

Física Estadística

4º curso Licenciatura de Físicas. 2011-2012

Lección 0

- Introducción.
- Descripción microscópica clásica y cuántica.
- Macroestado, Observables.
- Función densidad clásica y cuántica.
- Construcción de la Física Estadística. Teorema de Liouville.
- Dos problemas y una reflexión.
- Postulados de la Física Estadística.

1. Introducción.

La **Termodinámica** se basa en unos pocos principios (deducidos de un conjunto de experimentos) que en su versión clásica son:

- **Primer Principio:** Aunque la energía toma muchas formas, la cantidad total de energía se mantiene constante.
- **Segundo Principio:** No existe ningún dispositivo cíclico que no haga otra cosa que absorber calor de una única fuente y convertirlo íntegramente en trabajo.
- **Tercer Principio:** Es imposible enfriar un sistema hasta el cero absoluto mediante una serie finita de procesos.

La **Termodinámica** es una **teoría macroscópica autoconsistente** que relaciona las magnitudes macroscópicas que caracterizan a un **estado de equilibrio** con las de otro estado de equilibrio. Sin embargo, no predice los valores de los observables macroscópicos.

La existencia de la Termodinámica y de otras teorías macroscópicas (hidrodinámica, electrodinámica,...) y, por otra parte, de un mundo microscópico compuesto de partículas en sentido amplio, nos enseña varios hechos fundamentales:

1. La naturaleza tiene una estructura jerárquica en sus niveles de descripción.

Por ejemplo, en un gas llamaremos **nivel microscópico** al definido en las escalas de longitud y tiempo características de los átomos que lo componen y **nivel macroscópico** al definido en las escalas de longitud y tiempo en las que realizamos medidas en un laboratorio.

2. En cada nivel existen magnitudes que caracterizan completamente las propiedades del sistema (en ese nivel). Además existen ciertas relaciones entre ellas (leyes) que son autónomas.

Por ejemplo:

- Un trozo de hierro está compuesto de átomos interaccionando con un potencial tipo Lennard-Jones y evolucionando en el tiempo mediante unas ecuaciones de Hamilton (clásicas) o una ecuación de Schrödinger (cuántica).
- Independientemente de la estructura cuántica de un material conductor (nivel microscópico), se cumple la ley de Ohm: $V = IR$ (nivel macroscópico) que es *directamente* medible.
- Un gas Ideal obedece la ecuación de estado: $PV = Nk_B T$ independientemente del estado cinético de cada uno de sus átomos.
- Para el diseño del perfil aerodinámico de un avión hemos de resolver únicamente las ecuaciones hidrodinámicas (Navier-Stokes) con el avión como condiciones de contorno. En esas ecuaciones, el efecto de las moléculas del fluido queda resumido en unos pocos parámetros: viscosidad, densidad, compresibilidad,...

3. La jerarquización de la descripción aparece cuando el nivel microscópico tiene muchos grados de libertad, el sistema tiene propiedades bien definidas macroscópicamente y las escalas típicas de longitud y tiempo son muy distintas en ambos niveles. Por ejemplo:

- Gas, líquido o sólido como conjunto de moléculas
- Red neuronal como conjunto de muchas neuronas.
- DNA como conjunto de muchos átomos.
- LASER como conjunto de muchos fotones.
- Una galaxia como conjunto de sistemas solares.
- La economía como conjunto de muchos inversores que intercambian dinero.

- La ecología como conjunto de especies interaccionando.

- ...

4. Muchos de los detalles de las interacciones entre partículas a nivel microscópico no influyen CUALITATIVAMENTE en su comportamiento macroscópico por lo que SE PUEDEN UTILIZAR MODELOS MICROSCOPICOS SIMPLIFICADOS DE LA REALIDAD.
5. Hay muchos estados microscópicos que dan lugar al mismo estado macroscópico.

De los anteriores hechos nos surgen muchas preguntas:

- ¿Por qué las leyes de la termodinámica se cumplen perfectamente independientemente del tipo de átomos y/o moléculas que componen las sustancias?
- ¿Siempre se cumplen? ¿Cuales son los límites de aplicabilidad?
- ¿Qué papel tiene la dinámica microscópica en el comportamiento macroscópico de un sistema?
- ¿Porqué las leyes de la Termodinámica no dependen del carácter cuántico o clásico de las ecuaciones del movimiento microscópicas?
- Si los átomos siguen las leyes de la Física Cuántica ¿Por qué las magnitudes macroscópicas son extensivas?
- ¿Por qué la masa es proporcional al volumen que ocupa?
- ¿Hay otras teorías macroscópicas que no dependan de los detalles microscópicos y sean autoconsistentes macroscópicamente?
- ¿Tiene alguna influencia la estructura de los quarks en la predicción del tiempo atmosférico?
- El agua es líquida entre $0^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$. ¿Por qué a $-10^{-12^{\circ}C}$ se convierte en sólido o a $100.00000001^{\circ}C$ se convierte en gas? Las interacciones entre moléculas de agua no cambian con la temperatura. ¿Que está sucediendo?
- ¿Por qué la resistencia eléctrica del Mercurio decrece con la temperatura? ¿Porqué tiene resistencia cero por debajo de $2.7K$?
- ¿Como almacena nuestro cerebro la información? ¿Como la recuperamos?

- ¿Por qué los procesos son irreversibles si las leyes de movimiento microscópicas son reversibles temporalmente?
- ¿Por qué no se puede predecir un terremoto?

REFLEXIÓN:

Para poder responder las anteriores preguntas debemos de entender como se relacionan las descripciones de un nivel microscópico con el macroscópico pues son dos expresiones de la misma realidad.

La Física Estadística relaciona un nivel microscópico con uno macroscópico del sistema dado.

Algunos de los objetivos de la Física Estadística son:

- **Rango de aplicabilidad de las descripciones macroscópicas:** Por ejemplo, las escalas de tiempo y espacio en las que funciona, el rango de validez de los valores de los parámetros macroscópicos,...
- **Caracterización y comprensión de fenómenos cooperativos:** En general, existen propiedades macroscópicas que no son el resultado de superponer comportamientos microscópicos. Ejemplos: cambios de fase en contraste con la Presión y/o irreversibilidad.
- **Deducir nuevos niveles de descripción:** hay sistemas donde no tenemos "leyes" macroscópicas pero sospechamos que existen, p.e. economía, sociología, sistemas en estados de no-equilibrio,... También existen niveles **mesoscópicos** (intermedios) que tienen sus propias regularidades.

2. Descripciones microscópicas clásica y cuántica.

Sistemas a estudiar durante el curso: Sistemas con partículas en movimiento (clásicas o cuánticas). Existencia de mecánicas clásica y cuántica muy desarrolladas.

A. Descripción clásica

Definiciones:

- **Microestado:** Sea un sistema con ν grados de libertad. Entonces existen ν parejas de coordenadas y momentos conjugados generalizados que definen completamente el estado dinámico del sistema:

$$q_i, p_i \quad i = 1, \dots, \nu \quad (1)$$

Un **microestado** del sistema, $\alpha(t)$, es el estado dinámico del sistema en el instante t , esto es:

$$\begin{aligned} \alpha(t) &\equiv (q(t), p(t)) \\ &\equiv (q_1(t), q_2(t), \dots, q_\nu(t), p_1(t), \dots, p_\nu(t)) \end{aligned} \quad (2)$$

- **Espacio de las Fases Γ :** Es el espacio euclídeo de 2ν dimensiones donde un punto del mismo tiene como coordenadas (q, p) . Esto es, un **microestado** es un punto en Γ .
- **Ecuaciones de Hamilton:** Son las ecuaciones del movimiento de los grados de libertad del sistema:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3)$$

donde $H = H(p, q)$ se denomina Hamiltoniano del sistema (que supondremos no depende de t).

- **Funciones Dinámicas:** representan magnitudes físicas que tienen un valor definido en cada microestado α , esto es, $b = b(\alpha) = b(q, p)$.

- **Puntualizaciones:**

- Dada una condición inicial, $\alpha(0) = (q(0), p(0))$, sabemos que existe una solución única de las ecuaciones de Hamilton: $\alpha(t) = f(t; \alpha(0))$. Luego la evolución del sistema es una trayectoria continua en el espacio de las fases (si H lo es) que no se corta a si misma: **DETERMINISMO CLASICO**.
- El Hamiltoniano es una constante del movimiento y representa la energía total del sistema.

