Entropia estatística

Entropia mede o grau de incerteza sobre o estado de um sistema físico.

Suponha que se conheça o valor X de uma variável aleatória. A entropia de Shannon quantifica a informação obtida, em média, com o conhecimento de X. Alternativamente, a entropia mede a incerteza antes de conhecermos o valor de X.

$\Rightarrow$ visões complementares $\begin{cases} \text{incerteza antes da medida} \\ \text{quantidade de informação após a medida} \end{cases}$

As questões de Shannon:

i) Que recursos são necessários para se mandar informação através de um canal de comunicação?

ii) Quanto de informação pode ser enviado seguramente?

$\{e_m\}$ conjunto de eventos $m = 1 \ldots M$

$\{p_m\} \to$ probabilidades $\Rightarrow p_m \geq 0$ e $\sum_m p_m = 1$.

Entropia da distribuição de probabilidades P.

$$S[P] = -\sum_{m=1}^{M} p_m \ln p_m \quad \to \text{entropia de Shannon } (H)$$

$$\text{Se } p_m = 0 \Rightarrow p_m \ln p_m = \lim_{x \to 0} x \ln x = 0$$

Casos extremos:

i) P dá informação completa $\Rightarrow$ ex. $p_1 = 1$ $p_{m \neq 1} = 0$

$\Rightarrow S[P] = 0$!

ii) P dá a informação mais incompleta possível $\Rightarrow$

$p_m = 1/M \Rightarrow S[P] = -\frac{M}{M} \ln \frac{1}{M} = \ln M$.

$\Rightarrow$ q.to maior a entropia maior a ignorância (menor informação) sobre o sistema

$\Rightarrow \quad 0 \leq S[P] \leq \ln M$

Dem:

extremizar $S[\mathcal{P}]$ dado $\sum_m p_m = 1$.

$$\Rightarrow \left(\sum_m p_m - 1\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta S[\mathcal{P}] - \lambda\delta\left(\sum p_m - 1\right) = 0$$

$$\delta S = \sum_m - \delta p_m \ln p_m - \delta p_m - \lambda \sum_m \delta p_m = 0$$

$$\Rightarrow -\sum_m \left[\ln p_m + (\lambda+1)\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln p_m = -(\lambda+1)$$

$$p_m = e^{-(\lambda+1)} \quad \Rightarrow \quad M e^{-(\lambda+1)} = 1$$

$$\Rightarrow \quad -(\lambda+1) = \ln \frac{1}{M} \quad \Rightarrow \quad p_m = \frac{1}{M} \; !$$

como $\exists$ $S[\mathcal{P}] = 0$ $(p_m = 1)$ $\Rightarrow$ $p_m = \frac{1}{M}$ é máximo!

Seja $\{e'_m\}$ independente de $\{e_m\}$.

$\Rightarrow$ $p_{m,m'} = p_m p_{m'}$; probabilidade conjunta $\mathcal{P} \otimes \mathcal{P}'$

$$S[\mathcal{P} \otimes \mathcal{P}'] = S[\mathcal{P}] + S[\mathcal{P}']$$

Se $\{e'_m\}$ e $\{e_m\}$ ñ são independentes:

$$S[\mathcal{P} \otimes \mathcal{P}'] \leq S[\mathcal{P}] + S[\mathcal{P}'] \quad \text{(subaditividade)}$$

dem: usando que $x - 1 \geq \ln x$. se $x > 0$

$$\sum_{mm'} p_{mm'} \ln \frac{p_m p_{m'}}{p_{mm'}} \leq \sum_{mm'} p_{mm'} \left(\frac{p_m p_{m'}}{p_{mm'}} - 1\right)$$

$$= \sum_{mm'} p_m p_{m'} - \sum_{mm'} p_{mm'} = 1 - 1 = 0$$

$$\Rightarrow -\sum_{mm'} p_{mm'} \ln p_{mm'} \leq -\sum_m p_{mm'} \ln p_m - \sum_{m'} p_{mm'} \ln p_{m'}$$

$\Rightarrow$ $S[\mathcal{P} \otimes \mathcal{P}'] \leq S[\mathcal{P}] + S[\mathcal{P}']$ (= se $x = 1 \Rightarrow p_{mm'} = p_m p_{m'}$)

Entropia estatística de uma mistura quântica

$\hat{\rho} = \sum_n p_n \, |\psi^{(n)}\rangle\langle\psi^{(n)}|$ $\Rightarrow$ diagonalização $(\rho = \rho^{+})$

$\Rightarrow \hat{\rho} = \sum_m p_m \, |m\rangle\langle m|$ $\qquad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}$.

