

Operador densidade

Sist. clássico macro é caracterizado por uma dist. de prob.  $\mathcal{P}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$

Vimos que no final se precisarmos contar o número total de microestados com seus respectivos pesos; ou seja obter a função de partição.

No caso quântico vimos que só precisamos contar os auto-estados de energia de espaço de Hilbert acessível.

Mas é possível ir além e ter uma descrição mais detalhada. A pergunta seria se há um análogo a dist. de prob. do espaço de fase?

É no caso quântico?

↳ não conhecemos o microestado  $|t\rangle$

Mos inf. macro restringe a posição  $|t_i\rangle$

Tenho ensemble  $\{p_i, |t_i\rangle\}$  de estados puros

↳ só sei que há uma prob.  $p_i$  de estar em  $|t_i\rangle$

Quero medir alguma observável  $\hat{O}$ . Se esta no estado  $|t_i\rangle$  então

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle t_i | \hat{O} | t_i \rangle$$

→ Importante lembrar que na MQ probabilidades são inerentes a teoria: mesmo tendo conhecimento completo sobre o estado (conhecer  $|t_i\rangle$ ) só temos previsões prob. sobre os resultados de um experimento (segundo a interpretação mais aceita)

Mas se não conheço  $|t_i\rangle$  mas somente que esta em  $|t_i\rangle$  com  $p_i$ ? Teremos dois duos medias

$$\langle\langle \hat{O} \rangle\rangle = \sum p_i \langle \psi_i | \hat{O} | \psi_i \rangle$$

↳ daí <>  $\hat{\rho}$  enfatizar que há dois meios: uma quântica e outro clássico

Essa expressão pode ser reescrita. Considere uma base  $\forall |n\rangle$ , tal que

$$|\psi_i\rangle = \sum_n c_n^i |n\rangle$$

$$\langle\langle \hat{O} \rangle\rangle = \sum_i \sum_n \sum_m p_i c_n^i c_m^{i*} \langle m | \hat{O} | n \rangle$$

$$= \sum_{nm} \left( \underbrace{\sum_i p_i c_n^i c_m^{i*}}_{\rho_{nm}} \right) \langle m | \hat{O} | n \rangle$$

Vemos que o "objeto"  $\sum_i p_i c_n^i c_m^{i*}$  não depende do observável escolhido. Assim a partir dele poder-se obter  $\langle\langle \hat{O} \rangle\rangle$  de qualquer observável. Neste sentido ele caracteriza completamente o sistema. Na base  $|n\rangle$  ele depende de dois índices e portanto está associado a um operador.

Podemos reescrever

$$\langle\langle \hat{O} \rangle\rangle = \sum_{nm} \rho_{nm} O_{mn}$$

$$= \text{Tr} [\hat{\rho} \hat{O}]$$

Com  $\hat{\rho} = \sum_{n,m} \rho_{nm} |n\rangle \langle m|$  e  $\rho_{nm} = \sum_i p_i c_n^i c_m^{i*}$

Esta é a representação de  $\hat{\rho}$  na base  $\{|n\rangle\}$ . Mas note que o traço não depende do base escolhido.

$\hat{\rho}$  é chamado de operador densidade ou operador de estado. É a "generalização" de  $|\psi\rangle$  para a situação mais geral onde não conheço o estado. Todos os postulados da MQ podem ser generalizados em termos de  $\hat{\rho}$

Tb podemos reescrever  $\hat{\rho}$  como

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \sum_{m,n} \sum_i p_i c_m^i c_m^{i*} |n\rangle\langle m| \\ &= \sum_i p_i \left( \sum_m c_m^i |n\rangle \right) \left( \sum_m \langle m| c_m^{i*} \right) \\ &= \sum_i p_i |t_i\rangle\langle t_i|\end{aligned}$$