Demostración:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] = 0 \quad (4)$$

- Dada una condición inicial, $\alpha(0)$, se fija la energía del sistema, $E = H(\alpha(0))$ y, puesto que es una constante del movimiento, la

trayectoria $\alpha(t)$ en el espacio de las fases se restringe a la HIPER-SUPERFICIE de ecuación: $H(q, p) = E$ y dimensión $2\nu - 1$.

Evolución de una función dinámica:

- Puesto que (q, p) evoluciona, una función dinámica $b(q, p)$ puede evolucionar aunque no tenga una dependencia explícita en el tiempo. En efecto:

$$\begin{aligned}
 \frac{db}{dt} &= \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial b}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial b}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] + \frac{\partial b}{\partial t} \\
 &= \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial b}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial b}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] + \frac{\partial b}{\partial t} \\
 &\equiv \underbrace{\{b, H\}}_{\text{Poisson}} + \frac{\partial b}{\partial t}, \tag{5}
 \end{aligned}$$

- Casos Particulares:

$$\begin{aligned}
 \frac{dq_i}{dt} &= \{q_i, H\}, \quad \frac{dp_i}{dt} = \{p_i, H\} \quad \equiv \text{ecs. de Ham.} \\
 \frac{dH}{dt} &= \{H, H\} = 0 \quad \iff \quad H(q, p) = E = \text{const.}
 \end{aligned}$$

- Es útil (como veremos) encontrar el operador que aplicado sobre una función dinámica b en el tiempo t , nos da su valor en el tiempo $t + \tau$. Esto es, buscamos el operador $U(\tau)$ tal que

$$b(t + \tau) = U(\tau)b(t) \tag{6}$$

Supongamos que el Hamiltoniano es analítico en (p, q) e independiente del tiempo. Entonces la evolución de q 's y p 's lo será al menos para un conjunto de condiciones iniciales y por lo tanto también lo será la evolución de b 's. Así, para $\tau \simeq 0$, podemos escribir:

$$b(t + \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n b(t)}{dt^n} \tau^n \tag{7}$$

Pero sabemos que

$$\begin{aligned}
 \frac{db}{dt} &= \{b, H\} \equiv Lb \\
 \frac{d^2 b}{dt^2} &= \left\{ \frac{db}{dt}, H \right\} = \{ \{b, H\}, H \} = L^2 b \\
 &\dots \\
 \frac{d^n b}{dt^n} &= L^n b
 \end{aligned}$$

donde hemos supuesto que la función dinámica b tampoco depende explícitamente del tiempo.

Así obtenemos:

$$b(t + \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \tau^n L^n b \equiv e^{\tau L} b(t) \equiv U(\tau) b(t) \quad (8)$$

Así podemos concluir que

$$U(\tau) = e^{\tau L} \quad , \quad Lb \equiv \{b, H\} \quad (9)$$

Luego dada una condición inicial de b (en función de coordenadas del espacio de las fases) podemos hallar su valor en un tiempo posterior.

- El conjunto de todas las transformaciones $U(\tau)$, correspondientes a todos los posibles valores del parámetro τ , constituye el **grupo de transformaciones canónicas**.

- **Casos particulares:**

$$q_i(t + \tau) = e^{\tau L} q_i = q_i(q_1(t), \dots, q_\nu(t), p_1(t), \dots, p_\nu(t); \tau), \quad (10)$$

$$p_i(t + \tau) = e^{\tau L} p_i = p_i(q_1(t), \dots, q_\nu(t), p_1(t), \dots, p_\nu(t); \tau), \quad (11)$$

son soluciones formales de $dq_i/dt = \partial H/\partial p_i$, y $dp_i/dt = -\partial H/\partial q_i$, $i = 1, 2, \dots, \nu$ con la condición inicial $(q(t), p(t))$.

Puntualizaciones:

- La física proporciona una bien definida y detallada descripción microscópica clásica basada en las Leyes de Newton.
- Sólo podemos obtener una solución FORMAL del comportamiento microscópico del sistema debido a:
 - Imposibilidad de la determinación experimental de la condición inicial de 10^{24} partículas.
 - Imposibilidad matemática y numérica de resolver 6×10^{24} ecuaciones diferenciales (salvo en casos extremadamente triviales).
- Aunque pudiésemos resolver las ecuaciones ¿Cómo es posible que, por ejemplo, la termodinámica emerge de esa complejidad?
- En general una función dinámica variará de valor en el tiempo (salvo que sea función del Hamiltoniano) lo que está en oposición aparente al comportamiento de los observables macroscópicos correspondientes a un estado en equilibrio. ¿Cual es el mecanismo que hace que esas funciones dinámicas NO EVOLUCIONEN OBSERVACIONALMENTE?

B. Descripción cuántica

¿Hasta que punto se modifican los argumentos anteriores si partimos de una descripción microscópica cuántica, más realista?

Respuesta: No hay diferencias formales notables, pero si conceptuales.

Cambios en el mundo cuántico:

- **El espacio de las fases y los microestados:** Γ no está bien definido debido al principio de incertidumbre de Heisenberg. La máxima precisión con la que podemos determinar (p, q) es $\Delta p \Delta q \simeq \hbar$. De esta forma el concepto de **microestado** y **espacio de las fases** cambia notablemente. Existen dos estrategias para definir cuánticamente ambos conceptos:
 - **(1)** Podemos particionar el espacio de las fases clásico, Γ , en celdas de lado $\Delta q_i, \Delta p_i$ $i = 1, \dots, \nu$ de forma que $\Delta q_i \cdot \Delta p_i \sim \hbar$. De este modo un **microestado** es una celda en ese espacio. La evolución del sistema queda definida al dar el conjunto de celdas que pueden ser visitadas por el sistema en el tiempo con sus probabilidades (proporcionales al módulo al cuadrado de la función de ondas). Esto es, no tenemos una trayectoria bien definida en el espacio de celdas sino un conjunto de probabilidades asignadas a cada celda que evoluciona en el tiempo. Esta imagen es útil para visualizar los cambios formales al pasar de una descripción cuántica a una clásica.
 - **(2)** La Mecánica Cuántica proporciona una definición más natural de microestado:
 - * El espacio de los estados cuánticos es el *espacio de Hilbert*, \mathcal{H} .
 - * Un **microestado es un elemento del espacio de Hilbert** $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$. Por ejemplo: $|q_1, \dots, q_\nu\rangle$ es el microestado de un sistema de partículas que se encuentran en dichas posiciones. Típicamente un sistema cuántico se encuentra en un estado mezcla respecto a una base concreta del espacio de Hilbert (una combinación lineal de los elementos de esa base), de forma que si por ejemplo la base de \mathcal{H} es el conjunto $\{|q_1, \dots, q_\nu\rangle\}$, entonces $\langle q_1, \dots, q_\nu | \alpha \rangle = \Psi(q_1, \dots, q_\nu)$ es la función de onda de un sistema de partículas con ν grados de libertad.

- **Los observables cuánticos:** son representados por operadores lineales hermíticos actuando en \mathcal{H} :

- Dado un observable, existe un cierto número de elementos (estados) de \mathcal{H} que quedan ‘casi’ invariantes bajo su acción, esto es, son transformados en si mismos salvo una fase

$$\hat{b} |n\rangle = b_n |n\rangle \quad (12)$$

- El conjunto de todos los valores propios b_n posibles —correspondientes a todos los estados propios $|n\rangle$ — se interpreta como conjunto de valores que puede tomar el observable asociado a \hat{b} en cualquier experimento.
- Un subconjunto de estos operadores hermíticos juega papel esencial: los \hat{q}_j, \hat{p}_j , asociados a las variables clásicas $q_j, p_j, j = 1, \dots, \nu$. Estos operadores tienen la propiedad fundamental de no conmutar,

$$[\hat{q}_j, \hat{p}_k] \equiv \hat{q}_j \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{q}_j = i\hbar \hat{1} \delta_{j,k} \equiv i\hbar \delta_{j,k}. \quad (13)$$

En definitiva:

	clásica	cuántica
microestado	(q, p)	$ \alpha\rangle$
esp. fases	Γ	\mathcal{H}
observables	funciones dinámicas	op. lin. hermít. en \mathcal{H}
ec. mov.	ecs. Hamilton	ec. Schrödinger

Analogía formal con la Mecánica Clásica:

- La descripción microscópica cuántica es determinista en el sentido de que la ecuación de Schrödinger, dado $|\alpha_0\rangle$, determina por completo $|\alpha_t\rangle$.
- Dado un Hamiltoniano H , los operadores evolucionan (imagen de Heisenberg) siguiendo la ecuación:

$$\frac{d\hat{b}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{b}, \hat{H}] \quad (14)$$

con \hat{H} el operador hamiltoniano, que también juega aquí un papel privilegiado.

