2021-1, "STATPHYS", AULA 18

OBJETIVOS: APRESENTAR OS CONCEITOS BÁSICOS DE GASES QUÂNTICOS IDEAIS.

ENSEMBLES QUÂNTICOS

É POSSÍVEL DESCREVER AS PROPRIEDADES DE GASES DE BÓSONS OU FERMIONS NÃO INTERAGENTES APENAS COM OS "NÚMEROS DE OCUPAÇÃO" PERTINENTES. PORÉM, É MUITO MAIS INSTRUTIVO FAZER ISSO APÓS CONHECER A ESTRUTURA FORMAL DOS ENSEMBLES QUÂNTICOS.

COMO NO CASO CLÁSSICO, A DISTRIBUIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE UM SISTEMA DE INTERESSE EM CONTATO

COM UM AMBIENTE SERÁ AQUELA QUE MAXIMIZA UMA ENTROPIA SUJEITA A CERTOS VÍNCULOS. CONTUDO, AGORA A GRANDEZA PERTINENTE É O OPERADOR DENSIDADE

$$\boxed{\rho = \sum_{k} p_k |\psi^k\rangle\langle\psi^k|}$$

E A "FUNÇÃO OBJETIVO" <u>NÃO</u> É A ENTROPIA DE SHANNON

$$\boxed{S = -k_B \sum_{n} p_n \log p_n},$$

MAS SIM A ENTROPIA DE VON NEUMANN

$$\boxed{S = -k_B \, \mathrm{Tr} \, \rho \log \rho}.$$

LEMBRE-SE DE QUE O <u>TRAÇO</u> DE UM OPERADOR A EM UM ESPAÇO DE HILBERT $\mathcal{H}$ COM BASE $\{|\phi_n\rangle\}$,

$$\boxed{Tr(A) = \sum_n \langle \phi_n | A | \phi_n \rangle},$$

NÃO DEPENDE DA BASE E QUE

$$\boxed{Tr(AB) = Tr(BA)} \quad e$$

$$\boxed{Tr(ABC) = Tr(CAB) = Tr(BCA)}.$$

* EVOLUÇÃO TEMPORAL DA ENTROPIA

JÁ CONHECEMOS A EQ. DE LIOUVILLE / VON NEUMANN,

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]},$$

PARA UMA EVOLUÇÃO TEMPORAL UNITÁRIA (CONSERVATIVA, HAMILTONIANA). UM SISTEMA DE INTERESSE EM EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO É CARACTERIZADO POR UMA DISTRIBUIÇÃO ESTACIONÁ-

RIA, $\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0}$, MAS ISSO REQUER QUE TAMBÉM $\boxed{\frac{\partial H}{\partial t} = 0}$ E QUE $\boxed{[H, \rho] = 0}$, O QUE É NATURALMENTE SATISFEITO SE $\boxed{\rho = \rho(H)}$. ASSIM, EMBORA NÃO OCORRA UMA EVOLUÇÃO UNITÁRIA DURANTE O PROCESSO DE MEDIDA / TERMALIZAÇÃO, O OPERADOR DENSIDADE ESTACIONÁRIO DEVE DEPENDER DO HAMILTONIANO E CORRESPONDER A UMA ENTROPIA CONSTANTE (A MAXIMIZAÇÃO OCORRE DURANTE A TERMALIZAÇÃO).