Esta conta pode ser feita de um modo mais "simples" usando  $\mathbb{1} = \sum_n |n\rangle\langle n|$

$$\sum_i p_i \langle t_i | \hat{\rho} | t_i \rangle = \sum_i p_i \langle t_i | \left( \sum_m |m\rangle\langle m| \right) \hat{\rho} \left( \sum_n |n\rangle\langle n| \right) | t_i \rangle$$

$$\sum_i \sum_{m,n} \langle t_i | m \rangle \langle m | \hat{\rho} | n \rangle \langle n | t_i \rangle$$

$$\sum_i \sum_{m,n} \langle m | t_i \rangle \langle t_i | m \rangle \langle m | \hat{\rho} | n \rangle$$

$$\sum_{m,n} \langle m | \left( \sum_i p_i |t_i\rangle\langle t_i| \right) | n \rangle \langle m | \hat{\rho} | n \rangle$$

$$\sum_n \langle m | \left( \sum_i p_i |t_i\rangle\langle t_i| \right) \sum_n |m\rangle\langle m| \hat{\rho} | n \rangle$$

$$\sum_n \langle m | \hat{\rho} \hat{\rho} | n \rangle = \text{Tr} [\hat{\rho} \hat{\rho}]$$

$$\text{com } \hat{\rho} = \sum_i p_i |t_i\rangle\langle t_i|$$

Em resumo, na situação onde não temos conhecimento completo sobre o sist. (nã conheço  $|t\rangle$ ) ele é descrito pelo operador densidade de que permite obter valores esperados de qualquer observável

$$\langle \langle O \rangle \rangle = \text{Tr} [\hat{\rho} \hat{O}]$$

↳  $\hat{\rho}$  depende do base o que pode facilitar o cálculo

Assim  $\rho$  caracteriza completamente o ensemble quântico. Seria o análogo do dens. de prob. no espaço de fases. Mas note que não tem todas as propriedades de um dens. de prob. como iremos comentar brevemente depois.

### Estados Puros e Mistos

Se conhecemos o microestado então somente um dos  $p_i = 1$  e todos os outros são nulos

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

→ chamado de estado puro

Se temos mais que 1  $p_i \neq 0$

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |t_i\rangle\langle t_i|$$

→ chamado de estado misto: temos uma mistura estatística de estados puros. tb é chamado de mistura incoerente já que os  $p_i$  são reais e não há fases relativas entre os  $|t_i\rangle\langle t_i|$ .

Note que os  $|t_i\rangle$  não precisam (em geral não são) uma base ortonormal:  $|t_i\rangle$  não são ortogonais e o número de termos pode ser muito maior que a dimensão do espaço. Podemos ter por exemplo

$$|S^z_+\rangle\langle S^z_+| + |S^x_+\rangle\langle S^x_+|$$

com  $|S^x_+\rangle$  e  $|S^x_-\rangle$  os autoestados de spin na direção  $\hat{x}$ .

Além disso não podemos simplesmente olhar para a soma em  $\hat{\rho}$  e ver se ela contém um ou mais termos para dizer se um estado é puro ou misto. Isso porque isso depende de que conjunto de vetores  $|u_i\rangle$  usamos para descrever  $\hat{\rho}$ . Em particular pode depender do base usado. Por exemplo

$$|S^x_+\rangle\langle S^x_+| = |S^z_+\rangle\langle S^z_+| + |S^z_-\rangle\langle S^z_-| \\ + |S^z_+\rangle\langle S^z_-| + |S^z_-\rangle\langle S^z_+|$$

O modo correto é notar que

$$\rho^2_{\text{puro}} = (|u\rangle\langle u|)(|u\rangle\langle u|) = |u\rangle\langle u| = \rho$$

o que é uma propriedade geral de projetores e não depende do base.

Note tb que  $\text{Tr}[\rho] = \sum_i p_i = 1$ , já que  $p_i$  são prob. clássicos.

Assim para estados puros  $\text{Tr}[\rho^2] = 1$  (não provei a volta: de que  $\text{Tr}[\rho^2] = 1 \Rightarrow \rho = |u\rangle\langle u|$ )

E pode-se mostrar que para estados mistos

$$\text{Tr}[\rho^2] < 1$$

$\text{Tr}[\rho^2]$  é chamado de pureza de  $\rho$ . Pode-se mostrar que seu valor mínimo é  $1/d$ , com  $d$  a dimensão do espaço de Hilbert, e ocorre quando a matriz representando  $\hat{\rho}$  é  $\mathbb{1}/d$  (identidade "normalizada")

