Contenido

Contenido: Tema 03

Contenido: Tema 03

Operadores de densidad

Fundamentos

La teoría de ensambles desarrollada hasta ahora, aunque muy general, aplica a sistemas:

- **Clásicos**.
- **Cuánticos**, compuestos de entidades **distinguibles**.

Para tratar sistemas cuánticos con características adicionales:

- Partículas **indistinguibles**.
- Sistemas **interactuantes**.

es necesario desarrollar la teoría utilizada hasta ahora pero en el lenguaje de la mecánica cuántica: **operadores** y **funciones de onda**.

Se considera un ensamble de $\mathcal{N}$ sistemas idénticos ($\mathcal{N} \gg 1$) los cuales son caracterizados por:

- $\hat{H} \Leftarrow$ **operador** Hamiltoniano.
- $\psi^k(\mathbf{r}, t) \Leftarrow$ **función de onda** de estado del sistema físico en el que se encuentra, a un tiempo t, el k-ésimo elemento del ensamble.

Operadores de densidad

Fundamentos

Para determinar el número de microestados con el mundo cuántico, se deben promediar todos los estados $\psi^k(\mathbf{r},t)$, en un rango de energía $E,\ E+\Delta E$.

Sin embargo, existen las siguientes observaciones:

- La función de onda **no** arroja un valor determinado para algún observable $f(\mathbf{r})$, si no que f es medido con una cierta **probabilidad**.
- Además,

  $$f(\mathbf{r}) \to \hat{f}(\mathbf{r}) \quad \text{donde} \quad \hat{f}\phi_f = f\phi_f,$$

  siendo que cada eigenvalor f corresponde a un **posible** valor medido del observable $\hat{f}$.

Por tanto, en el microestado $\psi^k(\mathbf{r},t)$ se mide el eingenvalor f con una **amplitud de probabilidad** de naturaleza cuántica dada por:

$$\left\langle \phi_f \middle| \psi^k \right\rangle = \int d^N\mathbf{r}\ \phi_f^*(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}),$$

es decir, aún para solo **un microestado**, se obtiene una **distribución de probabilidad** para los posibles valores medidos.

Operadores de densidad

Fundamentos

Si se desean realizar mediciones del observable $\hat{f}(\mathbf{r})$ en un set de microestados idénticos ψ^k, donde cada eigenvalor f ocurre con una probabilidad de $\langle \phi_f | \psi^k \rangle$, se tiene que el **promedio cuántico** será:

$$\left\langle \psi^k \middle| \hat{f} \middle| \psi^k \right\rangle = \int d^N\mathbf{r} \ \left(\psi^k\right)^* \hat{f} \psi^k,$$

sin embargo, no se puede asegurar en que microestado ψ^k se encuentra el sistema, solo se puede dar una **probabilidad** ρ_k de que sea ψ^k,

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_k \rho_k \left\langle \psi^k \middle| \hat{f} \middle| \psi^k \right\rangle,$$

o considerando una expresión no$-$diagonal más general,

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{kl} \rho_{kl} \left\langle \psi^k \middle| \hat{f} \middle| \psi^l \right\rangle,$$

en donde ρ_{kl} se interpreta como la **probabilidad** con la cual el elemento de matriz $\langle \psi^k | \hat{f} | \psi^l \rangle$ contribuye al **promedio** estadístico $\langle \hat{f} \rangle$ del observable $\hat{f}$.

Operadores de densidad

Fundamentos

Para analizar el paso al caso no$-$diagonal de la expresión anterior, se expande ψ^k en un set completo de funciones ortonormales,

$$\psi^k(\mathbf{r},t) = \sum_n a_n^k(t)\phi_n(\mathbf{r}),$$

por tanto, para el promedio estadístico de $\langle\hat{f}\rangle$,

$$\begin{aligned}
\langle\hat{f}\rangle &= \sum_k \rho_k \left\langle \psi^k \middle| \hat{f} \middle| \psi^k \right\rangle, \\
&= \sum_k \rho_k \sum_{mn} \left(a_n^k\right)^* a_m^k \langle\phi_n|\hat{f}|\phi_m\rangle, \\
&= \sum_{mn} \left(\sum_k \rho_k \left(a_n^k\right)^* a_m^k \right) \langle\phi_n|\hat{f}|\phi_m\rangle, \\
&= \sum_{mn} \rho_{mn} \langle\phi_n|\hat{f}|\phi_m\rangle \quad \forall \quad \rho_{mn} = \sum_k \rho_k a_m^k \left(a_n^k\right)^* = \langle\phi_m|\hat{\rho}|\phi_n\rangle,
\end{aligned}$$

interpretando a ρ_{mn} como los **elementos de matriz** de un operador ρ en la base ϕ_n.

