

Tema 1: Introducción

Introducción histórica (Pathria)

- El curso de Física Estadística (FE) es una introducción al estudio de la Mecánica Estadística (ME). Ésta es un formalismo que trata de explicar las propiedades físicas de la materia a nivel macroscópico, basándose en el comportamiento dinámico de sus constituyentes microscópicos. Esto implica un gran rango de aplicabilidad:
 - La materia en cualquier estado (sólido, líquido, gaseoso) o cuando coexisten varias fases o componentes.
 - La materia en equilibrio con la radiación (astrofísica)
 - Sistemas biológicos (redes de neuronas, ADN, competición entre especies, propagación de enfermedades, inmunología, etc)
 - Redes complejas (internet, relaciones sociales, etc)
- El formalismo permite estudiar los sistemas tanto en una situación de **equilibrio** (son los casos que vamos estudiar a lo largo del curso) como de **no equilibrio** y su relajación al equilibrio (se estudian en cursos más avanzados).

Hitos históricos

- Los comienzos de la ME fueron modestos, pese al éxito posterior que tuvo. Propiamente dicho, la ME comienza con los trabajos de Bernoulli (1738), Herepath (1821) y Joule (1851) quienes de forma independiente pusieron las bases de la *teoría cinética de los gases* que posteriormente derivó en la ME. Estos trabajos establecieron que **la presión** de un gas se deriva del movimiento de las moléculas que lo componen y es el **resultado de los choques de las moléculas con las paredes del recipiente que lo contiene**:

- Bernoulli y Herepath probaron que a $T = \text{constante}$

$$P \propto \frac{1}{V} \quad (\text{Ley de Boyle}).$$

Implica que la $v = \frac{1}{N} \sum_i v_i$ de las moléculas sólo depende de T (ni de V ni de P).

- Bernoulli determinó las correcciones a esta ley cuando uno tenía en cuenta el tamaño de las moléculas: aparece entonces una dependencia con $(V - b)$, donde b es el volumen que ocupan las moléculas.
- Joule demostró que $P \propto v^2$, asumiendo que $v = v_i$ (para todas las moléculas).
- Utilizando la misma hipótesis sobre v y suponiendo que para todo tiempo, *de acuerdo con las leyes de la probabilidad*, $1/6$ de las moléculas se mueve en cada una de las 6 direcciones independientes del espacio, Kroning (1856) fue más allá y demostró que

$$P = \frac{1}{3}nmv^2 \quad (1)$$

(n densidad de moléculas y m masa molecular).

- En este punto aparece el trabajo de Clausius quien, sin tener en cuenta las hipótesis tan restrictivas de Kroning, deriva la ley de los gases ideales, y demuestra que (1) es cierta con $v^2 = \frac{1}{N} \sum_i v_i^2$, la velocidad cuadrática media de las moléculas, teniendo en cuenta que las partículas se mueven en línea recta con velocidades v_i al azar. También fué el primero en analizar fenómenos de transporte. Con él se introducen de forma definitiva los conceptos de dinámica microscópica y estadística en la teoría (hay que hacer promedios sobre la colectividad de moléculas). Su trabajo influyó a Boltzmann; Maxwell lo considera el padre de la teoría cinética y Gibbs lo considera el padre de la ME.
 - Maxwell fue atraído por el trabajo de Clausius, y en 1860 publica su famosa *ley de la distribución de las velocidades moleculares*, derivada en base a principios elementales de T. de probabilidades e inspirada en la ley Gaussiana de la distribución de errores aleatorios. Derivó una ecuación del transporte suponiendo que la distribución de equilibrio de velocidades debería permanecer invariante bajo colisiones moleculares, y da los mismos resultados que las ecuaciones más fundamentales y posteriores de Boltzmann.
- El trabajo de Boltzmann:

