Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

enfoque clásico $\rightarrow$ **ecuaciones de Hamilton**

$3N$ coordenadas y $3N$ impulsos generalizados (sin grados de libertad internos)

espacio de las fases $\boldsymbol{\Gamma}$: c / $\boldsymbol{X}^N$ contiene $3N$ coordenadas y $3N$ momentos $(\boldsymbol{q}^N, \boldsymbol{p}^N)$
$\big(6N$ dimensiones$\big)$ $\searrow$

"microestados" : información microscópica del sistema

$\big(H^N$ hamiltoniano del sistema$\big)$

$$\dot{\boldsymbol{p}}_j = -\frac{\partial H^N}{\partial \boldsymbol{q}_j} \qquad \dot{\boldsymbol{q}}_j = \frac{\partial H^N}{\partial \boldsymbol{p}_j}$$

j-ésima partícula

$\boldsymbol{X}^N(t)$ determinado por condiciones iniciales $\Rightarrow$ trayectorias nunca se cruzan en Γ

en sistemas "termodinámicos" : *incertidumbre* sobre microestados

$\rightarrow$ $\boldsymbol{X}^N$ variable estocástica $6N$-dimensional

podemos conocer valores medios , dispersión ...

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

$\boldsymbol{X}^N$ variable estocástica $6N$-dimensional

densidad de probabilidad $\rho(\boldsymbol{X}^N, t) \quad \to \quad \rho(\boldsymbol{X}^N, t)\, \mathrm{d}\boldsymbol{X}^N$ probabilidad para el microestado en un entorno $\mathrm{d}\boldsymbol{X}^N$ de $\boldsymbol{X}^N$ en t

probabilidad en t de tener un estado en la región $R \subset \Gamma$:

$$P(R) = \int_R \mathrm{d}\boldsymbol{X}^N \, \rho(\boldsymbol{X}^N, t)$$

densidad de probabilidad en $\Gamma \quad \longleftrightarrow \quad$ masa de fluido incompresible

normalización $\quad \leftrightarrow \quad$ conservación de la materia

$$\frac{\mathrm{d}\, P(R)}{\mathrm{d}\, t} = \int_R \frac{\partial\, \rho(\boldsymbol{X}^N, t)}{\partial\, t}\, \mathrm{d}\boldsymbol{X}^N = -\oint_S \rho(\boldsymbol{X}^N, t)\, \dot{\boldsymbol{X}}^N \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S}^N$$

$\dot{\boldsymbol{X}}^N \equiv (\dot{\boldsymbol{q}}^N, \dot{\boldsymbol{p}}^N), \quad S$ encierra a R

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

$$\frac{\mathrm{d}\,P(R)}{\mathrm{d}\,t} = -\underbrace{\oint_S \rho(\boldsymbol{X}^N,t)\;\dot{\boldsymbol{X}}^N\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}^N}$$

flujo saliente a través de S $\quad\longrightarrow\quad$ teorema de Gauss

$$\frac{\mathrm{d}\,P(R)}{\mathrm{d}\,t} = \int_R \frac{\partial\,\rho(\boldsymbol{X}^N,t)}{\partial\,t}\;\mathrm{d}\boldsymbol{X}^N = -\int_R \nabla_{\boldsymbol{X}^N}\cdot\left(\rho(\boldsymbol{X}^N,t)\,\dot{\boldsymbol{X}}^N\right)\;\mathrm{d}\boldsymbol{X}^N$$

$$\nabla_{\boldsymbol{X}^N} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{q}_1},\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{q}_2},\cdots,\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{q}_N},\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}_1},\cdots,\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}_N}\right)$$

$\swarrow$

$$\forall\,R\subset\Gamma\quad\Rightarrow\quad\boxed{\frac{\partial}{\partial\,t}\rho(\boldsymbol{X}^N,t)+\nabla_{\boldsymbol{X}^N}\cdot\left(\rho(\boldsymbol{X}^N,t)\,\dot{\boldsymbol{X}}^N\right)=0}$$

ecuación de continuidad

pero $\quad \nabla_{\boldsymbol{X}^N}\cdot\dot{\boldsymbol{X}}^N = \sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\partial\dot{\boldsymbol{q}}_j}{\partial\boldsymbol{q}_j}+\frac{\partial\dot{\boldsymbol{p}}_j}{\partial\boldsymbol{p}_j}\right)=0$ $\quad$ (por ecs. de Hamilton)

$\hookrightarrow$ $\quad$ ecuación de continuidad $\quad \dfrac{\partial\rho}{\partial t} = -\dot{\boldsymbol{X}}^N\cdot\nabla_{\boldsymbol{X}^N}\,\rho$

