

# SOBRE LAS ECUACIONES MAESTRAS Y LA EVOLUCION DE OPERADORES DENSIDAD REDUCIDOS

R. C.Bochicchio\* y H. Grinberg\*

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, 1428, Buenos Aires.*

A partir de la ecuación de evolución para un ensamble definido por el operador estadístico  $\rho$  (ecuación de von Neumann) se obtiene la ecuación maestra para el operador densidad reducido. La formalización rigurosa se efectúa por medio de un particionamiento adecuado del tipo *Zwanzig* lo que admite una conexión con la estocasticidad intrínseca del fenómeno.

Dos tipos de reducción son posibles cada una con significados físicos bien definidos: operador densidad de un sistema abierto y/o reducción de la distribución en un sistema cerrado, es decir la obtención de distribuciones marginales. Esta ecuación conduce a la aparición de términos colisionales que pueden interpretarse como fuentes de disipación interna por pérdida de información entrópica.

## INTRODUCCION

En un sistema cuántico cerrado, la conservación de la entropía y por consiguiente de la información, es consecuencia directa de la validez de la ecuación de von Neumann para el operador densidad  $\rho^{1-3}$ . La extensión de esa ecuación para sistemas abiertos<sup>4,6</sup> conduce a la reducción de  $\rho$  sobre las variables consideradas como "irrelevantes" que dependen de lo que se denomina "medio", quedando explícitamente representadas sólo aquellas que describen el sistema bajo la influencia de la otra parte<sup>7</sup>. En esta descomposición sistema-medio o sistema-reservorio, se hace posible el intercambio de masa y/o energía y consecuentemente la entropía del sistema abierto no se conserva<sup>4</sup>.

Si en cambio todas las variables poseen la misma jerarquía, es decir no hay variables que se puedan considerar como relevantes, como en el caso de la distribución de partículas en un sistema de muchos cuerpos, nos referimos a operadores de densidad reducidos de orden arbitrario  $p$ ,  $\rho^{(p)}$ : si  $p=1$ , se refiere a la distribución de partículas;  $p=2$ , distribución de pares de partículas; etc.<sup>2,3</sup>.

Aun cuando el estado del sistema sea puro, los operadores reducidos describen estados no puros de las partículas o cuasipartículas según el orden de la reducción debido a la pérdida de información que genera el mencionado proceso. Esto puede interpretarse como ensambles de  $p$ -partículas (cuasipartículas compuestas de  $p$  partículas) en la estructura del sistema de muchas partículas<sup>8</sup>.

La estructura matemática de los sistemas de  $N$  partículas  $p$ -reducidos ( $p < N$ ) tiene alta analogía con los sistemas cuánticos abiertos, pero su interpretación y significado físico son diferentes<sup>4,9</sup>. En los sistemas abiertos el subespacio "irrelevante" es el reservorio, pero, en sistemas  $p$ -reducidos la parte irrelevante es la descrita por la distribución residual de  $q$ -partículas ( $p+q=N$ ) que representa el resto de las variables que se han integrado en el tratamiento de reducción.

En la presente comunicación se obtiene la ecuación de evolución para  $\rho^{(p)}$  en el marco del formalismo del álgebra de superoperadores<sup>10</sup> y a partir de ella interpretamos la evolución del ensamble. El particionamiento o reducción del sistema se efectúa mediante la proyección del tipo *Zwanzig*<sup>11</sup> definida a través de los superoperadores de reducción de Kummer<sup>12</sup>.

Debido a que la evolución dinámica del ensamble está conducida por términos que derivan de la ecuación de von Neumann como consecuencia de la reducción de la misma, éstos hacen que la ecuación de evolución para los operadores densidad reducidos no admita la conservación de la entropía a causa de las contribuciones denominadas colisionales, que son las que describen los efectos disipativos en analogía con la denominada ecuación de Boltzmann<sup>6</sup>.