Geometricamente  $\sum_i p_i |u_i\rangle\langle u_i|$  é uma combinação convexa dos estados  $|u_i\rangle\langle u_i|$ . Os estados puros são os que não podem ser escritos como essa soma. Ou seja o conjunto estados mistos é convexo e os estados puros são

pontos externos deste conjunto (pense mesmo esfera com os estados puros sendo os pontos na superfície e os mistos como pontos dentro do esfera;  $\text{Tr}[\rho^2]$  estaria relacionado a distância do ponto ao centro)

Propriedades de  $\rho$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Tr}[\rho] = 1 \quad (\text{pois que } \sum_i p_i = 1) \\ \rho^\dagger = \rho \\ \rho \geq 0 \quad \rightarrow \quad 0 \leq \rho_{mn} \leq 1 \end{array} \right.$$

Para um dado observável  $\hat{A} = \sum_a a |a\rangle\langle a|$   
↳ autovalores

$$\rho = \sum_i p_i |t_i\rangle\langle t_i|$$

Pode-se escrever  $|t_i\rangle$  na base  $\{|a\rangle\}$   $|t_i\rangle = \sum_a c_a^i |a\rangle$

$$\rho = \sum_{a,a'} \left( \underbrace{\sum_i p_i c_a^i c_{a'}^{i*}}_{\rho_{aa'}} \right) |a\rangle\langle a'|$$

$\rightarrow c_a^i \in \mathbb{C}$  e dão um meio quântico  
 $p_i \in \mathbb{R}$  e dão um meio clássico

$$\rho_{aa} = \sum_i p_i \langle t_i | a \rangle \langle a | t_i \rangle$$

↳ elementos diag. dão a prob. de encontrar um sist.  $\notin$  do ensemble no estado  $|a\rangle$

Mos devemos notar que no médio  $\uparrow\downarrow$  embora elementos não diagonais. Estes elementos se devem a efeitos de interferência (todo  $|\psi\rangle$  é uma superposição de diferentes  $|\alpha\rangle$ )

Imagine um partícula com spin  $1/2$  e considere os 2 possíveis estados

$$|\psi\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle \quad \rightarrow \text{estado puro}$$

$$\rho = \alpha^2 |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + \beta^2 |\downarrow\rangle\langle\downarrow| \quad \rightarrow \text{mixto}$$

Na base  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$  os dois estados são

$$\rho = \begin{pmatrix} \alpha^2 & 0 \\ 0 & \beta^2 \end{pmatrix} \quad |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} \alpha^2 & \alpha\beta^* \\ \alpha^*\beta & \beta^2 \end{pmatrix}$$

Vemos que a diferença está nos termos fora do diagonal. Mos não podemos medir  $\rho$  diretamente. Temos que medir um observável que "contém" informação sobre os termos fora do diagonal; as coerências. Se medirmos  $S^z$  por exemplo temos

$$\text{Tr}[\rho S^z] = \text{Tr}[|\psi\rangle\langle\psi| S^z] = |\alpha|^2 - |\beta|^2$$

Ou se não há diferença e não podemos distinguir os dois estados.

Mos se medirmos  $S^x$  temos

$$\text{Tr}[\rho S^x] = 0$$

$$\text{Tr}[|\psi\rangle\langle\psi| S^x] = 2 \text{Re}[\alpha\beta^*]$$

E vemos uma diferença

Ou seja no estado puro há interp. mas no misto não.

Dizemos que em  $\rho$  temos um simples médo clássico sem efeitos quânticos.

Assim pode-se interpretar o estado  $\rho$  classicamente: a partícula tem um estado bem definido  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$  mas não sabemos qual é.

No caso de  $|+\rangle$  não podemos dizer que a part. está com prob  $|a|^2$  em  $|+\rangle$  e  $|b|^2$  em  $|-\rangle$  (apesar de ser esse o resultado de medidas em  $\sigma^z$ ). Ela está no estado  $|+\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$  que é uma superposição dos estados  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$  (e não uma mistura estatística).

No caso geral, temos então duas situações

1) conhecemos o estado do sistema

$$|+\rangle = \sum_i a_i |t_i\rangle \rightarrow \text{superposição dos estados } |t_i\rangle$$

e  $\rho = |+\rangle\langle +|$

2) não conhecemos completamente, mas sabemos que está em  $|t_i\rangle$  com  $p_i$

$$\rho = \sum_i p_i |t_i\rangle\langle t_i| \rightarrow \text{mistura estatística (clássica) dos estados } |t_i\rangle$$

Os valores esperados de um observável  $f$  é



$$1) \langle \psi | \rho | \psi \rangle = \sum_{i,k} a_i^* a_k \langle \psi_i | \rho | \psi_k \rangle \quad (= \text{Tr}[\rho \rho])$$

$$2) \text{Tr}[\rho \rho] = \sum_i p_i \langle \psi_i | \rho | \psi_i \rangle$$

Note que na situação 2) os termos "fora da diagonal" não aparecem.

