czysty –

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi|$$

$$\hat{\rho}^2 = |\psi\rangle \langle \psi | \psi \rangle \langle \psi| = |\psi\rangle \langle \psi| = \hat{\rho}$$

$\hat{\rho}$: operator rzutowy

– stan mieszany –

$$\hat{\rho} = \sum_{j=1} \eta_j |\phi^j\rangle \langle \phi^j|$$

$$\hat{\rho}^2 = \sum_{j,k=1} \eta_j \eta_k |\phi^j\rangle \langle \phi^j| \phi^k\rangle \langle \phi^k| = \sum_{j=1} \eta_j^2 |\phi^j\rangle \langle \phi^j| \neq \hat{\rho}$$

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}, \text{ gdy } \eta_j = \delta_{jj_0}$$

Równoważne warunki:

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = \text{Tr}(\hat{\rho}) \qquad (\hat{\rho}^2)_{\alpha\beta} = (\hat{\rho})_{\alpha\beta}$$

Przykłady:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \hat{\rho}_{|45\rangle} + \frac{1}{2} \hat{\rho}_{|135\rangle} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} : \text{stan mieszany}$$

$$\hat{\rho}^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \neq \hat{\rho}$$

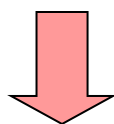
$$\hat{\rho}_{|45\rangle} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} : \text{stan czysty}$$

$$\hat{\rho}_{|45\rangle} = \hat{\rho}_{|45\rangle}^2$$

Równanie ruchu dla $\hat{\rho}$

$$\hat{\rho} = \sum_j \eta_j |\phi^j\rangle \langle \phi^j|$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi^j\rangle = \hat{H} |\phi^j\rangle \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \phi^j| = \langle \phi^j| \hat{H}$$



$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] : \text{równanie Von Neumana (lub Heisenbergowskie} \\ \text{równanie ruchu dla macierzy gęstości)}$$

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

Dla stanów stacjonarnych:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = 0 \implies [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0 \implies \hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$$

$\implies \hat{\rho}$ jest diagonalne w reprezentacji, która diagonalizuje Hamiltonian

$$\implies \hat{\rho} |n\rangle = \rho(E_n) |n\rangle$$

$$\implies \eta_n \equiv \rho(E_n) = P(E_n)$$

Mając $\hat{\rho} = \sum_n P(E_n) |n\rangle \langle n|$ oraz definiując entropię

$$\text{jako } S = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \left(= -k_B \sum_n P(E_n) \ln P(E_n) \right)$$

możemy odtworzyć wszystkie rozkłady korzystając z zasad wariacyjnych (patrz np. poprzedni wykład)



Granica klasyczna rozkładów kwantowych – szkic wyprowadzenia (– ścisła analiza jest trochę skomplikowana –)

Tw. macierz gęstości w reprezentacji położeniowej

$$\rho_{\{x\}\{x'\}} \stackrel{\text{df}}{=} \langle \{x\} | Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}} | \{x'\} \rangle \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \rho_{\{x\}\{x\}} = P(\{x\}),$$

gdzie $P(x)$ jest klasyczną funkcją rozkładu wycałkowaną po pędach:

$$P(\{x\}) = Z^{-1} \frac{n_1! n_2! \dots n_m!}{N!} \left[\prod_{i=1}^{3N} \int \frac{d^3 p_i}{h^3} \right] \exp \left[-\beta \left(\sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + V(\{x\}) \right) \right]$$

Jak liczyć

$$\rho_{\{\mathbf{x}\} \{\mathbf{x}'\}} \stackrel{\text{df}}{=} \langle \{\mathbf{x}\} | \mathbf{Z}^{-1} e^{-\beta H} | \{\mathbf{x}'\} \rangle$$

korzystamy z bosonowych (fermionowych) funkcji falowych dla cząstek swobodnych zamkniętych w pudle:

$$\langle \{\mathbf{x}\} | \{\mathbf{k}\} \rangle = \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots n_m!}{N!}} \sum_{\mathbf{P}} \Theta(\mathbf{P}) \hat{\mathbf{P}} \left[\prod_j \left(\frac{e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j}}{L^{3/2}} \right) \right]$$

gdzie $\hat{\mathbf{P}}$: operator permutacji na zbiorze $r_1, r_2, \dots, r_N$, tzn. zmieniający indeksy przy r . $\Theta(\mathbf{P}) = 1$ dla bosonów natomiast $\Theta(\mathbf{P}) = \pm 1$ dla fermionów w zależności od parzystości permutacji

Powyższe podejście pozwala w sposób systematyczny uwzględnić poprawki kwantowe do sumy statystycznej. Okazuje się, że wyrazy $\sim \hbar$ znikają. Pierwsze niezerowe poprawki są proporcjonalne do $\hbar^2$.

KONIEC

