

# Mechanika kwantowa cz. 5

## 1 Operatory (macierze) gęstości

Operator gęstości (często używa się wymiennie nazwy macierz gęstości) opisuje tzw. mieszany stan układu fizycznego. Jest to uogólnienie opisu stanu przez wektor z przestrzeni Hilberta (stan czysty). Przypadki, w których wektor  $\psi$  nie wystarcza do opisu, to, np.

1. sytuacja, gdy trzeba opisać podukład większego układu, poza przypadkami szczególnymi. Nie można, na przykład, przypisać funkcji falowej jednemu z elektronów w atomie wieloelektronowym;
2. sytuacja, gdy informacja o układzie kwantowym nie jest pełna, nie określono wartości kompletnego zespołu niekomutujących operatorów - wielkości fizycznych. Przykładem może być atom wodoru, w którym zmierzono energię i długość orbitalnego momentu pędu, ale nie określono rzutu tego ostatniego.

Zamiast mówić, że układ w stanie czystym jest opisany wektorem  $\psi$ , można powiedzieć, że jest opisany operatorem rzutu  $P = |\psi\rangle\langle\psi|$  na jednowymierową podprzestrzeń. Nie trzeba wtedy dodawać, że czynnik fazowy przy wektorze  $\psi$  jest nieistotny.

Uogólnienie polega na tym że układ może być opisany różnymi operatorami  $P_j$  z prawdopodobieństwami  $p_j$  ( $P_j P_k = \delta_{jk} P_j$ ,  $\sum_j p_j = 1$ ,  $p_j \geq 0$ ); operatory  $P_j$  rzutują na ortogonalne podprzestrzenie). W ten sposób pojawia się opis probabilistyczny na dodatkowym poziomie, analogicznym do sytuacji w fizyce klasycznej.

Wartość średnia wielkości fizycznej  $A$  w takim stanie wynika z podwójnego uśrednienia i dana jest jako

$$\bar{A} = \sum_j p_j \langle \psi_j | A | \psi_j \rangle. \quad (1)$$

Wartość tę można napisać jako

$$\bar{A} = \sum_j \langle \psi_j | A \rho | \psi_j \rangle \equiv Tr A \rho, \quad (2)$$

gdzie

$$\rho = \sum_j p_j P_j \equiv \sum_j p_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|. \quad (3)$$

Operacja śladu  $Tr$  jest śladem operatora (macierzy):  $Tr X = \sum_j X_{jj} \equiv \sum_j \langle\psi_j|X|\psi_j\rangle$ . Należy pamiętać, że ślad można obliczać w dowolnej bazie. Jeśli zmienimy bazę, na  $\phi_k = \sum U_{kj}\psi_j$  za pomocą unitarnej transformacji  $U$ , to ślad w nowej bazie jest równy śladowi obliczonemu w starej bazie

$$\begin{aligned} \sum_j \langle\phi_j|X|\phi_j\rangle &= \sum_{jks} U_{jk}^* \langle\psi_k|X|\psi_s\rangle U_{js} = \sum_{jks} U_{jk}^* \langle\psi_k|X|\psi_s\rangle U_{js} = \\ &= \sum_{jks} \langle\psi_k|X|\psi_s\rangle U_{kj}^\dagger U_{js} = \sum_{ks} \langle\psi_k|X|\psi_s\rangle \delta_{ks} = \sum_k \langle\psi_k|X|\psi_k\rangle \end{aligned} \quad (4)$$

Operator  $\rho$  jest hermitowski, nieujemnie określony, tzn. jego wartości własne  $p_j$  są nieujemne, a jego ślad wynosi 1. Kwadrat operatora  $\rho$  ma postać

$$\rho^2 = \sum_j p_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \sum_k p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k| = \sum_j p_j^2 |\psi_j\rangle\langle\psi_j|. \quad (5)$$

Liczba  $p_j^2 = p_j$  dla  $p_j = 0, 1$ . To znaczy że  $\rho^2 = \rho$  jedynie w sytuacji, gdy jeden z współczynników  $p_j$  jest równy 1, a pozostałe - 0. Wtedy  $\rho$  jest operatorem rzutu na jednowymiarową podprzestrzeń i opisuje stan czysty.

Ważnym przykładem operatora gęstości jest operator dla rozkładu kanonicznego, opisującego układ w równowadze termodynamicznej, charakteryzowanej temperaturą bezwzględną  $T$ . ma on postać

$$\rho = z^{-1} \exp(-\beta H), \quad (6)$$

gdzie  $H$  jest hamiltonianem,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $k_B$  jest stałą Boltzmanna,  $z = Tr \exp(-\beta H)$  jest czynnikiem normalizacyjnym. W bazie wektorów własnych hamiltonianu  $\langle\psi_n|\rho|\psi_n\rangle = z^{-1} \exp(-\beta E_n)$  jest prawdopodobieństwem, że energia wyniszu  $E_n$ .