Note tb que o fato de  $\rho$  ter <sup>se não</sup> elementos não diag. (chamados de coerências) depende do base (no base de seus autovalores ele sempre é diagonal) e assim do observável que vamos medir.

Tb se diz que a medição sem os termos diagonais é incoerente (clássico) enquanto a outra é coerente (quântico).

$$\text{Para estados } \left. \begin{array}{l} \text{puro} \\ \text{mixto} \end{array} \right\} \text{ puro } \text{Tr}[\rho^2] = 1$$

$$\text{mixto } \text{Tr}[\rho^2] < 1 \quad (\text{maior que } 1/d)$$

$\downarrow$   
 dimensão  
 de  $\mathcal{H}$

Assim chama-se  $\text{Tr}[\rho^2]$  do pureza do estado.

Há mais um detalhe na interpretação de  $\rho$ . No caso de um estado mixto  $\sum p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$  dizemos que temos uma mistura estatística dos estados  $|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ . Como se a origem do estado fosse uma caixa preta que gase estados  $|\psi_i\rangle$  com probabilidade  $p_i$ . No entanto existe mais de um modo de escrever  $\rho$  como uma mistura de estados puros. Temos por exemplo que

$$\rho = \frac{1}{2} |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + \frac{1}{2} |\downarrow\rangle\langle\downarrow| = \frac{1}{2} |\rightarrow\rangle\langle\rightarrow| + \frac{1}{2} |\leftarrow\rangle\langle\leftarrow|$$

com  $|\pm\rangle$  os auto-estados de  $\sigma^x$ .

Assim vemos que diferentes misturas levam a mesma matriz densidade. Assim não há razão para escolher uma das misturas como privilegiada e usá-la para "interpretar"  $\rho$  (esse "uso" é conhecido como falácia do ensemble privilegiado)

## Representação de Coordenadas

Na representação de coordenadas espaciais temos

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r}' \rangle$$

↳ prob. do part. "ir de  $\vec{r}'$  para  $\vec{r}$ "  
 $\rho(\vec{r}, \vec{r})$  prob. de encontrar a part. em  $\vec{r}$

○ Traço fixo

$$\text{Tr}[\hat{\rho}] = \int d\vec{r} \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r} \rangle = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}, \vec{r}) = 1$$

É valores médios

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \text{Tr}[\hat{\rho} \hat{A}] = \int d\vec{r} \langle \vec{r} | \hat{\rho} \hat{A} | \vec{r} \rangle \\ &= \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \hat{A} | \vec{r} \rangle \\ &= \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}, \vec{r}') A(\vec{r}', \vec{r}) \end{aligned}$$

Tb pode-se usar a representação de momento

$$\rho(\vec{p}, \vec{p}') = \langle \vec{p} | \rho | \vec{p}' \rangle$$

Mos não podemos usar as duas representações simultaneamente. Isso seria interessante para ter

um análogo do dens. de prob. clássico  $\rho(\vec{r}, \vec{p})$ .

### Evolução temporal de $\rho$

$$\begin{aligned} \text{Temos} \quad i\hbar \partial_t |t\rangle &= H |t\rangle \\ -i\hbar \partial_t \langle t| &= \langle t| H \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t (|t\rangle \langle t|) &= i\hbar \partial_t (|t\rangle) \langle t| + i\hbar |t\rangle \partial_t (\langle t|) \\ &= H |t\rangle \langle t| - |t\rangle \langle t| H \\ &= H \rho - \rho H = [H, \rho] \end{aligned}$$

$$\text{E temos} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = [H, \rho] \quad \text{chamado de eq. de von Neumann} \\ \text{(análogo a de Liouville)}$$

Lembramos que na representação de Heisenberg os operadores evoluem pelo seguinte equação ( $O_H = e^{iHt} O_S e^{-iHt}$ )

$$\frac{dO_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [O_H, H] + \frac{\partial O_H}{\partial t}$$

Assim para o operador densidade na versão de Heisenberg temos, usando as duas eq.s acima, que

$$\frac{d\rho_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho_H] + \frac{\partial \rho_H}{\partial t} = 0 \quad \text{↳ uso a eq. de von Neuman}$$

Assim temos  $\frac{d\rho_H}{dt} = 0$  que é análogo a eq. de Liouville p/ a dens. de prob.

