Capítulo 1

Gases imperfectos

1.1 Cuánticos –reubicar

Ensamble de $\mathcal{N}$ sistemas $(k = 1, 2, ..., \mathcal{N})$. Cada uno tiene su estado descripto por

$$\Psi^k(\mathbf{x}, t), \qquad \hat{H}\Psi^k = i\hbar \frac{\partial \Psi^k}{\partial t} \quad \forall k$$

Todos son la *misma* combinación lineal de la base.

Si son estados puros entonces

$$\Psi^k = \sum_n a_n(t)\phi_n(\mathbf{x}) \qquad \{\phi_n\} \text{ set ortonormal}$$

Un estado puro es superposición coherente de una base

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_m^k = \sum_n H_{mn} a_n^k$$

El sistema k-ésimo puede describirse a partir de Ψ^k o bien a partir de los coeficientes $\{a_n\}$.

Promedio en el ensamble de la interferencia cuántica entre ϕ_m y ϕ_n. p_k es la probabilidad del estado k.

Definimos un operador de densidad,

$$\rho_{mn} \equiv \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k a_m^k (a_n^k)^*$$

el cual proviene de

$$\hat{\rho}_{mn} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \left|\Psi^k\right\rangle \left\langle\Psi^k\right|$$

¿Y los índices mn capo?

Puede verse que se cumple

$$i\hbar\dot{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}],$$

un teorema de Liouville cuántico.

Sea el valor medio de $\hat{G}$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \langle G \rangle_k = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \langle \Psi^k | \hat{G} | \Psi^k \rangle_k = \sum_k p_k \int \sum_i a_i^{k*} \phi_i^* \hat{G} \sum_j a_j^k \phi_j dx$$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_k p_k \sum_i \sum_j a_i^{k*} a_j^k \int \phi_i^* G \phi_j dx = \sum_i \sum_j \left(\sum_k p_k a_i^{k*} a_j^k \right) G_{ij}$$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_i \sum_j \rho_{ij} G_{ij} = \text{ Traza } (\hat{\rho}\hat{G}) = \sum_i [\rho G]_{ii}$$

Ahora, si el conjunto $\{\phi_n\}$ fuesen autoestados de $\hat{G}$ entonces

$$\int dx \phi_i^* G \phi_j = \int dx \phi_i^* \phi_j g_j = \delta_{ij} g_j = g_i$$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_k p_k \sum_i a_i^{k*} a_i^k g_i = \sum_k p_k \sum_i |a_i^k|^2 g_i$$

La matriz densidad $\hat{\rho}$ se define de modo que sus elementos ρ_{ij} resultan

$$\langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \langle \phi_i | \Psi^k \rangle \langle \Psi^k | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \int dx \phi_i^* \sum_l a_l^k \phi_l \int dx' \phi_j \sum_m a_m^{k*} \phi_m^*$$

$$\langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \sum_l \sum_m a_l^k a_m^{k*} \int dx \phi_i^* \phi_l \int dx' \phi_j \phi_m^* = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \sum_l \sum_m a_l^k a_m^{k*} \delta_{il} \delta_{jm}$$

$$\rho_{ij} = \sum_k p_k a_i^k a_j^{k*}$$

El primer postulado de la QSM es asegurarse de que $\rho_{ij} \propto \delta_{ij}$, es decir que EN PROMEDIO no hay correlación entre funciones $\{\phi_i\}$ para diferentes miembros k del ensamble. El elemento ρ_{ij} es el promedio en el ensamble de la interferencia entre ϕ_i y ϕ_j.

En la práctica los ensambles serán mezcla, una superposición de estados puros pero incoherente, de modo que

Es muy difícil preparar un ensamble puro.

$$\hat{\rho} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \left| \Psi^k \right\rangle \left\langle \Psi^k \right| \qquad p_k \geq 0 \quad \sum_k p_k = 1$$

donde p_k serán las *abundancias relativas* de los estados puros Ψ^k.

Para un ensamble puro sería

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

donde no hay supraíndice k puesto que todos son el mismo estado.

Un estado puro puede escribirse

$$\Psi^k = \sum_n a_n \phi_n, \qquad \text{o bien} \qquad \left|\Psi^k\right\rangle = \sum_n a_n \left|\phi_n\right\rangle$$

y sabemos que el valor de expectación será

$$\langle A \rangle_k = \langle \Psi^k | \hat{A} | \Psi^k \rangle = \int dx \Psi^{k*} A \Psi^k$$

Un estado mezcla será en cambio

$$|\xi\rangle \cong \sum_n p_n \left|\phi_n\right\rangle \tag{1.1}$$

donde $\sum_n p_n = 1$ y $p_n \in \mathbb{R} > 0$. Pero $|\xi\rangle$ no es un estado de sistema como Ψ^k pués

$$|\xi\rangle \neq \sum_n c_n \left|\phi_n\right\rangle \tag{1.2}$$

no hay cambio de base que lleve (1.1) al miembro derecho de (1.2). Entonces

$$\langle A \rangle_\xi \neq \langle \xi | \hat{A} | \xi \rangle$$

Pero como en la práctica lo que se tiene son estados mezcla, la matriz de densidad $\hat{\rho}$ permite trabajar con ellos tranquilamente.

Sea que evaluamos el valor medio de $\hat{G} = \hat{\mathcal{H}}$ que será la energía $\langle E \rangle$ en autoestados de $\hat{\mathcal{H}}$.