$\Rightarrow S[\hat{\rho}] \equiv -k \sum_m p_m \ln p_m = -k \, \mathrm{tr}\, \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$

$\rightarrow$ k - constante para comparação com a entropia Termodinâmica.

Entropia de $|\psi\rangle$ puro: $S[|\psi\rangle\langle\psi|] = 0$!

Composição de sistemas:

Vamos supor dois sistemas em $\mathcal{H}^{(1)}$ e $\mathcal{H}^{(2)}$ (esp. Hilbert) não-correlacionados. Em geral: $\hat{\rho} = \sum_{a_1 a_2 b_1 b_2} \langle a_1 a_2|\hat{\rho}|b_1 b_2\rangle |a_1 a_2\rangle\langle b_1 b_2|$

$\Rightarrow \mathcal{H} = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)} \longrightarrow \hat{\rho}^{(1)}$ e $\hat{\rho}^{(2)}$

$\hat{\rho} = \hat{\rho}^{(1)} \otimes \hat{\rho}^{(2)} \Rightarrow \rho_{a_1 a_2; b_1 b_2} = \rho^{(1)}_{a_1 b_1} \rho^{(2)}_{a_2 b_2}$

$\Rightarrow$ na forma diagonal: $\rho_{a_1 a_2; b_1 b_2} = \rho^{(1)}_{a_1 b_1} \rho^{(2)}_{a_2 b_2} \delta_{a_1 b_1} \delta_{a_2 b_2}$

$\mathrm{tr}\, \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = \sum_{a_1 a_2} \rho^{(1)}_{a_1 a_1} \rho^{(2)}_{a_2 a_2} \left(\ln \rho^{(1)}_{a_1 a_1} + \ln \rho^{(2)}_{a_2 a_2} \right)$

$= \mathrm{tr}\, \hat{\rho}^{(1)} \ln \hat{\rho}^{(1)} + \mathrm{tr}\, \hat{\rho}^{(2)} \ln \hat{\rho}^{(2)} \Rightarrow S[\hat{\rho}] = S[\hat{\rho}^{(1)}] + S[\hat{\rho}^{(2)}]$

Quando os sistemas são correlacionados:

Traços parciais: $\tilde{\rho}^{(1)} \equiv \mathrm{tr}_2 \hat{\rho} = \sum_{a_2} \rho_{a_1 a_2; b_1 a_2} = \tilde{\rho}^{(1)}_{a_1 b_1}$

$\tilde{\rho}^{(2)} = \mathrm{tr}_1 \hat{\rho} = \sum_{a_1} \rho_{a_1 a_2; a_1 b_2} = \tilde{\rho}^{(2)}_{a_2 b_2}$

$A = A^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)} \Rightarrow \langle A \rangle = \mathrm{tr} \langle \hat{\rho} A \rangle = \mathrm{tr}_1 [\tilde{\rho}^{(1)} A^{(1)}]$

$\Rightarrow S[\hat{\rho}] \leq S[\tilde{\rho}^{(1)}] + S[\tilde{\rho}^{(2)}]$ $\Bigg\}$ que pode ser demonstrado se $X \equiv \hat{\rho}$ e $Y \equiv \tilde{\rho}^{(1)} \tilde{\rho}^{(2)}$ + Teorema abaixo.

Se X e Y são hermitianos e positivos
$\mathrm{Tr}\, X \ln Y - \mathrm{Tr}\, X \ln X \leq \mathrm{Tr}\, Y - \mathrm{Tr}\, X$

$$\Rightarrow \begin{cases} X|m\rangle = x_m |m\rangle & x_m > 0 \\ Y|q\rangle = y_q |q\rangle & y_q > 0 \end{cases}$$

$$\mathrm{tr}\, X \ln Y = \sum_m \langle m | X \sum_q |q\rangle\langle q| \ln y_q |m\rangle$$

$\Rightarrow$ lado esquerdo:

$$= \sum_{mq} x_m \langle m|q\rangle \ln y_q \langle q|m\rangle - \sum x_m \ln x_m$$

Mas $\sum_q |\langle m|q\rangle|^2 = 1$. Então usando $\ln x \leq x - 1$, $x > 0$
se $x = y_q / x_m$

$$\sum_{mq} |\langle m|q\rangle|^2 x_m \ln \frac{y_q}{x_m} \leq \sum_{mq} |\langle m|q\rangle|^2 (y_q - x_m)$$

$$= \mathrm{tr}\, Y - \mathrm{tr}\, X$$

$=$ se aplica p/ $x = y_q / x_m = 1$ ou $|\langle m|q\rangle|^2 = 0$
$\Rightarrow X = Y$.

Evolução Temporal de S:

$$f(A) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) A^n$$

$$\frac{dA^n}{dt} = \frac{dA}{dt} A^{n-1} + A \frac{dA}{dt} A^{n-2} + \dots + A^{n-1} \frac{dA}{dt}$$

$$\mathrm{Tr}\left(\frac{d}{dt} A^n\right) = n\, \mathrm{Tr}\left(A^{n-1} \frac{dA}{dt}\right)$$

$$\mathrm{Tr}\left(\frac{d}{dt} f(A)\right) = \mathrm{Tr}\left(f'(A) \frac{dA}{dt}\right)$$

$$\frac{d}{dt} \mathrm{tr}\, f(A) = \mathrm{Tr}\left(f'(A) \frac{dA}{dt}\right)$$

$f(A) \to f(\rho) = -k \rho \ln \rho \Rightarrow f' = -k \ln \rho - k$

$$\Rightarrow \mathrm{tr}\,\frac{df}{dt} = \mathrm{tr}\left[(-k\ln\hat{\rho} - k)\frac{d\hat{\rho}}{dt}\right] = -k\,\mathrm{tr}\left(\ln\hat{\rho}\,\frac{d\hat{\rho}}{dt}\right) + k\frac{d}{dt}\underbrace{\mathrm{tr}\,\hat{\rho}}_{1}$$

$$\Rightarrow \frac{dS}{dt} = -k\,\mathrm{Tr}(\ln\hat{\rho})\frac{d\hat{\rho}}{dt}$$

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[H,\hat{\rho}]$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k}{i\hbar}\mathrm{Tr}(\ln\hat{\rho})[H,\hat{\rho}] = -\frac{k}{i\hbar}\mathrm{Tr}\left(H[\ln\hat{\rho},\hat{\rho}]\right)$$

$$= 0$$

Distribuição de Boltzmann:

grande número de estados microscópicos compatíveis com os vínculos macroscópicos. $\Rightarrow$ qual a probabilidade $\{p_m\}$, que determina $\hat{\rho} = \sum_m p_m |m\rangle\langle m|$ sujeito a determinados vínculos macroscópicos?

distribuição sem viés: $p_m = \frac{1}{M}$ em M estados acessíveis

Duas possibilidades:

i) $E - \frac{\Delta E}{2} < E < E + \Delta E/2$ $\qquad E \gg \Delta E$ mas $\Delta E \gg \frac{1}{\rho(E)}$

$\rho(E)$ - densidade de estados $\qquad \Rightarrow H|n\rangle = E_n|n\rangle$

$E - \frac{\Delta E}{2} < E_n < E + \frac{\Delta E}{2} \quad \Rightarrow p_n = \frac{1}{\rho(E)\Delta E} = \frac{1}{M}$

$\Rightarrow \hat{\rho} = \sum_n \frac{1}{M}|n\rangle\langle n| \qquad \Rightarrow S = k\ln M$

ii) valores médios fixos: ex: $\langle H\rangle = \mathrm{tr}\,\hat{\rho}H = E$

ou conjunto de $\hat{A}$'s $\qquad a_i = \langle\hat{A}_i\rangle = \mathrm{tr}\,\hat{\rho}\hat{A}_i$