Operadores de densidad

Fundamentos

Analizando nuevamente el valor promedio $\langle\hat{f}\rangle$,

$$\begin{aligned}\langle\hat{f}\rangle &= \sum_{mn}\rho_{mn}\,\langle\phi_n|\hat{f}|\phi_m\rangle = \sum_{mn}\langle\phi_m|\hat{\rho}|\phi_n\rangle\,\langle\phi_n|\hat{f}|\phi_m\rangle\,,\\ &= \sum_{m}\langle\phi_m|\hat{\rho}\hat{f}|\phi_m\rangle^{1} = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}\hat{f}\right),\end{aligned}$$

es decir, el **promedio estadístico** de un observable $\hat{f}$ corresponde a la **traza** del producto del operador $\hat{f}$ con el operador de la **densidad** $\hat{\rho}$.

Comparando la ecuación obtenida anteriormente, con la del promedio de ensambles clásicos:

$$\langle f(\mathbf{r},\mathbf{p})\rangle = \frac{1}{h^{3N}}\int d^{3N}p\,d^{3N}r\;\rho(\mathbf{r},\mathbf{p})f(\mathbf{r},\mathbf{p}),$$

se observa que las diferencias provienen de que en el límite **cuántico** no se suma sobre puntos en el espacio fase, sino sobre estados en los que se distribuye el espacio de Hilbert del sistema bajo consideración.

[1] por la relación de completes: $\mathbb{1} = \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$.

Operadores de densidad

Propiedades de la matriz de densidad

Los elementos de matriz ρ_{mn} del **operador de densidad** $\hat{\rho}$, en cierta base $|\phi_n\rangle$, vienen dados por:

$$\rho_{mn} = \sum_k \rho_k a_m^k \left(a_n^k\right)^* = \langle\phi_m| \left[\sum_k |\psi^k\rangle \rho_k \langle\psi^k|\right] |\phi_n\rangle \,,$$

y presentan las siguientes propiedades,

- La matriz $\hat{\rho}$ es **hermítica**,

$$\rho_{nm}^* = \left[\sum_k \rho_k a_n^k \left(a_m^k\right)^*\right]^* = \sum_k \rho_k a_m^k \left(a_n^k\right)^* \,,$$

$$\therefore \quad \rho_{nm}^* = \rho_{mn} \quad \Rightarrow \quad \hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}.$$

- La **traza** de $\hat{\rho}$ es la **unidad**,

$$\sum_{mm} \rho_{mm} = \sum_{mm} \sum_k \rho_k |a_m^k|^2 = \sum_k \rho_k \sum_{mm} |a_m^k|^2 = \sum_k \rho_k = 1,$$

$$\Rightarrow \quad \mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1.$$

Operadores de densidad

Propiedades de la matriz de densidad

- El operador $\hat{\rho}$ tiene eigenvalores **reales** que son ≥ 0,

$$\sum_k \rho_k = 1 \;\; \forall \;\; k \quad \therefore \quad 0 \leq \rho_k \leq 1,$$

$$\Rightarrow \quad \rho_k^2 \leq \rho_k \quad \Rightarrow \quad \sum_k \rho_k^2 \leq 1 \quad \therefore \quad \mathrm{Tr}(\hat{\rho}^2) \leq 1,$$

es decir, se tienen dos casos posibles:

$$\text{si} \;\; \mathrm{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_k \rho_k^2 = 1,$$

lo que implica que sólo un $\rho_k = 1$ y todos los demás son cero, es decir, todos los elementos se encuentran en un **solo estado**, que se conoce como estado **puro**.

$$\text{Si} \;\; \mathrm{Tr}(\hat{\rho}^2) < 1,$$

entonces hay **diferentes** estados ocupados en el sistema, no solo uno, por lo que se tiene un estado **mezclado**.

