Estadística cuántica

El formalismo que desarrollamos es general y vale en mec. cuántica sin cambios. Sin embargo, debemos tomar ciertas precauciones:

+ Además de pedir que los microestados sean equiprobables, debemos pedir que no haya correlación (interferencia) entre los miembros del ensamble → la prob. debe ser "clásica" (es decir, las fases deben ser al azar).

⇒ Necesitamos poder describir una mezcla de estados: En nuestro ensamble (digamos, de 100 experimentos) podemos tener 50 experimentos con el sist. en un estado, 25 en otro, etc. La prob. que corresponde a este ensamble no es la prob. "cuántica" de medir algún autoestado de un operador en un estado puro (que puede ser la superposición de varios autoestados), porque esto describe un único sistema.

⇒ Necesitamos construir el equivalente a $\rho(p,q)$ ⇒ usamos el operador densidad.

Antes, hagamos un rápido repaso de notación de brakets:

Un estado puro está descripto por el ket $|\psi\rangle$

Un bra $\langle\varphi|$ es una funcional lineal que aplica sobre el ket.

⇒ $\langle\varphi|\psi\rangle$ es el producto interno (proyección)

↳ $|\langle\varphi|\psi\rangle|^2$ es la prob. de medir el sist. en el estado φ

Si introducimos el ket posición $|\underline{r}\rangle$

$$\Rightarrow \langle \underline{r}|\psi\rangle = \psi(\underline{r}) \longleftarrow$$ representación en el espacio de posición (función de onda)

$$y \quad \langle r|\hat{A}|\psi\rangle = \hat{A}\psi(\underline{r}) \longrightarrow \text{Ej: } \langle \underline{r}|\hat{p}|\psi\rangle = \hat{p}\psi(\underline{r}) = -i\hbar\underline{\nabla}\psi(\underline{r})$$

Además

$$\bar{A} = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \longleftarrow$$ valor medio en cuántica

Pero queremos el valor medio estadístico sobre el ensamble:

$$\langle A\rangle = \sum_{i=1}^{n} p_i \bar{A}_i = \sum_{i=1}^{n} p_i \langle\psi_i|A|\psi_i\rangle$$

prob. de encontrar un sist. del ensamble en el estado ψ_i

Definiendo el <u>operador densidad</u>:

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \qquad \text{tq} \sum_i p_i = 1$$

estado mezcla (notar que los $|\psi_i\rangle$ pueden <u>no</u> ser ortogonales)

Para una base $\{|n\rangle\}$ ortonormal, podemos escribir su representación matricial (<u>matriz densidad</u>):

$$\rho_{mn} = \langle m|\hat{\rho}|n\rangle = \sum_i p_i \langle m|\psi_i\rangle\langle\psi_i|n\rangle$$

$$y \quad \hat{\rho} = \sum_{m,n} \rho_{mn}|m\rangle\langle n|$$

<u>Nota</u>: $\hat{\rho}$ satisface la ec. de evolución $i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H},\hat{\rho}]$ (Liouville)

y en el estacionario $[\hat{H},\hat{\rho}] = 0$

$\Rightarrow$ Si $\{|n\rangle\}$ es la base de autofunciones de $\hat{H}$, $\hat{\rho}$ es diagonal

$$\hat{\rho} = \sum_n \rho_{nn}|n\rangle\langle n|$$

Además, para fases al azar, ρ_{mn} es diagonal en todas las bases, pues $\langle m|\psi_i\rangle\langle\psi_i|n\rangle = a_m^{(i)} a_n^{(i)*} = |a|^2 e^{i(\theta_m^{(i)} - \theta_n^{(i)})}$

Luego

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle =$$

$$= \sum_{i,m,n} p_i \langle \psi_i | n \rangle \langle n | \hat{A} | m \rangle \langle m | \psi_i \rangle =$$

$$= \sum_{n,m} \rho_{mn} \underbrace{\langle n | A | m \rangle}_{A_{nm}} = \sum_{n,m} \rho_{mn} A_{nm}$$

Definición usual el probabilidad

$$= tr(\hat{\rho}\hat{A})$$

y es fácil ver que $tr(\rho) = 1$

<u>Nota</u>: $\hat{\rho}$ también puede normalizarse a N, el nro. de partículas.⊗ En ese caso

$$tr(\rho) = N \quad , \quad \langle A \rangle = \frac{tr(\rho A)}{tr(\rho)}$$

⊗ o Γ, el nro. de estados compatibles con los vínculos.

En general $\langle F(A) \rangle = tr(\rho F(A))$

Ahora tenemos la noción de probabilidad y de valor medio.

<u>Ensamble microcanónico</u> en mecánica cuántica

Todos los estados compatibles con los vínculos son equiprobables:

$$\hat{\rho} = \sum p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad \text{con} \quad p_i = \begin{cases} \text{cte. si } E < E_i < E + \Delta \\ 0 \quad \text{en otro caso} \end{cases}$$

por simplicidad, conviene que estén escritas en la base de autofunciones de $\hat{H}$

$$y \quad \Gamma(E) = \begin{cases} \Gamma & \text{si } tr(\rho) = 1 \\ tr(\rho) & \text{si } \rho \text{ normalizado a } \Gamma \end{cases} \quad , \quad S = k \ln \Gamma(E)$$

<u>Ensamble canónico</u> en mec. cuántica:

Ahora $\hat{\rho} = \frac{1}{Q} \sum e^{-\beta E_i} |\psi_i\rangle\langle\psi_i| = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Q} \sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$

con $$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} = Tr(\rho)$$

Pero si las $|\psi_i\rangle$ son autofunciones de $\hat{H}$

$$\Longrightarrow \sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad \text{es el operador identidad}$$

luego $$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{Q} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{Tr(e^{-\beta\hat{H}})}$$

<u>Ensamble gran canónico</u>

Ahora $\hat{\rho}$ debe conmutar con $\hat{H}$ y con $\hat{N}$. Tomo

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{Z}$$

con $$Z = \sum_{i,j} e^{-\beta(E_i-\mu N_j)} = Tr\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)$$

que puedo escribir como

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N$$

En ese caso, el valor medio queda $$\langle A\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle A\rangle_N$$

valor medio en el canónico para N partículas.