Demostración:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha\rangle = \hat{H} |\alpha\rangle \quad \rightarrow \quad |\alpha_t\rangle = e^{-it\hat{H}/\hbar} |\alpha_0\rangle,$$

de donde, dada la hermiticidad de \hat{H} :

$$\begin{aligned} \langle \hat{b} \rangle_t &\equiv \langle \alpha_t | \hat{b} | \alpha_t \rangle \\ &= \langle \alpha_0 | e^{it\hat{H}/\hbar} \hat{b} e^{-it\hat{H}/\hbar} | \alpha_0 \rangle = \langle \alpha_0 | \hat{b}_t | \alpha_0 \rangle \equiv \langle \hat{b}_t \rangle_0 \end{aligned}$$

donde

$$\hat{b}_t = e^{it\hat{H}/\hbar} \hat{b} e^{-it\hat{H}/\hbar}$$

establece la forma de evolucionar los operadores cuando suponemos que los estados permanecen fijos. Derivando, y suponiendo que \hat{b} no tiene dependencia explícita en t :

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{b}_t}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{b}_t - \frac{i}{\hbar} \hat{b}_t \hat{H} \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{b}_t] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{b}_t, \hat{H}] \end{aligned}$$

Q.E.D.

- Para obtener la mejor analogía formal con el caso clásico, la solución formal de la anterior ecuación se escribe:

$$\hat{b}_t = \exp(t\hat{L}) \hat{b} \equiv \hat{U}(t) \hat{b},$$

donde $\hat{L}\hat{b} \equiv [\hat{b}, \hat{H}]$ y el operador exponencial se define por su desarrollo.

- Sea la transformación unitaria usual en cuántica: $\hat{u}(t) \equiv e^{it\hat{H}/\hbar}$. El operador evolución \hat{U} se puede escribir como

$$\hat{b}_t = \hat{U}(t) \hat{b} = \hat{u}(t) \hat{b} \hat{u}(t)^{-1}.$$

- De esta forma se concluye que la analogía entre la evolución de los observables en Mecánica Clásica y Mecánica Cuántica es completa si sustituimos

$$\{\cdot, \cdot\} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{i\hbar} [\cdot, \cdot]$$

Puesto que la Física Estadística se basa en el estudio del comportamiento de los observables, no hay diferencias formales entre una Física Estadística clásica o cuántica.

3. Macroestados y observables.

La Física dispone de otro modelo para la naturaleza, en el que interesa el **Macroestado** que (a diferencia del microestado α) queda determinado conociendo unas pocas magnitudes físicas observables a nivel macroscópico. Por ejemplo:

- **Equilibrio termodinámico:** El estado macroscópico de un sistema simple monocomponente está caracterizado por la energía interna (U), el volumen (V) y el número de partículas (N).
- **Hidrodinámica:** Para describir el comportamiento de un fluido macroscópico son necesarios campos $B(\vec{r}, t)$, esto es, funciones continuas con dependencia espacial y temporal gobernadas por ecuaciones en derivadas parciales o integrodiferenciales. Por ejemplo: $v(\vec{r}, t)$ campo de velocidades, $\rho(\vec{r}, t)$ campo de densidades,...

Puntualizaciones:

- El macroestado no determina por completo a un microestado α pues dos sistemas en el mismo macroestado pueden encontrarse en distintos microestados α . Existe **degeneración**.
- Se llama **imagen dinámica** de A , $\Omega(A)$, al conjunto de microestados α 's compatibles con el macroestado con valor A del observable \hat{A} .
- Supondremos que un microestado α determina por completo el valor A del macroestado.
- Hay microestados que definen un macroestado A que evolucionará en el tiempo y los hay que no lo hacen evolucionar.
- Hay microestados compatibles con A que tiene mayor probabilidad de ser observados.

4. Función densidad clásica y cuántica.

A. Función densidad clásica.

Los fundamentos de la Física Estadística descansan en la mecánica clásica ordinaria. En particular veremos que descansa en el concepto de **colectividad**.

Definición:

Una colectividad es, en cada instante, un conjunto de microestados,

$$\alpha^1, \alpha^2, \dots, \alpha^n, \quad (15)$$

que puede visualizarse como una nube de puntos en el Γ accesible.

- Cuando $\eta \rightarrow \infty$, esta nube se transforma en un *medio continuo* cuya densidad es función continua de los puntos en Γ .
- Esta **función densidad** se define:

$$\rho(\alpha) = \lim_{\Delta\alpha \rightarrow \infty} \frac{\text{número de elementos de la colectividad con un estado dinámico en } \Delta\alpha}{\eta V_{\Delta\alpha}} \quad (16)$$

donde

$$V_M = \int_{M \subset \Gamma} d\alpha = \int_{M \subset \Gamma} dq_1 dp_1 \dots dq_\nu dp_\nu \quad (17)$$

- Resalto las condiciones implícitas:
 - primero $\eta \rightarrow \infty$, luego $\Delta\alpha \rightarrow 0$
 - $\rho(\alpha)$ tiene valor finito bien definido en todo Γ .
- La $\rho(\alpha)$ así definida es única y satisface:

$$\rho(\alpha) \geq 0 \quad \forall \alpha; \quad \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) = 1 \quad (18)$$

- Toda función de α con estas propiedades es la función densidad de una colectividad imaginable, aunque puede no tener interés físico en la práctica.

Dinámica de la función densidad:

- Una colectividad puede ser un conjunto de condiciones iniciales que, cada una de ellas, evoluciona siguiendo las ecuaciones de Hamilton del sistema.
- Puesto que cada α se mueve, toda la nube tiene un *movimiento natural* en Γ generado por el hamiltoniano H , lo que implica un cambio temporal de $\rho(\alpha)$. Este cambio es bastante peculiar pues el **número de elementos de la colectividad permanece constante durante la evolución**. De hecho vamos a demostrar el **Teorema de Liouville**: Por lo tanto se cumple la **Ecuación de Liouville**:

$$\rho(\alpha, t) = \rho(U(t, t')\alpha, t') \quad (19)$$

• **Demostración del Teorema de Liouville para sistemas hamiltonianos:**

– Sea

$$N(M_t) \equiv \int_{M_t} d\alpha \rho(\alpha, t) \quad (20)$$

la fracción de microestados que está en el volumen M_t del espacio de las fases Γ .

– Si los microestados evolucionan siguiendo las ecuaciones de Hamilton, en el tiempo t' ocurrirá:

$$M_t \rightarrow M_{t'} \quad \rho(\alpha, t) \rightarrow \rho(\alpha, t') \quad N(M_t) = N(M_{t'}) \quad (21)$$

esto es

$$N(M_t) \equiv \int_{M_t} d\alpha \rho(\alpha, t) = \int_{M_{t'}} d\gamma \rho(\gamma, t') = N(M_{t'}) \quad (22)$$

Si hacemos el cambio de variables $\gamma = U_{t,t'}\alpha$ donde $U(t, t')$ es el operador de evolución, entonces $M_{t'} = U_{t,t'}M_t$ y

$$\int_{M_t} d\alpha \rho(\alpha, t) = \int_{M_{t'}} d\alpha J(t, t') \rho(U(t, t')\alpha, t') \quad (23)$$

donde $J(t, t')$ es el Jacobiano asociado al cambio de variables $\alpha \rightarrow \gamma$. Puesto que esta expresión es válida para toda región M_t , se ha de cumplir:

$$\rho(\alpha, t) = J(t, t') \rho(U(t, t')\alpha, t') \quad (24)$$

Se puede demostrar que $J(t, t') = 1$. Para ello seguimos varios pasos:

1.