La interpretación anterior permite hacer explícita la aparición de los términos de interacción y mostrar el origen y naturaleza del término memoria, como así también su estructura matemática y la influencia de la distribución residual.

\* Investigador CONICET

## PARTICIONAMIENTO Y ECUACIONES MAESTRAS

Sea un sistema cuántico aislado con hamiltoniano  $\mathcal{H}$ . Los estados del sistema son representados por ciertos operadores denominados matriz densidad u operador estadístico  $\rho$  que cumplen las siguientes propiedades<sup>2,3</sup>

$$\rho^\dagger = \rho; \quad \rho \geq 0; \quad Tr \rho = 1; \quad \rho^2 \leq \rho \quad (1)$$

considerando a  $\rho$  como N-representable<sup>3</sup>. La operación  $Tr$  indica la traza y el símbolo  $\dagger$  representa el conjugado hermítico.

La ecuación de evolución para  $\rho$  es la ecuación de von Neumann (también conocida como ecuación de Liouville cuántica)<sup>10</sup>

$$d/dt \rho = -i[\mathcal{H}, \rho] = -i\hat{L}\rho \quad (\hbar \equiv 1) \quad (2)$$

donde [......] es el conmutador y  $\hat{L}$  expresa el superoperador Liouvilliano. El espacio adecuado para este tratamiento en el escenario del álgebra de superoperadores se denomina espacio de Liouville<sup>4</sup>, el cual posee asociado el producto binario<sup>10</sup> siguiente

$$(A|B) = Tr (A^\dagger B) \quad (3)$$

donde  $A, B$  son dos operadores arbitrarios del espacio operador tal que la expresión (3) se mantenga finita. A estos operadores se los denomina de Hilbert-Schmidt<sup>10</sup>.

Los operadores densidad reducidos se definen como la distribución marginal de un subconjunto de variables<sup>3</sup>

$$\rho^{(p)}(x|x') = \int d\{y\} \rho(x,y|x',y) \equiv Tr_{\{y\}} \rho \quad (4)$$

donde  $\{y\}$  representa el subconjunto marginal de variables.

Las dos situaciones de interés intrínseco son las siguientes:

(a). si se trata de un sistema cuántico abierto, es decir, tal que intercambia energía y/o partículas y cualquier otra magnitud con el medio o reservorio,  $\{x\}$  representan las variables del sistema y  $\{y\}$  el conjunto de variables del reservorio y, por lo tanto,  $\rho^{(p)}$  describe la distribución material en el siste-

ma<sup>4-7</sup>;

(b). si las variables son todas del sistema (sistema de N partículas) es decir no es posible separarlo en sistema-medio, su reducción conduce a las distribuciones marginales o distribución de partículas o cuasipartículas en el sistema, según se integre<sup>2,3,13</sup>. Como ejemplos de este caso podemos citar la evolución de la densidad electrónica en un gas de electrones, una molécula, un sistema cristalino, o densidad de partículas y/o pares en núcleos.

Para implementar estas ideas, consideramos el operador Hamiltoniano descompuesto en la forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(p)} + \mathcal{H}^{(q)} + V \quad (5)$$

donde  $\mathcal{H}^{(p)}$  y  $\mathcal{H}^{(q)}$  son los Hamiltonianos de la parte "relevante" (p) e "irrelevante" (q) respectivamente.  $V$  representa las interacciones entre esos subsistemas<sup>4,5</sup>.

Para explicitar esto, haremos uso de un particionamiento adecuado en el escenario del álgebra de superoperadores de la siguiente manera<sup>14,15</sup>

$$\hat{P} + \hat{Q} = \hat{I} \quad (6)$$

donde  $\hat{I}$  representa al superoperador identidad y

$\hat{P}$  y  $\hat{Q}$  son superoperadores de proyección los cuales restringen los observables a la correspondiente parte de interés.

Sea  $A$  un observable. A partir de (6) se tiene

$$A = \hat{P} A + \hat{Q} A = A_p + A_q \quad (7)$$

donde hemos usado  $\hat{I}A = A$ .