Operadores de densidad

Evolución temporal de la matriz de densidad

Recordando, los elementos de matriz del **operador de densidad** $\hat{\rho}$,

$$\rho_{mn} = \langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_n \rangle = \sum_k \rho_k a_m^k(t) \left(a_n^k(t) \right)^* \ \forall \ \psi^k(\mathbf{r},t) = \sum_l a_l^k(t) \phi_l(\mathbf{r}),$$

en donde los estados $\psi^k(\mathbf{r},t)$ cumplen con:

$$\hat{H} \left| \psi^k \right\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left| \psi^k \right\rangle = i\hbar \left| \dot{\psi}^k \right\rangle \quad \forall \quad \hat{H} \neq \hat{H}(t),$$

y sustituyendo la expansión de $\psi^k(\mathbf{r},t)$ en la ecuación anterior,

$$\sum_l a_l^k(t) \hat{H} \left| \phi_l(\mathbf{r}) \right\rangle = \sum_l i\hbar \dot{a}_l^k(t) \left| \phi_l(\mathbf{r}) \right\rangle,$$

$$\Rightarrow \quad \sum_l a_l^k(t) \langle \phi_m(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_l(\mathbf{r}) \rangle = \sum_l i\hbar \dot{a}_l^k(t) \langle \phi_m(\mathbf{r}) | \phi_l(\mathbf{r}) \rangle,$$

$$\therefore \quad \sum_l a_l^k H_{ml} = \sum_l i\hbar \dot{a}_l^k \delta_{ml} = i\hbar \dot{a}_m^k \quad \forall \quad H_{ml} = \langle \phi_m | \hat{H} | \phi_l \rangle$$

$$\Rightarrow \quad \dot{a}_m^k = \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^k H_{ml}, \quad \text{ó} \quad \left(\dot{a}_m^k \right)^* = -\frac{1}{i\hbar} \sum_l \left(a_l^k \right)^* H_{lm}.$$

Operadores de densidad

Evolución temporal de la matriz de densidad

Con lo anterior es posible analizar la **dependencia temporal** de la matriz de densidad $\hat{\rho}$,

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho} = \frac{d}{dt}\rho_{mn} = \sum_k \rho_k \left[a_m^k \left(\dot{a}_n^k\right)^* + \dot{a}_m^k \left(a_n^k\right)^* \right] \quad \forall \quad \frac{d}{dt}\rho_k = 0,$$

sustituyendo las derivadas temporales de las amplitudes,

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\rho_{mn} &= \sum_k \rho_k \left[a_m^k \left(-\frac{1}{i\hbar}\sum_l \left(a_l^k\right)^* H_{ln} \right) + \left(\frac{1}{i\hbar}\sum_l a_l^k H_{ml} \right) \left(a_n^k\right)^* \right], \\
&= \frac{1}{i\hbar}\left[\sum_l H_{ml} \left(\sum_k \rho_k a_l^k \left(a_n^k\right)^* \right) - \sum_l \left(\sum_k \rho_k a_m^k \left(a_l^k\right)^* \right) H_{ln} \right], \\
&= \frac{1}{i\hbar}\sum_l \left[H_{ml}\rho_{ln} - \rho_{ml}H_{ln} \right] \quad \therefore \quad \frac{d}{dt}\hat{\rho} = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{H}, \hat{\rho} \right],
\end{aligned}$$

la cual representa la ec. de movimiento de la densidad, que se conoce como la ec. de **von Neumann**, y para que sea válida el sistema debe ser **cerrado**, lo cual se cumple por la condición $d\rho_k/dt = 0$.

Contenido: Tema 03

Teoría de ensambles cuánticos

Ensamble microcanónico cuántico

Recordando que **clásicamente** la **densidad de probabilidad** venía dada como,

$$\rho(q,p) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega} & \forall \quad H(q,p) \in [E, E+\Delta E] \\ 0 & \text{otros casos,} \end{cases}$$

en donde el **número de microestados** se calculaba como,

$$\Omega = \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} dq^{3N} dp^{3N}.$$

Ahora, desde el punto de vista **cuántico**, el **operador de densidad** debe ser constante, o una función del Hamiltoniano,[2] por tanto:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho} = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{H}, \hat{\rho}\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H}),$$

[2] siendo un requisito del ensamble microcanónico.

