

Digression: information, entropy, and Boltzmann factor (classical view)

Informação de um evento i é $-\ln p_i$, onde p_i é a probabilidade de ocorrência do evento i . A entropia do sistema de eventos i é o valor esperado de um evento arbitrário, isto é,

$$S \equiv -\sum_i p_i \ln p_i.$$

Escrevamos um funcional de entropia com os vínculos de que o valor esperado da energia seja

$$E \equiv \sum_i p_i E_i$$

e que

$$\sum_i p_i = 1.$$

Seja o funcional \mathcal{L} dado por

$$\mathcal{L}(\{p_k\}, \beta, \lambda) \equiv S - \beta \left(\sum_i p_i E_i - E \right) - \lambda \left(\sum_i p_i - 1 \right),$$

onde β e λ são multiplicadores de Lagrange. Agora extremizamos \mathcal{L} com relação aos p_i 's :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_k} &= \frac{\partial S}{\partial p_k} - \beta E_k - \lambda \\ &= 0. \end{aligned}$$

Mas,

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial p_k} &= \frac{\partial}{\partial p_k} \left(-\sum_i p_i \ln p_i \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial p_k} (p_k \ln p_k) \\ &= -\ln p_k - 1 \end{aligned}$$

e, portanto,

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial p_k} - \beta E_k - \lambda &= -\ln p_k - 1 - \beta E_k - \lambda \\ &= 0, \end{aligned}$$

isto é,

$$\ln p_k = -1 - \beta E_k - \lambda.$$

Exponenciando, obtemos:

$$p_k = \exp(-1 - \lambda) \exp(-\beta E_k).$$

Como

$$\sum_i p_i = 1,$$

segue que

$$\sum_i \exp(-1 - \lambda) \exp(-\beta E_i) = 1,$$

isto é,

$$\exp(-1 - \lambda) \sum_i \exp(-\beta E_i) = 1,$$

ou seja,

$$\exp(-1 - \lambda) = \frac{1}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}$$

e, portanto,

$$\begin{aligned} p_k &= \exp(-1 - \lambda) \exp(-\beta E_k) \\ &= \frac{\exp(-\beta E_k)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}. \end{aligned}$$

Seja, então,

$$Z \equiv \sum_i \exp(-\beta E_i).$$

Logo,

$$p_k = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_k).$$

Para definirmos a temperatura T , podemos usar a definição termodinâmica, afinal, o conceito de temperatura veio de lá. Mantendo o volume fixo e não deixando o número de partículas mudar, podemos fazer algo no sistema e variar sua energia interna, isto é, mudar o valor esperado da energia de E para $E + dE$. Fazendo isso de forma reversível, por ser a entropia uma variável de estado, o estado em que há essa variação de energia esperada com relação ao estado anterior terá, então, um incremento de entropia dado por

$$k_B dS = \frac{dE}{T}. \quad (1)$$

Porque escolhemos S sem dimensão, agora precisamos colocar uma constante k_B (chamada de constante de Boltzmann) para levar em conta a diferença entre a dimensão de temperatura e a de energia. Quando a probabilidade é conservada e a energia esperada é como acima, segue que

$$S = - \sum_k p_k \ln p_k.$$

Como as energias de cada estado i estão fixas, a única variável comum para S e para E é β . Então, se mudarmos E , temos que mudar β . Com isso, podemos escrever

$$dE = \frac{\partial E}{\partial \beta} d\beta.$$

E, analogamente,

$$dS = \frac{\partial S}{\partial \beta} d\beta.$$

Logo,

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial E}{\partial \beta}.$$

Notando que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_k p_k &= \frac{\partial}{\partial \beta} (1) \\ &= 0, \end{aligned}$$

calculamos

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \beta} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_k p_k \ln p_k \right) \\ &= -\sum_k \frac{\partial p_k}{\partial \beta} \ln p_k - \sum_k \frac{\partial p_k}{\partial \beta} \\ &= -\sum_k \frac{\partial p_k}{\partial \beta} (1 + \ln p_k) \\ &= -\sum_k \frac{\partial p_k}{\partial \beta} \left\{ 1 + \ln \left[\frac{1}{Z} \exp(-\beta E_k) \right] \right\} \\ &= -\sum_k \frac{\partial p_k}{\partial \beta} (1 - \beta E_k - \ln Z) \\ &= -\sum_k \frac{\partial p_k}{\partial \beta} + \beta \sum_k \frac{\partial p_k}{\partial \beta} E_k + \sum_k \frac{\partial p_k}{\partial \beta} \ln Z \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_k p_k + \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_k p_k E_k + \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_k p_k \right) \ln Z \\ &= \beta \frac{\partial E}{\partial \beta}. \end{aligned}$$

Mas, da Eq. (1), vemos que este resultado deve ser igual a $(1/k_B T) \partial E / \partial \beta$, implicando, portanto, a igualdade

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Assim,

$$p_k = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right)$$

e

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right).$$

O operador densidade do ambiente do campo eletromagnético que é o nosso reservatório térmico com temperatura T , é dado por

$$\rho_B(0) \equiv \sum_i p_i |E_i\rangle \langle E_i|.$$

Então, usando a distribuição canônica para $\{p_i\}$ e denotando a hamiltoniana do banho como H_B , obtemos

$$\begin{aligned} \rho_B(0) &= \sum_i \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) |E_i\rangle \langle E_i| \\ &= \sum_i \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H_B}{k_B T}\right) |E_i\rangle \langle E_i| \\ &= \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H_B}{k_B T}\right) \sum_i |E_i\rangle \langle E_i| \\ &= \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H_B}{k_B T}\right) \mathbb{I}_B \\ &= \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H_B}{k_B T}\right), \end{aligned}$$

onde, no caso que estamos considerando,

$$H_B = \sum_k \hbar \omega_k b_k^\dagger b_k.$$