

# Conexão entre o formalismo de operador densidade e a Mecânica Estatística

A proposta desta aula é estudar a quantidade:  $\sigma = -\text{Tr}(\rho \ln \rho)$ , que diferencia

claramente as duas situações:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ensemble Completamente Aleatório (ECA)} \\ \text{e} \\ \text{Ensemble Polarizado (EP)} \end{array} \right.$

e ajuda a fazer uma conexão deste formalismo de operador densidade com a Mecânica Estatística usual. Como fica  $\sigma$  na base que diagonaliza  $\rho$ ? Que tal:

$$\sigma = - \sum_k \rho_{kk}^{(\text{diag})} \ln \rho_{kk}^{(\text{diag})} \quad \text{lousa}$$

Note que, como  $0 \leq \rho_{kk} \leq 1 \rightarrow \ln \rho_{kk}^{(\text{diag})} < 0$  e  $\therefore \sigma > 0$ .

Assim, temos:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{p/ ECA } \sigma = - \sum_{k=1}^N \frac{1}{N} \ln \left( \frac{1}{N} \right) = \frac{\ln N}{N} \sum_1^N 1 = \ln N \\ \text{p/ EP } \sigma = 0, \text{ pois } \rho_{kk} = 0 \text{ ou } \ln \rho_{kk} = 0 \end{array} \right.$

Primeira conexão:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{ECA: as partículas em estados igualmente prováveis} \\ \text{(muito desordenado)} \\ \text{EP: as partículas em um mesmo estado} \\ \text{(muito ordenado)} \end{array} \right.$   
 valor de  $\sigma$  está ligado à desordem

# Mecânica Estatística Quântica

É possível mostrar que  $\ln N$  é de fato, o maior valor possível de  $\sigma$ , uma vez imposta a condição (vínculo):  $\sum_k \rho_{kk} = 1$

Nasce a segunda conexão:  $\underbrace{S}_{\text{entropia}} \equiv \underbrace{k}_{\text{constante de Boltzmann}} \sigma$

entropia constante de Boltzmann

Veremos que  $\rho$  pode ser obtido para um sistema em equilíbrio (onde  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ ).

Das equações  $\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \\ i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, H] \end{cases}$  temos:  $[\rho, H] = 0 \rightarrow$  autokets em comum.

Se a base de  $H$  diagonaliza  $\rho \rightarrow \rho_{kk} =$  população fracional do autoestado de energia  $E_k$ . Isto é o mesmo que dizer que quando o ensemble está em equilíbrio, ele tem suas partículas distribuídas em autoestados de  $H$ . Para obter  $\rho$  para o sistema em equilíbrio, teremos como hipótese básica que: a natureza tende a maximizar  $\sigma$  (ou  $S$ ), tendo como vínculo que o valor médio de energia tem um certo valor fixo. Assim faremos:

$\delta\sigma = 0$  com dois vínculos:  $\begin{cases} 1) \text{ da energia } [H] = \text{Tr}(\rho H) = U \text{ (fixo)} \\ 2) \text{ da norma } \text{Tr}(\rho) = 1 \end{cases}$

Maximizar com multiplicadores de Lagrange

$$\alpha = \sigma + \beta(-[H] + U_{\text{fixo}}) + \gamma(-\text{Tr}(\rho) + 1) \rightarrow \delta\alpha = 0.$$

Isto nos leva à:  $\delta\sigma - \beta\delta[H] - \gamma\delta\text{Tr}(\rho) = 0$

$$\text{Mas } \begin{cases} \delta[H] = \delta(\sum_k \rho_{kk} E_k) = \sum_k \delta\rho_{kk} E_k \\ \delta\text{Tr}(\rho) = \sum_k \delta\rho_{kk} \\ \delta\sigma = \delta(-\sum_k \rho_{kk} \ln \rho_{kk}) = -\sum_k \delta\rho_{kk} \ln \rho_{kk} - \sum_k \delta\rho_{kk} \end{cases}$$

$$\text{Assim } \delta\alpha = \delta\sigma - \beta\delta[H] - \gamma\delta\text{Tr}(\rho) = 0 \rightarrow -\sum_k \delta\rho_{kk} (\ln \rho_{kk} + 1 + \beta E_k + \gamma) = 0.$$

Para variações arbitrárias de  $\delta\rho_{kk}$ , só nos resta fazer:  $\ln \rho_{kk} + 1 + \beta E_k + \gamma = 0$ ,

ou seja  $\rho_{kk} = \exp(-\beta E_k - \gamma - 1)$ . Mas  $\sum_k \rho_{kk} = 1$  e isso nos leva à

$$\sum_k \exp(-\beta E_k - \gamma - 1) = 1 \rightarrow \exp(\gamma + 1) = \sum_k \exp(-\beta E_k) \quad \text{e } \therefore$$

$$\rho_{kk} = \frac{\exp(-\beta E_k)}{\sum_k \exp(-\beta E_k)} \quad \text{fração da população com energia } E_k.$$