El sistema abierto está caracterizado por la obtención del operador densidad reducido a las variables del sistema propiamente dicho, que son las de interés, es decir,  $\rho^{(p)}$  y así, según (4), es

$$\rho^{(p)}(t) = Tr_q \rho(t) \equiv \hat{L}_N^p(\rho) \quad (8)$$

donde  $\hat{L}_N^p$  es el superoperador de reducción<sup>12</sup> y

N el número de variables en el conjunto total.

El superoperador de proyección  $\hat{P}$  (el cual es

independiente del tiempo) se define como

$$\hat{P}(\dots) = G \text{Tr}_q(\dots) \equiv G \hat{L}_N^p(\dots) \quad (9)$$

donde  $G$  debe ser tal que  $\hat{p}^2 = \hat{p}$  de modo que  $\text{Tr}_q G = 1$ . La forma de  $G$  depende del problema en cuestión<sup>16</sup>.

Siguiendo las líneas mencionadas, nos concentraremos en el caso denominado (b), dado que el caso (a) ha sido tratado en la Ref.7 y en otras mencionadas en ella. Es decir, nos ocuparemos del estudio de la evolución de un operador densidad reducido de una distribución de partículas idénticas, como por ejemplo, los electrones en un átomo, una molécula, una celda cristalina; nucleones en un núcleo; cuasipartículas; etc..

En el esquema planteado, (p) indica el orden de reducción del operador densidad.

Para ello  $G$  en (9) se elige según

$$\hat{P}(\dots) = \eta^{(q)} \hat{L}_N^p(\dots) = G \hat{L}_N^p(\dots) \quad (10)$$

donde  $\eta^{(q)}$  es un operador de densidad en el espacio complementario, tal que su distribución represente estados ocupados con la misma población, de modo de simular un "baño" uniforme. Esta elección es arbitraria y se justifica con el objeto de no introducir ningún tipo de prejuicio a priori. No obstante como es obvio, cualquier otra que cumpla con las condiciones necesarias de  $G$  para convertir

a  $\hat{p}$  en un proyector es válida y esto depende fuertemente del problema en cuestión.

Proyectando la ecuación maestra para  $\rho$  (2) en ambos subespacios se obtiene un sistema acoplado

para  $\hat{P}\rho = \rho_P$  y  $\hat{Q}\rho = \rho_Q$

$$\partial/\partial t \rho_P = -i \hat{L}_{P P} \rho_P(t) - i \hat{L}_{P Q} \rho_Q(t) \quad (11a)$$

$$\partial/\partial t \rho_Q = -i \hat{L}_{Q Q} \rho_Q(t) - i \hat{L}_{Q P} \rho_P(t) \quad (11b)$$

donde  $\hat{L}_{SR} = \hat{S} \hat{L} \hat{R}$  con  $\hat{S}, \hat{R} = \hat{P}, \hat{Q}$ .

Mediante la utilización de la transformación de Laplace se resuelve el sistema de ecuaciones<sup>11</sup>,

obteniéndose para  $\rho_P(t)$  la expresión

$$\begin{aligned} \partial/\partial t \rho_P &= -i \hat{L}_{P P} \rho_P(t) \\ &- i \hat{L}_{P Q} \exp(i \hat{L}_{Q Q} t) \rho_Q(0) - \\ &- i \hat{L}_{P Q} \int_0^t du \exp[i \hat{L}_{Q Q} (t-u)] \hat{L}_{Q P} \rho_P(u) \end{aligned} \quad (12)$$

donde se han utilizado las propiedades

$$\hat{P} \hat{L}_0 = \hat{L}^{(P)} \hat{P} \quad \text{y} \quad \hat{P} \hat{Q} = \hat{O} \quad (13)$$