Vemos que  $\rho$  na versão de Heisenberg é constante tal como  $|t\rangle$ . Ele é um operador distinto dos observáveis

O fato de  $\hat{\rho}$  obedecer uma versão quântica do eq. de Liouville tb sugere a interpretação de  $\hat{\rho}$  como uma densidade de prob. que corresponderia a dens. de pontos no espaço de fases. Como já dito a dificuldade de com tal analogia é que  $\hat{\rho}$  não pode depender de  $\vec{q}$  e  $\vec{p}$ . É possível definir funções que dependem de  $\vec{q}$  e  $\vec{p}$  e tal que

$$1) \int d\vec{p} \rho_a(\vec{q}, \vec{p}) = \langle \vec{q} | \rho | \vec{q} \rangle$$

$$2) \int d\vec{q} \rho_a(\vec{q}, \vec{p}) = \langle \vec{p} | \rho | \vec{p} \rangle$$

$$3) \rho_a(\vec{q}, \vec{p}) \geq 0$$

No entanto existem mais que uma função que satisfazem os requerimentos acima. Além disso existem funções que não satisfazem 3 mas levam a eq. clássica de Liouville no limite  $\hbar \rightarrow 0$  e portanto tem uma releição; a de Wigner é um exemplo.

Importante tb notar que a evolução é unitária e não muda o "caráter" de  $\rho$ : não muda o valor de  $\text{Tr}[\rho^2]$ . Ou seja um ensemble puro que não é perturbado continua puro no tempo.

## Postulados do Físico Est. Quântico

Tal como no caso clássico precisamos especificar a prob. dos microestados compatíveis com o macroestado conhecido. No caso quântico temos que especificar o operador densidade.

Como já vimos para ter um ensemble estacionário,  $d\rho/dt=0$ , precisamos de  $[\rho, H]=0$  e que  $H$  não dependa explicitamente do tempo (o que deve ser o caso para sistemas isolados).

Um modo de ter  $[\rho, H]=0$  é que  $\rho$  seja diagonal na base de energia

Vamos considerar agora o nosso ensemble "principal", o microcanônico, onde o sistema está isolado com uma energia entre  $E$  e  $E+\Delta E$  ( $\Delta E \ll E$ ).

Os autoestados de energia são

$$H |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle \quad \text{com} \quad E \leq E_n \leq E + \Delta E$$

Iremos considerar novamente o princípio dos prob. iguais a priori dizendo que o sistema pode estar em qualquer um dos  $\Omega$   $|E_n\rangle$  auto-estados de energia acessíveis com a mesma prob.

Portanto nosso operador densidade fica

$$\rho = \frac{\sum_{E \leq E_n \leq E + \Delta E} |E_n\rangle \langle E_n|}{d_{E, E + \Delta E}} = \frac{\Omega_{E, E + \Delta E}}{d_{E, E + \Delta E}}$$

↳ # de  $|E_n\rangle$  com  $E \leq E_n \leq E + \Delta E$   
que é a dimensão do espaço de Hilbert com tal energia

Temos que  $\rho$  é diagonal na base de energia

$$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{mn} \quad \text{com } \rho_n = 1/dE_{E, E+\Delta E} \text{ a prob. de } \Rightarrow \text{ sist. estar em } |E_n\rangle$$

Note que estados  $|t\rangle = \sum_{E \leq E_n < E+\Delta E} c_n |E_n\rangle$  tb seriam compatíveis com o macroestado,  $\rho$  que  $\langle t|H|t\rangle$  estaria entre  $E$  e  $E+\Delta E$ . No entanto um ensemble com tais micro estados teria coerências na base de energia:  $\rho$  teria elementos fora do diagonal na base de  $H$ . Teríamos efeitos de interferência quântica e  $\rho$  estaria evoluindo no tempo.

