§ Operador Densidade

Def: Ensemble puro

É uma coleção de sistemas físicos, tal que todo membro do ensemble é caraterizado pelo mesmo ket $|\alpha\rangle$

Def: Ensemble misto

Uma fração dos membros do ensemble, com população relativa w_i, estão caraterizados pelo ket $|\alpha^{(i)}\rangle$, com

$$\sum_i w_i = 1$$

Os números $\{w_i\}$ são reais, não existindo informação da fase relativa (às vezes é usada a nomenclatura de mistura incoerente para descrever esta situação)

Os estados $|\alpha^{(i)}\rangle$ e $|\alpha^{(j)}\rangle$, $i \neq j$, não precisam ser ortogonais, e o número de termos pode ser muito maior que a dimensão do espaço

Mas os kets são normalizados

§ Medida para um ensemble misto

Seja A um observável. Quando temos um ensemble misto, a média sobre o ensemble de A é definida por

$$[A] \equiv \sum_i w_i \langle \alpha^{(i)} | A | \alpha^{(i)} \rangle$$

$\langle \quad \rangle$

$[\quad]$

Colocando um sistema completo $A|a'\rangle = a'|a'\rangle$:

$$[A] = \sum_i \sum_{a'} w_i \quad \langle\alpha^{(i)}|A|a'\rangle\langle a'|\alpha^{(i)}\rangle$$
$$= \sum_i \sum_{a'} w_i\, a' \,|\langle a'|\alpha^{(i)}\rangle|^2$$

$\langle\alpha^{(i)}|A|\alpha^{(i)}\rangle = \langle A\rangle_i$ é a média usual em MQ, que chamamos de valor esperado. Reescrevemos esta média sobre o ensemble de uma maneira mais geral, usando uma base arbitrária $\{|b'\rangle\}$:

$$[A] = \sum_i w_i \langle\alpha^{(i)}|A|\alpha^{(i)}\rangle$$
$$= \sum_{b',b''} \sum_i w_i \langle\alpha^{(i)}|b'\rangle\langle b'|A|b''\rangle\langle b''|\alpha^{(i)}\rangle$$
$$= \sum_{b',b''} \left(\sum_i w_i \langle b''|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle \right) \langle b'|A|b''\rangle$$

▶ Def : Operador densidade OPERADOR ESTADO

$$\boxed{\rho \equiv \sum_i w_i\, |\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|}$$

Os elementos de matriz deste operador são

$$\langle b''|\rho|b'\rangle = \sum_i w_i \langle b''|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle$$

Este operador contém toda a informação física significativa que podemos obter sobre o referido ensemble. Reescrevemos uma vez mais o valor médio $[A]$:

$$[A] = \sum_{b', b''} \langle b''|\rho|b'\rangle\langle b'|A|b''\rangle$$

$$= \sum_{b''} \langle b''|\rho A|b''\rangle = Tr(\rho A),$$

de maneira que independentemente da base, temos

$$\boxed{[A] = Tr(\rho A)}$$

a) O operador densidade é hermiteano:

$$\rho^\dagger = \sum_i w_i^* \left(|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|\right)^\dagger = \sum_i w_i |\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}| = \rho;$$

b) O operador ρ é normalizado, no sentido

$$Tr\,\rho = \sum_{b'}\sum_i w_i \langle b'|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle$$

$$= \sum_i w_i \sum_{b'} \langle\alpha^{(i)}|b'\rangle\langle b'|\alpha^{(i)}\rangle$$

$$= \sum_i w_i \underbrace{\langle\alpha^{(i)}|\alpha^{(i)}\rangle}_{1} = \sum_i w_i = 1$$

Caso spin 1/2 : o espaço tem dimensão 2 e o operador densidade é uma matriz de (2×2)

$$\rho \doteq \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}$$

Hermiticidade: $\rho_{11}^* = \rho_{11}$, $\rho_{22}^* = \rho_{22}$ reais

$$\rho_{12}^* = \rho_{21}$$

total: 3 parâmetros reais, porque

$$\mathrm{Tr}\,\rho = \rho_{11} + \rho_{22} = 1 \checkmark$$

Estes três valores reais podem ser identificados com $[S_x]$, $[S_y]$, $[S_z]$. Pode ser mostrado que com estes três valores podemos reconstruir o operador densidade.