$$J(t, t') = J(t, t'') J(t'', t') \forall t'' \in [t, t'] \quad (25)$$

Prueba: Supongamos que hacemos evolucionar un pequeño volumen $d\alpha$ de un sistema de t a t' . El volumen final será $d\alpha'$. Si realizamos el cambio de variables $\alpha' = U(t, t')\alpha$ tenemos que $d\alpha' = J(t, t')d\alpha$. Elegimos ahora un tiempo intermedio $t'' \in [t, t']$ y evolucionamos al volumen $d\alpha$ en dos pasos, de t a t'' , $d\alpha'' = J(t, t'')d\alpha$, y de t'' a t' , $d\alpha' = J(t'', t')d\alpha''$. Sustituyendo el primer $d\alpha''$ en la segunda expresión y comparando con el primer proceso obtenemos el resultado deseado. De esta expresión podemos concluir:

* Si $t = t'$, $J(t, t) = 1$

*

$$\frac{\partial J(t, t')}{\partial t'} = \frac{\partial J(t'', t')}{\partial t'} \Big|_{t''=t'} \quad (26)$$

2.

$$\frac{\partial J(t, t')}{\partial t'} \Big|_{t=t'} = 0 \quad (27)$$

Prueba: Como nuestro sistema es Hamiltoniano se cumplen las ecuaciones:

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad (28)$$

Hasta orden dt sus soluciones son:

$$p'_k = p_k - \frac{\partial H}{\partial q_k} dt \quad q'_k = q_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} dt \quad (29)$$

El Jacobiano de este cambio de variables es $J(t, t+dt) = 1 + O(dt^2)$. Si suponemos que $J(t, t')$ es diferenciable en sus argumentos:

$$J(t, t+dt) = J(t, t) + \frac{\partial J(t', t)}{\partial t} \Big|_{t'=t} dt + O(dt^2) = 1 + O(dt^2) \quad (30)$$

como $J(t, t) = 1$ obtenemos el resultado deseado.

3. Se concluye que

$$\frac{\partial J(t, t')}{\partial t'} = 0 \quad J(t, t) = 1 \quad \forall t' \quad (31)$$

por lo que $J(t, t') = 1$.

Por lo tanto demostramos que se cumple:

$$\rho(\alpha, t) = \rho(U(t, t')\alpha, t') \quad (32)$$

• El Teorema de Liouville se puede expresar de forma diferencial:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (33)$$

o, equivalentemente,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} \equiv -iL\rho, \quad (34)$$

que es la llamada **ecuación de Liouville**.

Prueba: Supongamos que $t' = t + \epsilon$. Sustituimos en la expresión del teorema de Liouville y la desarrollamos hasta orden ϵ sabiendo que $U(t, t + \epsilon) = 1 + L\epsilon$. Así:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial \rho}{\partial \alpha_{\nu}} L \alpha_{\nu} + \frac{\partial \rho}{\partial \beta_{\nu}} L \beta_{\nu} \right] \quad (35)$$

donde α_{ν} son coordenadas del sistema y β_{ν} son sus momentos conjugados. Si sabemos que

$$L \alpha_{\nu} = \frac{\partial H}{\partial \beta_{\nu}} \quad L \beta_{\nu} = - \frac{\partial H}{\partial \alpha_{\nu}} \quad (36)$$

Sustituyendo obtenemos el resultado esperado.

● **Puntualizaciones:**

- $\rho(\alpha)$ es definida en Γ con la estructura de las *funciones dinámicas*. Con la peculiaridad de que, a pesar de parecer una función dinámica, no lo es en el sentido estricto que aquí se dió a este término ya que no se corresponde con ninguna magnitud física observable alguna. En cualquier caso satisface la ecuación:

$$\frac{d\rho}{dt} = \{\rho, H\} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (37)$$

Esto es, la variación total de ρ es consecuencia de dos mecanismos:

- * el cambio implícito, $\{\rho, H\}$, consecuencia de que α se mueve en Γ .
 - * el cambio explícito, $\partial \rho / \partial t$, debido a la evolución temporal de la propia ρ alrededor de α .
- Notad que esta propiedad es característica de ρ de un sistema Hamiltoniano:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} \neq 0 \quad (38)$$

mientras que se tiene, en general, que cualquier otra función dinámica:

$$\frac{db}{dt} \neq 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial b}{\partial t} = 0 \quad (39)$$

Colectividad estacionaria:

Es la que:

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = 0. \quad (40)$$

En forma integral:

$$\rho_t(\alpha) = \rho_0(\alpha) \equiv \rho(\alpha) \quad \forall \alpha, t, \quad (41)$$

que, combinado con Liouville:

$$\rho_t(U_t\alpha) = \rho(U_t\alpha) = \rho(\alpha) \quad (42)$$

esto es,

$$\rho(U_t\alpha) = \rho(\alpha) \quad \forall \alpha, t. \quad (43)$$

Puesto que α y $U_t\alpha$ son dos puntos de la misma trayectoria, la ρ de una colectividad estacionaria es **constante a lo largo de cualquier trayectoria** que pueda recorrer el sistema en su movimiento natural.

De otra manera: el número de miembros de la colectividad en un microestado dado es constante en el tiempo. En este caso se dice que la colectividad está en **equilibrio estadístico**.

Por otra parte, se dice que un sistema aislado está en **equilibrio macroscópico** cuando no varía con t toda magnitud (macroscópica) necesaria para caracterizar su macroestado.

Puesto que las magnitudes macroscópicas son $\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha)$, se sigue (para funciones b sin dependencia explícita en t) que la condición de **equilibrio macroscópico** es:

$$\langle b \rangle_t = \langle b \rangle_0 \quad \implies \quad \int_{\Gamma} d\alpha_t \rho(\alpha_t) b(\alpha_t) = \int_{\Gamma} d\alpha_0 \rho(\alpha_0) b(\alpha_0) \quad (44)$$

que como ya vimos implica

$$\rho(\alpha_t) \equiv \rho(U_t\alpha) = \rho(\alpha), \quad (45)$$

esto es, **la colectividad representativa del equilibrio macroscópico es aquella que esté en equilibrio estadístico**.

Por último se concluye que los sistemas en equilibrio han de modelarse mediante funciones densidad con la propiedad

$$\{\rho, H\} = 0, \quad (46)$$

de modo que ρ ha de ser función de las constantes del movimiento del sistema, ya que no involucran explícitamente al tiempo. En particular, para un *sistema conservativo*, ρ puede ser una función cualquiera de la energía, $\rho = f[H(\alpha)]$.

B. Función densidad cuántica.

Una colectividad se describe en cuántica mediante el **operador densidad (o estadístico)** introducido por von Neumann (1927) como análogo de la ρ en Γ de la mecánica clásica. Se denomina **Matriz densidad:** a cualquiera de sus representaciones (matriciales).

Definiciones:

● Colectividad pura.

- Una **colectividad pura** es aquella en la que todos los miembros están en el mismo estado, $|\alpha\rangle$.
- Sea $\psi(q)$ la función de onda correspondiente, con $q = (q_1, \dots, q_\nu)$ la configuración del sistema con ν grados de libertad.
- Sea \hat{b} el operador asociado a la magnitud física B . Su valor esperado en $|\alpha\rangle$ es:

$$\langle \alpha | \hat{b} | \alpha \rangle = \int dq \psi^*(q) \hat{b} \psi(q) \quad (47)$$

- Interesa calcular el promedio en la colectividad:

$$\langle b \rangle = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} b^{(i)}. \quad (48)$$

Aplicamos el **postulado estadístico de la Mecánica Cuántica**. Si medimos la magnitud B un gran número de veces en un sistema en el estado $|\alpha\rangle$, el promedio de esas medidas coincide con el promedio cuántico, luego

$$\langle b \rangle = \langle \alpha | \hat{b} | \alpha \rangle \quad \text{para una colectividad pura} \quad (49)$$

● Colectividad mezcla:

- Una **colectividad mezcla** puede, en principio, imaginarse constituida por número finito de puras. Esto es, hay η_1 miembros en el estado normalizado $|\alpha_1\rangle$, η_2 en el estado $|\alpha_2\rangle$, ..., y η_n en el estado $|\alpha_n\rangle$, donde los estados $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots$ no son necesariamente ortogonales y $\eta = \sum_{k=1}^n \eta_k$.
- Entonces podemos escribir:

$$\langle b \rangle = \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} b^{(i)} = \sum_{k=1}^n \frac{\eta_k}{\eta} \left[\frac{1}{\eta_k} \sum_{i_k} b^{(i_k)} \right], \quad (50)$$

donde i_k se refiere a los miembros de la (sub)colectividad pura k .