Równanie ewolucji dla operatora gęstości wynika z równania Schrödingera dla wektorów  $|\psi_j(t)\rangle$  i wektorów sprzężonych  $\langle\psi_j(t)|$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_j(t)\rangle &= H |\psi_j(t)\rangle, \\ -i\hbar \frac{d}{dt} \langle\psi_j(t)| &= \langle\psi_j(t)| H. \end{aligned} \quad (7)$$

Obliczmy

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho(t) &= \sum_j p_j \left[ \frac{d}{dt} |\psi_j(t)\rangle \right] \langle \psi_j(t)| + \sum_j p_j |\psi_j(t)\rangle \left[ \frac{d}{dt} \langle \psi_j(t)| \right] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_j p_j H |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_j(t)| + \frac{1}{-i\hbar} \sum_j |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_j(t)| H. \end{aligned} \quad (8)$$

Ostatecznie można napisać, używając komutatora.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H, \rho(t)]. \quad (9)$$

Równanie to zwane jest równaniem von Neumanna. Dla hamiltonianu niezależnego od czasu można napisać jego formalne rozwiązanie

$$\rho(t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H t\right] \rho(0) \exp\left[\frac{i}{\hbar} H t\right] \quad (10)$$

(znaki w wykładnikach są przeciwne niż w przypadku obrazu Heisenberga). Operator gęstości można napisać także w obrazie Heisenberga (dla hamiltonianu niezależnego od czasu)

$$\rho_H(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} H t\right] \rho(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H t\right] = \rho(0), \quad (11)$$

a także w obrazie oddziaływania, dla  $H = H_0 + V(t)$

$$\rho_I(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] \rho(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right]. \quad (12)$$

Równanie ruchu w obrazie oddziaływania daje się napisać jako

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_I &= \frac{d}{dt} \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] \rho(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] = \\ &= \frac{i}{\hbar} H_0 \rho_I - \frac{i}{\hbar} \rho_I H_0 + \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] \frac{1}{i\hbar} [H \rho - \rho H] \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] = \\ &= \frac{i}{\hbar} H_0 \rho_I - \frac{i}{\hbar} \rho_I H_0 + \frac{1}{i\hbar} [H_I \rho_I - \rho_I H_I]. \end{aligned} \quad (13)$$

Jeśli skorzystać z faktu że  $H_I = H_{0I} + V_I = H_0 + V_I$ , otrzymuje się

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_I(t) = [V_I(t), \rho_I(t)]. \quad (14)$$

Równanie to ma postać równania von Neumanna, z tym, że za ewolucję odpowiada tylko operator oddziaływania  $V$ .

Kluczowe jest dostrzeżenie różnicy pomiędzy (1) stanem mieszanym  $\rho = \sum_j p_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|$ , a (2) stanem czystym  $\psi = \sum_j c_j |\psi_j\rangle$ , czyli między niespójną a spójną superpozycją stanów.

Wartości średnie operatora  $A$  w obu stanach wynoszą

$$\begin{aligned}\bar{A} &= Tr \rho A = Tr \sum_j p_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j| A = \sum_j p_j \langle\psi_j| A |\psi_j\rangle, \\ \bar{A} &= \sum_j c_j^* \langle\psi_j| A \sum_k c_k |\psi_k\rangle = \sum_{jk} c_j^* c_k \langle\psi_j| A |\psi_k\rangle.\end{aligned}\quad (15)$$

Widać zasadniczą różnicę, jaką stanowi obecność wyrazów z  $j \neq k$  w drugiej sumie. Prawdopodobnie te wyrazy przy pomiarze szybko uśredniają się do zera pod wpływem oddziaływania w otoczeniu, co tłumaczy część zagadki pomiaru.