Reconhecemos aqui a função de partição:  $Z = \sum_k^N \exp(-\beta E_k)$ . Note que

podemos escrever  $Z = \text{Tr}(e^{-\beta H})$  e  $\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$ . Assim,

$$[A] = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} A)}{Z} = \frac{\sum_k^N \langle A \rangle_k \exp(-\beta E_k)}{\sum_k^N \exp(-\beta E_k)}$$

$$U = \frac{\sum_k^N E_k \exp(-\beta E_k)}{\sum_k^N \exp(-\beta E_k)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad \text{com} \quad \beta = \frac{1}{kT},$$

Identifique isso com auxílio da energia média de um ensemble de osciladores harmônicos, em comparação com a energia interna clássica,  $kT$ , esperada no limite clássico.

fórmula conhecida em Mecânica Estatística.

Observação interessante: Se tivéssemos calculado o extremo de  $\sigma$ , sem o vínculo de valor médio de energia fixo, teríamos encontrado  $\rho_{kk} = \frac{1}{N}$  e  $\sigma$  correspondente igual à  $\ln N$ . Verifique isso. Esse resultado também pode ser obtido fazendo  $\beta = 0$  (o que equivale a fazer  $T \rightarrow \infty$ ).

Um voluntário para discutir essa observação na próxima aula?

# Momento Angular: Autovalores e Autoestados

Lembre que definimos as regras de comutação entre componentes de momento

angular a partir de  $\left\{ \begin{array}{l} J_k \text{ é o gerador de rotações sobre o } k\text{-ésimo eixo} \\ \text{Rotações sobre eixos diferentes não comutam} \end{array} \right.$

Isto foi suficiente para definir que na mecânica quântica:  $[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k$

A partir disso, definiremos o espectro possível de momento angular. Comece com:

$$J^2 \equiv J_x J_x + J_y J_y + J_z J_z \text{ e note que } [J^2, J_k] = 0, \text{ pois}$$

$$[J_x J_x + J_y J_y + J_z J_z, J_z] = J_x [J_x, J_z] + [J_x, J_z] J_x + J_y [J_y, J_z] + [J_y, J_z] J_y =$$

$$= J_x (-i\hbar J_y) + (-i\hbar J_y) J_x + J_y i\hbar J_x + i\hbar J_x J_y = 0$$

De forma semelhante, é possível obter:  $[J^2, J_x] = 0$  e  $[J^2, J_y] = 0$ .

Consequência: Embora  $J^2$  comute com todas as componentes, temos que escolher uma delas para diagonalizá-la simultaneamente com  $J^2$ . As três não seria possível, pois elas não comutam entre si.

Por convenção, escolhemos  $J_z$   $\left\{ \begin{array}{l} J^2 |a, b\rangle = a |a, b\rangle \\ J_z |a, b\rangle = b |a, b\rangle \end{array} \right.$

Para definir  $a$  e  $b$  usaremos operadores escada  $J_{\pm} \equiv J_x \pm iJ_y$

# Momento Angular: Autovalores e Autoestados

$J_{\pm}$  satisfazem as seguintes relações de comutação:

$$\left\{ \begin{array}{l} [J_+, J_-] = 2\hbar J_z \xrightarrow{\text{relação útil}} J_+ J_- = J_- J_+ + 2\hbar J_z \quad (*) \\ [J_z, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm} \xrightarrow{\text{importante}} \text{origem dos operadores escada} \\ [J^2, J_{\pm}] = 0 \xrightarrow{\text{importante}} \text{matriz de rotação bloco-diagonal} \end{array} \right.$$

Qual o significado físico de  $J_{\pm}$ ? Para descobrir, considere

$$J_z(J_{\pm}|a, b\rangle) = ([J_z, J_{\pm}] + J_{\pm}J_z)|a, b\rangle = (\pm\hbar J_{\pm} + J_{\pm}b)|a, b\rangle = (\pm\hbar + b)J_{\pm}|a, b\rangle$$

Ou seja,  $J_{\pm}$  sobre  $|a, b\rangle$  fornece um outro autoket de  $J_z$ , só que agora com autovalor  $b \pm \hbar$ . Esta propriedade faz com que os operadores  $J_{\pm}$  sejam chamados de operadores escada.

