Termo avanzada

Guía 6: Relaciones de trabajo cuánticas

Termodinámica cuántica

Termodinámica cuántica

A medida que achicamos el tamaño de nuestro sistema, llegará un momento en que empiecen a aflorar los efectos cuánticos.

- Relaciones de trabajo cuánticas
- Máquinas térmicas cuánticas

La termodinámica cuántica también se ocupa de otros asuntos, por ejemplo:

- Fundamentos de la física estadística
- Termodinámica como teoría de recursos

Relaciones de trabajo cuánticas

Procedimiento

- Inicialmente, el sistema está en equilibrio con un reservorio a temperatura T.
- En un cierto instante, aislamos el sistema del reservorio y aplicamos un protocolo por el que el hamiltoniano cambia con el tiempo.
- Al final del protocolo, volvemos a poner al sistema en contacto con el reservorio y dejamos que equilibre.

Cómo medimos el trabajo?

Medimos la energía al inicio y al final del protocolo. La diferencia es el trabajo.

Jarzynski

Jarzynski

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$$

Demostración

Sean H y $\bar{H}$ los hamiltonianos inicial y final, y sean $\{|\psi_n\rangle, E_n\}$ y $\{|\bar{\psi}_n\rangle, \bar{E}_n\}$ los autovectores y autovalores correspondientes.

$$\langle e^{-\beta W}\rangle = \sum_{m,n} P(E_m, \bar{E}_n) e^{-\beta(\bar{E}_n - E_m)}$$

$$P(E_m, \bar{E}_n) = P(E_m) P(\bar{E}_n | E_m) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m} |\langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle|^2$$

$$\Rightarrow \langle e^{-\beta W}\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta \bar{E}_n} |\langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle|^2$$

Demostración

$$
\begin{aligned}
\langle e^{-\beta W} \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta \bar{E}_n} |\langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle|^2 \\
&= \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta \bar{E}_n} \langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle \langle \psi_m | U^\dagger | \bar{\psi}_n \rangle \\
&= \frac{1}{Z} \sum_{n} e^{-\beta \bar{E}_n} \langle \bar{\psi}_n | U U^\dagger | \bar{\psi}_n \rangle \\
&= \frac{1}{Z} \sum_{n} e^{-\beta \bar{E}_n} = \frac{\bar{Z}}{Z} = e^{-\beta \Delta F}
\end{aligned}
$$

Crooks

Crooks

Si $P(W)$ es la probabilidad de hacer un trabajo W en el protocolo directo y $P^*(W)$ es la probabilidad de W en el protocolo inverso,

$$\frac{P(W)}{P^*(-W)} = e^{\beta(W-\Delta F)}$$

Demostración

Tanto para calcular $P(W)$ como $P^*(-W)$, sumamos sobre todos los m, n tales que $\bar{E}_n - E_m = W$.

$$P(W) = \sum_{m,n} P(E_m, \bar{E}_n) = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta E_m} |\langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle|^2$$

$$P^*(-W) = \sum_{m,n} P^*(\bar{E}_n, E_m) = \frac{1}{\bar{Z}} \sum_{m,n} e^{-\beta \bar{E}_n} |\langle \psi_m | U^\dagger | \bar{\psi}_n \rangle|^2$$

Demostración

Tanto para calcular $P(W)$ como $P^*(-W)$, sumamos sobre todos los m, n tales que $\bar{E}_n - E_m = W$.

$$P(W) = \sum_{m,n} P(E_m, \bar{E}_n) = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta E_m} |\langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle|^2$$

$$P^*(-W) = \sum_{m,n} P^*(\bar{E}_n, E_m) = \frac{1}{\bar{Z}} \sum_{m,n} e^{-\beta \bar{E}_n} |\langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle|^2$$

Demostración

Tanto para calcular $P(W)$ como $P^*(-W)$, sumamos sobre todos los m, n tales que $\bar{E}_n - E_m = W$.

$$P(W) = \sum_{m,n} P(E_m, \bar{E}_n) = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta E_m} |\langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle|^2$$

$$P^*(-W) = \sum_{m,n} P^*(\bar{E}_n, E_m) = \frac{e^{-\beta W}}{\bar{Z}} \sum_{m,n} e^{-\beta E_m} |\langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle|^2$$

Demostración

Tanto para calcular $P(W)$ como $P^*(-W)$, sumamos sobre todos los m, n tales que $\bar{E}_n - E_m = W$.

$$P(W) = \sum_{m,n} P(E_m, \bar{E}_n) = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta E_m} |\langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle|^2$$

$$P^*(-W) = \sum_{m,n} P^*(\bar{E}_n, E_m) = e^{-\beta W} \frac{Z}{\bar{Z}} P(W)$$

Demostración

Tanto para calcular $P(W)$ como $P^*(-W)$, sumamos sobre todos los m, n tales que $\bar{E}_n - E_m = W$.

$$P(W) = \sum_{m,n} P(E_m, \bar{E}_n) = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta E_m} |\langle \bar{\psi}_n | U | \psi_m \rangle|^2$$

$$P^*(-W) = \sum_{m,n} P^*(\bar{E}_n, E_m) = e^{-\beta(W - \Delta F)} P(W)$$

Hay algo insatisfactorio

Supongamos que queremos medir el trabajo asociado al proceso $\rho \to U\rho U^\dagger$ para un estado inicial ρ cualquiera (no necesariamente térmico).