VAMOS MOSTRAR QUE, UNITARIAMENTE, $\frac{dS}{dt} = 0$. EM GERAL, PARA UM OPERADOR A QUALQUER DEPENDENTE DO TEMPO,

$$\boxed{f(A) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) . A^n} .$$

A DERIVADA TEMPORAL DE A^n NÃO É SIMPLES, POIS A E dA/dt NÃO NECESSARIAMENTE COMUTAM,

$$\frac{dA^n}{dt} = \frac{d}{dt}(A . A^{n-1}) = \frac{dA}{dt} . A^{n-1} + A \frac{dA^{n-1}}{dt} =$$

$$= \frac{dA}{dt} A^{n-1} + A \left[\frac{dA}{dt} A^{n-2} + A \frac{dA^{n-2}}{dt} \right] =$$

$$= \sum_{k=0}^{n-1} A^k \frac{dA}{dt} A^{n-k-1} .$$

PORÉM, SEU TRAÇO É SIMPLES,

$$\mathrm{TR} \frac{dA^n}{dt} = \sum_{k=0}^{n-1} \mathrm{TR} \left[A^k \frac{dA}{dt} A^{n-k-1} \right] =$$

$$= \sum_{k=0}^{n-1} \mathrm{TR} \left(A^{n-1} \frac{dA}{dt} \right) \therefore \boxed{\mathrm{TR} \frac{dA^n}{dt} = n \mathrm{TR} A^{n-1} \frac{dA}{dt}}$$

E COMUTA COM d/dt, DE MODO

QUE

$$\frac{d}{dt}\left[\mathrm{Tr}\, f(A)\right] = \mathrm{Tr}\left\{\frac{d}{dt}\left[f(A)\right]\right\} =$$

$$= \mathrm{Tr}\left\{\frac{d}{dt}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!} f^{(n)}(0)\, A^{n}\right\} =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!} f^{(n)}(0)\, n\, \mathrm{Tr}\left\{A^{n-1}\frac{dA}{dt}\right\} =$$

$$= \mathrm{Tr}\left\{\left[\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!} f^{(n)}(0)\, n A^{n-1}\right]\frac{dA}{dt}\right\}$$

$$\therefore \boxed{\frac{d}{dt}\left[\mathrm{Tr}\, f(A)\right] = \mathrm{Tr}\left\{f'(A)\,\frac{dA}{dt}\right\}}.$$

VAMOS CONSIDERAR $A \rightarrow \rho$ E

$$f(x) = x\log x \Rightarrow f'(x) = 1 + \log x .$$

$$\frac{dS}{dt} = -k_B\,\frac{d}{dt}\left[\mathrm{Tr}\{\rho\log\rho\}\right] =$$

$$= -k_B \, Tr \left\{ \left[1 + \log \rho\right] \frac{\partial \rho}{\partial t} \right\} =$$

$$= -k_B \, \underbrace{Tr \frac{\partial \rho}{\partial t}}_{= \frac{\partial}{\partial t} Tr\rho = \frac{\partial}{\partial t}(1) = 0} - k_B \, Tr \left\{ (\log \rho) \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] \right\} =$$

CÍCLICO

$$= -\frac{k_B}{i\hbar} \left\{ Tr\left[(\log \rho) H \rho\right] - Tr\left[(\log \rho) \rho H\right] \right\} =$$

$$= -\frac{k_B}{i\hbar} \left\{ Tr\left[\rho (\log \rho) H\right] - Tr\left[(\log \rho) \rho H\right] \right\} = 0 .$$

COMUTAM

* ENSEMBLE MICROCANÔNICO QUÂNTICO

EM GERAL, EM UMA BASE $\{|a_n\rangle\}$ DE AUTOESTADOS DE UM OPERADOR A QUALQUER, UMA MATRIZ DENSIDADE NÃO É DIAGONAL.

$$|\psi^K\rangle = \sum_m c_m^K |a_m\rangle \Rightarrow$$

$$\rho = \sum_K p_K |\psi^K\rangle\langle\psi^K| = \sum_{K,m,n} p_K c_m^K (c_n^K)^* |a_m\rangle\langle a_n|$$

$$\Downarrow$$

$$\rho_{mn} = \sum_K p_K c_m^K (c_n^K)^* = \text{"}\langle c_m c_n^* \rangle\text{"}$$

$m = n$: "POPULAÇÕES"

$m \neq n$: "COERÊNCIAS"

