

Capítulo 6

Operador densidade

6.1 O experimento de Stern-Gerlach: estados puros e mistos

O aparelho de Stern-Gerlach consiste essencialmente em um ímã produzindo um campo magnético não uniforme. Um feixe de átomos penetra no ímã numa direção perpendicular ao gradiente do campo magnético. Em consequência da interação do seu spin com o campo magnético, os átomos sofrem uma deflexão na sua passagem pelo campo. Na saída do ímã, os átomos são detectados por contadores.

Para simplificar a análise, suponhamos que o experimento é realizado com átomos de prata, os quais possuem um total de 47 elétrons. Nestes átomos, 46 elétrons formam uma nuvem esférica sem momento angular, $L = 0$ e $S = 0$. Se ignorarmos o momento angular do núcleo, o momento angular do átomo se deve apenas ao spin do quadragésimo-sétimo elétron. Assim, o momento magnético μ de um átomo resulta proporcional ao spin do elétron, $\mu \propto \mathbf{S}$.

A energia de interação entre o momento magnético e o campo magnético é $-\mu \cdot \mathbf{B}$. Se o gradiente do campo for vertical (direção z) e a direção inicial do feixe de átomos for horizontal, os átomos sofrem uma força cuja componente z é:

$$F_z = -\frac{\partial}{\partial z}(-\mu \cdot \mathbf{B}) = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (6.1)$$

i.e., eles serão defletidos para cima ou para baixo, dependendo do valor da componente do seu spin na direção vertical.

O feixe de átomos que entra no campo magnético é produzido em um forno onde são evaporados os átomos de prata que posteriormente serão colimados. Estes átomos estão orientados randomicamente (não há uma direção preferencial para o spin), e por isso o feixe é chamado de *não-polarizado*. Após a passagem pelo ímã, temos dois feixes polarizados. No feixe defletido para cima a componente vertical do spin dos átomos é positiva e no feixe defletido para baixo é negativa.

De acordo com o formalismo da Mecânica Quântica, o feixe defletido para cima é descrito por um ket $|S_z; +\rangle$ e o feixe defletido para baixo por $|S_z; -\rangle$, tais que $\mathbf{S}^2|S_z; \pm\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|S_z; \pm\rangle$ e $S_z|S_z; \pm\rangle = \pm\frac{1}{2}\hbar|S_z; \pm\rangle$. O ket mais geral possível para um sistema de spin $\frac{1}{2}$ é:

$$|\psi\rangle = c_+|S_z; +\rangle + c_-|S_z; -\rangle \quad (6.2)$$

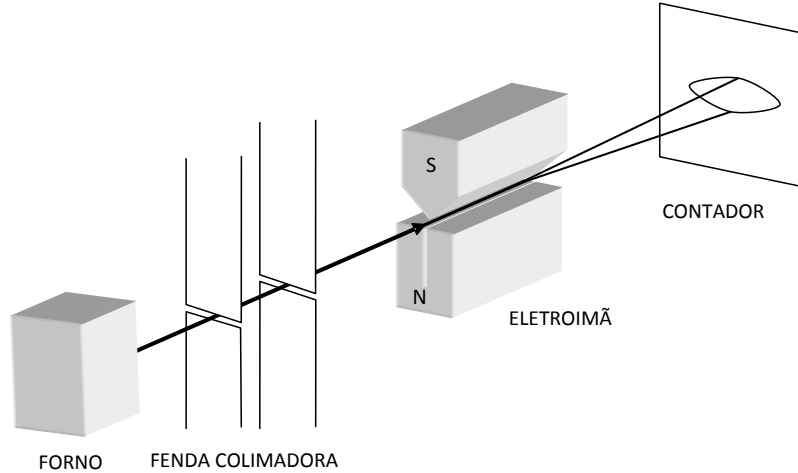


Figura 6.1: Representação esquemática do experimento de Stern-Gerlach.

onde $c_+c_+^* + c_-c_-^* = 1$. Este ket geral descreve um estado cujo spin aponta em qualquer direção possível; i.e. descreve qualquer estado polarizado. Porém, ele não é capaz de descrever o feixe de átomos que entra no campo magnético, já que este é uma mistura de átomos orientados em todas as direções possíveis.