- En el límite $\eta \rightarrow \infty$. obtenemos para una colectividad mezcla infinita

$$\langle b \rangle = \sum_k f_k \langle b \rangle_k, \quad (51)$$

donde

$$\langle b \rangle_k = \frac{1}{\eta_k} \sum_{i_k} b^{(i_k)} = \langle \alpha_k | \hat{b} | \alpha_k \rangle \quad (52)$$

es el promedio en la (sub)colectividad pura k , y

$$f_k \equiv \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{\eta_k}{\eta} \quad (53)$$

es la fracción de miembros en esa (sub)colectividad.

- Para mejorar la analogía con el caso clásico, podemos escribir este resultado en términos de la función de onda. Sabemos que

$$\begin{aligned} \langle \alpha_k | \hat{b} | \alpha_k \rangle &= \int dq \int dq' \langle \alpha_k | q \rangle \langle q | \hat{b} | q' \rangle \langle q' | \alpha_k \rangle \\ &= \int dq \int dq' [\psi_k(q)]^* b(q; q') \psi_k(q') \end{aligned} \quad (54)$$

De esta forma obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle b \rangle &= \sum_k f_k \int \int dq' dq [\psi_k(q)]^* b(q; q') \psi_k(q') \\ &= \int \int dq' dq b(q; q') \rho(q'; q) \end{aligned} \quad (55)$$

donde se ha definido la **matriz densidad**:

$$\rho(q'; q) \equiv \sum_k [\psi_k(q)]^* f_k \psi_k(q'). \quad (56)$$

- Notemos la analogía de este resultado con el caso clásico. $\langle b \rangle$ aparece como el producto de dos funciones de 2ν variables: la $b(q; q')$ determina la variable dinámica en cuestión, mientras que $\rho(q'; q)$ determina la colectividad.

Propiedades de la matriz densidad:

- Puesto que los f_k son números reales, la matriz densidad es hermítica:

$$\rho(q'; q)^* = \rho(q; q') \quad (57)$$

y puede considerarse que es la representación en espacio de configuración de un operador lineal hermítico, $\hat{\rho}$, el **operador densidad de von Neumann**:

$$\langle q' | \hat{\rho} | q \rangle = \rho(q'; q) \equiv \sum_k \langle q' | \alpha_k \rangle f_k \langle \alpha_k | q \rangle \quad (58)$$

Así

$$\hat{\rho} = \sum_k |\alpha_k\rangle f_k \langle \alpha_k| = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{\eta} \sum_k |\alpha_k\rangle \eta_k \langle \alpha_k|.$$

Esto es, el operador densidad es la suma de operadores de proyección $|\alpha_k\rangle \langle \alpha_k|$, cada uno con su peso f_k , correspondientes a los distintos microestados representados en la colectividad.

- Sea un conjunto completo cualquiera de estados ortonormales, $|\beta_1\rangle, |\beta_2\rangle, \dots$. Se tiene que

$$\sum_j |\beta_j\rangle \langle \beta_j| = 1. \quad (59)$$

Se sigue sucesivamente:

$$\begin{aligned} \langle b \rangle &= \sum_k f_k \langle \alpha_k | \hat{b} | \alpha_k \rangle \\ &= \sum_k \sum_j f_k \langle \alpha_k | \beta_j \rangle \langle \beta_j | \hat{b} | \alpha_k \rangle \\ &= \sum_j \langle \beta_j | \hat{b} \hat{\rho} | \beta_j \rangle \equiv \text{traza}(\hat{b} \hat{\rho}) \end{aligned}$$

Esto es, $\langle b \rangle$ se calcula sumando los elementos diagonales de la matriz correspondiente al producto $\hat{b} \hat{\rho}$ en la representación de la base $|\beta_1\rangle, |\beta_2\rangle, \dots$

- En consecuencia, la traza es el análogo cuántico de la integración en Γ y los promedios en Γ se calculan ahora: $\langle b \rangle = \text{traza}(\hat{b} \hat{\rho})$.
- El operador densidad satisface dos condiciones análogas a las clásicas de normalización y no-negatividad.

– Haciendo $\hat{b} = 1$, se tiene

$$\text{traza}(\hat{\rho}) = 1$$

o, en términos de la matriz densidad

$$\left[\hat{b} = 1 \quad \rightarrow \quad b(q'; q) = \delta(q' - q) \right], \quad (60)$$

$$\int dq \rho(q; q) = 1.$$

Esta condición expresa el hecho de que $\sum_k f_k = 1$.

- La no–negatividad se corresponde con $f_k \geq 0 \forall k$, y puede expresarse:

$$\int \int dq' dq \psi^*(q') \rho(q'; q) \psi(q) \geq 0 \quad \forall \psi(q).$$

Evolución temporal del operador densidad:

Tratamos ahora de determinar la evolución temporal del operador densidad y, por tanto, de la colectividad que representa.

- Primero hemos de conocer cómo evolucionan los estados. Éstos satisfacen la ecuación de Schrödinger:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\alpha\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\alpha\rangle. \quad (61)$$

- Sea el operador \hat{u}_t tal que

$$|\alpha\rangle_t = \hat{u}_t |\alpha\rangle_0. \quad (62)$$

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{u}_t = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{u}_t. \quad (63)$$

- \hat{u}_t es unitario: $\hat{u}_t^\dagger \hat{u}_t = 1$.

Demostración:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\hat{u}_t^\dagger \hat{u}_t) &= \hat{u}_t^\dagger \frac{\partial \hat{u}_t}{\partial t} + \frac{\partial \hat{u}_t^\dagger}{\partial t} \hat{u}_t \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left(\hat{u}_t^\dagger \hat{H} \hat{u}_t - \hat{u}_t^\dagger \hat{H} \hat{u}_t \right) = 0, \end{aligned} \quad (64)$$

luego $\hat{u}_t^\dagger \hat{u}_t = \text{cte}$, de donde $\hat{u}_t^\dagger \hat{u}_t = 1$ si tomamos $\hat{u}_0 = 1$ cqd.

Esta condición es el análogo cuántico de la conservación de volumen en Γ clásico.

- Si \hat{H} es independiente del tiempo y suponiendo que $\hat{u}_0 = 1$ obtenemos:

$$\hat{u}_t = \exp\left(-i\hat{H}t/\hbar\right) \quad (65)$$

- Por otra parte, sabemos que:

$$\hat{\rho} = \sum_k |\alpha_k\rangle f_k \langle \alpha_k| \quad (66)$$

luego, para el tiempo t ,

$$\hat{\rho}_t = \sum_k \hat{u}_t |\alpha_k\rangle f_k \langle \alpha_k| \hat{u}_t^\dagger = \hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^\dagger \quad (67)$$

y si \hat{H} es independiente del tiempo:

$$\hat{\rho}_t = \exp\left(-i\hat{H}t/\hbar\right) \hat{\rho}_0 \exp\left(i\hat{H}t/\hbar\right). \quad (68)$$

Esta ecuación establece cómo evoluciona $\hat{\rho}_t$, luego es **el análogo cuántico de la ecuación de Liouville (en forma integrada)**. Por supuesto, este resultado puede expresarse en forma matricial. Por ejemplo, en *representación de energía*. Sea $\hat{H} |m\rangle = E_m |m\rangle$, $m = 1, 2, \dots$. Entonces,

$$|m\rangle_t \equiv \hat{u}_t |m\rangle = \exp(-iE_m t/\hbar) |m\rangle$$

y se tiene

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{\rho}_t | n \rangle &= \langle m | \hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^\dagger | n \rangle = {}_t \langle m | \hat{\rho}_0 | n \rangle_t \\ &= \exp[-i(E_n - E_m)t/\hbar] \langle m | \hat{\rho}_0 | n \rangle \end{aligned}$$

- Para obtener la forma diferencial de la **ecuación de Liouville cuántica** derivamos la ecuación integrada:

$$\frac{\partial \hat{\rho}_t}{\partial t} = \frac{\partial \hat{u}_t}{\partial t} \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^\dagger + \hat{u}_t \hat{\rho}_0 \frac{\partial \hat{u}_t^\dagger}{\partial t} \quad (69)$$

de donde, sustituyendo $\partial \hat{u}_t / \partial t = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{u}_t$ y $\partial \hat{u}_t^\dagger / \partial t = \frac{i}{\hbar} \hat{u}_t^\dagger \hat{H}$, obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\rho}_t}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \underbrace{\hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^\dagger}_{\hat{\rho}_t} + \frac{i}{\hbar} \underbrace{\hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^\dagger}_{\hat{\rho}_t} \hat{H} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left(\hat{H} \hat{\rho}_t - \hat{\rho}_t \hat{H} \right) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, \hat{\rho}_t \right] \end{aligned}$$

