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

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}a^k_m = \sum_n H_{mn}a^k_n$$

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,

$$\rho_{mn} \equiv \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k a^k_m (a^k_n)^*$$

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.

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

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.