- Entre 1868-71, Boltzmann generaliza el trabajo de Maxwell al caso de gases poliatómicos con posibilidad de fuerzas externas si éstas dan lugar al famoso *factor de Boltzmann* $e^{-\beta\epsilon}$, con ϵ la energía total de la molécula.
 - *el teorema de equipartición* que establece la contribución de cada grado de libertad a la energía total del sistema.
 - Muestra que esta distribución generalizada (Maxwell-Boltzmann) es estacionaria con respecto a las colisiones moleculares.
 - En 1872 deriva el *Teorema H* que da una base molecular a la tendencia natural de los sistemas a alcanzar y permanecer en un estado de equilibrio, y establece de forma muy fundamental la conexión entre la descripción microscópica propia de la ME y la fenomenológica de la termodinámica. También establece un procedimiento para calcular la entropía de un sistema físico partiendo de un punto de vista microscópico.
 - Usando el teorema H, muestra que cualquier distribución que venga afectada por colisiones relaja a la distribución de Maxwell-Boltzmann en el equilibrio.
 - En 1876 deriva su famosa ecuación de transporte, de gran utilidad para el estudio de los sistemas fuera del equilibrio.
- El Teorema H y por tanto el carácter irreversible de los sistemas físicos es criticado por Loschmidt (1876-7) y Zermelo (1896) (que es un crítica a la teoría cinética). Loschmidt se pregunta, por ejemplo, cómo las consecuencias del teorema puede conciliarse con el carácter reversible de las ecuaciones de movimiento de las moléculas. Zermelo, usando el teorema de recurrencia de Poincaré para sistemas cerrados con energía constante, que tienen un comportamiento dinámico cuasi-periódico, muestra que las consecuencias del teorema H contradicen la segunda ley de la termodinámica (pues a lo largo de una de estas trayectorias quasiperiódicas la entropía, que es una función del microestado, no siempre crece si uno espera un tiempo suficientemente largo). Boltzmann se defiende aludiendo al papel de las fluctuaciones.
 - Al mismo tiempo que la crítica a la teoría cinética aumenta,

se desarrolla la teoría de colectividades (TC) que en sí es la ME propiamente dicha: En esta teoría el estado del sistema, que es función de sus coordenadas y momentos generalizados, viene descrito por un punto en el espacio de las fases, $\alpha(q_i, p_i)$ o *microestado*, cuya evolución viene descrita por las eqs. del movimiento y está restringida a una cierta región de acuerdo con las ligaduras físicas del sistema. Una colectividad es un conjunto infinitamente grande de sistemas idénticos, tomados en cualquier tiempo, con las mismas ligaduras físicas, que difieren sólo en sus estados dinámicos ($\alpha(q_i, p_i)$). Uno tiene en la región accesible del espacio de las fases un enjambre de puntos que se mueven con t .

- La cantidad más importante de la TC es la función densidad $\rho(q, p, t)$ de los microestados. Cuando es estacionaria ($\partial\rho/\partial t=0$) caracteriza la colectividad estacionaria que representa a un sistema en equilibrio. Tanto Maxwell como Boltzmann estudiaron este tipo de colectividades cuando ρ depende sólo de la energía del sistema, que incluye a los sistemas ergódicos (son aquellos tales que partiendo de un microestado compatible con la energía E , si esperamos un tiempo suficientemente largo la evolución de dicho microestado pasa tan cerca como queramos de cualquier otro microestado compatible con la energía E). Se tiene entonces que para una cierta magnitud que depende del microestado $f(\alpha)$,

$$\langle f \rangle = \int d\alpha \rho(\alpha) f(\alpha) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{t_0}^{t_0+T} dt f(\alpha_t) = \bar{f}. \quad (2)$$

\bar{f} es el valor que uno espera obtener al medir cierta magnitud sobre el sistema. Esta condición nos permite establecer una relación directa entre experimento y teoría.

- Fue Gibbs, con sus *Elementary Principles of Statistical Mechanics* (1902), quien más avanzó en este sentido dotando a la teoría de colectividades de una herramienta fundamental para los físicos teóricos. Enfatizó en el uso de colectividades generalizadas y desarrolló esquemas para calcular magnitudes termodinámicas de un sistema a partir de las propiedades mecánicas de sus constituyentes microscópicos. La teoría desarrollada por

Gibbs es tan general que se aplica a cualquier sistema físico tal que (i) sea mecánico en su estructura y (ii) obedezca las ecs. del movimiento de Lagrange y Hamilton.