Isto nos leva a definir dois tipos de estados: *estados puros* e *estados mistos*. Os estados puros podem ser descritos por uma única função de onda. No exemplo do experimento de Stern-Gerlach, os dois feixes que saem da região com campo magnético são estados puros. Os estados mistos não podem ser descritos por uma única função de onda. O feixe que entra na região com campo magnético pode ser visto como uma mistura de 50 % de átomos no estado $|S_z; +\rangle$ e 50 % de átomos no estado $|S_z; -\rangle$ (veja que precisamos de dois kets). Alternativamente, podemos descrever esse feixe com uma mistura de 50 % de átomos no estado $|S_x; +\rangle$ e 50 % de átomos no estado $|S_x; -\rangle$. Frequentemente um estado de este tipo é denominado *mistura incoerente* de estados com spin $+$ e $-$. Deve ficar claro que essa mistura incoerente nada tem a ver com uma *superposição linear coerente* como, por exemplo, $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z; +\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z; -\rangle$ que representa o estado polarizado $|S_x; +\rangle$.

O feixe completamente incoerente descrito acima, é um caso extremo de estado misto. Em um feixe misto arbitrário, uma certa fração dos estados (e.g. 80 %) é descrita por um ket $|\psi_1\rangle$ e o resto dos estados (e.g. 20%) é descrito por um outro ket $|\psi_2\rangle$ (não é necessário que $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ sejam ortogonais). Neste caso, o feixe é parcialmente polarizado.

Para descrever estados mistos é muito útil introduzir o formalismo do operador densidade, já que qualquer estado, puro ou misto, poderá ser descrito por um único operador densidade.

6.2 O operador densidade para estados puros

6.2.1 Definição

Consideremos um estado quântico puro descrito pelo ket $|\psi\rangle$. Nesse estado, um observável A tem um valor de expectação dado por:

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle. \quad (6.3)$$

Definimos o operador densidade do estado $|\psi\rangle$ como

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (6.4)$$

Com essa definição, é fácil mostrar que o valor de expectação do observável A é dado por

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A), \quad (6.5)$$

onde devemos lembrar que o traço é um invariante algébrico, i.e. não depende da base utilizada. Para demonstrar a relação anterior consideramos uma base ortonormal completa arbitrária $\{|n\rangle\}$. O traço de um operador X é definido como $\text{Tr} X \equiv \sum_n \langle n | X | n \rangle$, logo,

$$\text{Tr}(\rho A) \equiv \sum_n \langle n | \rho A | n \rangle = \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \psi | A | n \rangle = \sum_n \langle \psi | A | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle. \quad (6.6)$$

É fácil verificar que o operador densidade verifica $\text{Tr} \rho = 1$ e que é hermitiano $\rho^\dagger = \rho$. No caso de estados puros, o operador densidade é idempotente,

$$\rho^2 = \rho, \quad (6.7)$$

a qual é uma condição suficiente e necessária para que um estado seja puro.

6.2.2 Exemplos

Consideremos um feixe de luz se propagando na direção z . Calcularemos primeiro a matriz densidade para um estado puro polarizado na direção x . Este estado é descrito pelo ket $|S_x; +\rangle$, logo, seu operador densidade é:

$$\rho = |S_x; +\rangle\langle S_x; +|. \quad (6.8)$$

Agora escrevemos ρ na base $\{|S_z; +\rangle, |S_z; -\rangle\}$:

$$\begin{aligned} \rho &= \left[\frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; +\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; -\rangle \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \langle S_z; +| + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S_z; -| \right] \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Consideremos agora um estado com polarização arbitrária, descrito pelo ket

$$|\psi\rangle = c_+ |S_z; +\rangle + c_- |S_z; -\rangle \quad (6.10)$$

onde $c_+c_+^* + c_-c_-^* = 1$. O operador densidade na base $\{|S_z; +\rangle, |S_z; -\rangle\}$ é:

$$\begin{aligned}\rho &= [c_+|S_z; +\rangle + c_-|S_z; -\rangle] [c_+^*\langle S_z; +| + c_-^*\langle S_z; -|] \\ &= \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+^* & c_-^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_+c_+^* & c_+c_-^* \\ c_-c_+^* & c_-c_-^* \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (6.11)$$