Colectividades invariantes:

- Las colectividades invariantes tienen un papel semejante a las colectividades estacionarias clásicas, esto es, en *equilibrio estadístico*. Ahora quedan caracterizadas mediante operadores densidad independientes del tiempo:

$$\frac{\partial \hat{\rho}_t}{\partial t} = 0 \quad \implies \quad \left[\hat{H}, \hat{\rho}_t \right] = 0.$$

- Si la energía constituye por sí sola el **conjunto completo de observables compatibles** que describe el estado del sistema, se sigue que

$$\hat{\rho} = f(\hat{H})$$

- En otro caso, \hat{H} tiene vectores propios degenerados (la descripción completa del estado requiere números cuánticos adicionales). Así

$$\hat{\rho} = f(\hat{H}, \hat{L}, \dots),$$

donde \hat{L}, \dots conmutan con \hat{H} y entre si y representan otros invariantes del movimiento.

- Por ejemplo, la expresión de la matriz densidad en la representación de energía como único observable compatible es solución de:

$$[1 - \exp[-i(E_n - E_m)t/\hbar]] \langle m | \hat{\rho} | n \rangle = 0 \quad \forall t \quad (70)$$

Así, obtenemos que

$$\langle m | \hat{\rho} | n \rangle = 0 \quad \text{si } E_m \neq E_n :$$

y en definitiva:

$$\rho_{mn} \equiv \langle m | \hat{\rho} | n \rangle = p_m \delta_{mn}$$

donde p_m es la probabilidad de que el sist esté en $|m\rangle$ que vamos a escribir $p_m \equiv a_m / \Omega$.

- Luego los elementos de matriz que conectan estados con energías diferentes han de ser nulos. Con otras palabras:

En ausencia de niveles energéticos degenerados, un $\hat{\rho}$ estacionario ha de ser diagonal en la representación de energía.

- Por ejemplo, sea un sistema cuántico aislado cuya energía sabemos que cumple $E < \text{ener.} < E + \Delta E$, $\Delta E \ll E$. Entonces, aplicando el postulado II de la Física Estadística sabemos que todos esos estados son **igualmente probables**. Esto implica:

$$a_m = \begin{cases} 1 & \text{si } E < E_m < E + \Delta E \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

es la llamada **COLECTIVIDAD MICROCANÓNICA**. Donde Ω queda determinada por la normalización:

$$\text{traza } \hat{\rho} = \sum_m \frac{a_m}{\Omega} = 1 \quad \implies \quad \Omega = \sum_m a_m = \sum_{E < E_m < E + \Delta E} 1$$

Esto es, Ω es el número de microestados (accesibles) cuyo valor propio de energía está en el intervalo $(E, E + \Delta E)$.

5. Construcción de la Física Estadística.

El problema de las condiciones iniciales:

¿Es importante fijar con precisión las condiciones iniciales de todas las partículas para obtener una descripción correcta de su comportamiento macroscópico?

- **Si es importante** e imprescindible desde el punto de vista microscópico para poder resolver (aunque sea formalmente) las ecuaciones del movimiento.
- **No es importante** desde el punto de vista macroscópico: Si hiciésemos varias fotografías de las moléculas de aire contenido en un recipiente cerrado y en equilibrio termodinámico en distintos instantes, observaríamos que las configuraciones microscópicas son muy distintas aun cuando el macroestado es el mismo e invariante en el tiempo.
- **¿No es importante?** Hay muchas configuraciones COMPATIBLES con el macroestado dado que no se realizan o que tienen una probabilidad muy pequeña de ser observadas. Por ejemplo: todas las partículas de un gas ordenadas en un retículo.

CONCLUSIÓN: No es necesario precisar la condición inicial del sistema microscópico pero si es necesario conocer la estructura estadística de las mismas para caracterizar correctamente un nivel macroscópico

De hecho, veremos que para un sistema en equilibrio termodinámico el conjunto de microestados (COLECTIVIDAD-Gibbs) que realizan el mismo macroestado tienen distinta probabilidad de ocurrir (o de ser observadas). Estos **estados típicos** se pueden obtener realizando un mismo experimento infinitas veces y en iguales condiciones macroscópicas pero con distintas condiciones iniciales.

Construcción de la Física Estadística para sistemas en equilibrio termodinámico (Boltzmann, 1884):

1. Supongamos que existe una densidad de probabilidad sobre Γ , $\rho(\alpha)d\alpha$, que indica la probabilidad de observar una condición inicial típica \equiv

un microestado **REALIZADO** por el sistema.

2. Para cada una de esas condiciones iniciales, el microestado después de un tiempo t es: $\alpha(t) = U(t)\alpha$.

3. Sea b una función dinámica. Puesto que todas las condiciones iniciales son típicas, la magnitud macroscópica observada, $\langle b \rangle$, será un promedio sobre los elementos de la colectividad, esto es:

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha) \quad (71)$$

4. Si hacemos evolucionar **CADA UNA** de las condiciones iniciales, el valor esperado del observable evolucionado no ha de cambiar puesto que el sistema debe de seguir en el mismo estado macroscópico. Esto es:

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) b(U(t)\alpha) \quad \forall t \quad (72)$$

5. Igualando ambas expresiones y realizando el cambio de variables: $\gamma = U(t)\alpha$ obtenemos:

$$\int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha) = \int_{\Gamma} d\gamma J(\gamma; t) \rho(U(-t)\gamma) b(\gamma) \quad (73)$$

donde hemos supuesto que el sistema es *reversible temporalmente*: $U(-t) = U^{-1}(t)$, que ρ no evoluciona con el tiempo y $J(\gamma; t) = |dU(-t)\gamma/d\gamma|$ es el Jacobiano del cambio de variables.

6. Puesto que la anterior ecuación es válida para cualquier observable, b , para que se realice es condición *suficiente* que

$$\rho(\alpha) = J(\alpha; -t) \rho(U(t)\alpha) \quad (74)$$

7. Se puede demostrar que para una dinámica Hamiltoniana $J(\alpha; -t) = 1$.

8. Así $\rho(\alpha)$ debe de cumplir:

$$\rho(\alpha) = \rho(U(t)\alpha) \quad (75)$$

Este es el llamado **Teorema de Liouville**. Luego ρ debe de ser una función de constantes del movimiento de la dinámica microscópica. Por ejemplo el Hamiltoniano:

$$\rho = \rho(H(\alpha)) \quad (76)$$

9. Se buscan $\rho(H(\alpha))$ tales que los observables macroscópicos definidos a partir de sus funciones dinámicas cumplan las leyes conocidas, por ejemplo, la termodinámica: $(dU + pdV)/T = \text{diferencial exacta}$.

10. **No hay una ρ única.** De hecho Boltzmann encuentra, entre otras,

$$\rho(\alpha) = Z^{-1} \exp[-\beta H(\alpha)] \quad (77)$$

donde $Z = \int_{\Gamma} d\alpha \exp[-\beta H(\alpha)]$ es la normalización y $\beta = 1/k_B T$, con k_B es la constante de Boltzmann y T es la Temperatura. Lo que llamaremos la **Colectividad Canónica**. Pero hay otras, como la **colectividad microcanónica**:

$$\rho(\alpha) = \Omega^{-1} \delta(H(\alpha) - E) \quad (78)$$

donde E es la energía total del sistema y que cumple la ecuación del calor en el **límite termodinámico**, esto es, cuando $N \rightarrow \infty$.

Puntualizaciones:

- Nosotros no vamos a seguir la estrategia de Boltzmann para obtener las diferentes ρ . Hay una estrategia más didáctica que a partir de la colectividad microcanónica se pueden obtener las demás colectividades sin tener que ir explorando las estructuras posibles de ρ que cumplen la ecuación del calor.
- Es importante observar la NECESIDAD de tener una teoría macroscópica bien definida (la Termodinámica en este caso) para obtener expresiones concretas de ρ . Veremos que los postulados (educativos) de la Física Estadística de equilibrio no hacen referencia a esa necesidad y ello puede llevar al error de aplicar postulados similares en casos de sistemas en estados de no-equilibrio.