- Estos desarrollos de Gibbs coinciden con la revolución en la física llevada por Planck (1900) con su hipótesis cuántica que le sirvió para resolver el problema de la radiación del cuerpo negro, problema estudiado tanto por la mecánica, la termodinámica y la electrodinámica, que eran las disciplinas mejor establecidas del siglo XIX.
- Tras el trabajo de Einstein (1905) sobre el efecto fotoeléctrico y el de Compton (1923) sobre dispersión de rayos X, se establece la existencia de un *cuanto* de radiación (el fotón). Se puede entonces tratar el problema de la radiación del cuerpo negro mediante el estudio mecánico-estadístico de un gas de fotones y derivar la fórmula de Planck al igual que Maxwell derivó su ley de distribución de velocidades para un gas de moléculas, y así entender por qué son tan diferentes.
- La respuesta a esta pregunta fue resuelta por Bose. En su famoso trabajo de 1924, Bose deriva la fórmula de Planck considerando la radiación del cuerpo negro como un gas de fotones, pero en vez de considerar la posición de cada fotón sobre los estados de energía del sistema, consideró el número de estados que contienen un número particular de fotones, que en la práctica suponía el considerar los fotones como partículas indistinguibles.
- Usando la hipótesis de De Broglie, Einstein argumentó que lo que es válido para fotones también lo sería para partículas materiales (la indistinguibilidad proviene del carácter de onda de las partículas) y en 1924-1925 aplica el método de Bose para el estudio de un gas ideal derivando lo que se conoce como *estadística Bose-Einstein*, que difiere de la clásica de Maxwell-Boltzmann por el carácter de indistinguibilidad de las partículas. Se trata de ver de cuántas formas distintas g_i estados de energía pueden acomodar $n_i = 0, 1, 2, \dots$ partículas (i) distinguibles o (ii) indistinguibles. En estos trabajos Einstein descubre el fenómeno de la condensación de Bose-Einstein, que

fue utilizado por London para la comprensión microscópica de las propiedades del He líquido a bajas T.

- Utilizando el principio de exclusión de Pauli, Fermi (1926) mostró que ciertos sistemas físicos obedecen un tipo diferente de estadística, la estadística de Fermi-Dirac, según la cual no más de una partícula puede ocupar el mismo estado de energía ($n_i = 0, 1$). Esta estadística fue aplicada por Fowler (1926) y completada por Chandrasekhar (1939) para discutir los estados de equilibrio de las estrellas enanas blancas, y por Pauli para explicar el débil paramagnetismo, independiente de la temperatura, observado en los metales alcalinos. Sommerfeld desarrolló la teoría electrónica de los metales y Thomas (1927) y Fermi (1928) estudiaron la distribución de electrones en átomos pesados obteniendo estimaciones teóricas para sus niveles energéticos, y desarrollando el llamado *modelo de átomo de Thomas-Fermi*, aplicado a moléculas, sólidos y núcleos.
- Toda la estructura de la mecánica estadística tuvo que ser reacondicionada para incluir el concepto de indistinguibilidad de partículas. Al carácter estadístico debido al gran número de partículas se le añade ahora los aspectos estadísticos debido a la naturaleza ondulatoria de la descripción mecánica. Esto implica hacer un doble promedio de las variables dinámicas sobre los estados del sistema.
- Se hizo necesario reformular la teoría de colectividades. Primero Landau y Von Neumann introducen la *matriz densidad*, análogo cuántico de la función densidad, tanto en la colectividad canónica como en la microcanónica. Segundo, Pauli introduce la función de partición macrocanónica (1927), que permite tratar estadísticamente los número de ocupación de los estados del sistema.
- Como último hito importante Belifante (1939) y Pauli (1940) descubren la conexión *spín-estadística* por la que se explica por qué algunos sistemas siguen la estadística de Bose-Einstein y otros la de Fermi-Dirac. Aquellos formados por partículas cuyo espín es múltiplo entero de \hbar siguen la Bose-Einstein y

los formados por partículas con espín semientero impar la de Fermi-Dirac.

- Por último decir que en los últimos años ha habido muchos avances teóricos que han servido para perfeccionar las técnicas matemáticas usadas por la ME incluyendo su extensión a problemas fuera del equilibrio. También el uso de los ordenadores ha permitido la extensión del estudio mecánico-estadístico a nuevos sistemas físicos y otros sistemas complejos con un gran número de constituyentes elementales.

Concepto y aplicabilidad de la Física Estadística

Objetivo curso: *Entender la Física Estadística y dominar algunas de sus técnicas, imprescindible para comprender los sistemas complejos y, en particular, las propiedades de la materia (incluso plasmas) y la radiación.*

Como hemos dicho antes el curso de Física Estadística es un curso de introducción a la Mecánica Estadística, que es la *mecánica* de sistemas físicos formados por un conjunto grande de elementos sencillos como: moléculas en un gas, átomos en un cristal, fotones en un haz de un láser, estrellas en una galaxia, coches en una carretera, personas en un grupo social, árboles en un bosque, individuos en un ecosistema, neuronas en el cerebro, etc.