O caso de um ensemble puro é obtido com $w_i = 1$, para um particular $|\alpha^{(i)}\rangle$, digamos $i = n$. Neste caso, o correspondente operador densidade é

$$\rho = |\alpha^{(n)}\rangle\langle\alpha^{(n)}|$$

Para um ensemble puro, temos as propriedades:

i) $\rho^2 = \rho$

$$\rho^2 = |\alpha^{(m)}\rangle \underbrace{\langle\alpha^{(m)}|\alpha^{(m)}\rangle}_{1} \langle\alpha^{(m)}|$$

$$= |\alpha^{(m)}\rangle\langle\alpha^{(m)}| = \rho$$

ii) ρ satisfaz a equação:

$$\boxed{\rho(\rho - 1) = 0} \quad \text{(idempotente)}$$

iii) $\mathrm{Tr}\,\rho^2 = \mathrm{Tr}\,\rho = 1$

iv) Seja $\rho|\rho'\rangle = \rho'|\rho'\rangle$

$$0 = \rho(\rho-1) \doteq \sum_{\rho'} \rho|\rho'\rangle\langle\rho'|(\rho-1)$$

$$= \sum_{\rho'} \rho'(\rho'-1)|\rho'\rangle\langle\rho'| = 0$$

$$\Rightarrow \quad \rho'(\rho'-1) = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho' = 0, 1$$

Todos os autovalores são nulos ou $\rho' = 1$. A normalização $\mathrm{Tr}\,\rho = 1$, requer que apenas um dos autovalores é 1 e todos os outros nulos. Desta maneira, a matriz densidade de um ensemble puro, quando diagonalizada, deve ter a forma:

$$\rho \doteq \begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ & 0 & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & 0 & & \\ & & & & 1 & \\ & & & & & 0 \\ & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & 0 \end{bmatrix}$$

- <u>Exercício</u>: Mostrar que $Tr\,\rho^2$ é maximo para um ensemble puro; para um ensemble misto

$$0 < Tr\rho^2 < 1$$

<u>Problema:</u> Dado um operador densidade, construir a correspondente matriz densidade em relação a uma base

- <u>Exemplo 1:</u> Ensemble puro correspondente a um feixe polarizado com $S_z +$:

$$\rho = |+\rangle\langle+| = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 0\end{pmatrix}$$

- <u>Exemplo 2:</u> Feixe completamente polarizado segundo $S_x \pm$. Consideremos primeiro $S_x +$:

$$\rho = |S_x;+\rangle\langle S_x;+| = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|+\rangle + |-\rangle\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle+| + \langle-|\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-| + |+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+| \right)$$

$$\doteq \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$S_x -$:

$$\rho = |S_x;-\rangle\langle S_x;-| = \frac{1}{2}\left(|+\rangle - |-\rangle\right)\left(\langle+| - \langle-|\right)$$

$$= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Estes dois casos correspondem a ensembles puros.

Exemplo 3. Um feixe não polarizado. Pode ser pensado como uma mistura não-coerente de um ensemble para spin "up" e um ensemble com spin "down", com pesos iguais $w_i = \frac{1}{2}$:

$$\rho = \frac{1}{2}\,|+\rangle\langle+| + \frac{1}{2}\,|-\rangle\langle-| = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Mas, por simetria, poderia ser considerado como uma mistura não-coerente de ensembles $(S_x,+)$ e $(S_x,-)$. De fato temos:

$$\rho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Como neste caso $\rho = \frac{1}{2} \cdot 1$, temos:

$$Tr(\rho S_x) = [S_x] = Tr(\rho S_y) = [S_y] = Tr(\rho S_z) = [S_z] = 0,$$

de maneira que a média segundo o ensemble para $\vec{S}$ é

$$[\vec{S}] = 0,$$

o que é o resultado esperado para um sistema de spin $\frac{1}{2}$ orientado aleatoriamente.