Portanto no MQ temos um postulado adicional de que as coerências tem que ser nulas. Este postulado é muitas vezes chamado de "Postulado das fases aleatórias".

Este postulado pode ser justificado considerando que o sistema não está completamente isolado e que medidas são médias temporais. O efeito do ambiente é fazer que essas coerências sejam em média nulas. Esse efeito é conhecido como de coerência (tb usado p/ justificar pq não temos superposições macroscópicas)

Vamos analisar brevemente este efeito. Consideramos que o sist.  $S$  interage fracamente com um banho  $B$ . A função de onda de  $S+B$  pode ser escrita como

$$|t_{SB}\rangle = \sum_{m\alpha} C_{m\alpha} |E_m^S\rangle |E_\alpha^B\rangle$$

$$\text{com } H^S |E_m^S\rangle = E_m^S |E_m^S\rangle$$

$$H^B |E_\alpha^B\rangle = E_\alpha^B |E_\alpha^B\rangle$$

$\Rightarrow$  auto-estados de energia de  $S$  e  $B$

Pode-se reescrever  $|t_{SB}\rangle$  como

$$|t_{SB}\rangle = \sum_n \tilde{C}_n^B |E_n^S\rangle$$

com  $\tilde{C}_n = \sum_a C_{na} |E_a^B\rangle$  dependendo do estado de B ( $\tilde{C}_n$  não é no verdade um vetor no espaço de Hilbert de B). A influência do banho sobre o sistema está contido em  $\tilde{C}_n^B$ , que tb contém a evolução temporal. O valor médio de um observável do sistema fica

$$\langle t_{SB} | O_S | t_{SB} \rangle = \sum_{nm} \tilde{C}_n^B \tilde{C}_m^{B*} \langle E_m^S | O_S | E_n^S \rangle$$

Considerando que a medida leva um tempo finito e portanto temos um médio no tempo obtemos

$$\overline{\langle t_{SB} | O_S | t_{SB} \rangle} = \sum_{nm} \overline{\tilde{C}_n^B \tilde{C}_m^{B*}} \langle E_m^S | O_S | E_n^S \rangle$$

↳ contém influência de B e da evolução temporal

Assim nesse segundo postulodo é equivalente a ter

$$\overline{\tilde{C}_n^B \tilde{C}_m^{B*}} = |\tilde{C}_n^B|^2 \delta_{nm}$$

Ou seja o acoplamento com B destrói as coerências no sistema e podemos considerar somente auto-estados de energia, e não superposições, como microestados válidos, (podemos considerar superposições mas com só com coef. reais que não geram interferência)

Um outro modo equivalente de analisar o sistema é supor que inicialmente temos um ensemble em eq. com  $H_0$  ( $[\rho, H_0] = 0$ ) e "ligamos" uma perturbação que irá fazer  $\rho$  evoluir. Usando teoria de perturbação podemos obter uma equação mestra (moster eq.) para  $\rho$  para tempos pequenos. Esta eq. mestra, obtido por Pauli em 1928, leva os termos fora do diagonal para zero e portanto as eq. Mos só

é válido para pequenos tempos. Além do hipótese de que em  $t=0$ ,  $\rho$  é de equilíbrio.

## Ensembles Quânticos

Como já vimos o ensemble micro canônico, que descreve um sistema isolado, na MQ é descrito pelo operador densidade

$$\rho_{\text{micro}} = \sum_{E \leq E_n \leq E+\Delta E} \frac{|E_n\rangle\langle E_n|}{d_{E, E+\Delta E}}$$

-> todos os microestados  $|E_n\rangle$   $\forall E \leq E_n \leq E+\Delta E$  são equiprobáveis e não há interferências quânticas;  $\rho$  é diagonal

Na base de energia temos

$$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{m,n}$$

$$\rho_n = \begin{cases} 1/d_{E, E+\Delta E} & E \leq E_n \leq E+\Delta E \\ 0 & \text{c.c} \end{cases}$$

tb pode-se escrever

$$\rho = \frac{\delta(\hat{H} - E_{\#})}{\text{Tr}[\delta(\hat{H} - E_{\#})]} \rightarrow \text{não é muito útil para cálculos}$$

Como já vimos pode-se obter os outros ensembles a partir do micro-canônico. A princípio deveríamos refazer todas as contas e aproximações usando o formalismo da MQ. Mas como  $\rho_{\text{micro}}$  é diagonal não existem efeitos quânticos de interferência e podemos tratar  $\rho_{\text{micro}}$  como uma distr. de prob. clássica. Assim todas as contas do caso clássico se aplicam.