Já vimos isso antes

$$\left\{ \begin{array}{l} [N, a^{\dagger}] = a^{\dagger} \rightarrow N(a^{\dagger}|n\rangle) = (n + 1)(a^{\dagger}|n\rangle) \\ [N, a] = -a \rightarrow N(a|n\rangle) = (n - 1)(a|n\rangle) \\ [\mathbf{x}, \mathfrak{S}(d\mathbf{x}')] = d\mathbf{x}'\mathfrak{S}(d\mathbf{x}') \rightarrow \mathbf{x}(\mathfrak{S}(d\mathbf{x}')|\mathbf{x}'\rangle) = (\mathbf{x}' + d\mathbf{x}')(\mathfrak{S}(d\mathbf{x}')|\mathbf{x}'\rangle) \\ [J_z, J_{\pm}] = \pm\hbar J_{\pm} \rightarrow J_z(J_{\pm}|a, b\rangle) = (\pm\hbar + b)(J_{\pm}|a, b\rangle) \end{array} \right.$$

# Autovalores de $J^2$ e $J_z$

Apesar do  $J_{\pm}$  mudar um autoket de  $J_z$  para outro com autovalor alterado em  $\pm \hbar$ , isso não acontece para os autokets de  $J^2$ , pois

$$J^2 J_{\pm} |a, b\rangle = J_{\pm} J^2 |a, b\rangle = a J_{\pm} |a, b\rangle.$$

Isto não significa que o ket não mudou, apenas que continua sendo um autoket de  $J^2$  com o mesmo autovalor (o ket mudou dentro do espaço degenerado).

Assim, concluímos que os  $J_{\pm} |a, b\rangle$  são autokets simultâneos de  $J^2$  e  $J_z$  com autovalores  $a$  e  $b \pm \hbar$ , respectivamente. Podemos escrever  $J_{\pm} |a, b\rangle = c_{\pm} |a, b \pm \hbar\rangle$ .

Para os autovalores, aplique  $J_+$  em  $|a, b\rangle$   $n$  vezes  $\left\{ \begin{array}{l} \text{“}b\text{” será acrescido de } n\hbar \\ \text{“}a\text{” ficará constante} \end{array} \right.$

Será isso possível, uma vez que  $J_z$  é um pedaço de  $J^2$ ? ( $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ )

Esperamos que  $a \geq b^2$ . Para provar isso, considere

$$J^2 - J_z^2 = \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) = \frac{1}{2}(J_+ J_+^\dagger + J_+^\dagger J_+) \quad (*)$$

Sabendo que  $\langle \alpha | \alpha \rangle \geq 0$ , tome  $\left\{ \begin{array}{l} |\alpha\rangle = J_+ |a, b\rangle \rightarrow \langle a, b | J_+^\dagger J_+ |a, b\rangle \geq 0. \\ |\alpha\rangle = J_+^\dagger |a, b\rangle \rightarrow \langle a, b | J_+ J_+^\dagger |a, b\rangle \geq 0. \end{array} \right.$  Assim,

$$\langle a, b | J^2 - J_z^2 |a, b\rangle = a - b^2 = \langle a, b | \frac{1}{2}(J_+ J_+^\dagger + J_+^\dagger J_+) |a, b\rangle \geq 0 \text{ e } \therefore a \geq b^2.$$

## Autovalores de $J^2$ e $J_z$

$a \geq b^2$  implica em  $J_+|a, b_{\max}\rangle = 0$ , onde  $b_{\max}$  é o maior valor de  $b$ , que satisfaz a desigualdade. Se não for assim, o operador  $J_+$  aplicado sobre  $|a, b_{\max}\rangle$  cria um ket  $|a, b_{\max} + 1\rangle$  com  $(b_{\max} + 1)^2$  ultrapassando  $a$ . Assim, é possível escrever

$$J_- J_+ |a, b_{\max}\rangle = 0 \rightarrow \begin{cases} (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z) |a, b_{\max}\rangle = 0 \rightarrow \text{lousa} \\ \Downarrow \\ (a - b_{\max}^2 - b_{\max} \hbar) |a, b_{\max}\rangle = 0 \end{cases} \quad \text{como } |a, b_{\max}\rangle \neq 0,$$

$$\therefore \underline{a = b_{\max}(b_{\max} + \hbar)}$$

De forma similar  $J_- |a, b_{\min}\rangle = 0$  ( $a \geq b^2$  de novo, onde  $|b_{\min}|$  é o limite).