▸ Exemplo 4. Feixe parcialmente polarizado, 75% para $(S_z,+)$ e 25% para $(S_z,-)$:

$$W(S_z+) = \frac{3}{4} \quad , \quad W(S_z-) = \frac{1}{4}$$

$$\rho = \frac{3}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{4}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3/4 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$$

▸ Exemplo 5. Feixe parcialmente polarizado, 75% para (S_z+) e 25% para (S_x+):

$$\rho = \frac{3}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{4}\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \boxed{\begin{pmatrix} 7/8 & \frac{1}{8} \\ \frac{1}{8} & 1/8 \end{pmatrix}}$$

Calculamos valores médios para o ensemble:

$$[S_x] = Tr(\rho S_x) = \frac{\hbar}{2} Tr\left\{\begin{pmatrix} 7/8 & 1/8 \\ 1/8 & 1/8 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\}$$

$$= \frac{\hbar}{2}\, Tr \begin{pmatrix} \frac{1}{8} & 7/8 \\ \frac{1}{8} & \frac{1}{8} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{2}{8} = \frac{\hbar}{8}$$

$$[S_y] = \frac{\hbar}{2}\, Tr \left\{ \begin{pmatrix} 7/8 & 1/8 \\ 1/8 & 1/8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right\}$$

$$= \frac{\hbar}{2}\, Tr \begin{pmatrix} i/8 & -i7/8 \\ i/8 & -i/8 \end{pmatrix} = 0$$

$$[S_z] = \frac{\hbar}{2}\, Tr \left\{ \begin{pmatrix} 7/8 & 1/8 \\ 1/8 & 1/8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\}$$

$$= \frac{\hbar}{2}\, Tr \begin{pmatrix} 7/8 & 1/8 \\ 1/8 & -1/8 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{6}{8} = \frac{3}{8}\hbar$$

É claro que este ensemble misto pode ser decomposto de várias maneiras

§ Evolução temporal

Em Schrödinger

Operador densidade para $t = t_0$:

$$\rho(t_0) = \sum_i w_i |\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}| \,,$$

onde os números $\{w_i\}$ estão fixos pela mistura. Se o ensemble não é perturbado, os números w_i não mudam.

Desta maneira, toda a evolução temporal é dada pelos kets-estados

$$|\alpha^{(i)}\rangle \longrightarrow |\alpha^{(i)}; t_0; t\rangle$$

Estes satisfazem a equação de Schrödinger, portanto:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_i w_i \Big\{ i\hbar \partial_t |\alpha^{(i)}; t_0; t\rangle\langle\alpha^{(i)}; t_0; t| + |\alpha^{(i)}; t_0; t\rangle\, i\hbar\partial_t \langle\alpha^{(i)}; t_0; t| \Big\}$$

$$i\hbar\partial_t |\alpha^{(i)}, t_0; t\rangle = \mathcal{H} |\alpha^{(i)}, t_0; t\rangle$$

$$-i\hbar\partial_t \langle\alpha^{(i)}, t_0; t| = \langle\alpha^{(i)}, t_0; t| \mathcal{H}$$

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_i w_i \Big\{ \mathcal{H} |\alpha^{(i)}, t_0; t\rangle\langle\alpha^{(i)}, t_0; t| - |\alpha^{(i)}, t_0; t\rangle\langle\alpha^{(i)}, t_0; t| \mathcal{H} \Big\}$$

$$= -[\rho, \mathcal{H}]$$

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar}[\rho, \mathcal{H}]}$$

É a equação dos observáveis na versão de Heisenberg, mas com sinal trocado! Lembrar que ρ não é um observável dinâmico na versão de Heisenberg

Esta equação é a versão quântica da equação de Liouville da mecânica Estatística:

$$\frac{\partial \rho_{cl}}{\partial t} = -\left\{\rho_{cl}, \mathcal{H}\right\}_{Poisson}$$

ρ_{cl} : densidade de pontos no espaço de fase.

Daí, que o nome "operador densidade" para ρ é inteiramente apropriado. O análogo clássico da média sobre o ensemble é dado por

$$\overline{A} = \frac{\int d\Gamma_{q,p}\, \rho_{cl} A(q,p)}{\int \rho_{cl}(q,p)\, d\Gamma_{q,p}} ,$$

onde $d\Gamma_{q,p}$ é o elemento de volume no espaço de fase. Se ρ_{cl} é normalizado:

$$\int d\Gamma\, \rho_{cl} = 1 ,$$

a média é dada por

$$\bar{A} = \int d\Gamma_{q,p}\, \rho_{cl}(q,p)\, A(q,p) ,$$

que é o análogo clássico de um Traço.