PORÉM, JÁ VIMOS QUE, EM UM ESTADO DE EQUILÍBRIO, DEVEMOS TER $\rho = \rho(H)$. ASSIM, NA REPRESENTAÇÃO DE ENERGIA DOS AUTOESTADOS DO HAMILTONIANO H, $\{|\phi_n\rangle\}$, COM

$$H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad \text{E} \quad H = \sum_n E_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|,$$

COMO $\rho(H)|\phi_n\rangle = \rho(E_n)|\phi_n\rangle$,

$$\boxed{\rho = \sum_n Q_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|}$$

$Q_n = \sum_K p_K |c_n^K|^2$

→ DIAGONAL

E

$$S = -K_B \, \mathrm{TR}\, \rho \log \rho = -K_B \sum_n Q_n \log Q_n .$$

NOTE QUE $\mathrm{Tr}\,\rho \log \rho \neq \sum_k p_k \log p_k$,

EM GERAL.

LEMBRE-SE QUE DIFERENTES MISTURAS PODEM RESULTAR NO MESMO OPERADOR DENSIDADE. A ESTRUTURA DIAGONAL, ESTACIONÁRIA, DEVE SER INTERPRETADA COMO UMA MISTURA DE AUTOESTADOS "ELEMENTARES" $|\phi_n\rangle$ OU DE SUPERPOSIÇÕES INCOERENTES DESSES AUTOESTADOS,

$$|\psi^k\rangle = \sum_m |c_m^k| e^{i\theta_m^k} |\phi_n\rangle ,$$

NO SENTIDO QUE, PARA $m \neq n$,

$$0 = \langle c_m c_n^* \rangle = |c_m| . |c_n| \langle e^{i(\theta_m - \theta_n)} \rangle .$$

O SEGUNDO CASO "PARECE MAIS FACTÍVEL" E ADOTA-SE O POSTULADO DAS FASES ALEATÓRIAS A PRIORI.

ATÉ AGORA, TODOS OS ARGUMENTOS DESTA SEÇÃO FORAM GERAIS, E VALERÃO PARA TODOS OS ENSEMBLES QUÂNTICOS.

NO CONTEXTO MICROCANÔNICO, DE UMA "ESTREITA" FAIXA ENERGÉTICA $[E, E+\Delta E]$, O ESPAÇO DE HILBERT É RESTRITO AOS ESTADOS $|\phi_n\rangle$ COM $E_n \in [E, E+\Delta E]$ E, COM PROBABILIDADES IGUAIS A PRIORI, PARA OS Ω ESTADOS,

$$\boxed{\rho = \sum_n \frac{1}{\Omega} |\phi_n\rangle\langle\phi_n|}, \quad E \leq E_n \leq E + \Delta E,$$

OU $\boxed{\rho_{mn} = \frac{1}{\Omega} \delta_{m,n}}$.

$\mathrm{Tr}\,\rho = 1$

EMBORA HAJA UMA EXTENSÃO NATURAL DA OTIMIZAÇÃO RESTRITA PARA O <u>OPERADOR</u> ENTROPIA [VER LMB], TUDO EQUIVALE, NA REPRESENTAÇÃO DE ENER-

GIA, À OTIMIZAÇÃO DA ENTROPIA DE SHANNON.

*ENSEMBLE CANÔNICO QUÂNTICO

COM ENERGIA VARIÁVEL, E $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$,

$$\boxed{\rho = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} |\phi_n\rangle\langle\phi_n|}$$

OU

$$e^{-\beta H}|\phi_n\rangle = e^{-\beta E_n}|\phi_n\rangle$$

$$\rho = \frac{1}{Z}\sum_n e^{-\beta H}|\phi_n\rangle\langle\phi_n| =$$

$$= \frac{e^{-\beta H}\overbrace{\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|}^{=I}}{\underbrace{\sum_n \langle\phi_n|e^{-\beta H}|\phi_n\rangle}_{=Z}} \quad \therefore \quad \boxed{\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}}}$$

DIAGONAL NA REPRESENTAÇÃO ENERGÉTICA

$\mathrm{Tr}\rho = 1 \quad \mathrm{Tr}\rho H = U$

*ENSEMBLE GRÃO-CANÔNICO QUÂNTICO

NESTE ENSEMBLE, ALÉM DA ENER

GIA, O NÚMERO DE PARTÍCULAS TAMBÉM É <u>VARIÁVEL</u>. PORÉM, PELO MENOS NO CONTEXTO DA MECÂNICA QUÂNTICA <u>NÃO RELATIVÍSTICA</u>, ADMITIREMOS QUE <u>OPERADOR</u> <u>NÚMERO</u> N É CONSERVADO, NO SENTIDO EM QUE COMUTA COM O HAMILTONIANO,

$$\boxed{[H, N] = 0}.$$

NONSENSE?! NÃO! A IDEIA É QUE, NA SUA BASE DE AUTOESTADOS, O HAMILTONIANO É DIAGONAL <u>POR</u> <u>BLOCOS</u> EM CADA POSSÍVEL QUANTIDADE n DE PARTÍCULAS, DE MODO QUE ~~TRANSIÇÕES~~ MUDANÇAS EM n SÃO POSSÍVEIS, MAS NÃO SÃO REGIDAS POR H. COMO $[H, N] = 0$, NO ESPAÇO DE HILBERT $\mathcal{H}^{(n)}$ DE n PARTÍCULAS CADA ESTADO $|n, r\rangle$ É ROTULADO

PELOS AUTOVALORES DE H E N,

$$\begin{cases} H|n,r\rangle = E_r(n,x)|n,r\rangle \\ N|n,r\rangle = n|n,r\rangle \end{cases}.$$

POSSÍVEIS PARÂMETROS EXTERNOS

A ENTROPIA DE VON NEUMANN, SUJEITA A $Tr\rho = 1$, $Tr\rho H = U$ E

$$\boxed{Tr\rho N = \bar{N}},$$

NÚMERO MÉDIO DE PARTÍCULAS, ASSOCIADO AO POTENCIAL QUÍMICO μ

ATINGE SEU MÁXIMO COM O OPERADOR DENSIDADE

$$\boxed{\rho = \sum_{n,r} \frac{e^{-\beta E_r + \beta\mu n}}{Z} |n,r\rangle\langle n,r|}$$ OU

$$\rho = \frac{e^{-\beta H + \beta\mu N}}{Z} \overbrace{\sum_{n,r} |n,r\rangle\langle n,r|}^{=I}$$

$$\therefore \boxed{\rho = \frac{e^{-\beta H + \beta\mu N}}{Tr\, e^{-\beta H + \beta\mu N}}}$$

MAS HÁ DETALHES IMPORTANTES ESCONDIDOS NO FORMALISMO E NA NOTAÇÃO! A EVIDÊNCIA EMPÍRICA EXIGE QUE A NATUREZA DAS PARTÍCULAS ENVOLVIDAS (BÓSONS OU FERMIONS, TIPICAMENTE) DETERMINE QUAIS ESTADOS QUÂNTICOS SÃO CONSIDERADOS EM CADA TRAÇO.

ASSIM, NEM MESMO INTRODUZIR O ESPAÇO DE FOCK

$$\mathcal{F} = \bigoplus_n \mathcal{H}^{(n)}$$

$\rightarrow \mathcal{F}^{(S)}$: SIMÉTRICO

$\rightarrow \mathcal{F}^{(A)}$: ANTISSIMÉTRICO

COMO SOMA DIRETA DOS VÁRIOS $\mathcal{H}^{(n)}$ "SALVA" CONCEITUALMENTE ESTE TRATAMENTO DO ENSEMBLE GRÃO-CANÔNICO. MESMO NOS ENSEMBLES ANTERIORES NÃO SE DISCUTIU A SIMETRIA DAS PARTÍCULAS INDISTINGUÍVEIS...