Portanto o ensemble canônico fica

$$\rho_{can} = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} |E_n\rangle\langle E_n|}{Z}$$

com  $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$

$\rho_{can}$  é diagonal com as prob. de o syst. estar no micro-estado  $|E_n\rangle$  sendo  $e^{-\beta E_n}$

Tb pode-se escrever

$$\rho_{can} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}]} \rightarrow Z$$

O valor esperado de alguma grandeza  $\hat{f}$  fica

$$\langle \hat{f} \rangle = \text{Tr}[\rho \hat{f}] = \frac{\text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}} \hat{f}]}{\text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}]}$$

Em particular a energia média

$$\begin{aligned} U = \langle \hat{H} \rangle &= \frac{\text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}} \hat{H}]}{\text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}]} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned}$$

Note que estamos considerando funções, como exp e ln, de operadores e seus derivadas.

As expressões são análogas as do caso clássico

Lembrando do def. de entropia de Gibbs  
 $S_{Gibbs} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \overline{\ln p}$

podemos definir uma entropia, que é chamado de entropia de von Neumann

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \text{Tr}[\rho \ln \rho]$$

É tal como no caso clássico pode-se mostrar que  $S = k_B \beta \langle H \rangle + k_B \ln Z$  e portanto

$$F \equiv U - TS = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr}[e^{-\beta H}]$$

→ A entropia de von Neuman pode ser calculado para  $\neq \rho$ , mas só tem interpretação termodinâmica para  $\propto \rho$  dos ensembles do físico estatístico

Por último o ensemble grande-canônico fixo

$$\rho = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{\text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}]}$$

onde temos que considerar que o número de partículas é um operador  $\hat{N}$ , que só pode ser substituído pelo número  $N$  para sist. com  $N$  fixo. Para sistemas onde  $N$  não é fixo, pode ocorrer criação e aniquilação, o operador  $\hat{\rho}$  atua num espaço de Hilbert generalizado chamado de espaço de Fock. É no espaço de Fock que o  $\text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}]$  deve ser calculado.

Como no caso clássico podemos ter outros tipos de ensemble. Se existe uma quantidade de cujo valor médio é fixo  $\langle \hat{o} \rangle$  então teremos

$$\rho = \frac{e^{-\beta(\hat{H} + \lambda \hat{o})}}{Z}$$

com  $\alpha$  sendo obtido do fato de que devemos ter

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr} [\hat{\rho} \hat{O}]$$

$\alpha$  fixa o valor de  $\langle \hat{O} \rangle$

Sec. 5.3.B Part. livre no eixo x

$$\langle H \rangle = \text{Tr} [\rho H]$$

$$H = p^2/2m \quad \text{e} \quad \langle x | p^n | t \rangle = (-i\hbar)^n \frac{\partial^n}{\partial x} \langle x | t \rangle$$

$$\text{Tr} [\rho H] = \int d\vec{r} \quad \langle \vec{r} | H \rho | \vec{r} \rangle$$

$$= \int d\vec{r} d\vec{r}' \quad \langle \vec{r} | H | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \rho | \vec{r} \rangle$$

$$= \int d\vec{r} d\vec{r}' \quad \frac{-\hbar^2}{2m} \underbrace{\nabla_r^2 \delta(\vec{r}-\vec{r}')}_{\Delta u} \rho(\vec{r}, \vec{r}')$$

$$\Delta u = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \delta(\vec{r}-\vec{r}')$$

$$u = \rho(r, r')$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \int d\vec{r}' \left[ \frac{\partial}{\partial r} \delta(\vec{r}-\vec{r}') \rho(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int d\vec{r} \frac{\partial}{\partial r} \delta(\vec{r}-\vec{r}') \right. \\ \left. \frac{\partial}{\partial r} \rho(\vec{r}, \vec{r}') \right]$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \int d\vec{r}' d\vec{r} \quad -\frac{\partial}{\partial r} \delta(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\partial}{\partial r} \rho(\vec{r}, \vec{r}')$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \int d\vec{r}' \left[ -\delta(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\partial}{\partial r} \rho(\vec{r}, \vec{r}') + \int d\vec{r} \delta(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\partial^2}{\partial r^2} \rho(\vec{r}, \vec{r}') \right]$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \int d\vec{r}' d\vec{r} \delta(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\partial^2}{\partial r^2} \rho(\vec{r}, \vec{r}')$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \int d\vec{r} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} \rho(\vec{r}, \vec{r}') \right]_{r'=r}$$