Niech układ fizyczny składa się z dwóch podukładów. Odpowiadają im przestrzenie Hilberta odpowiednio o bazach  $\phi_j$  oraz  $\chi_k$ . Iloczyn tensorowy funkcji bazowych tworzą bazę przestrzeni Hilberta dla całego układu. Niech cały układ znajduje się w stanie czystym, który rozłożyć można w tej bazie  $\psi = \sum_{jk} c_{jk} \phi_j \chi_k$ . Wartość średnia wielkości fizycznej odnoszącej się tylko do pierwszego podukładu wynosi

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \langle\psi| A |\psi\rangle = \sum_{jk} c_{jk}^* \langle\chi_k| \langle\phi_j| A | \sum_{mn} |c_{mn}| \phi_m \rangle |\chi_n\rangle = \\ &= \sum_{jkmn} c_{jk}^* c_{mn} \langle\phi_j| A |\phi_m\rangle \langle\chi_k| \chi_n\rangle = \sum_{jkm} c_{jk}^* c_{mk} \langle\phi_j| A |\phi_m\rangle = Tr \rho A,\end{aligned}\quad (16)$$

gdzie  $\rho_{mj} = \sum_k c_{jk}^* c_{mk}$ .

Wynik pokazuje, że średnią wartość można zapisać jako ślad iloczynu operatora  $A$  i operatora gęstości  $\rho$ , działającego tylko w pierwszej przestrzeni Hilberta. O przestrzeni drugiej można zapomnieć, ale podukładowi w przestrzeni 1 nie można przypisać wektora stanu.

## 1.1 Dwuwymiarowa przestrzeń Hilberta

Rozważmy przykład dwuwymiarowej przestrzeni Hilberta, właściwej na przykład dla spinu  $\frac{1}{2}$ .

Niech jednostkowy wektor kierunkowy ma składowe  $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ . Operator rzutu spinu na kierunek  $\mathbf{n}$  ma postać Hamiltonian ma więc postać

$$\frac{\hbar}{2}[\sin \theta \cos \phi \sigma_x + \sin \theta \sin \phi \sigma_y + \cos \theta \sigma_z] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \exp(-i\phi) \\ \sin \theta \exp(i\phi) & -\cos \theta \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Wektory własne odpowiadające odpowiednio wartościom własnym  $\pm \frac{\hbar}{2}$  mają postać

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \exp(-i\phi) \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \quad \psi_{-1} = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} \exp(-i\phi) \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Dla pierwszego z nich operator gęstości stanu czystego  $|\psi_1\rangle\langle\psi_1|$  jest reprezentowany przez macierz

$$\begin{pmatrix} \cos^2 \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \exp(-i\phi) \\ \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \exp(i\phi) & \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Dowolna macierz gęstości wymiaru  $2 \times 2$  ma postać

$$\begin{pmatrix} \cos^2 \alpha & r \exp(-i\beta) \\ r \exp(i\beta) & \sin^2 \alpha \end{pmatrix}, \quad (20)$$

gdzie  $\alpha$ ,  $r$  i  $\beta$  są parametrami. Równanie dla wartości własnych  $\lambda$  ma postać

$$\lambda^2 - \lambda + \rho_{11}\rho_{22} - r^2 = 0. \quad (21)$$

Obie wartości własne muszą być nieujemne, ich suma ma być równa 1, a iloczyn nieujemny. Implikuje to, że elementy diagonalne są nieujemne i są kwadratami sinusa i kosinusa jakiegoś kąta  $\alpha$ , który można wybrać z przedziału  $[0, \frac{\pi}{2}]$ . Parametr  $r$  musi spełniać warunek  $r \leq |\sin \alpha \cos \alpha|$ . W przypadku równości ta ostatnia macierz gęstości pokrywa się z macierzą gęstości stanu czystego. Istnieje wtedy kierunek ( $\theta = 2\alpha, \phi = \beta$ , taki, że rzut spinu na ten kierunek wynosi  $\frac{\hbar}{2}$  z pewnością. W ogólnym przypadku wartość średnia rzutu spinu na kierunek  $n$  wynosi

$$\bar{s}_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar}{2} \text{Tr} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \exp(-i\phi) \\ \sin \theta \exp(i\phi) & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha & r \exp(-i\beta) \\ r \exp(i\beta) & \sin^2 \alpha \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} [\cos \theta \cos 2\alpha + 2r \sin \theta \cos(\beta - \phi)]. \quad (22)$$

Ta ostatnia wartość leży w przedziale  $(-\frac{\hbar}{2}, \frac{\hbar}{2})$ . W szczególności dla  $r = 0$  wynosi  $\frac{\hbar}{2} \cos \theta \cos 2\alpha$  i nie ma kierunku, na który rzut wynosilby z pewnością  $\frac{\hbar}{2}$ .