§ Generalização para o espectro contínuo

Consideremos por exemplo o caso da representação de coordenadas $|\vec{x}'\rangle$. O análogo da expressão

$$[A] = \sum_{b'} \sum_{b''} \langle b''|\rho|b'\rangle\langle b'|A|b''\rangle$$

para o caso contínuo é

$$[A] \longrightarrow \int d^3x' \int d^3x'' \, \langle \vec{x}''|\rho|\vec{x}'\rangle\langle \vec{x}'|A|\vec{x}''\rangle ,$$

com os elementos de matriz:

$$\langle \vec{x}''|\rho|\vec{x}'\rangle = \sum_i w_i \, \langle \vec{x}''|\alpha^{(i)}\rangle\langle \alpha^{(i)}|\vec{x}'\rangle$$
$$= \sum_i w_i \, \psi_i^*(\vec{x}')\psi_i(\vec{x}'') ,$$

onde temos introduzido as funções de onda

$$\langle \vec{x}''|\alpha^{(i)}\rangle \equiv \psi_i(\vec{x}'')$$

Termos diagonais:

$$\langle \vec{x}'|\rho|\vec{x}'\rangle = \sum_i w_i \left|\psi_i(\vec{x}')\right|^2 :$$ soma ponderada de densidades de probabilidades.

$$\int d^3x' \langle \vec{x}'|\rho|\vec{x}'\rangle = \sum_i w_i \int d^3x' \, |\psi_i(\vec{x}')|^2 = \sum w_i = 1,$$

se os kets estão normalizados. Neste caso também, um dado ensemble misto pode ser decomposto em diversas versões de ensembles puros. Exemplo: um feixe realista de partículas pode ser considerado como uma mistura de ondas planas (estados de partícula livre monoenergéticos) ou uma mistura de pacotes de ondas.

§ Mecânica Estatística Quântica

A matriz densidade de um ensemble completamente aleatório tem a forma

$$\rho \doteq \frac{1}{N} \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & & & & & & 0 \\ & 1 & & & & & \\ & & 1 & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & 1 & & \\ & & & & & 1 & \\ 0 & & & & & & 1 \end{bmatrix}}_{\longleftarrow N \longrightarrow},$$

para qualquer representação. Este resultado segue do fato de que todos os estados correspondentes à base estão igualmente populados. Comparemos com o caso de um ensemble puro, onde apenas um elemento diagonal é não nulo (e igual à 1). Queremos construir uma grandeza que reflita esta diferença radical.

Def.

$$\sigma \equiv -\,Tr(\rho \ln \rho)$$

Esta definição pode ser pensada na representação onde a matriz $\hat{\rho}$ é diagonal. Assim:

$$\sigma = -\sum_{k} \rho_{kk} \ln \rho_{kk}$$

Como $0 \leq \rho_{kk} \leq 1$, σ é uma grandeza semi-positiva definida. Para um ensemble completamente aleatório temos

$$\sigma = -\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{N} \ln N = \frac{1}{N} \ln N \sum_{k=1}^{N} = \ln N .$$

Em contraste, para um ensemble puro temos:

$$\sigma = -\,1 \cdot \ln(1) = 0$$

Interpretação física: σ é uma medida quantitativa da desordem. O ensemble puro representa o caso mais ordenado e o aleatório o mais desordenado possível

Problema. Mostrar que $\sigma = \ln N$ é o máximo valor que σ pode assumir sujeita à condição de normalização

$$\sum_{k} \rho_{kk} = 1$$

Maximizar $\sigma = -\sum_{k=1}^{N} \rho_{kk} \ln \rho_{kk}$,

com a condição $\sum_{k=1}^{N} \rho_{kk} = \mathrm{Tr}\,\rho = 1$

Equivalentemente, extremar a grandeza:

$$f = -\sum_{k} \rho_{kk} \ln \rho_{kk} + \lambda \sum \rho_{kk} ,$$

onde λ é um multiplicador de Lagrange:

$$\delta f = 0 = -\sum \Big(\ln \rho_{kk}\, \delta\rho_{kk} + \rho_{kk} \frac{1}{\rho_{kk}} \delta\rho_{kk} - \lambda\, \delta\rho_{kk} \Big)$$

$$= -\sum_{k=1}^{N} \delta\rho_{kk} \left(\ln \rho_{kk} + 1 - \lambda \right)$$

$$\Rightarrow \qquad \ln \rho_{kk} = \lambda - 1 \Rightarrow \rho_{kk} = \text{cte.}$$

$$1 = \sum_{k=1}^{N} \rho_{kk} = \rho_{kk} \cdot N \Rightarrow \rho_{kk} = \frac{1}{N}$$

$$\Rightarrow \qquad \sigma = -\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = \ln N$$

- Def: Entropia

$$S = k_B \sigma = -k_B \, Tr(\rho \ln \rho)$$

Problema: Obter o operador densidade para o caso de equilíbrio térmico. Assumir: maximizar σ sujeita à condição de que a média da energia toma um valor prescrito. Uma vez atingido o equilíbrio térmico, esperamos que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

A média $[\mathcal{H}]$ é identificada como sendo a energia interna

$$[\mathcal{H}] = Tr(\rho \mathcal{H}) \equiv U$$

$$= \sum_k (\rho \mathcal{H})_{kk}$$

A condição $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ implica que $[\rho, \mathcal{H}] = 0$ e que ambos operadores podem ser simultaneamente diagonalizados:

$$[\mathcal{H}] = \sum_{k=1}^{N} \rho_{kk} E_k \, .$$

Extremamos a grandeza:

$$f = -\sum_{k=1}^{N} \rho_{kk} \ln \rho_{kk} - \beta \sum_{k=1}^{N} \rho_{kk} E_k - \lambda \sum_{k=1}^{N} \rho_{kk}$$

com dois multiplicadores de Lagrange β and λ:

$$0 = -\delta f = \sum_{k=1}^{N} \left(\delta\rho_{kk} \ln \rho_{kk} + \rho_{kk} \frac{1}{\rho_{kk}} \delta\rho_{kk} \right)$$

$$+ \beta \sum_{k=1}^{N} E_k \, \delta\rho_{kk} + \lambda \sum_{k=1}^{N} \delta\rho_{kk}$$

$$= \sum_{k=1}^{N} \delta\rho_{kk} \left(\ln \rho_{kk} + 1 + \beta E_k + \lambda \right),$$

e considerando as variações $\delta\rho_{kk}$ como independentes, temos:

$$\ln \rho_{kk} = -\beta E_k - \lambda - 1$$

$$\rho_{kk} = A \, \exp(-\beta E_k)$$

A constante A pode ser eliminada usando a condição de normalização:

$$1 = \sum_{k=1}^{N} \rho_{kk} = A \sum_{k=1}^{N} e^{-\beta E_k}$$

$$\Rightarrow A = \frac{1}{\sum_{k=1}^{N} e^{-\beta E_k}}$$

ou

$$\boxed{\rho_{kk} = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_{j=1}^{N} e^{-\beta E_j}}}$$

Este resultado para a matriz densidade é conhecido como <u>ensemble canônico</u> com a identificação de $\beta = \frac{1}{k_B T}$.
Representa a matriz densidade de um sistema que está em contato com um reservatório térmico e $e^{-\beta E_k}$ é o fator de Boltzmann.

Reconhecemos a soma $\sum_j e^{-\beta E_j}$ como sendo a <u>função partição</u>

$$\mathcal{Z} = \sum_{k=1}^{N} \exp(-\beta E_k)$$

da Mecânica Estatística. Temos as fórmulas:

$$\mathcal{Z} = Tr\left(e^{-\beta \mathcal{H}}\right) \quad e \quad \rho = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathcal{H}}$$

Com esta matriz densidade podemos avaliar a média no ensemble de qualquer observável A

$$[A] = \frac{1}{\mathcal{Z}} Tr\left(e^{-\beta \mathcal{H}} A\right)$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_k e^{-\beta E_k} \langle k | A | k \rangle .$$

Para a própria energia livre obtemos:

$$U = \frac{1}{\sum_k \exp(-\beta E_k)} \sum_k E_k e^{-\beta E_k}$$

$$\mathcal{U} = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln \mathcal{Z})$$

Na representação que diagonaliza $\mathcal{H}$, temos

$$\rho_{kk} = \langle k|\rho|k\rangle = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

Consideramos o limite $T \to \infty$, $\beta \to 0$, $e^{-\beta E_k} \longrightarrow 1$

$$\lim_{T\to\infty} \rho_{kk} = \frac{1}{N}$$, ensemble aleatório.