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

ecuación de continuidad $\qquad \dfrac{\partial \rho}{\partial t} = -\dot{\boldsymbol{X}}^N \cdot \nabla_{\boldsymbol{X}^N}\, \rho$

definiendo $\qquad \hat{\mathcal{H}} \equiv \sum_{j=1}^{N} \left(\dfrac{\partial H^N}{\partial \boldsymbol{p}_j} \cdot \dfrac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_j} - \dfrac{\partial H^N}{\partial \boldsymbol{q}_j} \cdot \dfrac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_j} \right)$

$$\hookrightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\hat{\mathcal{H}}\rho = -\left[H^N, \rho\right]$$

$[\cdot\,,\cdot]$ corchete de Poisson

operador de Liouville $\hat{L} \equiv -i\hat{\mathcal{H}} \quad \rightarrow$

$$\boxed{i\,\frac{\partial\, \rho}{\partial\, t} = \hat{L}\, \rho}$$

ecuación de Liouville

$\hat{L}$ es hermitiano $\quad\rightarrow\quad$ autovalores λ_j reales , $\{f_j\}$ base ortonormal

$$\hookrightarrow \quad \rho(\boldsymbol{X}^N, 0) = \sum_j C_j\, f_j(\boldsymbol{X}^N) \qquad \rightarrow \qquad \rho(\boldsymbol{X}^N, t) = \sum_j e^{-it\lambda_j}\, C_j\, f_j(\boldsymbol{X}^N)$$

¡¡¡comportamiento oscilatorio!!!

Mecánica clásica y la !&§⛢ %♫#$®★

El operador densidad (Nazareno)

ensamble *:* M sistemas idénticos macroscópicamente , en los diferentes microestados posibles

valor medio temporal de cualquier variable dinámica $=$ promedio sobre el ensamble

$\hookrightarrow$ *"ergodicidad"* : puede no valer en algunos sistemas , aunque **sí en este curso**

c / sistema del ensamble : estado cuántico $|k, t\rangle$ k : todos los números cuánticos

valor de expectación de una variable dinámica $\hat{A}$ en ese estado :

$$A_k(t) = \langle k, t|\hat{A}|k, t\rangle \qquad \big(\langle k, t|k, t\rangle = 1\big)$$

promedio de $\hat{A}$ sobre todo el ensamble :

$$\langle \hat{A}\rangle_M(t) = \frac{1}{M}\sum_{\text{ens}}\langle k, t|\hat{A}|k, t\rangle = \sum_k \omega_k A_k(t)$$

peso estadístico $\omega_k = M_k/M$, M_k sistemas en el estado $|k, t\rangle$

El operador densidad

promedio de $\hat{A}$ sobre todo el ensamble :

$$\langle \hat{A} \rangle_M(t) = \frac{1}{M} \sum_{\text{ens}} \langle k,t|\hat{A}|k,t\rangle = \sum_k \omega_k A_k(t)$$

$\rightarrow$ definimos el *operador densidad*

$$\hat{\rho} = \sum_k \omega_k \, |k,t\rangle \, \langle k,t|$$

$\hookrightarrow$ para cualquier variable $\hat{A}$ (ejercicio)

$$\langle \hat{A} \rangle_M(t) = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}\hat{A}\right)$$

$\rightarrow$ $\hat{\rho}^{\,\dagger} = \hat{\rho}$ (hermitiano)

$\rightarrow$ $\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}) = 1$ (ejercicio**s**)

$\rightarrow$ $\rho_i \equiv \rho_{ii} \geq 0$ (cualquier base)

$\rightarrow$ $\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}) = 1 = \sum_i \rho_i \quad \Rightarrow \quad 0 \leq \rho_i \leq 1 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}^{\,2}\right) \leq 1$ ... **s**)

$\hookrightarrow$ $\sum_{i,j} |\rho_{ij}|^2 \leq 1$

El operador densidad

Estados puros y mezcla

$$\hat{\rho} = \sum_k \omega_k \, |k,t\rangle \, \langle k,t|$$

todos los sistemas en el mismo estado $|k_o,t\rangle$:

$$\langle \hat{A} \rangle_M = A_{k_o} \qquad \hat{\rho} = |k_o,t\rangle\langle k_o,t|$$

$$\rightarrow \quad \hat{\rho}^{\,2} = \hat{\rho}$$

en una base donde $\hat{\rho}$ es diagonal : $\rho_i^2 = \rho_i$

como $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1 = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}^{\,2}) \quad \leftrightarrow \quad \sum_i \rho_i = 1 = \sum_i \rho_i^2 \,, \quad 0 \leq \rho_i \leq 1$

