

Tema 2: Construcción de la Física Estadística: Naturaleza y Método

Descripción microscópica clásica. Descripción observable (Balescu)

El estudio de la dinámica de los sistemas físicos puede hacerse en el marco de dos descripciones que proporcionan las Mecánica Clásica y la Cuántica, respectivamente. Empecemos por estudiar la descripción microscópica clásica:

A. Descripción microscópica clásica

Hipótesis básica:

- los ‘objetos’ de interés están constituidos por muchas *moléculas*, cada una bajo la influencia de fuerzas conservativas ejercidas por las otras y, eventualmente, por objetos exteriores (ej., el recipiente);
- situación no-relativista, salvo que indiquemos lo contrario.³
- Supongamos además que la propagación de estas fuerzas es instantánea (se introduce el concepto de campo como una magnitud que describe una determinada propiedad en cada punto del espacio, de naturaleza, escalar, vectorial o tensorial, que puede variar en el tiempo, variable dinámica básica)

El objeto tiene ν **grados de libertad**; de momento, ν es finito; luego nos interesará ν infinito numerable.

Microestado, $\alpha \equiv$ estado dinámico del sistema que queda determinado por completo conociendo —en el instante en cuestión— ν parejas de coordenadas y momentos generalizados (que pueden ser coordenadas espaciales o amplitudes, etc, y los momentos son momentos conjugados en el sentido que veremos):

$$q_s, p_s; \quad s = 1, 2, \dots, \nu,$$

³Balescu, páginas 3 a 8, por ejemplo, para el rápido repaso que sigue de dinámica hamiltoniana. El alumno ha de completarlo con sus libros de mecánica clásica y cuántica.

esto es:

$$\alpha \equiv (q, p) \equiv (q_1, q_2, \dots, q_\nu, p_1, p_2, \dots, p_\nu)$$

Espacio de las fases, $\Gamma \equiv$ espacio métrico de 2ν dimensiones determinado por un sistema cartesiano de 2ν ejes mutuamente ortogonales correspondientes a las variables (q, p)

Todo microestado del sistema puede representarse mediante un punto en Γ ; todo punto en Γ representa un α , pero no necesariamente realizable en el sistema.

Funciones dinámicas, $b(q, p)$: representan magnitudes físicas que —como la energía, momentos lineal y angular, etc— tienen valor bien definido en cada α

Ej., el hamiltoniano $H(q, p)$. Si representa la energía total de un sistema conservativo, no es función del tiempo, es decir $H(q, p) = E = cte$. Lo cual establece una relación o ligadura entre los posibles valores que pueden tomar q 's y p 's, luego es una **superficie de energía** en Γ , en realidad una “hipersuperficie” de dimensión $2\nu - 1$. Cualquier otra relación o ligadura que encontremos restringe aún más la región de Γ en la que se puede encontrar nuestro sistema.

H es una función dinámica privilegiada en el sentido de que las **ecuaciones de Hamilton**,

$$\dot{q}_s = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_s}, \quad \dot{p}_s = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q_s},$$

determinan las posibles **trayectorias** de α en Γ

esto es, α se mueve con t (“**movimiento natural**”) y su trayectoria queda determinada por estas ecuaciones y la condición inicial α_0 .

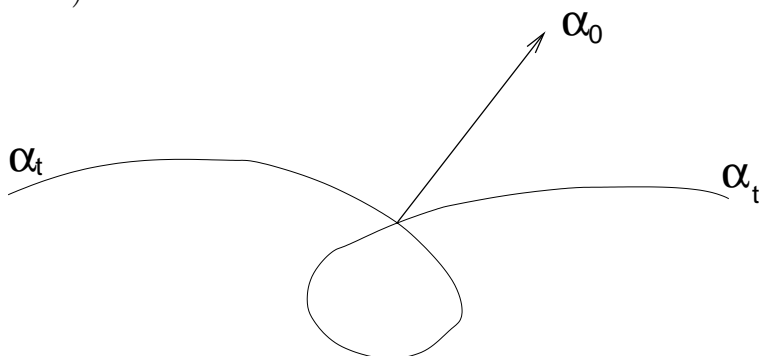
Esta trayectoria tiene las propiedades:

- queda confinada a una parte de Γ , *accesible*.

Ej., si el sistema es conservativo, no puede salir de $H(q, p) = E = \text{const}$ y, si está en un recipiente de volumen V , las q 's quedan también limitadas por esta condición;

- no se corta a sí misma, pues las ecs. de H . son diferenciales de 1^{er} orden.

Por la misma razón (como reflejo del **determinismo clásico**):



Notad que las ecs. de Hamilton son invariantes bajo inversión temporal, esto es son **reversibles**.

- dos sistemas con mismo H y $\alpha_o \implies$ mismo α_t .
- dos sistemas con mismo H pero α'_0 y $\alpha''_0 \implies$ diferente α_t .

Ejercicio: Haced problemas clásicos de trayectorias en Γ .

Nota: Otra función dinámica muy importante en FE como veremos en las próximas lecciones cuando definamos el concepto de colectividad de Gibbs es la función densidad $\rho(q, p)$ que me da la probabilidad o peso del microestado en la colectividad.

Puesto que (q, p) se mueve, es posible que cualquier función $b(q, p)$ cambie con el tiempo, aunque no tenga dependencia explícita en t .