Después de la primera medición de la energía, el sistema está en el estado $|\psi_n\rangle$ con probabilidad $P(E_n)$

$$\Rightarrow \rho_i = \sum_n P(E_n)|\psi_n\rangle\langle\psi_n| \neq \rho$$

El trabajo que medimos no corresponde a $\rho \to U\rho U^\dagger$ sino a $\rho \to U\rho_i U^\dagger$.

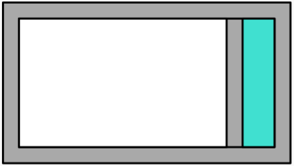
Actualmente se investigan otras posibles definiciones del trabajo que mitiguen esta deficiencia.

Fundamentos de física estadística

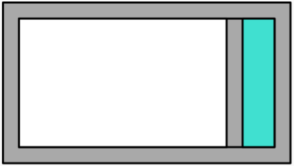
Postulado de equiprobabilidad

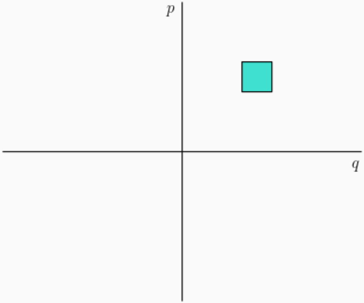
Postulado de equiprobabilidad: para un sistema aislado en equilibrio, todos los microestados son igualmente probables.

Problemas del postulado

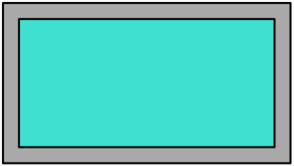


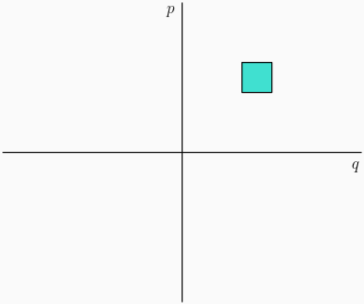
Problemas del postulado



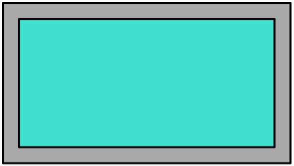


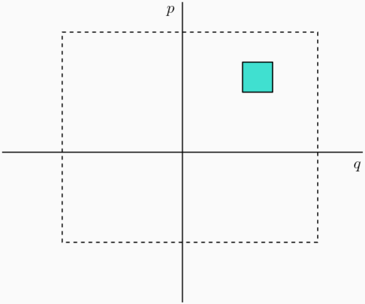
Problemas del postulado



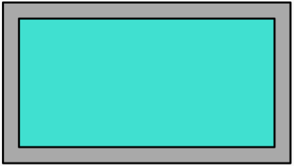


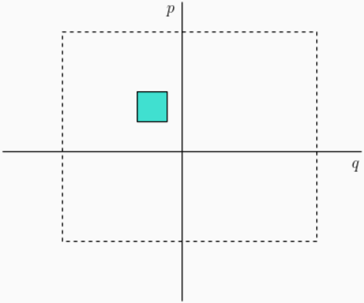
Problemas del postulado





Problemas del postulado





El entrelazamiento nos ayuda

Sistema S en contacto con reservorio R. El universo $U = S + R$ está aislado con energía $E \Rightarrow$ Su estado se encuentra en el subespacio

$$\mathcal{H}_E \subseteq \mathcal{H}_U = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_R$$

Entrelazamiento $\Rightarrow$ Incluso aunque el estado de U sea puro, el de S puede ser mixto.

El entrelazamiento nos ayuda

Sea Ω el estado de U dictado por el principio de equiprobabilidad,

$$\Omega = \frac{\mathbb{1}_E}{\dim \mathcal{H}_E}$$

Popescu et al, Nature '06: si R es mucho más grande que S, entonces para casi todos los estados puros de U se tiene

$$\rho_S \simeq \Omega_S$$

$\Rightarrow$ Para S, es como si U estuviera en el estado Ω.

Referencias

- Comprobación experimental de Jarzynski: Cerisola et al, Nature Com 2017 https://www.nature.com/articles/s41467-017-01308-7
- Definiciones del trabajo en mecánica cuántica: Baumer et al, en "Thermodynamics in the quantum regime", Springer 2018 https://arxiv.org/pdf/1805.10096.pdf
- Fundamentos de física estadística: Popescu et al, Nature 2006 https://static1.squarespace.com/static/54563869e4b07b34ee649b68/t/54cfc7bde4b0db114ff20a2e/1422903229651/089.+nphys444.pdf
- Una charla maravillosa sobre teoría de recursos, de Robert Spekkens (Perimeter Institute) https://youtu.be/9WNftI1bvy4
- Un review sobre termodinámica cuántica: Goold et al, Journal of Physics A 2016 https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1751-8113/49/14/143001/pdf