$\Rightarrow \quad \rho_\ell = 1$ y $\rho_{i \neq \ell} = 0$ para algún ℓ (estado **puro**)

$\hat{\rho}$ hermitiana $\leftrightarrow$ diagonalizable $\rightarrow$ diferencia clara *estado puro* y *estado mezcla*

estado **mezcla** : $\hat{\rho}$ diagonal contiene más de un $\rho_i \neq 0 \quad \rightarrow$ no poseemos tanta información

(no predecimos exactamente el estado del sistema)

El operador densidad

$\rightarrow$ siempre conviene pensar expresiones con $\hat{\rho}$ diagonal $\left(\mathrm{Tr}\right.$ no depende de la base$\left.\right)$

si $\hat{\rho}$ es diagonal , c / ρ_i : probabilidad de ocupar $|i\rangle \quad \rightarrow \quad P_i$

$$\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}) = 1 \quad \leftrightarrow \quad \sum_i P_i = 1$$

si $\left[\hat{\rho}, \hat{A}\right] = 0 \quad \rightarrow$ base que diagonalice ambos operadores :

P_i probabilidad de ocupar un estado para el cual $\hat{A}$ posee autovalor A_i

$$\hookrightarrow \quad \langle \hat{A} \rangle_M = \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\hat{A}) = \sum_i \rho_i A_i = \sum_i P_i A_i$$

evolución de un sistema cuántico $\rightarrow$ **ecuación de Schrödinger**

$$i\hbar \, \frac{\mathrm{d}\,|k,t\rangle}{\mathrm{d}t} = \hat{H}|k,t\rangle$$

Evolución de sistemas cuánticos

hamiltoniano $\hat{H}$ y observable $\hat{A}$ independiente de t : para cada $|k,t\rangle$ del ensamble

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle k,t|\hat{A}|k,t\rangle = \langle k,t|[\hat{A},\hat{H}]|k,t\rangle$$

conmutador

$$\langle \hat{A}\rangle_M = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \sum_k \omega_k \langle k,t|\hat{A}|k,t\rangle \qquad \rightarrow$$

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \hat{A}\rangle_M = i\hbar\, \mathrm{Tr}(\dot{\hat{\rho}}\hat{A}) = i\hbar \sum_k \omega_k \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle k,t|\hat{A}|k,t\rangle = \sum_k \omega_k \langle k,t|[\hat{A},\hat{H}]|k,t\rangle$$

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \hat{A}\rangle_M = \langle [\hat{A},\hat{H}]\rangle_M$$

$$\hookrightarrow \quad i\hbar\, \mathrm{Tr}\left(\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t}\hat{A}\right) = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}\,[\hat{A},\hat{H}]\right) = \mathrm{Tr}\left([\hat{H},\hat{\rho}]\,\hat{A}\right)$$

(ejercicio)

$$\mathrm{Tr}\,(\hat{A}\hat{B}) = \mathrm{Tr}\,(\hat{B}\hat{A})$$

válida para cualquier $\hat{A}$ $\quad\rightarrow$

$$i\hbar \frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H},\hat{\rho}]$$

ecuación de Liouville cuántica

(ecuación de Liouville - von Neumann)

Evolución de sistemas cuánticos

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$ *ecuación de Liouville*

operador de Liouville : $\hat{L} = \frac{1}{\hbar}[\hat{H}, \cdot\,] \quad \Rightarrow \quad i\,\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{L}\,\hat{\rho}$

solución formal :

$$\hat{\rho}(t) = e^{-it\hat{L}}\,\hat{\rho}(0) = e^{-it\hat{H}/\hbar}\,\hat{\rho}(0)\,e^{it\hat{H}/\hbar}$$ (ejercicio)

... desarrollar $e^{-it\hat{L}}$ en serie ... binomio de Newton para $[\hat{H}, \cdot\,]$

base (ortonormal) $\{|E_n\rangle\}$ de autofunciones de $\hat{H}$ $\left(\sum_n |E_n\rangle\langle E_n| = \hat{I}\right)$

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{n,m} \langle E_n|\hat{\rho}(0)|E_m\rangle\, e^{-(i/\hbar)(E_n - E_m)t}\, |E_n\rangle\langle E_m|$$

¡¡¡soluciones oscilatorias!!! ***!!!&★§♁ %♫#®★◁⋔??$***

estado estacionario : $\rho_{nm} = \rho_n \delta_{n,m}$ (no hay oscilaciones en $\hat{\rho}(t)$)

$\rightarrow$ $\hat{\rho}$ diagonal $\leftrightarrow$ $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$ $\leftrightarrow$ $[\hat{H}, \hat{\rho}\,] = 0$ equilibrio : $\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = 0$ en ec. Liouville