Temas avanzados de termodinámica y física estadística – 1er. cuatrimestre de 2015

Guía 8: *Relaciones de trabajo cuánticas*

Se trata de verificar la identidad de Jarzynski,

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

y la identidad de Crooks,

$$\frac{\rho_F(W)}{\rho_R(-W)} = e^{\beta(W-\Delta F)}$$

para un sistema cuántico muy sencillo. Un espín $1/2$ es preparado en un estado térmico con temperatura $1/\beta$ en presencia de un campo magnético constante en la dirección x. El hamiltoniano de equilibrio es

$$\hat{H}_0 = \mu \mathbf{B}_0 \cdot \hat{\boldsymbol{s}} = b\, s_x.$$

(a) Escribir el operador matriz densidad en términos de los proyectores sobre los autoestados del hamiltoniano, su representación matricial en la base de los autoestados del operador $\hat{s}_x$ y calcular la función de partición inicial, Z_0. ¿Cuánto valdría la función de partición si el campo, a igual módulo, apuntara en cualquier otra dirección?

Hasta tiempo $t = 0$ el sistema está en equilibrio. En $t = 0$ el sistema se aísla térmicamente y se mide su energía, que puede tomar dos valores, $E_0 = \pm b/2$. El estado del sistema luego de la medición es el autoestado $|\psi_0\rangle$ correspondiente al valor medido de la energía.

(b) Calcular la probabilidad de cada resultado, $P\left(E_0 = \pm\frac{1}{2}b\right)$.

A partir de $t = 0$ el campo magnético rota en el plano xy con velocidad angular ω,

$$\mu \mathbf{B}(t) = b \left(\cos\omega t\ \hat{x} + \sin\omega t\ \hat{y}\right),$$

hasta que ωt alcanza el valor ϕ_f cuando $t = t_f$. El estado del sistema durante este intervalo se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\,|\psi(t)\rangle = b(\cos\omega t\ \hat{s}_x + \sin\omega t\ \hat{s}_y)\ |\psi(t)\rangle,$$

con la condición inicial $|\psi(0)\rangle = |\psi_0\rangle$. Estamos tomando $\hbar = 1$. Para indicar la condición inicial particular, escribiremos la solución correspondiente como

$$|\psi(t, \psi_0)\rangle.$$

En $t = t_f$ vuelve a medirse la energía del sistema, que puede tomar nuevamente los valores $E_f = \pm b/2$. El hamiltoniano a tiempo t_f es

$$\hat{H}_f = b(\cos\phi_f\ \hat{s}_x + \sin\phi_f\ \hat{s}_y).$$

Conviene introducir la notación

$$|\psi_{\pm}(\phi)\rangle \tag{1}$$

para denominar a los autoestados del hamiltoniano cuando el campo magnético ha rotado un ángulo ϕ. Es decir,

$$(\cos\phi\ \hat{s}_x + \sin\phi\ \hat{s}_y)\ |\psi_{\pm}(\phi)\rangle = \pm\tfrac{1}{2}\ |\psi_{\pm}(\phi)\rangle\,.$$

(c) Resolver la ecuación anterior y escribir $|\psi_{\pm}(\phi)\rangle$ en términos de los autoestados del operador $\hat{s}_z$. Notar que el resultado puede depender de una fase arbitraria para cada valor de ϕ.

La probabilidad de cada valor de E_f viene dada por

$$P\left(E_f = \pm\tfrac{1}{2}b \,\middle|\, \psi_0\right) = \left|\langle\psi_{\pm}(\phi_f)\,|\,\psi(t,\psi_0)\rangle\right|^2 \tag{2}$$

y depende del estado inicial del sistema que resultó de la primera medición, por eso la escribimos como una probabilidad condicional.

Definimos ahora el trabajo como $W = E_f - E_i$. Es evidente que toma sólo 3 valores posibles: $-b$, 0 y b. El primer resultado se obtiene si la primera medición arroja el valor $E_0 = b/2$ y la segunda, $E_f = -b/2$. La probabilidad de que esto ocurra es igual a la probabilidad de obtener $E_0 = b/2$ en la primera medición por la probabilidad de obtener $E_f = -b/2$ en la segunda dado que se obtuvo $b/2$ en la primera:

$$P(W = -b) = P\left(-\tfrac{1}{2}b \,\middle|\, \psi_+(0)\right)\ P\left(\tfrac{1}{2}b\right),$$

donde $P\left(\tfrac{1}{2}b\right)$ es la probabilidad definida en el ítem (b).

(d) Escribir las expresiones análogas para los otros dos valores de W.