6. Dos problemas y una reflexión.

A. El problema de la medida. Teoría Ergódica.

- El método de la Física Estadística sugiere calcular (en el caso clásico):

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha) \quad (79)$$

con $\rho(\alpha)$ la función (*densidad*) que determina cómo se distribuyen los miembros de la colectividad entre los microestados posibles.

- Sin embargo cuando realizamos una medición en un sistema real hacemos un promedio temporal de los valores que toma una función dinámica durante su evolución microscópica:

$$\bar{b} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt b(\alpha_t) \quad (80)$$

- En consecuencia, la validez de los postulados de la Física Estadística parece que requiere

$$\langle b \rangle = \bar{b} \quad (81)$$

en determinadas condiciones (ej, salvo para un conjunto de estados iniciales de medida nula). Cuando un sistema cumple esa igualdad se dice que es un **Sistema ergódico**. En la mayoría de los casos no se sabe demostrar esa igualdad pero se asume que el sistema la cumple, lo que se conoce como **Hipótesis Ergódica**; el estudio de si los sistemas de interés tienen esta propiedad o no ha dado lugar a la **Teoría Ergódica**.

- **Algunos resultados rigurosos:**

– **Teorema de Birkhoff-von Neumann:** Sea un sistema dinámico clásico y sea una función dinámica b , entonces:

(1) Existe el límite

$$\overline{b(\alpha)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt b(U(t)\alpha) \quad (82)$$

(2) $\overline{b(\alpha)} = \overline{b(U(t)\alpha)} \quad \forall \alpha.$

(3)

$$\int d\alpha \rho(\alpha) \overline{b(\alpha)} = \int d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha) \quad (83)$$

Esto es: (1) nos dice que el promedio temporal existe siempre, (2) que dada una trayectoria en el espacio de las fases su valor no depende del microestado inicial (aunque si puede depender de la trayectoria) y (3) que se cumple una propiedad ERGODICA en promedio.

- La propiedad de ergodicidad no es algo trivial. Por ejemplo: Sea un sistema de dos partículas cuyo movimiento esta definido por el Hamiltoniano

$$H(q_1, p_1, q_2, p_2) = \frac{1}{2} [p_1^2 + p_2^2 + q_1^2 + q_2^2] \quad (84)$$

Podemos demostrar que este sistema no cumple la hipótesis ergódica. Para ello basta con medir un observable de las dos formas (promedio temporal y promedio en la colectividad) y ver que no dan lo mismo. Elegimos el observable:

$$h_1(q_1, p_1) = \frac{1}{2} [p_1^2 + q_1^2] \quad (85)$$

Así podemos comprobar que:

1. **Promedio temporal:** Sabemos que

$$h_1(q_1(t), p_1(t)) = h_1(q_1(0), p_1(0)) \quad (86)$$

por lo que

$$\overline{h_1} = h_1(q_1(0), p_1(0)) \quad (87)$$

2. **Promedio en la colectividad microcanónica:**

$$\begin{aligned} \langle h_1 \rangle &= \\ & \int_R dq_1 dq_2 dp_1 dp_2 \frac{1}{2} [p_1^2 + q_1^2] \delta \left(\frac{1}{2} (p_1^2 + p_2^2 + q_1^2 + q_2^2) - E \right) \\ &= \frac{2\pi}{5} (2E)^{5/2} \end{aligned} \quad (88)$$

por lo que $\overline{h_1} \neq \langle h_1 \rangle$ y el sistema no es ergódico.

- Se ha establecido rigurosamente la propiedad de ergodicidad en el caso de los billares (Sinai, 1966).
- ¿Es necesario demostrar previamente que la hipótesis ergódica se cumple para poder aplicar la teoría de las colectividades?

En general no necesitamos que TODAS las funciones dinámicas cumplan la hipótesis ergódica sino solo aquellas que son físicamente interesantes:

- Aquellas en las que su valor varía muy poco en los microestados de equilibrio, esto es, $\langle (b - \langle b \rangle)^2 \rangle \simeq 0$.
- Aquellas en las que sus correlaciones temporales, $\langle b_t b_0 \rangle - \langle b_0 \rangle^2 \rightarrow 0$, decrecen suficientemente rápidas para que se pueda aplicar la ley de los grandes números.

En esos casos SOSPECHAMOS que la hipótesis ergódica se cumple aunque NO lo sepamos demostrar rigurosamente.

Se recomienda *fuertemente*:

- Haced muchos problemas acerca de trayectorias de sistemas dinámicos en Γ , analizando cuándo pueden llenar densamente Γ y cuándo esto es imposible.
- Lectura y discusión de textos de teoría ergódica como, por ejemplo, J.L. Lebowitz y O. Penrose, “Modern Ergodic Theory”, *Physics Today*, Febrero 1973, páginas 1 a 7.

B. El problema de la Irreversibilidad temporal.

1. Origen de la irreversibilidad

Sea un sistema de partículas aisladas dentro de una caja obedeciendo las ecuaciones de Hamilton con un potencial de interacción dado.

HECHO:

Dado un microestado inicial dejamos evolucionar el sistema un tiempo t . En ese momento invertimos todas las velocidades y dejamos evolucionar al sistema otro tiempo t . Puesto que las ecuaciones del movimiento son REVERSIBLES TEMPORALMENTE volveremos a la MISMA configuración espacial inicial (por muy especial que sea) con sus velocidades iniciales invertidas.

De esta forma ha de ser posible realizar el siguiente experimento:

- (a) Colocamos todas las partículas en una de las esquinas de la caja.
- (b) Dejamos evolucionar al sistema un tiempo t .
- (c) Invertimos las velocidades de todas las partículas.
- (d) Dejamos evolucionar al sistema un tiempo t .

El resultado macroscópico del experimento es que veríamos como el gas se expandiría desde un rincón de la caja hasta repartirse uniformemente por ella y luego volvería a concentrarse en la misma esquina de la que partió. Este experimento ideal es COMPATIBLE CON LAS LEYES DE LA MECANICA (**paradoja de Loschmidt**) pero es IRREALIZABLE experimentalmente.

¿Porqué?

Las leyes de la Mecánica clásica newtoniana NO dicen que una evolución y su reversible (soluciones ambas de las ecuaciones del movimiento) sean equivalentes desde un punto de vista físico y/o observacional pues cual de las dos ocurrirá dependerá de si somos capaces experimentalmente de crear las CONDICIONES INICIALES adecuadas.

Es fácil preparar experimentalmente un microestado de no-equilibrio (partículas en una esquina) que evolucionará al equilibrio (partículas distribuidas uniformemente). Sin embargo el número de microestados de equilibrio cuya evolución es un estado de no-equilibrio es **extremadamente pequeño** en comparación con el número de microestados de equilibrio que **se quedan** en el equilibrio. Por lo que si experimentalmente solo podemos seleccionar esas configuraciones de

forma aleatoria, la probabilidad de acertar con la correcta es, en la práctica, nula.

2. Teorema de Recurrencia de Poincaré (1899).

Definición: Sea un sistema dinámico moviéndose en $M \subset \Gamma$ por medio de una evolución discreta (mapa): $Tx_n = x_{n+1}$. Sea $B \subset M$. El punto $x \in B$ se dice que es recurrente con respecto a B si existe un $k \geq 1$ para el que $T^k x \in B$.

Teorema: Para cada $B \subset M$, casi cualquier punto de B es recurrente con respecto a B .

Demostración:

Sea F el conjunto de todos los puntos de B que no son recurrentes con respecto a B . Primero observamos que si $x \in F$ entonces $T^n x \notin F \quad n \geq 1$.

(Si $x \in F$ entonces $x \in B$ y si $Tx \in B$ implicaría que x es recurrente en contra de la premisa inicial. Así $Tx \notin B$ y por lo tanto $Tx \notin F$)

Así pues

$$F \cap T^n F = \emptyset \quad n \geq 1 \quad (89)$$

y como consecuencia:

$$T^k F \cap T^{n+k} F = \emptyset \quad n \geq 1 \quad k \geq 0 \quad (90)$$

puesto que si $x \in T^k F \cap T^{n+k} F$ entonces $T^{-k} x \in F \cap T^n F = \emptyset$ por lo que x no existe si suponemos que T es un automorfismo.

