Statistický popis stavu, distribuční funkce a matice hustoty.

Matice hustoty poskytuje jednotný popis čistých a smíšených stavů, a to bez redundancí a v kompaktním stavu. Matice hustoty umožňuje formulací principů KM, která je symetrická ve struktuře stavů a měřitelných veličin. Matice hustoty je pro praktické použití neocenitelná a zcela ozřejmuje vztah mezi kvantovou, klasickou a statistickou fyzikou. Dovoluje nám popsat otevřené systémy a systémy s mnoha interagujícími stavy.

Zavedení (později budu více konkrétní) – w je matice hustoty.

$$W = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| ,$$

Pi jsou pravděpodobnosti jednotlivých i (smíšených) stavů.

$$\sum_i p_i = 1 \; .$$

Stopa matice hustoty je také normována

$$\mathrm{Tr}\; W = 1.$$

Je-li vývoj čistého stavu popsán evolučním operátorem: $\hat{U}(t,t_0)$

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle$$

Je časový vývoj matice hustoty:

$$W = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

dán vztahem:

$$W(t) = \sum_i p_i \hat{U}(t,t_0)|\psi_i(t_0)\rangle\langle\psi_i(t_0)|\hat{U}^+(t,t_0) = \hat{U}(t,t_0)W(t_0)\hat{U}^+(t,t_0)$$

Evoluční operátor je důsledkem schr. rovnice $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$

resp:

$$. \; \hat{H}(t)\Psi(\mathbf{r},t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} ,$$

Z toho je již patrná verze schr. rovnice pro matici hustoty – tzv. *Liouvilleova*, nebo *Liouville-von Neumannova rovnice.*

$$\frac{\mathrm{d}W(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}(t), W(t)] ,$$

Vývoj jednotlivých složek matice hustoty:

$$\rho_{mj} = \sum_n p_n C_{mn} C_{nj}^{*} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_j)t} .$$

Prvky matice hustoty:

$$\rho_{mj} = \langle u_m | \hat{\rho} | u_j \rangle$$

Velice důležitý vztah je pro výpočet střední hodnoty operátoru pomocí matice hustoty:
$\overline{A} = Sp(\hat{\rho}\hat{A})$

Dk.

$$\overline{A} = \sum_n p_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle \quad . \qquad (41 - U)$$

Vztah (41 - U) můžeme přepsat jako

$$\overline{A} = \sum_{n,k} p_n \langle \psi_n | \hat{A} | u_k \rangle \langle u_k | \psi_n \rangle \qquad (42 - U)$$

neboli

$$\overline{A} = \sum_{n,k} \langle \psi_n | \hat{A} | u_k \rangle \langle u_k | \psi_n \rangle p_n \quad . \qquad (43 - U)$$

Zřejmě je možno psát

$$\overline{A} = \sum_k \langle u_k | \hat{\rho}\hat{A} | u_k \rangle \quad . \qquad (44 - U)$$

Dostáváme důležité vztahy

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \qquad (45 - U)$$

$$\overline{A} = Sp(\hat{\rho}\hat{A}), \qquad (46 - U)$$

<u>A teď prakticky</u>

spin, v bázi I^2, I_z : $|\psi_{+z}\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, |\psi_{-z}\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},$

Smíšený stav: $p_1 \ldots |\psi_1\rangle = c_1^1|\psi_{+z}\rangle + c_2^1|\psi_{-z}\rangle,$
$p_n \ldots |\psi_n\rangle = c_1^n|\psi_{+z}\rangle + c_2^n|\psi_{-z}\rangle,$

Definice: $\hat{\rho} = \sum_n p_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$

Výpočet:

$$p1|\psi_1\rangle\langle\psi_1| \ldots + p_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n| = p_1\{(c_1^1|\psi_{+z}\rangle + c_2^1|\psi_{-z}\rangle)(c_1^{*1}\langle\psi_{+z}| + c_2^{*1}\langle\psi_{-z}|\} + \cdots + p_n\{(c_1^n|\psi_{+z}\rangle + c_2^n|\psi_{-z}\rangle)(c_1^{*n}\langle\psi_{+z}| + c_2^{*n}\langle\psi_{-z}|\}$$

Když to roznásobíte s uvedenýma spinovými vektory, zjistíte, že jednotlivé prvky matice hustoty jsou:

$$\rho = \begin{pmatrix} \sum_n p_n c_1^n c_1^{n*} & \sum_n p_n c_1^n c_2^{n*} \\ \sum_n p_n c_1^{n*} c_2^n & \sum_n p_n c_2^{n*} c_2^n \end{pmatrix}$$

respektive… $\rho_{ij} = \sum_n p_n c_i^n c_j^{n*}$ a $\rho_{ij} = \rho_{ij}{}^*$
Středování přes statistický soubor: $\rho_{ij} = \overline{c_i^n c_j^{n*}}$