Teoría de ensambles cuánticos

Ensamble microcanónico cuántico

Por lo anterior, es conveniente utilizar la descripción en términos de eigenestados de energía para expresar los elementos de matriz de $\hat{\rho}$,

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega} \sum_{E \leq E_n \leq E + \Delta E} |n\rangle \langle n| \quad \forall \quad \hat{H}|n\rangle = E_n |n\rangle ,$$

$$\Rightarrow \quad \rho_{mn} = \langle m|\hat{\rho}|n\rangle = \frac{1}{\Omega} \langle m| \left[\sum_{E \leq E_l \leq E + \Delta E} |l\rangle \langle l| \right] |n\rangle ,$$

$$= \frac{1}{\Omega_{\Delta E}} \sum_{E \leq E_l \leq E + \Delta E} \delta_{ml}\delta_{ln} = \frac{1}{\Omega_{\Delta E}} \delta_{mn}.$$

Calculando el valor esperado de un observable $\hat{f}$,

$$\langle \hat{f} \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{f}) = \sum_n \langle n|\hat{\rho}\hat{f}|n\rangle = \sum_{nm} \langle n|\hat{\rho}|m\rangle \langle m|\hat{f}|n\rangle ,$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_{nm} f_{mn} \sum_{E \leq E_l \leq E + \Delta E} \delta_{nl}\delta_{lm} = \frac{1}{\Omega_{\Delta E}} \sum_{nm} f_{mn}\delta_{mn} = \frac{1}{\Omega_{\Delta E}} \sum_n f_{nn}.$$

Teoría de ensambles cuánticos

Ensamble canónico cuántico

Se tenía para la descripción de la **probabilidad**, en el formalismo **clásico**,

$$\rho_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}},$$

utlizando tal formulación, se propone para el **operador de densidad**:

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

siendo lo elementos de matriz ρ_{mn} para la representación de **energía**:

$$\rho_{mn} = \langle m|\hat{\rho}|n\rangle = \frac{e^{-\beta E_n}\delta_{mn}}{\sum_n e^{-\beta E_n}},$$

que viene de: $\langle m|e^{-\beta\hat{H}}|n\rangle = \langle m|\sum_{i=0}^{\infty}\frac{(-\beta\hat{H})^i}{i!}|n\rangle = \sum_{i=0}^{\infty}\frac{(-\beta E_n)^i}{i!}\langle m|n\rangle,$

$$= \sum_{i=0}^{\infty}\frac{(-\beta E_n)^i}{i!}\delta_{mn} = e^{-\beta E_n}\delta_{mn}.$$

Para el caso de la traza en el denominador,

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) &= \sum_n \langle n|e^{-\beta\hat{H}}|n\rangle = \sum_n e^{-\beta E_n}\langle n|n\rangle\,,\\ &= \sum_n e^{-\beta E_n} = Z(T,V,N).\end{aligned}$$

Con el conocimiento del operador de densidad y sus elementos de matriz, es posible obtener cualquier **observable** del sistema,

$$\langle\hat{f}\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{f}) = \mathrm{Tr}\left[\frac{e^{-\beta\hat{H}}\hat{f}}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})}\right] = \frac{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}\hat{f})}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})},$$

analizando en la representación de **energía**,

$$\left\langle\hat{f}\right\rangle = \frac{1}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})}\sum_n \langle n|e^{-\beta\hat{H}}\hat{f}|n\rangle = \frac{1}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})}\sum_{nm}\langle n|e^{-\beta\hat{H}}|m\rangle\langle m|\hat{f}|n\rangle\,,$$

Teoría de ensambles cuánticos

Ensamble canónico cuántico

por tanto,

$$\langle \hat{f} \rangle = \frac{1}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} \sum_{nm} \langle n | e^{-\beta\hat{H}} | m \rangle \, \langle m | \hat{f} | n \rangle = \frac{1}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} \sum_{nm} f_{mn} e^{-\beta E_m} \delta_{nm}$$

$$= \frac{1}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} \sum_{n} f_{nn} e^{-\beta E_n} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}.$$