con  $\hat{L}_0 = \hat{L}^{(P)} + \hat{L}^{(Q)}$ , siendo  $\hat{L}^{(P)}$  y  $\hat{L}^{(Q)}$  las partes del Liouvilliano asociadas con  $H^{(P)}$  y  $H^{(Q)}$  respectivamente y  $\hat{O}$  el superoperador nulo, por ser los subespacios ortogonales entre si; así se obtiene en forma explícita la ecuación

$$\begin{aligned} \partial/\partial t \rho^{(P)} &= -i \hat{L}^{(P)} \rho^{(P)}(t) \\ &- i U(t) \rho_Q(0) - \\ &- i \int_0^t du K(t-u) \rho^{(P)}(u) \end{aligned} \quad (14)$$

donde

$$\begin{aligned} U(t) \rho_Q(0) &= \\ &= \text{Tr}_q \left\{ \hat{V} \exp \left[ i (\hat{L}_0 + \hat{Q} \hat{V} \hat{Q}) t \right] \right. \\ &\quad \left. (\rho(0) - \eta^{(q)} \rho^{(P)}(0)) \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

y el núcleo integral de convolución está definido por

$$K(s) = \text{Tr}_q \left\{ \hat{V} \exp \left[ i (\hat{L}_0 + \hat{Q} \hat{V} \hat{Q}) s \right] \hat{V} \eta^{(q)} \right\} \quad (16)$$

La ecuación (14) es la ecuación maestra para la evolución de  $\rho^{(P)}$  y puede ser interpretada de la

siguiente manera. El primer término del segundo miembro es el análogo al caso del sistema no reducido y se puede interpretar como el término de von Neumann (cf.ec.(2)); el segundo término es una expresión local que indica la influencia del estado inicial de la parte marginal o sea del "baño" representado por la distribución en el espacio Q, cuyo propagador U(t) hace evolucionar. Finalmente el último término representado por un núcleo integral de convolución expresa la memoria de la evolución o sea la historia y según sea su forma particular en cada caso, se presentará como un fenómeno de Markov (si en general V depende del tiempo en forma explícita) o no Markoviano si este núcleo sólo depende de la historia inmediata. Es a partir de la forma de K que se puede describir la estocasticidad intrínseca del fenómeno según sea su evolución a partir de él.

Es bien sabido que la ecuación (2) conduce a la conservación de la entropía y por consiguiente a la de la información. Por lo tanto la ecuación (14) indica por intermedio de los dos últimos términos la aparición de efectos disipativos con la consiguiente pérdida de información sobre el sistema<sup>12b</sup>. Si V = 0 estos términos disipativos desaparecen y se obtiene una ecuación de evolución para el sistema reducido que conserva la entropía.

### III. INTERPRETACION COLISIONAL

A partir de la proyección de la ecuación (2) se obtiene el término adicional que describe la naturaleza abierta del sistema reducido. Es decir proyectando (2) de las siguiente manera

$$\hat{P} (i\partial/\partial t \rho) = \hat{P}\hat{L}\rho = \hat{L}\hat{P}\rho + \hat{C}\rho \quad (17)$$

donde  $\hat{C}$  es el superoperador conmutador entre

$\hat{P}$  y  $\hat{L}$ , o bien expresándola en forma análoga a la ecuación de movimiento para  $\rho_P$  (cf.ec.(12))

$$i \partial/\partial t \rho_P = \hat{L}_{PP} \rho_P + \hat{P} \hat{C} \hat{P} \rho_P (t) + \hat{P} \hat{C} \hat{Q} \rho_Q (t) \quad (18)$$