## 1.2 Ewolucja układu dwupoziomowego

Rozważmy znów układ kwantowy opisany przez hamiltonian  $H = H_0 + V$ . Dwa stany, w których układ może się znaleźć, to wektory własne  $H_0$ :  $\psi_1$  i  $\psi_2$  o wartościach własnych  $E_1$  i  $E_2$ . Równanie von Neumanna ma postać

$$i\hbar\dot{\rho} = [H_0, \rho] + [V, \rho]. \quad (23)$$

Weźmy teraz elementy macierzowe obu stron równania wektorami  $\langle\psi_j|$  i  $|\psi_k\rangle$ ,  $j, k = 1, 2$ ,

$$i\hbar\langle\psi_j|\dot{\rho}|\psi_k\rangle = \langle\psi_j|[H_0\rho - \rho H_0]|\psi_k\rangle + \langle\psi_j|[V\rho - \rho V]|\psi_k\rangle. \quad (24)$$

Wstawmy teraz między operatory energii oraz  $\rho$  operator jednostkowy  $I = |\psi_1\rangle\langle\psi_1| + |\psi_2\rangle\langle\psi_2|$ , skorzystajmy z faktu, że wektory  $\psi_j$  są wektorami własnymi  $H_0$  i są ortogonalne. Załóżmy dodatkowo, że  $\langle\psi_j|V|\psi_j\rangle = 0$ . Wprowadzając oznaczenie  $\rho_{jk} = \langle\psi_j|\rho|\psi_k\rangle$  oraz  $U = \langle\psi_1|V|\psi_2\rangle$  można napisać równania ruchu

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\rho}_{11} &= U\rho_{21} - U^*\rho_{12}, \\ i\hbar\dot{\rho}_{12} &= (E_1 - E_2)\rho_{12} + U(\rho_{22} - \rho_{11}), \\ \rho_{11} + \rho_{22} &= 1. \end{aligned} \quad (25)$$

W odróżnieniu od opisu z użyciem funkcji falowych, dopuśćmy, że stan 2 może ulec opróżnieniu z prędkością  $\Gamma$ , np. w drodze emisji spontanicznej, ale tym razem populacja może przejść tylko do stanu 1. Element niediagonalny  $\rho_{12}$  też może ulec rozpadowi z prędkością  $\gamma$ ; często  $\gamma = \frac{1}{2}\Gamma$ . Wprowadzając oznaczenia  $\Delta = \frac{E_1 - E_2}{\hbar}$ ,  $W = \frac{U}{\hbar}$  można napisać

$$\begin{aligned} i\dot{\rho}_{11} &= W\rho_{21} - W^*\rho_{12} + i\Gamma\rho_{22} \\ i\dot{\rho}_{22} &= -W\rho_{21} + W^*\rho_{12} - i\Gamma\rho_{22} \\ i\dot{\rho}_{12} &= \Delta\rho_{12} + W(-1 + 2\rho_{22}) - i\gamma\rho_{12}. \end{aligned} \quad (26)$$

W przypadku braku relaksacji ( $\Gamma = \gamma = 0$ ) rozwiązania odtwarzają oscylacje Rabi'ego. W innym przypadku pojawiają się oscylacje gasnące, a zasadniczą nowością jest, że ustala się stan stacjonarny; rozwiązania stacjonarne można dostać kładąc pochodne po lewej stronie równe zero. Wyznaczając

$\rho_{12}$  z ostatniego z równań, biorąc  $\rho_{21} = \rho_{21}^*$  i wstawiając do pierwszego (lub drugiego) z równań dostajemy między innymi

$$\rho_{22} = \frac{2\gamma|W|^2}{4\gamma|W|^2 + \Gamma(\Delta^2 + \gamma^2)}. \quad (27)$$

Prawdopodobieństwo  $\rho_{22}$  obsadzenia stanu 2 jest mniejsze od  $\frac{1}{2}$ . Jeśli stan 1 jest stanem podstawowym atomu w towarzystwie jednego fotonu, stan 2 jest stanem wzbudzonym atomu, a  $V$  oddziaływaniem z polem laserowym, oznacza to, że nawet najsilniejszym polem  $V$  w rezonansie ( $\Delta = 0$ ) nie można osiągnąć inwersji obsadzeń - do tego potrzebny jest udział trzeciego stanu.

### 1.3 Funkcja Wignera

Funkcja Wignera dla cząstki w jednym wymiarze zdefiniowana jest jako

$$W(x, p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i\eta p}{\hbar}\right] \left\langle x - \frac{\eta}{2} \middle| \rho \middle| x + \frac{\eta}{2} \right\rangle d\eta. \quad (28)$$

Wartość średnia położenia wynosi

$$\bar{x} = \text{Tr} x \rho = \int \langle x | x \rho | x \rangle dx = \int x \langle x | \rho | x \rangle dx, \quad (29)$$

a więc  $\langle x | \rho | x \rangle$  jest gęstością rozkładu położenia. W przypadku stanu czystego  $\langle x | \rho | x \rangle = \langle x | \psi \rangle \langle \psi | x \rangle = |\psi(x)|^2$  Podobnie  $\langle p | \rho | p \rangle$  jest gęstością rozkładu pędów.