$$J_+ J_- |a, b_{\min}\rangle = 0 \rightarrow \begin{cases} (J^2 - J_z^2 + \hbar J_z) |a, b_{\min}\rangle = 0 \rightarrow \text{lousa} \\ \Downarrow \\ (a - b_{\min}^2 + b_{\min} \hbar) |a, b_{\min}\rangle = 0 \end{cases} \quad \text{como } |a, b_{\min}\rangle \neq 0,$$

$$\therefore \underline{a = b_{\min}(b_{\min} - \hbar)}$$

Assim,  $b_{\max}(b_{\max} + \hbar) = b_{\min}(b_{\min} - \hbar) \rightarrow b_{\max}^2 + \hbar b_{\max} - b_{\min}(b_{\min} - \hbar) = 0$

e finalmente  $b_{\max} = \begin{cases} -b_{\min} \\ -\hbar + b_{\min} \text{ impossível, pois } b_{\max} \text{ é max.} \end{cases}$

Aula 19 Do slide anterior concluimos  $-b_{\max} \leq b \leq b_{\max}$ .

Esperamos que  $|a, b_{\max}\rangle$  possa ser obtido de  $|a, b_{\min}\rangle$  a partir de um número finito de aplicações de  $J_+$ , ou seja  $b_{\max} = b_{\min} + n\hbar$ . Mas como  $b_{\min} = -b_{\max}$ ,

$$\text{temos: } b_{\max} = \frac{n\hbar}{2} \text{ com } n \text{ inteiro.}$$

Com isso, definimos  $j \equiv \frac{n}{2}$  (como  $n$  é inteiro,  $j$  pode ser inteiro ou semi-inteiro).

E assim, concluimos

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{o autovalor máximo de } J_z \text{ é } j\hbar \\ a = b_{\max}(b_{\max} + \hbar) = j\hbar(\hbar j + \hbar) = \hbar^2 j(j+1) \\ b \equiv m\hbar \begin{cases} \text{se } j \text{ é inteiro } m \text{ é inteiro.} \\ \text{se } j \text{ é semi-inteiro } m \text{ é semi-inteiro.} \end{cases} \\ m = \underbrace{-j, -j+1, \dots, j-1, j}_{2j+1 \text{ estados}} \end{array} \right.$$

Usamos só regras de comutação para obter:

$$\begin{cases} J^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle \\ J_z|j, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle \end{cases} \quad \text{com } |a, b\rangle \equiv |j, m\rangle$$

## Elementos de matriz de $J^2$ , $J_z$ , $J_+$ e $J_-$

Dos slides anteriores temos

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle j', m' | J^2 | j, m \rangle = j(j+1)\hbar^2 \delta_{j'j} \delta_{m'm} \\ \langle j', m' | J_z | j, m \rangle = m\hbar \delta_{j'j} \delta_{m'm} \\ \langle j, m | J_+^\dagger J_+ | j, m \rangle = \langle j, m | J^2 - J_z^2 - \hbar J_z | j, m \rangle = \\ = \hbar^2(j(j+1) - m^2 - m) \end{array} \right.$$

Mas  $J_+ |j, m\rangle = c_{jm}^+ |j, m+1\rangle \implies |c_{jm}^+|^2 = \hbar^2(j(j+1) - m^2 - m)$   
 $\therefore |c_{jm}^+|^2 = \hbar^2(j-m)(j+m+1)$

Se escolhermos  $c_{jm}^+$  positivo e real, temos:

$$J_+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle$$

Analogamente, podemos obter:

$$J_- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle$$

E assim:  $\langle j', m' | J_\pm | j, m \rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \delta_{j'j} \delta_{m', m \pm 1}$

# Representações do Operador de Rotação

Sabendo calcular elementos de matriz de  $J^2$ ,  $J_z$ , e  $J_{\pm}$ , estamos prontos para

$$\text{calcular: } \underbrace{D_{m'm}^{(j)}(R)} = \langle j, m' | \exp\left(\frac{-i\mathbf{J}\cdot\mathbf{n}\varphi}{\hbar}\right) | j, m \rangle$$

funções de Wigner

Note que tomamos  $j' = j$ , pois o operador  $D(R) = \exp\left(\frac{-i\mathbf{J}\cdot\mathbf{n}\varphi}{\hbar}\right)$  não conecta  $j'$  com  $j$ , se  $j' \neq j$ . Isto porque  $[J^2, \mathbf{J}\cdot\mathbf{n}] = 0$  e  $\therefore$