A partir desta última expressão obtemos os seguintes casos particulares:

a. estado polarizado na direção $|S_z; +\rangle$: $c_+ = 1, c_- = 0$,

$$\rho = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.\quad (6.12)$$

b. estado polarizado na direção $|S_z; -\rangle$: $c_+ = 0, c_- = 1$,

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.\quad (6.13)$$

c. estado polarizado na direção $|S_x; +\rangle$: $c_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_- = \frac{1}{\sqrt{2}}$,

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.\quad (6.14)$$

d. estado polarizado na direção $|S_x; -\rangle$: $c_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_- = -\frac{1}{\sqrt{2}}$,

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.\quad (6.15)$$

6.3 O operador densidade para estados mistos

6.3.1 Definição

Vamos descrever um estado misto que contém uma fração p_1 de estados descritos por $|\psi_1\rangle$, uma fração p_i de estados descritos por $|\psi_i\rangle$, etc., onde

$$\sum_i p_i = 1.\quad (6.16)$$

O valor de expectação de um observável A é dado por:

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle.\quad (6.17)$$

Veja que temos duas médias diferentes envolvidas nesta expressão; uma média puramente quântica (o braket) devida à natureza probabilística da função de onda e outra estatística (a soma sobre i) devida à mistura de estados. O operador densidade do estado misto é definido como

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|,\quad (6.18)$$

e os elementos de matriz na base base ortonormal completa $\{|n\rangle\}$ são

$$\langle n'|\rho|n\rangle = \sum_i p_i \langle n'|\psi_i\rangle \langle \psi_i|n\rangle. \quad (6.19)$$

Neste caso também temos:

$$\langle A\rangle = \text{Tr}(\rho A). \quad (6.20)$$

Para demonstrar esta relação consideremos novamente uma base ortonormal completa arbitrária $\{|n\rangle\}$. Temos então:

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho A) &\equiv \sum_n \langle n|\rho A|n\rangle = \sum_n \langle n| \left(\sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \right) A|n\rangle = \\ &= \sum_n \sum_i p_i \langle n|\psi_i\rangle \langle \psi_i|A|n\rangle = \sum_n \sum_i p_i \langle \psi_i|A|n\rangle \langle n|\psi_i\rangle = \\ &= \sum_i p_i \langle \psi_i|A \left(\sum_n |n\rangle \langle n| \right) |\psi_i\rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i|A|\psi_i\rangle = \\ &= \langle A\rangle \end{aligned} \quad (6.21)$$

Para estados mistos também se verifica $\text{Tr}\rho = 1$ e $\rho^\dagger = \rho$. Porém, neste caso temos

$$\rho^2 \neq \rho \quad \text{i.e., } \rho \text{ não é idempotente,} \quad (6.22)$$

$$\text{Tr}\rho^2 < 1 \quad \text{desde que } p_i \neq 0 \text{ para mais de um } i. \quad (6.23)$$

6.3.2 Exemplos

Consideremos novamente um feixe se propagando na direção z . Calcularemos primeiro a matriz densidade para uma mistura que tem 50% dos estados polarizados na direção $|S_z; +\rangle$ 50% dos estados polarizados na direção $|S_z; -\rangle$

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (6.24)$$

Para uma mistura que tem 50% dos estados polarizados na direção $|S_x; +\rangle$ 50% dos estados polarizados na direção $|S_x; -\rangle$ obtemos o mesmo resultado

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (6.25)$$

Estes exemplos representam o mesmo estado completamente incoerente. Por esse motivo, a matriz ficou diagonal; o sistema está “igualmente distribuído” em todos os estados possíveis.