Lo único que está faltando aquí es encontrar $|\psi(t,\psi_0)\rangle$ para poder calcular las probabilidades condicionales. Un camino posible es escribir todo en la base de los autoestados $|\pm\rangle$ del operador $\hat{s}_z$. En esta base el hamiltoniano es la matriz

$$\mathbf{H} = \frac{b}{2}\begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix},$$

y los estados $|\psi(t)\rangle = c_1(t)\ |+\rangle\ +\ c_2(t)\ |-\rangle$ están representados por vectores

$$|\psi(t)\rangle \to \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix}.$$

La ecuación de Schrödinger en esta representación queda escrita como

$$\dot{c}_1 = -\frac{ib}{2} e^{-i\omega t}\, c_2$$

$$\dot{c}_2 = -\frac{ib}{2} e^{i\omega t}\, c_1.$$

Las dos condiciones iniciales que interesan son los autoestados del hamiltoniano inicial, cuando el ángulo ϕ es igual a cero:

$$|\psi_\pm(0)\rangle \to \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}. \tag{3}$$

Recordar la notación introducida en la ec. (1). Como siempre, esta elección de los autoestados del hamiltoniano para $\phi = 0$ puede modificarse por fases constantes arbitrarias multiplicando cada vector. Siguiendo el libro de Landau y Lifshitz, *Quantum mechanics* §114, el método de solución de estas ecuaciones consiste en definir nuevas variables

$$x_1 = e^{i\omega t/2}\, c_1, \qquad x_2 = e^{-i\omega t/2}\, c_2,$$

con lo que las ecuaciones para las x_i resultan con coeficientes constantes.

(e) Verificar que las x_i satisfacen la ecuación

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} \omega & -b \\ -b & -\omega \end{pmatrix} \mathbf{x},$$

cuya solución es

$$x_1(t) = A e^{-i\Omega t/2} + B e^{i\Omega t/2},$$

$$x_2(t) = b \left(\frac{A e^{-i\Omega t/2}}{\Omega - \omega} - \frac{B e^{i\Omega t/2}}{\Omega + \omega} \right),$$

donde $\Omega = \sqrt{\omega^2 + b^2}$.

(f) Encontrar las funciones $c_i(t)$ para el par de condiciones iniciales (3).

(g) Calcular las 4 probabilidades de transición (2)

$$P\left(E_f = \pm\tfrac{1}{2} b \,\middle|\, \psi_0 \right) = \left| \langle \psi_\pm(\phi_f) \,|\, \psi(t, \psi_0) \rangle \right|^2$$

cuando $|\psi_0\rangle = |\psi_\pm(0)\rangle$. En carácter de muestra, la primera de ellas es

$$P\left(\tfrac{1}{2} b \,\middle|\, \psi_+(0) \right) = \frac{b^2 + \omega^2 \cos^2\left(\dfrac{\phi_f \Omega}{2\omega} \right)}{\Omega^2}.$$

En esta expresión el valor de t_f ha sido escrito en términos del ángulo final $\phi_f = \omega t_f$; esto tiene una razón que se verá luego.

(h) A partir de todo lo calculado hasta aquí verificar que se cumple la identidad de Jarzynski.

Para verificar la identidad de Crooks es necesario considerar el proceso inverso, cuando el sistema está termalizado según el campo en la dirección ϕ_f y el campo magnético entre $t = 0$ y t_f sigue la trayectoria

$$\mathbf{B}(t)_R = -b\left[\cos\omega(t_f - t)\,\hat{x} + \sin\omega(t_f - t)\,\hat{y}\right].$$

Debido al carácter particular del campo magnético frente a la inversión temporal, aquí no solamente estamos revirtiendo la evolución temporal del campo sino que también estamos cambiando su signo.

(i) Para convencerse de lo anterior con un ejemplo sencillo, considerar un campo $\mathbf{B}(t) = B(t)\,\hat{z}$ y un estado inicial $|\psi(0)\rangle = |+\rangle$ autoestado del operador $\hat{s}_z$. Resolver la ecuación de Schrödinger y encontrar el estado $|\psi_f\rangle$ a tiempo t_f. Luego tomar como condición inicial el estado $|\psi_f\rangle$ y hacerlo evolucionar hasta tiempo t_f con un campo $\mathbf{B}_R(t) = e_B B(t_f - t)\,\hat{z}$. ¿Cuánto debe valer e_B para que el sistema regrese al estado $|+\rangle$?

(j) Con unas pocas sustituciones es fácil encontrar las probabilidades para el proceso inverso. Hecho esto, verifique la identidad de Crooks para cada valor posible del trabajo.

(k) Este problema permite ver un ejemplo del llamado teorema adiabático. La idea es ver qué pasa cuando la rotación del campo es infinitamente lenta. Para eso, tomar como condición inicial el autoestado $|\psi_+(0)\rangle$, correspondiente al campo apuntando en la dirección x, y escribir el estado del sistema cuando el campo apunta en la dirección $\phi = \omega t$. Ahora tomar el límite $\omega \to 0$ y $t \to \infty$, manteniendo ϕ constante (la rotación es infinitamente lenta, pero tenemos un tiempo infinito para esperar a que el campo apunte en la dirección ϕ.) ¿Cuál es el estado del sistema en este límite? Relacionar este resultado con las probabilidades de transición calculadas en los ítems anteriores.

(l) Por último, el otro caso extremo es el de la variación infinitamente rápida de ϕ. Suponiendo que el estado inicial es $|\psi_+(0)\rangle$, encontrar el estado final cuando el campo ha rotado un ángulo ϕ en un tiempo t, en el límite en que $\omega \to \infty$, $t \to 0$ y $\omega t = \phi$. Analizar en particular el caso $\phi = \pi$, que corresponde a una inversión del campo. Relacionar esto con las probabilidades de transición calculadas en los ítems anteriores.

Respecto de estos dos últimos ítems, pueden consultar el capítulo XVII del segundo volumen del libro de Messiah.