Pro dva druhy spinů (např. ^{1}H a ^{31}P nebo jeden druh jader s odlišným chemickým posuvem):

$$\hat{\rho} = \overline{\begin{pmatrix} c_{\alpha\alpha} \\ c_{\alpha\beta} \\ c_{\beta\alpha} \\ c_{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\alpha\alpha}{}^*, & c_{\alpha\beta}{}^*, & c_{\beta\alpha}{}^*, & c_{\beta\beta}{}^* \end{pmatrix}} = \begin{pmatrix} \overline{c_{\alpha\alpha}c_{\alpha\alpha}{}^*} & \overline{c_{\alpha\alpha}c_{\alpha\beta}{}^*} & \overline{c_{\alpha\alpha}c_{\beta\alpha}{}^*} & \overline{c_{\alpha\alpha}c_{\beta\beta}{}^*} \\ \overline{c_{\alpha\beta}c_{\alpha\alpha}{}^*} & \overline{c_{\alpha\beta}c_{\alpha\beta}{}^*} & \overline{c_{\alpha\beta}c_{\beta\alpha}{}^*} & \overline{c_{\alpha\beta}c_{\beta\beta}{}^*} \\ \overline{c_{\beta\alpha}c_{\alpha\alpha}{}^*} & \overline{c_{\beta\alpha}c_{\alpha\beta}{}^*} & \overline{c_{\beta\alpha}c_{\beta\alpha}{}^*} & \overline{c_{\beta\alpha}c_{\beta\beta}{}^*} \\ \overline{c_{\beta\beta}c_{\alpha\alpha}{}^*} & \overline{c_{\beta\beta}c_{\alpha\beta}{}^*} & \overline{c_{\beta\beta}c_{\beta\alpha}{}^*} & \overline{c_{\beta\beta}c_{\beta\beta}{}^*} \end{pmatrix}$$

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{\boxed{\alpha\alpha}} & \rho_{\boxed{\alpha+}} & \rho_{\boxed{+\alpha}} & \rho_{\boxed{++}} \\ \rho_{\boxed{\alpha-}} & \rho_{\boxed{\alpha\beta}} & \rho_{\boxed{+-}} & \rho_{\boxed{+\beta}} \\ \rho_{\boxed{-\alpha}} & \rho_{\boxed{-+}} & \rho_{\boxed{\beta\alpha}} & \rho_{\boxed{\beta+}} \\ \rho_{\boxed{--}} & \rho_{\boxed{-\beta}} & \rho_{\boxed{\beta-}} & \rho_{\boxed{\beta\beta}} \end{pmatrix}$$

Narůstající dimenze matice hustot se řeší produktovým nasobením.

Nyní ukážu vztah mezi operátorem spinu I_z a maticí hustoty respektive obsazení jednotlivých hladin.

Uvažujme spiny jader v magnetickém poli. V tepelné rovnováze budou spiny v magnetickém poli splňovat boltzmanovo rozdělení (spiny, které míří proti magnetickému poli, mají vyšší energii a proto jich je míň (platí pro správné znamínko γ faktoru)).

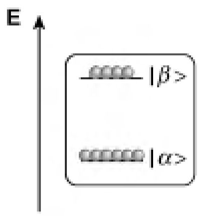
$$\rho_{rr}^{\mathrm{eq}} = \frac{\exp\{-\hbar\omega_r/k_{\mathrm{B}}T\}}{\sum_s \exp\{-\hbar\omega_s/k_{\mathrm{B}}T\}}$$

Nediagonální členy matice hustoty odpovídají příčné magnetizaci a ta je nulová:

$$\rho_{rs}^{\mathrm{eq}} = 0 \qquad (\text{for } r \neq s)$$

Pro výpočet ρ_{rr}
Energie spinu v magnetickém poli : $E = -\mu \cdot B = -\gamma\hbar I_z B = \gamma\hbar \pm \frac{1}{2} B = \pm \frac{1}{2}\hbar\omega_0$

$$\omega_{\boxed{\alpha}} = \frac{1}{2}\omega^0 \qquad \omega_{\boxed{\beta}} = -\frac{1}{2}\omega^0$$



$$\mathbb{B} = \frac{\hbar\gamma B^0}{k_{\mathrm{B}}T}$$ tento člen je velice malý, takže platí

$$\exp\{-\frac{\hbar\omega_{\boxed{\alpha}}}{k_B T}\} \cong 1 + \frac{1}{2}\mathbb{B} \qquad \exp\{-\frac{\hbar\omega_{\boxed{\beta}}}{k_B T}\} \cong 1 - \frac{1}{2}\mathbb{B}$$

$$\exp\{-\hbar\omega_{\boxed{\alpha}}/k_B T\} + \exp\{-\hbar\omega_{\boxed{\beta}}/k_B T\} \cong 2$$

$$\rho^{\text{eq}}_{\boxed{\alpha}} \cong \frac{1}{2}(1 + \frac{1}{2}\mathbb{B}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\mathbb{B}$$
$$\rho^{\text{eq}}_{\boxed{\beta}} \cong \frac{1}{2}(1 - \frac{1}{2}\mathbb{B}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}\mathbb{B}$$

$$\hat{\rho}^{\text{eq}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}+\frac{1}{4}\mathbb{B} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}-\frac{1}{4}\mathbb{B} \end{pmatrix}$$

$$\hat{I}_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\rho}^{\text{eq}} = \frac{1}{2}\hat{1} + \frac{1}{2}\mathbb{B}\hat{I}_z$$

Poslední výraz obsahuje dva členy, první (černý kroužek) je z hlediska vývoje systému nepodstatný (je to identita a ta bude pořád stejná). Druhý člen (červený kroužek) představuje sice malý příspěvek, ale ale jeho vývoj lze pulzy ovlivňovat.