Agora consideremos um feixe parcialmente polarizado, e.g. 75% dos estados polarizados na direção $|S_z; +\rangle$, e 25% dos estados polarizados na direção $|S_x; +\rangle$

$$\rho = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{7}{8} & \frac{1}{8} \\ \frac{1}{8} & \frac{1}{8} \end{pmatrix}. \quad (6.26)$$

Para o estado apresentado neste último exemplo, podemos calcular a média dos operadores S_x , S_y e S_z , cujas matrizes são:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.27)$$

Para isso, fazemos:

$$\langle S_x \rangle = \text{Tr}(\rho S_x) = \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} \frac{7}{8} & \frac{1}{8} \\ \frac{1}{8} & \frac{1}{8} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{8} \quad (6.28)$$

$$\langle S_y \rangle = \text{Tr}(\rho S_y) = \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} \frac{7}{8} & \frac{1}{8} \\ \frac{1}{8} & \frac{1}{8} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (6.29)$$

$$\langle S_z \rangle = \text{Tr}(\rho S_z) = \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} \frac{7}{8} & \frac{1}{8} \\ \frac{1}{8} & \frac{1}{8} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] = \frac{3\hbar}{8}. \quad (6.30)$$

6.4 Evolução operador densidade: a equação de Von Neumann

Vamos determinar a equação de movimento para o operador densidade. Para isso, fazemos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \right) = i\hbar \sum_i p_i \left(|\dot{\psi}_i\rangle \langle \psi_i| + |\psi_i\rangle \langle \dot{\psi}_i| \right) \quad (6.31)$$

Cada um dos estados da mistura verifica a equação do Schrödinger e a sua adjunta,

$$i\hbar |\dot{\psi}_i\rangle = H |\psi_i\rangle \quad -i\hbar \langle \dot{\psi}_i| = \langle \psi_i| H, \quad (6.32)$$

portanto, a Eq. (6.31) fica

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\rho} &= \sum_i p_i (H |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - |\psi_i\rangle \langle \psi_i| H) = H \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| H \\ &= H\rho - \rho H = [H, \rho] \end{aligned} \quad (6.33)$$

A equação

$$i\hbar \dot{\rho} = [H, \rho] \quad (6.34)$$

recebe o nome de equação de Von Neumann, e é o análogo quântico da equação de Liouville (o colchete de Poisson foi substituído pelo comutador $[,]/(i\hbar)$). A equação de Von Neumann descreve a evolução temporal do operador densidade na representação de Schrödinger. Ela é válida também para hamiltonianos dependentes do tempo. Esta equação não deve ser confundida com a equação de movimento para um observável X na representação de Heisenberg: $-i\hbar \dot{X} = [H, X]$, que tem um sinal negativo do lado esquerdo. Esta diferença nas equações não leva a nenhuma contradição já que ρ não é um observável dinâmico na representação de Heisenberg.

6.5 Interpretação probabilística da matriz densidade

Consideremos uma base ortonormal $\{|n\rangle\}$, onde ρ é representado por uma matriz densidade cujos elementos de matriz são

$$\rho_{nm} = \langle n|\rho|m\rangle = \sum_i p_i \langle n|\psi_i\rangle \langle \psi_i|m\rangle. \quad (6.35)$$

Definindo os coeficientes $a_n^i \equiv \langle n|\psi_i\rangle$, i.e.

$$|\psi_i\rangle = \sum_n a_n^i |n\rangle, \quad (6.36)$$

temos

$$\rho_{nm} = \sum_i p_i a_n^i a_m^{i*}. \quad (6.37)$$

O coeficiente $a_n^i \equiv \langle n|\psi_i\rangle$ é a amplitude de probabilidade de que o autoestado $|n\rangle$ esteja contido em $|\psi_i\rangle$. A probabilidade correspondente é $P_n^i = |a_n^i|^2 = a_n^i a_n^{i*}$, a qual aparece nos elementos diagonais de ρ ,

$$\rho_{nn} = \sum_i p_i a_n^i a_n^{i*} = \sum_i p_i P_n^i \geq 0. \quad (6.38)$$

Veja que os elementos da diagonal são reais (é assim que deve ser para uma matriz hermitiana). Cada termo da somatória anterior representa a probabilidade de que o autoestado $|n\rangle$ esteja ocupado no sistema representado por ρ . O elemento ρ_{nn} é chamado de *população* do estado $|n\rangle$. A soma de todas essas probabilidades é 1 (ainda bem!) já que $\text{Tr}\rho = 1$,

$$\sum_n \rho_{nn} = \sum_n \sum_i p_i a_n^i a_n^{i*} = \sum_i p_i \sum_n P_n^i = 1 \quad (6.39)$$