$J^2 D(R)|j, m\rangle = D(R)J^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 D(R)|j, m\rangle$ . Ou seja, se  $|j, m\rangle$  é autoket de  $J^2$ ,  $D(R)|j, m\rangle$  também é e com o mesmo autovalor (se  $j' \neq j$  os autokets correspondentes são ortogonais e o elemento de matriz  $D(R)$  entre  $j$  e  $j'$  é zero). Concluimos, então, que operadores de rotação não podem mudar valores de  $j$ . Suas representações matriciais são bloco-diagonais

$$\begin{array}{l} J=0 \\ J=1/2 \\ J=1 \end{array} \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \left( \begin{array}{c|c|c|c} \boxed{\square} & & & 0 \\ \hline 0 & \boxed{\square} & \boxed{\square} & \\ \hline & & 0 & \boxed{\square} & \boxed{\square} & \boxed{\square} & \\ \hline & & 0 & \boxed{\square} & \boxed{\square} & \boxed{\square} & \\ \hline & & & & & & \vdots \\ & & & & & & \vdots \end{array} \right)$$



# Representações do Operador de Rotação

Note também que  $\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R^{(-1)}) = \langle j, m' | \exp\left(\frac{+i\mathbf{J}\cdot\mathbf{n}\varphi}{\hbar}\right) | j, m \rangle =$   
 $= \langle j, m | \left[ \exp\left(\frac{+i\mathbf{J}\cdot\mathbf{n}\varphi}{\hbar}\right) \right]^\dagger | j, m' \rangle^* = \langle j, m | \exp\left(\frac{-i\mathbf{J}\cdot\mathbf{n}\varphi}{\hbar}\right) | j, m' \rangle^* = \mathcal{D}_{mm'}^{(j)*}(R)$

$$\langle \alpha | A | \beta \rangle = \langle \beta | A^\dagger | \alpha \rangle^*$$

Para apreciar o significado físico da matriz de rotação, rode o ket:

$$|j, m\rangle \rightarrow D(R)|j, m\rangle$$

$$D(R)|j, m\rangle = \mathbb{1}D(R)|j, m\rangle = \sum_{j'm'} |j'm'\rangle \langle j'm' | D(R) | j, m \rangle = \sum_{m'} |j, m'\rangle D_{m'm}^{(j)}(R)$$

Assim,  $D_{m'm}^{(j)}(R)$  é amplitude para o estado rodado ser encontrado em  $|j, m'\rangle$ , quando o estado original for  $|j, m\rangle$ . Que tal a rotação definida por ângulos de Euler  $(\alpha, \beta, \gamma)$ ?

$$D_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle j, m' | \exp\left(\frac{-iJ_z\alpha}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-iJ_y\beta}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-iJ_z\gamma}{\hbar}\right) | j, m \rangle =$$

$$= \exp(-i(m'\alpha + m\gamma)) \langle j, m' | \exp\left(\frac{-iJ_y\beta}{\hbar}\right) | j, m \rangle$$

Isso permite definir:  $d_{m'm}^{(j)}(\beta) \equiv \langle j, m' | \exp\left(\frac{-iJ_y\beta}{\hbar}\right) | j, m \rangle$  uma matriz bastante

útil para rodar kets. Fizemos  $d_{m'm}^{(1/2)}(\beta)$ . Siga o texto e faça  $d_{m'm}^{(1)}(\beta)$ .

# Propriedades utilizadas na aula de hoje (saiba mostrar)

$$1) [J_+, J_-] = 2\hbar J_z$$

$$2) [J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm$$

$$3) [J^2, J_\pm] = 0$$

$$4) J^2 - J_z = \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+)$$

$$5) J_-J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z$$

$$6) J_+J_- = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z$$

$$7) J_-|j, m\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)}\hbar|j, m-1\rangle$$

$$8) \sum_{m'} D_{m''m'}^{(j)}(R_1)D_{m'm}^{(j)}(R_2) = D_{m''m}^{(j)}(R_1R_2)$$

$$9) d^{(1)}(\beta)$$

Slide 1

Lembre que  $\rho$  em  $\sigma = -\text{Tr}(\rho \ln \rho)$  é uma matriz e a expressão deveria ser lida como: Traço do produto  $\rho \ln \rho$ , respeitando a expansão de

$$\ln x = \sum_k^{\infty} (-1)^{(k+1)} \frac{(x-1)^k}{k}$$

com  $0 < x \leq 2$ . Se a matriz é diagonal, a expansão vale para qualquer termo da diagonal. E isso permite escrever:

$$\sigma = - \sum_k \rho_{kk}^{(\text{diag})} \ln \rho_{kk}^{(\text{diag})}$$

Slide 8

Use equações (\*) dos slides 6 e 7

$$\begin{cases} J_+ J_- = J_- J_+ + 2\hbar J_z \\ J^2 - J_z^2 = \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) \end{cases}$$

para obter

$$\begin{cases} J_+ J_- = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z \\ J_- J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \end{cases}$$