Consideramos agora o limite oposto, $T \to 0$, $\beta \to \infty$.
Ordenamos o espectro das energias:

$$E_0 < E_1 < \cdots < E_k < \cdots ,$$

onde E_0 é o estado fundamental. Escrevemos neste limite:

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta E_0}\left(1 + e^{-\beta(E_1-E_0)} + e^{-\beta(E_2-E_0)} + \cdots\right)$$

$$\mathcal{Z} \underset{\beta\to\infty}{\approx} e^{-\beta E_0}$$

e para a matriz densidade temos:

$$\rho_{kk} \simeq \frac{e^{-\beta E_k}}{e^{-\beta E_0}} = e^{-\beta(E_k - E_0)}$$

logo $\quad \rho_{kk} \xrightarrow[\beta \to \infty]{} 0 \quad$ para $\quad k \neq 0 \quad$ e

$$\rho_{00} \longrightarrow 1 \, ,$$

o que corresponde a um ensemble puro.

- Exemplo: Ensemble canônico para spin 1/2

Momento magnético $\quad \mu = \dfrac{e\hbar}{2mc}$

Campo magnético uniforme ao longo da direção z

O Hamiltoniano deste sistema já foi estudado:

$$\mathcal{H} = -\left(\frac{e}{mc}\right)\vec{S}\cdot\vec{B} = \omega S_z \quad , \quad \omega = \frac{|e|B}{mc}$$

$$[\mathcal{H}, S_z] = 0 \Rightarrow [\rho, S_z] = 0 \, .$$

A matriz densidade $\quad \rho \equiv \dfrac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad$ é diagonal

na representação $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ que diagonaliza S_z.
Assim, temos:

$$\rho \doteq \frac{1}{Z}\begin{pmatrix} e^{-\beta\hbar\omega/2} & 0 \\ 0 & e^{\beta\hbar\omega/2} \end{pmatrix},$$

onde a função partição é:

$$Z = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} + e^{\beta\frac{\hbar\omega}{2}}$$

Computamos as médias segundo o ensemble:

$$[S_x] = Tr(\rho S_x) = \frac{\hbar}{2Z} Tr\left\{\begin{pmatrix} e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} & 0 \\ 0 & e^{+\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\}$$

$$= \frac{\hbar}{2Z} Tr \begin{pmatrix} 0 & e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \\ e^{\beta\frac{\hbar\omega}{2}} & 0 \end{pmatrix} = 0$$

Assim também:

$[S_y] = 0$. Para S_z:

$$[S_z] = Tr(\rho S_z) = \frac{\hbar}{2Z} Tr\left\{\begin{pmatrix} e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} & 0 \\ 0 & e^{\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\}$$

$$= \frac{\hbar}{2Z}\left(e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} - e^{\beta\frac{\hbar\omega}{2}}\right) = -\frac{\hbar}{Z}\, senh\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right)$$

$$[S_z] = -\frac{\hbar}{2}\tanh\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right)$$

$$[\mu_z] = \frac{e}{mc}[S_z] = -\frac{\hbar e}{2mc}\tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$

$$= \frac{|e|\hbar}{2mc}\tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = \chi B$$

χ é a susceptibilidade:

$$\chi = \frac{|e|\hbar}{2mcB}\tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$

$$\underset{B\to 0}{\simeq} \frac{|e|\hbar}{2mc\cancel{B}}\,\frac{\beta\hbar}{2}\,\frac{|e|\cancel{B}}{mc}$$

$$= \beta\,\frac{e^2\hbar^2}{4m^2c^2} = \beta\left(\frac{|e|\hbar}{2mc}\right)^2 = \frac{\mu_0^2}{k_B T},$$

dependência caraterística da fase paramagnética: