Matice hustoty harmonického oscilátoru

Michael Krbek

Napřed vyřešíme Schrödingerovu rovnici pro harmonický oscilátor. Pro pozdější použití budeme potřebovat znát stacionární stavy v souřadnicové reprezentaci. Pro stacionární stavy ψ musí platit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\tfrac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\psi(x)=E\psi(x)$$

Zavedeme nové bezrozměrné proměnné

$$x\leftarrow\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x,\quad E\leftarrow\frac{E}{\hbar\omega}$$

a dostáváme

$$\left(-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+x^2\right)\psi(x)=E\psi(x),$$

jejímiž řešeními pro vlastní hodnoty energie $E_n=n+\frac{1}{2}$, $n\in\mathbf{N}_0$ jsou Hermiteovy polynomy

$$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}}\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2}}\mathrm{H}_n(x),$$

kde

$$\mathrm{H}_n(x)=(-1)^n\mathrm{e}^{x^2}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\mathrm{e}^{-x^2}.$$

Matice hustoty ρ v bázi (ψ_n) tvořené těmito vlastními vektory je diagonální,

$$\rho_{mn}=\frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E_n}=\frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\beta(n+\frac{1}{2})}}\mathrm{e}^{-\beta(n+\frac{1}{2})}\delta_{mn},\quad Z=\frac{1}{2\sinh\frac{\beta}{2}}.$$

Spočteme nyní matici hustoty v souřadnicové reprezentaci. K tomu se nám bude hodit integrální vyjádření Hermiteových polynomů

$$\mathrm{H}_n(x)=\frac{\mathrm{e}^{x^2}}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}u\ (-2\mathrm{i}u)^n\mathrm{e}^{-u^2+2\mathrm{i}xu}.$$

K důkazu napíšeme Fourierovu transformaci

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}xu}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\mathrm{e}^{-x^2}=$$

$$a'=\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\mathrm{e}^{x^2}\qquad a=\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^{n-1}}\mathrm{e}^{x^2}$$

$$b=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}xu}\qquad b'=(-\mathrm{i}u)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}xu}$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \, (-\mathrm{i}u) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}xu} \frac{\mathrm{d}^{n-1}}{\mathrm{d}x^{n-1}} \mathrm{e}^{-x^2} = \dots \quad n\text{-krát per partes}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \, (\mathrm{i}u)^n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}xu} \mathrm{e}^{-x^2} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{u^2}{4}}}{\sqrt{2}}$$

Nyní napíšeme zpětnou Fourierovu transformaci

$$\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} \mathrm{e}^{-x^2} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}u \, \mathrm{e}^{ixu} \mathrm{e}^{-\frac{u^2}{4}}$$

a po substituci $u \to 2u$ máme

$$\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} \mathrm{e}^{-x^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}u \, \mathrm{e}^{-u^2 + 2ixu}.$$

Po vynáasobení e^{x^2} dostáváme dokazované tvrzení.

Nyní spočteme elementy matice hustoty v souřadnicové reprezentaci

$$\langle y|\rho|x\rangle = \sum_{m,n=0}^{\infty} \psi_m(y)\rho_{mn}\psi_n(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta(n+\frac{1}{2})} \frac{1}{2^n n!} \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2} - \frac{y^2}{2}} \mathrm{H}_n(x)\mathrm{H}_n(y) =$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta(n+\frac{1}{2})} \frac{1}{2^n n!} \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2} - \frac{y^2}{2}} \frac{\mathrm{e}^{x^2}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}u \, (-2\mathrm{i}u)^n \mathrm{e}^{-u^2 + 2\mathrm{i}xu} \frac{\mathrm{e}^{y^2}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v \, (-2\mathrm{i}v)^n \mathrm{e}^{-v^2 + 2\mathrm{i}yv} =$$

$$= \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2}}}{Z\pi^{\frac{3}{2}}} \mathrm{e}^{\frac{x^2}{2} + \frac{y^2}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}u \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2uv\mathrm{e}^{-\beta})^n}{n!} \mathrm{e}^{-u^2 - v^2 + 2ixu + 2iyv} =$$

$$= \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2}}}{Z\pi^{\frac{3}{2}}} \mathrm{e}^{\frac{x^2}{2} + \frac{y^2}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}u \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v \, \mathrm{e}^{-u^2 - v^2 + 2ixu + 2iyv - 2uv\mathrm{e}^{-\beta}}.$$

Dostáváme tedy gaussovský integrál typu

$$\int_{\mathbf{R}^n} \mathrm{d}^n z \mathrm{e}^{-\frac{1}{2} z^t A z + \mathrm{i} b^t z} = \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{(\det A)^{\frac{1}{2}}} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2} b^t A^{-1} b}$$

kde

$$n = 2, A = \begin{pmatrix} 1 & \mathrm{e}^{-\beta} \\ \mathrm{e}^{-\beta} & 1 \end{pmatrix}, \quad b = 2 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix},$$

což dává

$$-\frac{1}{2} b^t A^{-1} b = \frac{-1}{1 - \mathrm{e}^{-2\beta}} (x^2 + y^2 - 2xy\mathrm{e}^{-\beta})$$

a tedy

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}u \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v \, \mathrm{e}^{-u^2 - v^2 + 2ixu + 2iyv - 2uv\mathrm{e}^{-\beta}} = \frac{\pi \exp\left\{ \frac{e^{\beta}\left[2xy - e^{\beta}\left(x^2 + y^2\right)\right]}{e^{2\beta} - 1} \right\}}{\sqrt{1 - e^{-2\beta}}}$$

Celkem dostaneme

$$\langle y|\rho|x\rangle = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2}}}{Z\sqrt{\pi(1-\mathrm{e}^{2\beta})}} \exp\left\{\frac{1}{2}(x^2+y^2) - \frac{1}{1-e^{2\beta}}\left[2xy - e^{\beta}(x^2+y^2)\right]\right\} =$$

$$= \frac{1}{Z\sqrt{2\pi\sinh\beta}} \exp\left[-\frac{1}{2}(x^2+y^2)\coth\beta + \frac{xy}{\sinh\beta}\right] =$$

$$\frac{2\sinh\frac{\beta}{2}}{\sqrt{2\pi\sinh\beta}} \exp\left\{-\frac{1}{4}\left[(x+y)^2\tanh\frac{\beta}{2} + (x-y)^2\coth\frac{\beta}{2}\right]\right\} =$$

$$= \sqrt{\frac{1}{\pi}\tanh\frac{\beta}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{4}\left[(x+y)^2\tanh\frac{\beta}{2} + (x-y)^2\coth\frac{\beta}{2}\right]\right\}.$$

Zpátky v jednotkách SI dostáváme

$$\langle y|\rho|x\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \exp\left\{-\frac{m\omega}{4\hbar}\left[(x+y)^2\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2} + (x-y)^2\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right]\right\}.$$

Diagonální prvky určují rozdělovací funkci harmonického oscilátoru o teplotě T.

$$\langle x|\rho|x\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\sigma}},$$

což je Gaussova křivka s průměrem 0 a se standardní odchylkou

$$\sigma = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}.$$

V limitě vysokých teplot je

$$\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2} \approx \frac{\beta\hbar\omega}{2}$$

a dostáváme klasickou rozdělovací funkci harmonického oscilátoru

$$\rho(x) = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{m\omega^2x^2}{2kT}\right)$$

a v limitě nízkých teplot je

$$\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2} \approx 1,$$

což dává

$$\rho(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{\hbar}\right),$$

tj. kvantově mechanickou hustotu pro základní stav harmonického oscilátoru.