Postulado:

Entre todos os $\hat{\rho}$'s compatíveis com vínculos macroscópicos o estado de equilíbrio é dado pelo que satisfaz $S[\hat{\rho}] =$ máxima.

$$\Rightarrow \frac{1}{k}\tilde{S}[\hat{\rho}] = -\mathrm{tr}\,\hat{\rho}\ln\hat{\rho} + \sum_i \lambda_i(\mathrm{Tr}\,\hat{\rho}\hat{A}_i - a_i) - \lambda_0(\mathrm{Tr}\,\hat{\rho} - 1)$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{\rho}_B = \frac{1}{Z} e^{\sum_i \lambda_i \hat{A}_i}} \quad \boxed{Z = \mathrm{tr}\, e^{\sum \lambda_i \hat{A}_i}} \quad \text{e } \mathrm{tr}\,\hat{\rho}_B = 1.$$

$\hat{\rho}_B$ - distribuição de Gibbs-Boltzmann.

$$S_B = S[\hat{\rho}_B] = -k\,\mathrm{tr}\,\hat{\rho}_B \ln\hat{\rho}_B = k\ln Z - k\sum_i \lambda_i a_i$$

que, por construção, é um extremo.

S_B é máximo: Seja $\hat{\rho}$ tal que $\mathrm{tr}\,\hat{\rho}\hat{A}_i = a_i$

dem: sabemos que $\mathrm{tr}\, x\ln y - \mathrm{tr}\, x\ln x \leq \mathrm{tr}\, y - \mathrm{tr}\, x$.

$\Rightarrow y \to \hat{\rho}_B$ e $x = \hat{\rho} \Rightarrow \mathrm{tr}\,\hat{\rho}_B = \mathrm{tr}\,\hat{\rho} = 1$

$$-\mathrm{tr}\,\hat{\rho}\ln\hat{\rho} \leq -\mathrm{tr}\,\hat{\rho}\ln\hat{\rho}_B = \ln Z - \sum_i \lambda_i\,\mathrm{tr}\,\hat{\rho}\hat{A}_i$$
$$= \ln Z - \sum_i \lambda_i a_i = S_B$$

$$\Rightarrow S[\hat{\rho}] \leq S_B$$

Transformações de Legendre:

$$Z = \mathrm{tr}\, e^{\sum_j \lambda_j \hat{A}_j} \Rightarrow \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} = \mathrm{tr}\,\hat{A}_i\, e^{\sum_j \lambda_j \hat{A}_j}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} = \frac{\mathrm{tr}\,\hat{A}_i\, e^{\sum_j \lambda_j \hat{A}_j}}{Z} = \mathrm{tr}\,\hat{\rho}\hat{A}_i = a_i \quad \left(= \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} \right)$$

$\Rightarrow$ como $S_B = k\ln Z - k\sum_i \lambda_i a_i$

$$\frac{S_B}{k} = \ln Z - \sum_i \lambda_i \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} \to \frac{S_B}{k} \text{ é transf. Leg de } \ln Z$$

$$d\ln Z = \sum_i \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} d\lambda_i = \sum_i \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} d\lambda_i = \sum_i a_i\, d\lambda_i$$

$$\Rightarrow \quad dS_B = k \, d\ln Z - k \sum_i a_i \, d\lambda_i - k \sum_i \lambda_i \, da_i$$
$$= -k \sum_i \lambda_i \, da_i$$

—— x ——

Propriedades de concavidade e convexidade de S_B e $\ln Z$. $\quad [A_i, A_j] = 0$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \mathrm{tr}\left[\hat{A}_i \hat{A}_j \, e^{\sum_k \lambda_k \hat{A}_k}\right] = Z \langle \hat{A}_i \hat{A}_j \rangle$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \lambda_i}\right)\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \lambda_j}\right) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}$$

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \langle \hat{A}_i \hat{A}_j \rangle - a_i a_j = \langle (\hat{A}_i - a_i)(\hat{A}_j - a_j) \rangle$$

mas $\quad \dfrac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \dfrac{\partial}{\partial \lambda_i}\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_j} = \dfrac{\partial a_i}{\partial \lambda_j} = \dfrac{\partial a_j}{\partial \lambda_i}$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial a_i}{\partial \lambda_j} = \frac{\partial a_j}{\partial \lambda_i} = \langle (\hat{A}_i - a_i)(\hat{A}_j - a_j) \rangle$$

que é o Teorema da <u>flutuação-resposta</u>.