ou usa  $\rho = \sum_k p_k |+\rangle\langle +|$

$$\text{Tr} [H\rho] = \int d\vec{r} \sum_k p_k \langle \vec{r} | H | + \rangle \langle + | \vec{r} \rangle$$

$$= \int d\vec{r} \sum_k p_k \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \langle \vec{r} | + \rangle \langle + | \vec{r} \rangle$$

$$= \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sum_k p_k \psi(\vec{r}) \psi^*(\vec{r})$$

$$\int d\vec{r} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \rho(\vec{r}, \vec{r})$$

5.5)  $\rho$  e  $Z$  para part. livres

$N$  part. indist. e não interagentes numa caixa  $V$   
e a temp  $T$

$$\langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \rho | \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \langle \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N | e^{-\beta H} | \vec{r}'_1 \dots \vec{r}'_N \rangle$$

$$\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N = \{ \vec{r}_i \}$$

$$\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N = \{ \vec{r}'_i \}$$

$$\langle \{1, \dots, N\} | e^{-\beta H} | \{1', \dots, N'\} \rangle = \sum_E e^{-\beta E} \psi_E(\{1, \dots, N\}) \psi_E^*(\{1', \dots, N'\})$$

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 + k_2^2 + \dots + k_N^2)$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V^N}} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{V^{1/3}} \vec{n}$$

$$n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\psi_{\vec{k}}(\{1, \dots, N\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \rho_P [u_{k_1}(1) \dots u_{k_N}(N)]$$

$\rho$  normalização

com  $k^2 = k_1^2 + k_2^2 + \dots + k_N^2$   $\rho_P = \pm 1$  [P]

Podemos aplicar  $P$  nos coordenados  $\vec{r}$  ou nos vetores  $\vec{k}$

$$\begin{aligned}\psi_{\vec{k}}(1, \dots, N) &= 1/\sqrt{N!} \sum_P \delta_P [u_{k_1}(P_1) \dots u_{k_N}(P_N)] \\ &= 1/\sqrt{N!} \sum_P \delta_P [u_{P_{k_1}}(1) \dots u_{P_{k_N}}(N)]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}P [u_1(1) u_2(2)] \\ &= u_1(2) u_2(1) \\ &= u_2(1) u_1(2)\end{aligned}$$

Assim temos

$$\begin{aligned}\langle 1 \dots N | e^{-\beta H} | 1' \dots N' \rangle &= \sum_E e^{-\beta E} \psi_E(1 \dots N) \psi_E^*(1' \dots N') \\ &= \sum_{\vec{k}} e^{-\beta \sum_i k_i^2 / 2m} \left( \sum_P \frac{\delta_P}{\sqrt{N!}} u_{k_1}(P_1) \dots u_{k_N}(P_N) \right) \left( \sum_{\vec{p}} \frac{\delta_{\vec{p}}}{\sqrt{N!}} u_{\vec{p}_{k_1}}^*(1') \dots \right) \\ &= \sum_{\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N} e^{-\beta \hbar^2 (k_1^2 + \dots + k_N^2) / 2m} \frac{1}{N!} \sum_{P, \vec{p}} \delta_P \delta_{\vec{p}} [u_{k_1}(P_1) u_{\vec{p}_{k_1}}^*(1')] \dots \\ &\quad \sum_{k_1, \dots, k_N} \left[ u_{k_1}(P_1) u_{k_1}^*(1') u_{k_2}(P_2) u_{k_2}^*(2') \dots u_{k_N}(P_N) u_{k_N}^*(N') \right. \\ &\quad \left. + u_{k_1}(P_1) u_{k_2}^*(1') u_{k_2}(P_2) u_{k_3}^*(2') \dots u_{k_N}(P_N) u_{k_1}^*(N') \right. \\ &\quad \left. + \dots \right]\end{aligned}$$