Antes de seguir conviene recordar qué significa mecánica. La mecánica es la ciencia que se ocupa del estudio de los movimientos conocidos (no sólo los del espacio real, que los estudia la Mecánica clásica):

- Mecánica clásica: Ciencia que se ocupa del estudio del movimiento de los cuerpos macroscópicos, idealizados como puntos, con muy pocos grados de libertad.
- Mecánica cuántica: Mecánica más precisa para describir movimientos del mismo tipo pero a escala muy pequeña.

Estas mecánicas no son útiles cuando consideramos objetos con muchos grados de libertad. El efecto de esta gran cantidad de grados de libertad es la aparición de otros “movimientos” o comportamientos colectivos complejos. La ME es la ciencia que estudia estos **otros movimientos** y las propiedades relacionadas con ellos como: **cambios de fase, autoorganización, formación de patrones, memoria asociativa, caos, criticalidad, etc.**

Interesan sistemas con muchos grados de libertad, especialmente grandes colecciones de *objetos* relativamente sencillos como, por ejemplo:

- muestra de gas, líquido o sólido como conjunto de moléculas —o de plasma como conjunto de iones y electrones—, en cuyo caso interesan las consecuencias de los grados de libertad

de éstas y del conjunto, incluyendo calores específicos, magnetización, viscosidad, susceptibilidades, y sus fluctuaciones, al modificar los parámetros del sistema;

- No necesariamente han de ser sistemas formados por muchas partículas (átomos o moléculas). Cualquier sistema con muchos grados de libertad es susceptible de estudio por parte de la FE:
 - Una molécula compleja (polímeros, DNA,...) como conjunto de átomos;
 - Los átomos —y núcleos— muy pesados, como conjunto de e, p, n y otras partículas elementales;
 - Un rayo láser y semejantes como conjunto de fotones;
 - Una galaxia como conjunto de estrellas;
 - Una comunidad como conjunto de individuos, etc.

Veamos como ejemplo el caso de un fluido. En este caso la Física Estadística se pregunta:

Cada molécula del fluido tiene —generalmente— una dinámica (microscópica) casi trivial: interacciona con las restantes según las ecuaciones del movimiento de Newton. Pero, a nivel macroscópico, se observa un comportamiento hidrodinámico que no comprendemos bien.

Esta paradoja es dramática cuando, por alguna causa, esos movimientos microscópicos se organizan para producir tornados o turbulencia. Parece lógico pensar que la extraordinaria complejidad de un flujo turbulento sea una manifestación más de la dinámica colectiva emergente.

- ¿Cómo es esto posible? ¿Cómo se produce esa complejidad? ¿La naturaleza tiene estructura jerárquica en capas (posibles niveles de descripción)!
- ¿Cómo ha de ser de “grande” un sistema —es decir, qué número de grados de libertad ha de contener— para que, en un nivel alto de descripción pueda considerarse un medio continuo que satisface las leyes físicas (macroscópicas)? (en algunos casos ha de ser del orden de $\sim N_A$)

- ¿Por qué se parecen tanto entre sí fenómenos (macroscópicos) aparentemente tan dispares como ferromagnetismo, condensación, superconductividad, turbulencia?
- ¿Cuál es el origen último de los principios de la termodinámica o del comportamiento irreversible de muchos cambios naturales con el tiempo?

En definitiva, comprender profundamente —con rigor científico y estructura matemática— los mecanismos que producen organización y complejidad a partir de sencillez.¹

En este camino aparecen conceptos que han *percolado* otras ciencias:

- “caos” (divergencia trayectorias al variar infinitesimalmente condiciones iniciales) \implies impredecibilidad (*versus* predictibilidad en fenomenología más convencional)
- invariancia de escala espacial (“fractales”) y temporal (“criticalidad auto-organizada”)

En el contexto de la Física, el **objetivo** de la FE es el de tratar de comprender mejor las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, y cualesquiera otras macroscópicas ($\sim N_A$ grados de libertad),

esto es, las “físicas macroscópicas”, como magnetismo, hidrodinámica, termodinámica, materiales, elasticidad, acústica, etc,

de la materia (en sus 4 estados) y de la radiación a partir del conocimiento de las leyes microscópicas que rigen el comportamiento de sus elementos constituyentes.