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_{ENS} = \langle E \rangle = \sum_k p_k \sum_i \sum_j a_i^{k*} a_j^k \int \phi_i^* \phi_j E_j = \sum_k p_k \sum_j a_j^{k*} a_j^k E_j$$

$$\langle E \rangle = \sum_k p_k \sum_j a_j^{k*} a_j^k E_j = \sum_j \left(\sum_k p_k a_j^{k*} a_j^k \right) E_j = \sum_j \rho_{jj} E_j$$

Se tiene que $\hat{\rho}$ es diagonal para un operador $\hat{G}$ tal que utilizamos la base de autoestados.

Querremos que esto valga para cualquier base entonces necesitaremos que las fases sean números aleatorios:

$$\rho_{ij} = \sum_k^{\mathcal{N}} p_k a_i^{k*} a_j^k = \sum_k^{\mathcal{N}} p_k |a_i^k||a_j^k| \,\mathrm{e}^{i(\theta_i^k - \theta_j^k)}$$

y asi además son equiprobables (microcanónico) los estados base accesibles,

$$p_k = \frac{1}{\mathcal{N}} \qquad \text{y} \qquad |a_i^k| = |a_i| \quad \forall k$$

y asimismo pedimos que para cada miembro del ensamble la amplitud sea la misma, se tiene

$$\rho_{ij} = |a_i||a_j| \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k^{\mathcal{N}} \mathrm{e}^{i(\theta_i^k - \theta_j^k)} = |a_i||a_j|\delta_{ij}$$

donde se han usado fases al azar, de modo que

$$\rho_{ij} = |a_i|^2 \delta_{ij} = \rho_i \delta_{ij}$$

Esto no está consistente: colapsas la delta o no, papi?

y entonces

$$\begin{cases} \rho_i = \dfrac{1}{\Gamma} \\ \rho_i = 0 \end{cases}$$

Entonces ρ_i será la probabilidad del estado de base ϕ_i. Se sigue que el operador densidad del microcanónico puede escribirse

$$\hat{\rho} = \sum_i |a_i|^2 \left|\phi_i\right\rangle \left\langle\phi_i\right|$$

de manera que es una superposición incoherente de estados de la base $\{\phi_i\}$

$$\hat{\rho} = \sum_i \rho_i \left|\phi_i\right\rangle \left\langle\phi_i\right|$$

y al final del día

$$\rho_{kl} = \langle\phi_k|\hat{\rho}|\phi_l\rangle = \sum_i \rho_i \langle\phi_k|\phi_i\rangle \langle\phi_i|\phi_l\rangle = \sum_i \rho_i \delta_{ki}\delta_{il} = \rho_k \delta_{kl}$$

$$\Omega = 1 \text{ ensamble puro} \qquad\qquad S = k \log \Omega = 0$$

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k^{\mathcal{N}} a_m^{k*} a_m^k = a_m a_n^*$$

si es la misma $\Psi \forall k$ el sistema se halla en una combinación lineal de ϕ_n, o bien

$$\rho_{mn} = |a_m|^2 \delta_{mn}$$

el sistema se halla en un único autoestado ϕ_n

$$\Omega > 1 \text{ ensamble mezcla}$$

1.1.1 Resumen formalismo

$$\rho_{ij} = \rho_i \delta_{ij}$$

$$\rho_i = \frac{1}{\Omega} \qquad \text{Microcanónico}$$

$$\rho_i = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Q_N(V,T)} \qquad \text{Canónico}$$

$$\rho_i = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i + \beta\mu N_i}}{\Xi(z,V,T)} \qquad \text{Gran canónico}$$

$$\hat{\rho} = \sum_i |\phi_i\rangle \, \rho_i \, \langle\phi_i| \qquad \text{Traza } (\hat{\rho}) = 1 \text{ bien normalizado}$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega} \sum_i^{\mathrm{ACC}} |\phi_i\rangle \langle\phi_i| = \frac{1}{\Omega} \hat{\mathbb{1}}^{\mathrm{ACC}} \qquad \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}) = 1$$

donde $\hat{\mathbb{1}}^{\mathrm{ACC}}$ es una indentidad con 0 para los sitios de la diagonal donde no hay estado accesible. Luego Traza $(\hat{\mathbb{1}}^{\mathrm{ACC}}) = \Omega$. Para los otros dos casos,

$$\hat{\rho} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Q_N(V,T)} \sum_i^{\mathrm{ACC}} |\phi_i\rangle \langle\phi_i| = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Q_N(V,T)} \hat{\mathbb{1}}^{\mathrm{ACC}} \qquad \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}) = \frac{1}{Q_N} \,\mathrm{Tr}\,(\mathrm{e}^{-\beta E_i} \hat{\mathbb{1}}^{\mathrm{ACC}})$$

$$\hat{\rho} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i + \beta\mu N_i}}{\Xi(z,V,T)} \sum_i^{\mathrm{ACC}} |\phi_i\rangle \langle\phi_i| = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i + \beta\mu N_i}}{\Xi(z,V,T)} \hat{\mathbb{1}}^{\mathrm{ACC}} \qquad \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}) = \frac{1}{\Xi} \,\mathrm{Tr}\,(\mathrm{e}^{-\beta E_i + \beta\mu N_i} \hat{\mathbb{1}}^{\mathrm{ACC}})$$

El conteo de estados se hace cuánticamente de modo que no hay paradoja de Gibbs. Los estados accesibles en el microcanónico (Ω) son tales que sus probabilidad es

$$|a_i|^2 = \frac{1}{\Omega} \quad \forall i \text{ accesible}$$

Serán aquellos de la base $\{\phi_i\}$ en cuestión tales que la energía resulte vale entre E y $E + \Delta E$.

Los dos postulados

- i) Equiprobabilidad
- ii) Fases al azar

aseguran que no hay correlación entre las funciones $\{\phi_i\}$ (en promedio).