Całka

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} W(x, p) dp &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left[\frac{i\eta p}{\hbar}\right] \left\langle x - \frac{\eta}{2} \middle| \rho \middle| x + \frac{\eta}{2} \right\rangle d\eta dp = \\ &= \int \delta(\eta) \left\langle x - \frac{\eta}{2} \middle| \rho \middle| x + \frac{\eta}{2} \right\rangle d\eta = \langle x | \rho | x \rangle \end{aligned} \quad (30)$$

daje gęstość rozkładu położenia.

Podobnie całka

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} W(x, p) dx &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left[\frac{i\eta p}{\hbar}\right] \left\langle x - \frac{\eta}{2} \middle| \rho \middle| x + \frac{\eta}{2} \right\rangle d\eta = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int du dv \exp\left[\frac{ip}{\hbar}(v - u)\right] \langle u | \rho | v \rangle = \\ &= \int dudv \langle p | u \rangle \langle u | \rho | v \rangle \langle v | p \rangle = \langle p | \rho | p \rangle, \end{aligned} \quad (31)$$

gdzie dokonano zamiany zmiennych:  $x - \frac{\eta}{2} = u$ ,  $x + \frac{\eta}{2} = v$ ,  $dx d\eta = du dv$ .  
Otrzymano więc gęstość rozkładu pędów.

Przez klasyczną analogię można by oczekiwać, że funkcja Wignera jest łącznym rozkładem położeń i pędów. Niestety zasada nieoznaczoności wyklucza istnienie takiego rozkładu. Wyrazem tego jest fakt, że funkcja Wignera ma prawo przyjmować wartości ujemne. W obszarach zmiennych  $x$  i  $p$ , gdzie  $W(x, p) < 0$  układ nie zachowuje się analogicznie do klasycznego.

Jako przykład funkcję Wignera można łatwo obliczyć dla stanu czystego opisanego funkcją gaussowską  $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\sigma\sqrt{2\pi}}} \exp(-\frac{x^2}{4\sigma^2})$ ,  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$

$$W(x, p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int d\eta \exp\left(\frac{ip\eta}{\hbar}\right) \exp\left[-\frac{(x - \frac{\eta}{2})^2}{4\sigma^2}\right] \exp\left[-\frac{(x + \frac{\eta}{2})^2}{4\sigma^2}\right] = \frac{1}{\pi\hbar} \exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right] \exp\left[-\frac{p^2 2\sigma^2}{\hbar^2}\right]. \quad (32)$$

Rozłady położeń i rozkład pędów są gaussowskie. Ta funkcja Wignera jest wszędzie dodatnia - jest to jednak przypadek wyjątkowy.

Znając funkcję Wignera dla stanu czystego, można odtworzyć funkcję falową z dokładnością do czynnika fazowego. Jeśli w takim przypadku dana jest funkcja  $W(x, p)$  można obliczyć dla każdego  $x$  i ustalonego  $x_0$

$$\begin{aligned} & \int W\left(\frac{x+x_0}{2}, p\right) \exp\left[\frac{ip}{\hbar}(x-x_0)\right] dp = \\ & \frac{1}{2\pi\hbar} \int \psi\left(\frac{x+x_0-\eta}{2}\right) \psi^*\left(\frac{x+x_0+\eta}{2}\right) \exp\left[\frac{ip\eta}{\hbar}\right] \exp\left[\frac{ip}{\hbar}(x-x_0)\right] dp d\eta = \\ & \int \psi\left(\frac{x+x_0-\eta}{2}\right) \psi^*\left(\frac{x+x_0+\eta}{2}\right) \delta(\eta-x_0+x) d\eta = \psi(x)\psi^*(x_0). \end{aligned} \quad (33)$$

Analogicznie dla  $x = x_0$

$$\int W(x_0, p) dp = \psi(x_0)\psi^*(x_0). \quad (34)$$

Iloraz dwóch ostatnich całek daje  $\psi(x)/\psi(x_0)$ .

Funkcja Wignera daje się uogólnić dla większej liczby wymiarów. W trzech wymiarach ma postać

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \exp\left[\frac{i\mathbf{w}\mathbf{p}}{\hbar}\right] \langle \mathbf{r} - \frac{\mathbf{w}}{2} | \rho | \mathbf{r} + \frac{\mathbf{w}}{2} \rangle d^3 w. \quad (35)$$