Expresando a los elementos de matriz del operador de densidad ahora en la representación de **coordenadas**,

$$\begin{aligned}
\rho(x, x') = \langle x | \hat{\rho} | x' \rangle &= \frac{1}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} \langle x | e^{-\beta\hat{H}} | x' \rangle \, , \\
&= \frac{1}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} \sum_{nm} \langle x | n \rangle \, \langle n | e^{-\beta\hat{H}} | m \rangle \langle m | x' \rangle \, , \\
&= \frac{1}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \sum_{nm} \phi_n(x) \delta_{nm} e^{-\beta E_m} \phi_m^*(x'), \\
&= \frac{1}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \sum_{n} e^{-\beta E_n} \phi_n(x) \phi_n^*(x').
\end{aligned}$$

Teoría de ensambles cuánticos

Ensamble canónico cuántico

Calc. el valor esperado de la energía con la formulación desarrollada,

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\mathsf{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}\hat{H})}{\mathsf{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[\mathsf{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})\right],$$

$$\therefore \quad U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(T,V,N).$$

Para calcular la entropía:

$$S = \langle -k_B \ln\hat{\rho}\rangle = -k_B \mathsf{Tr}(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}) = -k_B\mathsf{Tr}\left[\hat{\rho}\ln\left(\frac{e^{-\beta\hat{H}}}{\mathsf{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})}\right)\right],$$

$$= -k_B\mathsf{Tr}\left[\hat{\rho}\left(-\beta\hat{H} - \ln Z\right)\right] = \frac{1}{T}\langle\hat{H}\rangle + k_B\ln Z,$$

por tanto, acomodando términos, se tiene:

$$\Rightarrow \quad U - TS = F = -k_B T\ln Z = -k_B T\ln\mathsf{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}).$$

Teoría de ensambles cuánticos

Ensamble macrocanónico cuántico

Del formalismo clásico, se obtuvo para la densidad de probabilidad,

$$\rho_{r,s} = \frac{e^{-\beta(E_s - \mu N_r)}}{\sum_{r,s} e^{-\beta(E_s - \mu N_r)}} \quad \forall \quad \Theta = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_s - \mu N_r)},$$

donde: $\quad E_s = \sum_i n_i \epsilon_i, \quad N_r = \sum_i n_i,$

con n_i representando el número de partículas en el estado i.

Haciendo el paso al enfoque cuántico, se tiene:

$$\hat{H} = \sum_i \epsilon_i \hat{n}_i, \quad \hat{N} = \sum_i \hat{n}_i,$$

en donde $\hat{n}_i$ representa el operador del **número de ocupación**,

$$\hat{n}_i \left|\{n_i\}\right\rangle = n_i \left|\{n_i\}\right\rangle,$$

$\forall \quad \left|\{n_i\}\right\rangle = \left|n_0, n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots\right\rangle \quad \leftarrow \quad$ estado del sistema.

Por tanto, describiendo a la función de partición:

$$\Theta = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_s - \mu N_r)},$$

$$= \sum_{\{n_i\}} \exp\left[-\beta\left(\sum_i \epsilon_i n_i - \mu \sum_i n_i\right)\right] = \mathsf{Tr}\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right],$$

así como al operador de densidad,

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\mathsf{Tr}\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right]} = \frac{\exp\left[-\beta\sum_i\left(\epsilon_i - \mu\right)\hat{n}_i\right]}{\sum_{\{n_i\}}\langle\{n_i\}|\exp\left[-\beta\sum_i\left(\epsilon_i-\mu\right)\hat{n}_i\right]|\{n_i\}\rangle},$$

en donde las sumatorias son definidas como,

$$\sum_{\{n_i\}} = \sum_{n_1=0}^{N_{max}} \sum_{n_2=0}^{N_{max}} \sum_{n_3=0}^{N_{max}} \cdots$$

siendo que el espacio en donde se trabaja es el **espacio de Fock**, ya que se permite que el número de partículas varíe.