Em relação aos elementos não diagonais, sabemos que $a_n^i a_m^{i*}$ representa os efeitos de interferência quântica entre os estados $|n\rangle$ e $|m\rangle$ que ocorrem quando $|\psi_i\rangle$ é uma superposição linear de estados coerentes. O elemento não diagonal ρ_{nm} é a média ponderada na mistura desses efeitos de interferência. Mesmo que $a_n^i a_m^{i*}$ seja não nulo, podemos ver que $\rho_{nm} = \sum_i p_i a_n^i a_m^{i*}$ pode ser nulo para estados mistos, já que a média ponderada pode cancelar os efeitos de interferência. Assim, os elementos não diagonais fornecem uma medida da *coerência* dos estados $|n\rangle$ e $|m\rangle$; i.e. se $\rho_{nm} = 0$ os efeitos de interferência entre esses estados se cancelam.

Obviamente, as populações e as coerências dependem da base escolhida. Como ρ é um operador hermitiano, é sempre possível obter uma base onde a matriz densidade é diagonal, i.e. nesse caso não haverá coerência entre os elementos da base.

Na base diagonal, a matriz densidade de um sistema puro tem todos os seus elementos nulos,

com exceção de um dos elementos da diagonal,

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & & & & \\ & \ddots & & & \\ & & 1 & & 0 \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & \ddots \\ & & & & & 0 \end{pmatrix}. \quad (6.40)$$

Na base diagonal, a matriz densidade de uma mistura *completamente incoerente* deve ter todos os elementos diagonais iguais, e todos os elementos não-diagonais nulos. Se a matriz é $N \times N$, então ela deve ter a forma

$$\rho = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & 0 \\ & & 1 & & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & 1 \\ & & & & & 1 \end{pmatrix} \quad (6.41)$$

para que se verifique $\text{Tr}\rho = 1$.

6.6 O operador densidade na estatística quântica

Um operador densidade que verifica

$$\dot{\rho} = 0 \quad (6.42)$$

é chamado de *ensemble estacionário*. Pela equação de Von Neumann, temos

$$i\hbar\dot{\rho} = [H, \rho] = 0, \quad (6.43)$$

i.e., se o ensemble for estacionário H e ρ comutam e, portanto, existe um conjunto ortonormal completo de estados que são autoestados tanto de H quanto de ρ . Nessa base, chamada de *representação de energia*, tanto H quanto de ρ são diagonais:

$$H_{nm} = E_n\delta_{nm} \quad \rho_{nm} = \rho_n\delta_{nm}. \quad (6.44)$$

6.6.1 Ensemble microcanônico

Vamos considerar um sistema com um número N muito grande de partículas em um volume V (N e V são fixos).

Se o sistema estivesse verdadeiramente isolado, ele poderia ser descrito por uma única função de onda que pode ser expressa como uma superposição linear dos estados de uma base ortonormal

completa de funções estacionárias. Na linguagem do operador densidade, diríamos que o sistema é descrito por um operador ρ que representa um estado puro.

Porém, se o sistema interage com a vizinhança, quem está verdadeiramente isolado é o conjunto sistema + vizinhança. Para descrever esta situação em termos de um estado puro, precisaríamos determinar a função de onda do conjunto sistema + vizinhança. Se queremos nos referir apenas ao sistema, devemos considerar que ele está em um estado que é uma superposição incoerente de estados quânticos.

Vamos considerar primeiramente que o sistema interage muito fracamente com a vizinhança, de maneira que a sua energia está restrita ao intervalo $(E - \frac{1}{2}\Delta, E + \frac{1}{2}\Delta)$. Na representação de energia, o operador densidade do sistema é da forma

$$\rho_{nm} = \rho_n \delta_{nm}. \quad (6.45)$$

Os elementos diagonais indicam a probabilidade de que o sistema se encontre em um certo autoestado ϕ_n . Este autoestado ϕ_n está diretamente relacionado com a energia E_n do sistema, já que estamos na representação de energia, i.e. $H\phi_n = E_n\phi_n$. Em outras palavras, se medimos a energia em um conjunto muito grande de sistemas idênticos (um ensemble) descritos pelo mesmo Hamiltoniano e a mesma matriz densidade, vamos obter o valor E_n com uma probabilidade ρ_n . Para estabelecer o valor de ρ_n , vamos postular que todos os estados com energias no intervalo $(E - \frac{1}{2}\Delta, E + \frac{1}{2}\Delta)$ são igualmente prováveis. Este é o *princípio de igual probabilidade a priori* que define o ensemble *microcanônico*. De acordo com esse princípio, temos então