Notemos algunas características interesantes de esta última ecuación. En primer lugar puede apreciarse la aparición de términos de colisiones o "de Boltzmann" originados en la reducción de las variables a las del sistema por medio de las proyec-

ciones del superoperador  $\hat{C}$ . Además, esas proyecciones son diagonales ( $\hat{P} \hat{C} \hat{P}$ ) y no diagonales ( $\hat{P} \hat{C} \hat{Q}$ ). Por comparación de las ecuaciones (12) y (18) se obtiene la forma explícita de la acción del superoperador de colisiones  $\hat{C}$  sobre el operador densidad  $\rho$

$$\begin{aligned} \hat{P} \hat{C} \hat{P} \rho_P (t) &= \\ &= \hat{L}_{PQ} \int_0^t du \exp \left[ i \hat{L}_{QQ} (t-u) \right] \hat{L}_{QP} \rho_P (u) \end{aligned} \quad (19a)$$

y

$$\hat{P} \hat{C} \hat{Q} \rho_Q (t) = \hat{L}_{PQ} \exp \left[ i \hat{L}_{QQ} t \right] \rho_Q (0) \quad (19b)$$

la cual se divide en dos contribuciones perfectamente identificadas: la parte diagonal da cuenta de los mencionados efectos de disipación representados en forma de *kernel integral* de memoria. La parte no diagonal introduce la influencia del subespacio ortogonal Q a través de la evolución de la parte de  $\rho$  asociada a él.

### IV. CONCLUSIONES

La determinación de la distribución de las partículas (partículas compuestas por p unidades; p=1, partículas; p=2, pares; etc..) y su evolución es parte central de la teoría de la estructura de la materia. La reducción mencionada conduce al tratamiento de los sistemas mediante un formalismo similar al de los sistemas abiertos.

La ecuación de movimiento para los operadores densidad reducidos no admite la conservación de la entropía y por lo tanto de la información, lo que conduce a un mecanismo de disipación interna interpretado como pérdida de la información. Esto se hace evidente a través del núcleo integral de convolución K, el cual depende del potencial de interacción V siendo esta la causa del mencionado mecanismo.

Estos aspectos pueden ser condensados en un sólo término proveniente de la naturaleza abierta del sistema, que se denomina término de Boltzmann o de colisiones por analogía con el que aparece en los sistemas clásicos y de la misma manera da cuenta de la correlación entre partículas.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad de Buenos Aires por el apoyo recibido.

#### REFERENCIAS

1. P.O.Löwdin, *Rev.Mod.Phys.*, 97, 1474 (1955).
2. A.J.Coleman, *Rev.Mod.Phys.*, 35, 668 (1963).
3. E.R.Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Acad.Press, N.Y., 1976 y referencias allí citadas.
4. (a) W.E.Peier, *Physica*, 57, 565 (1972); (b) R.C.Bochicchio y H.Grinberg, en preparación.
5. E.B.Davies, *Quantum Theory of Open Systems*, Acad.Press, N.Y., 1976.
6. W.R.Frensley, *Rev.Mod.Phys.*, 62, 745 (1990).
7. R.C.Bochicchio y H.Grinberg, remitido para su publicación.
8. R.C.Bochicchio y J.A.Medrano, *J.Mol.Str. (Theochem)*, 201, 177 (1989); *ibid*, *An Asoc.-Quím.Arg.*, 77, 499 (1989).
9. R.C.Bochicchio, *An. 75 Reunión Nac. Vol.2*, 1990.
10. P. O. Löwdin, *Int. J. Quant. Chem.*, S16, 485 (1982); *ibid*, 21, 275 (1982).
11. R.Zwanzig, *J.Chem.Phys.*, 33, 1338 (1960); *ibid*, *Physica*, 30, 1109 (1964).
12. H.Kummer, *J.Math.Phys.*, 8, 2063 (1967); *ibid*, 11, 449 (1970).
13. R.C.Bochicchio, *J.Mol.Str. (Theochem)*, 228, 209 (1991).
14. H.Grinberg, ICTP Report N°Ic/83/172.
15. R.C.Bochicchio y H.Grinberg, *Phys. Rev. A*, 41, 5814 (1990).
16. G.S.Agarwal, *Springer Tracts in Mod.Phys.*, Vol.70, 1974.

CEILAP  
CITEFA - CONICET  
ZUFRIATEGUI Y VARELA  
1603 - VILLA MARTEL  
REPUBLICA ARGENTINA