Éstas se suponen dadas:

- **dinámica hamiltoniana y electromagnetismo** (necesitamos conocer el $H(q, p)$ del sistema).

¹Para conseguir hacerlo con rigor, en el contexto de la física, hemos de limitar drásticamente el rango de sistemas a considerar. Si ampliamos este rango, menor profundidad: “ciencia de la complejidad”.

- **teoría de procesos estocásticos:** cuando la dinámica microscópica es desconocida o muy complicada (no conocemos el $H(q, p)$), se hace la hipótesis de que los sistemas grandes realizan sus movimientos elementales al azar (es una descripción menos fina de los sistemas físicos).

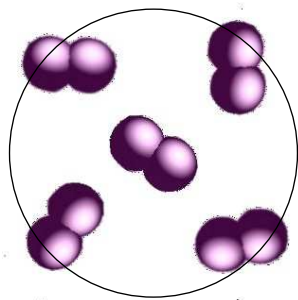
La misma filosofía permite el estudio de otras situaciones, incluso fuera de la física, donde hay que hacer hipótesis plausibles acerca de la ‘dinámica microscópica’ que rige a los elementos: propagación de ideas, información o enfermedades en una comunidad, tráfico, redes de neuronas, fuegos forestales,... El método es entonces el mismo, pero quizás su aplicación resulta menos rigurosa en estos casos.

Generalmente, siguiendo este procedimiento, se obtiene información no contenida en las leyes individuales microscópicas,

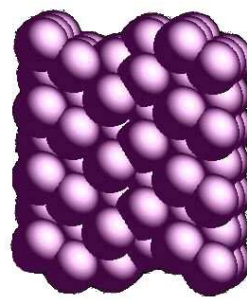
esto es, el comportamiento global del conjunto no es una mera superposición del comportamiento de sus partes, sino que cada una de éstas es influida (interacción u otro condicionamiento más o menos local) por la presencia de las demás, siguiéndose *propiedades emergentes*.

Estas influencias son acumulativas \implies desaparecen simetrías de los elementos, esto es, de sus leyes:

- **cambios de fase:** desarrollo espontáneo de orden (y ruptura de simetrías), como en solidificación y tornados ;



Simetría esférica



Simetría orthorrómbica



Sublimación del yodo

- **irreversibilidad macroscópica:** desaparece la inversión temporal microscópica (las ecuaciones de Hamilton son reversibles temporalmente).

Cuando tenemos un número pequeño de partículas se tiene:

$$\bullet \xrightarrow{\vec{v}} \implies \xleftarrow{\vec{v}} \bullet \text{ cuando } t \rightarrow -t$$

Concretando la observación anterior de que la naturaleza tiene una estructura jerárquica en capas de posibles niveles de descripción, notamos que, de hecho, la física ha consagrado dos esquemas teóricos bien diferenciados:

Descripción dinámica, fina o microscópica, como la de las mecánicas.

Hipótesis: los objetos están constituidos por *moléculas* —desde complicadísimas moléculas poliatómicas hasta partículas elementales o cuasipartículas (fotones, fonones). Es la descripción que da la mecánica cuántica y la clásica.

Interesa descripción “completa” del estado de cada molécula. Mucha información, pero sencilla.

Descripción observable, semifina o macroscópica, como la de las físicas macroscópicas.

Interesan propiedades globales del sistema físico: forma, color, volumen, temperatura, viscosidad, etc. Menos parámetros (caso límite es la termodinámica), pero comportamiento complejo.

Sospecha: estos dos modelos de la misma realidad, incluso del mismo objeto físico, han de estar relacionados² \implies **nace la FE**. Esta sospecha fue confirmándose poco a poco gracias a los sondeos de la antigua “teoría cinética de los gases”, como ya hemos introducido en la clase anterior y luego clarificamos. La FE estudia la conexión

entre el comportamiento observable (macroscópico) de los sistemas con el comportamiento dinámico de las “moléculas” que lo constituyen.

²Esta sospecha se demuestra en FE, esto es, para un cierto rango de sistemas. La ciencia de la complejidad generaliza su validez, algo que algunos colegas llaman, con ligero matiz despectivo, *reduccionismo*.

Nota: Antes de profundizar en la naturaleza y método de la FE, repasaremos ciertas propiedades de las descripciones microscópica y macroscópica; lo hacemos con mucha brevedad, puesto que las han de conocer bien, pero hay que insistir en su importancia para lo que sigue. ¡ Los alumnos han de saber mecánica!