$$\rho_n = \begin{cases} \frac{1}{\omega} & \text{se } E - \frac{1}{2}\Delta < E_n < E + \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & \text{em qualquer outro caso} \end{cases} \quad (6.46)$$

onde ω é o número de estados no intervalo de energia considerado. Em uma base arbitrária, e adotando o limite $\Delta \rightarrow 0$ o operador densidade adota a forma

$$\rho = \frac{\delta(H - E \cdot \mathbb{1})}{\omega}, \quad (6.47)$$

onde $\omega(E) = \text{Tr}(\delta(H - E \cdot \mathbb{1}))$. Podemos definir a densidade de estados “integrada” como

$$\Sigma(E) = \text{Tr}(\Theta(H - E \cdot \mathbb{1})), \quad (6.48)$$

que está relacionada com ω pela relação

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E}, \quad (6.49)$$

i.e. da mesma forma já utilizada para o ensemble microcanônico clássico. Para um sistema quântico com um espectro $\{E\}$, é fácil ver que $\Sigma(E)$ representa o número de estados com energia menor ou igual a E .

Com estas definições podemos estabelecer a conexão com a termodinâmica definindo a entropia da mesma maneira que no caso clássico, i.e. temos as entropias de Boltzmann e de Gibbs dadas por

$$S_B = k \ln(\epsilon \omega(E)), \quad (6.50)$$

$$S_G = k \ln(\Sigma(E)), \quad (6.51)$$

onde ϵ é uma constante com unidades de energia, necessária para que o argumento do logaritmo fique adimensional.

6.6.2 Ensemble canônico

O operador densidade canônico na representação de energia tem elementos diagonais dados por

$$\rho_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}, \quad (6.52)$$

onde o denominador é a função de partição canônica $Q_N = \sum_n e^{-\beta E_n}$.

Em uma base arbitrária temos

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr}(e^{-\beta H})}, \quad (6.53)$$

sendo $Q_N = \text{Tr}(e^{-\beta H})$. A função exponencial deve ser interpretada como uma expansão em série de Taylor

$$e^{-\beta H} \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta H)^k}{k!}. \quad (6.54)$$

A partir da matriz densidade em qualquer representação, podemos determinar todas as grandezas observáveis do sistema por meio de

$$\langle f \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} f)}{\text{Tr}(e^{-\beta H})}, \quad (6.55)$$

que é uma expressão análoga à apresentada para sistemas clássicos (no caso clássico o traço é substituído por uma integral no espaço das fases). Na hora de usar a expressão anterior, lembrar que $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$.

6.6.3 Ensemble macrocanônico

No ensemble macrocanônico ρ é dado por

$$\rho = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{\text{Tr}(e^{-\beta(H-\mu N)})}, \quad (6.56)$$

sendo $\Xi = \text{Tr}(e^{-\beta(H-\mu N)})$ a função de partição macrocanônica. Na representação de energia os elementos diagonais são

$$\rho_n = \frac{e^{-\beta(E_n-\mu N)}}{\sum_{n,N} e^{-\beta(E_n-\mu N)}}, \quad (6.57)$$

onde a função de partição macrocanônica é

$$\Xi = \sum_{n,N} e^{-\beta(E_n-\mu N)} = \sum_N z^N Q_N. \quad (6.58)$$

Veja que na mecânica quântica o número de partículas é um operador \hat{N} . Este operador pode ser substituído pelo autovalor N apenas para sistemas com um número fixo de partículas. Para sistemas onde há criação e aniquilação de partículas, o operador $\hat{\rho}$ atua no espaço de de Fock (generalização do espaço de Hilbert formado pela soma direta de todos os espaços de Hilbert com número fixo de partículas). Assim, o traço que aparece na função de partição macrocanônica roda sobre os elementos de matriz calculados com estados no espaço de Fock.

6.7 Elétron em um campo magnético externo

6.8 Partícula livre em uma caixa

- Operador densidade na representação de coordenadas
- Gás ideal