Definindo $\hat{B} = \sum_k \alpha_k (\hat{A}_k - a_k)$ onde $\alpha_k \in \mathbb{R}$.

$$\hat{B}^2 = \sum_{ij} \alpha_i \alpha_j (\hat{A}_i - a_i)(\hat{A}_j - a_j)$$

$$\Rightarrow \quad \sum_{ij} \alpha_i \alpha_j \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \langle \hat{B}^2 \rangle \geq 0$$

$\Rightarrow \quad C_{ij} = \dfrac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \geq 0 \quad \Rightarrow \ln Z$ é convexa em λ_i

$\Rightarrow$ como S_B é Transf. Legendre de $\ln Z \Rightarrow$ côncava

Ensembles canônico e gran-canônico

$$Z = \mathrm{tr}\, e^{-\beta H} \qquad = \lambda_1 = -\beta$$

$$\Rightarrow \hat{\rho}_B = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} = \frac{1}{Z}\sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n| \qquad H|n\rangle = E_n|n\rangle$$

Se $H = H^{(1)} + H^{(2)}$ $\qquad [H^{(1)}, H^{(2)}] = 0$

$|l\rangle = |a_1\rangle \otimes |a_2\rangle \qquad |m\rangle = |b_1\rangle \otimes |b_2\rangle$

$$\langle l|H|m\rangle = \langle b_1 b_2| H^{(1)} + H^{(2)} |a_1 a_2\rangle$$
$$= H^{(1)}_{b_1a_1}\delta_{b_2a_2} + H^{(2)}_{b_2a_2}\delta_{b_1a_1}$$

$$\Rightarrow \langle l|e^{-\beta H}|m\rangle = e^{-\beta H^{(1)}_{b_1a_1}} e^{-\beta H^{(2)}_{b_2a_2}} \delta_{b_2a_2}\delta_{b_1a_1}$$

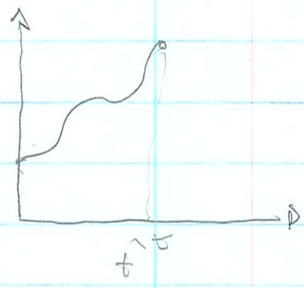
$$\Rightarrow Z = \mathrm{tr}\, e^{-\beta H} = \mathrm{tr}\, e^{-\beta H^{(1)}}\, \mathrm{tr}\, e^{-\beta H^{(2)}} = Z_1 Z_2$$

$A_1 = H$ e $A_2 = N$ $\Rightarrow \lambda_1 = -\beta \quad \lambda_2 = \alpha$

$$\Rightarrow Z_G = \mathrm{tr}\, e^{-\beta H + \alpha N} \qquad \hat{\rho}_B = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta H} e^{\alpha N}$$

$$K(x,t;x',0) = \langle x| e^{-iHt/\hbar}|x'\rangle$$

$$+\frac{it}{\hbar} \to \beta \Rightarrow t \to -i\hbar\beta$$



$$\Rightarrow K(x,-i\hbar\beta;x',0) = \rho(x,x';\beta)$$

$$K(x,t;x',0) = \int \mathcal{D}q(t')\, e^{\frac{i}{\hbar}S[q(t')]} \qquad S[q(t')] = \int_0^t dt' \left\{\frac{1}{2} m\dot{q}^2 - V(q)\right\}$$

$t \to -i\hbar\beta$

$$\rho(x,x';\beta) = \int \mathcal{D}q(\tau')\, e^{-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\hbar\beta}\left\{\frac{1}{2} m\left(\frac{dq}{d\tau'}\right)^2 + V(q)\right\}d\tau'}$$