Así tenemos que F, TF, T^2F, \dots son conjuntos disjuntos entre si y puesto que se cumple el Teorema de Liouville, $\rho(F) = \rho(TF) = \dots$, además $\rho(M) < \infty$ lo que implica $\rho(F) = 0$. Luego la probabilidad de que dentro de un conjunto elijamos un punto que NO sea recurrente es cero. De esta forma con probabilidad uno todos los puntos de un conjunto vuelven al mismo conjunto en un tiempo finito. QED

El **Teorema de recurrencia de Poincaré** tiene implicaciones interesantes. Si esperamos tiempo suficiente veremos como las partículas que inicialmente estaban concentradas en una esquina, se distribuirán de forma uniforme en la caja y luego volverán a concentrarse en la misma esquina. **LO CUAL VA EN CONTRA DE LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA:** partiendo del desorden podríamos obtener orden de forma espontánea (Zermelo a Boltzmann). Zermelo concluye que la segunda ley de la termodinámica es irrefutable por lo

que no tiene sentido explicar la irreversibilidad a partir de ecuaciones mecánicas microscópicas que son reversibles.

Boltzmann resuelve esta paradoja: Un jugador de dados dice que el dado que usa está trucado puesto que no ha visto nunca que le salgan 1000 unos seguidos ya que la probabilidad de que ocurra ese suceso no es cero y por lo tanto esa secuencia DEBE de ser vista. Obviamente nadie va a observar nunca esa frecuencia puesto que aunque sea POSIBLE NO ES OBSERVABLE: $p = 6^{-1000} \simeq 10^{-778}$. Si una secuencia de 1000 lanzamientos tardamos 1000 segundos y necesitamos 10^{778} secuencias para observar una con 1000 unos seguidos, necesitaremos un tiempo total de 10^{781} segundos, osea 10^{773} años. De la misma forma los tiempos para observar la recurrencia de Poincaré son tan grandes que, en la práctica, nunca se observan.

C. La Mecánica Estadística del no-equilibrio.

- ¿Qué ocurre si el sistema mecánico no es Hamiltoniano?
- Un ejemplo concreto:

$$\begin{aligned} \frac{dq_i^{(j)}}{dt} &= p_i^{(j)} \quad i = 1, \dots, d \\ \frac{dp_i^{(j)}}{dt} &= E\delta_{i,1} - \alpha p_i^{(j)} \quad j = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (91)$$

donde $\alpha = E \sum_{j=1}^N p_1^{(j)} / N$.

- El sistema anterior está aislado del exterior, conserva la energía cinética total del sistema, es reversible temporalmente y NO es Hamiltoniano.
1. **No se cumple el Teorema de Liouville:** $\rho(x) \neq \rho(U(t)x)$. Por lo que no sabemos nada de la estructura de ρ (no tiene por que depender de las constantes del movimiento).
 2. **El espacio de las fases accesible, M , (inicialmente de dimensión $6N - 1$ se contrae y el sistema se mueve en una variedad de dimensión menor que rellena densamente M pero que tiene estructura FRACTAL.**
 3. **Si existe ρ solo puede estar definido sobre la topología del fractal que no sabemos como es.**
- **Necesitamos comprender más profundamente como caracterizar el atractor a partir de la dinámica microscópica.**

7. Postulados de la Física Estadística.

Necesitamos una formulación sencilla y compacta que pueda generalizarse a todo tipo de sistemas.

POSTULADOS:

0. Los sistemas físicos están constituidos por *partículas* (en un sentido amplio) que satisfacen las leyes de la Física.

I. Los observables

I.A. A todo observable físico del sistema, $B(\underline{x}, t)$, se le puede asociar una función de las coordenadas que integran Γ o un operador hermítico en \mathcal{H} , que denotamos $b(\alpha; \underline{x}, t)$.

Por ejemplo, a la densidad de moléculas alrededor de \underline{x} le asociamos:

$$d\underline{x} \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r}_i - \underline{x}) \quad (92)$$

donde $\underline{r}_i = (q_{i,x}(t), q_{i,y}(t), q_{i,z}(t))$.

Notar que, por ejemplo, la entropía es una magnitud física **NO** observable. Por otra parte, la temperatura es un observable en el caso de moléculas de una gas (energía cinética promedio del sistema) y en otros no (sistemas de espines).

I.B. Los valores de los observables físicos son promedios de esas funciones o valores esperados de esos operadores:

$$B(\underline{x}, t) = \langle b(\alpha; \underline{x}, t) \rangle \equiv \langle b \rangle \quad (93)$$

La naturaleza del promedio queda determinada al adoptar la propuesta de Gibbs:

* Un macroestado es compatible con muchos microestados. Por ejemplo, en el caso clásico, *caben* infinitos puntos en el Γ accesible al sistema.

- * Se puede suponer que los miembros de la colectividad están repartidos de alguna forma, de modo que ese promedio es

$$\langle b \rangle = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} b^{(i)}, \quad (94)$$

con $\eta =$ número de miembros de la colectividad y $b^{(i)} =$ resultado de medir b en el miembro i ; por ejemplo,

- $b^{(i)} = b(\alpha_i)$, con α_i el microestado del miembro i , en mecánica clásica.
- $b^{(i)} = \langle \alpha_i | \hat{b} | \alpha_i \rangle$, en el caso cuántico.

- * Falta por determinar cómo se reparten los miembros entre los microestados accesibles; esto puede precisarse introduciendo, la función densidad (de la mecánica clásica), $\rho(\alpha)$ definida en Γ , que determina el peso de α en la colectividad, sujeta a la condición:

$$\int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) = 1. \quad (95)$$

- * Se sigue que, en el caso clásico, es

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha b(\alpha; \vec{x}, t) \rho(\alpha) \quad (96)$$

y, en el cuántico:

$$\langle b \rangle = \text{Tr}(\hat{b}\hat{\rho}) \quad (97)$$

con $\hat{\rho}$ el operador densidad, análogo cuántico de la función densidad, $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$.

II. Postulado de igual probabilidad a priori: Todos los microestados que realizan un macroestado de equilibrio de un sistema aislado e infinito tienen *a priori* la misma probabilidad de ser realizados.

Ejemplo frecuente: supongamos que un sistema aislado en equilibrio tiene una energía E_0 que cumple

$$E \leq E_0 \leq E + \Delta E, \quad \Delta E \ll E \quad (98)$$

El postulado implica que

$$\rho(\alpha) = \begin{cases} \text{const.} & \text{si } E \leq H(\alpha) \leq E + \Delta E \\ \mathbf{0} & \text{en otro caso,} \end{cases} \quad (99)$$

que es la llamada *colectividad microcanónica*. La const. se sigue de la condición de normalización.

En cuántica el postulado II se debe de leer: **Todos los estados cuánticos no degenerados compatibles con el macroestado tienen *a priori* igual probabilidad y fases distribuidas al azar.**

Algunas reflexiones sobre la realidad física de las colectividades:

- Boltzmann intentó relacionar las colectividades con la dinámica intrínseca de un microestado: *Teoría ergódica*.
- Ehrenfest, Ornstein, Uhlenbeck y, en parte, Gibbs consideraban la colectividad un truco útil.
- Einstein y Gibbs (1902), tímidamente creían que es un buen modelo de la realidad.
- Tolman (1938) da argumentos convincentes, sin una prueba rigurosa todavía:
 - * Además de I, es necesario un postulado *no mecánico*, como consecuencia de limitaciones en nuestras medidas.
 - * Puesto que las medidas no pueden determinar por completo el microestado de los sistemas macroscópicos, un tratamiento teórico ha de representarlos mediante una colectividad con microestados distribuidos de acuerdo con criterios *a priori* (caso φ en MQ).
 - * Estos criterios pueden tomarse acordes con “*el principio de la razón indiferente*” (o de indiferencia), ya usado por Keynes (1921), Laplace y Bernouilli (1723) en otros contextos:
 - en ausencia de otra información acerca de la probabilidad que hay que atribuir a una serie de situaciones, todas consistentes con el conocimiento limitado que tenemos sobre el sistema, debemos de atribuirles igual prob *a priori*.
 - Por ejemplo, atribuimos $\frac{1}{6}$ a cada cara de un dado, a menos que sepamos que está trucado.