En efecto,

$$\begin{aligned} \dot{b}(q, p, t) &\equiv \frac{db}{dt} = \sum_{s=1}^{\nu} \left[\frac{\partial b}{\partial q_s} \dot{q}_s + \frac{\partial b}{\partial p_s} \dot{p}_s \right] + \frac{\partial b}{\partial t} \\ &= \sum_{s=1}^{\nu} \left[\frac{\partial b}{\partial q_s} \frac{\partial H}{\partial p_s} - \frac{\partial b}{\partial p_s} \frac{\partial H}{\partial q_s} \right] + \frac{\partial b}{\partial t} \equiv \underbrace{\{b, H\}}_{\text{Poisson}} + \frac{\partial b}{\partial t}, \end{aligned}$$

Casos particulares de (3):

$$\dot{q}_s = \{q_s, H\}, \quad \dot{p}_s = \{p_s, H\} \quad \equiv \text{ecs. de Ham.} \quad (3)$$

$$(4)$$

$$\dot{H} = \{H, H\} = 0 \quad \iff \quad H(q, p) = E = \text{const.} \quad (5)$$

Consecuencias de (3):

- $\dot{b} \neq 0$ en general, aun cuando (como suele ser el caso en lo que sigue) $\partial b / \partial t = 0$,

- luego

$$b(\alpha_0) \text{ con el tiempo} \rightarrow b(\alpha_t),$$

evolución que está controlada por

$$\dot{b} = \{b, H\} \equiv Lb,$$

lo último en notación compacta.

Esto suele expresarse formalmente (simplificando notación):

$$b(t) = U(t) b$$

Para obtener una expresión del **propagador de Green** $U(t)$, suponemos que la correspondencia $b(t) \leftrightarrow b$ es continua y hacemos un desarrollo formal en potencias de t :

$$b(t) = b + t \dot{b} + \frac{1}{2} t^2 \ddot{b} + \dots,$$

donde $b, \dot{b}, \ddot{b}, \dots$ se entienden en $t = 0$. Puesto que

$$\ddot{b} = \{\dot{b}, H\} = \{\{b, H\}, H\} = L^2 b, \quad b^{(n)} = L^n b,$$

el desarrollo puede escribirse:

$$b(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} t^n L^n b \equiv e^{tL} b \equiv U(t) b. \quad (6)$$

Más explícitamente, es

$$b(\alpha_t) = e^{tL} b(\alpha_0), \quad b(\alpha_0) = e^{-tL} b(\alpha_t)$$

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

Casos particulares de (6):

$$q_s(t) = e^{tL} q_s = q_s(q_1, \dots, q_\nu, p_1, \dots, p_\nu; t), \quad (7)$$

solución formal de $\dot{q}_s = \partial H / \partial p_s$, y

$$p_s(t) = e^{tL} p_s = p_s(q_1, \dots, q_\nu, p_1, \dots, p_\nu; t), \quad (8)$$

solución formal de $\dot{p}_s = -\partial H / \partial q_s$, $s = 1, 2, \dots, \nu$, que pasan de t_0 a $t_0 + t$ con t_0 arbitrario.

Por último, notamos que cualquier función dinámica b , si es analítica, puede construirse a partir de la base (q, p) combinando sumas y multiplicaciones, esto es,

$$b = \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_\nu=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_\nu=0}^{\infty} \alpha_{n_1, \dots, n_\nu, m_1, \dots, m_\nu} q_1^{n_1} \dots q_\nu^{n_\nu} p_1^{m_1} \dots p_\nu^{m_\nu} \quad (9)$$

$$\equiv \sum_{n, m} \alpha_{nm} q_1^{n_1} \dots p_\nu^{m_\nu} \quad (\text{simplificando notación}). \quad (10)$$

Puesto que estas operaciones algebraicas se conservan bajo $U(t)$, (basta probarlo para transformaciones infinitesimales δt , pues el grupo de las $U(t)$ es continuo) la función transformada es del tipo:

$$b(t) = \sum_{n, m} \alpha_{nm} q_1(t)^{n_1} \dots p_\nu(t)^{m_\nu},$$

con los mismos coeficientes α_{nm} . Pero, usando aquí (7) y (8) para sustituir $q_1(t), \dots, p_\nu(t)$ por sus valores iniciales y el t , se tiene:

$$b(t) = \sum_{n, m} \bar{\alpha}_{nm}(t) q_1^{n_1} \dots p_\nu^{m_\nu},$$

esto es, una nueva función (pues tiene distintos coeficientes) de las variables originales.

La misma función se puede definir en función de la base en $t = 0$ con coeficientes $\bar{\alpha}_{nm}(t)$, o en la base en t con coeficientes constantes α_{nm} .

Resumiendo: la física proporciona una detallada descripción microscópica clásica (luego revisaremos la cuántica) que, sin embargo, tiene serias limitaciones en relación con el objeto y la necesidad de la FE:

a) nos da una clase infinita de movimientos, pero no determina cuál ha de esperarse en una situación determinada.

¡hay que combinar esa descripción con otra información!

b) Pero no podemos determinar experimentalmente una condición inicial: dado que los objetos macroscópicos tienen $\sim 10^{24}$ moléculas, si llevase 1 *seg* la determinación de su estado, nos llevaría $\sim 10^{16}$ años determinar el α de un mol de materia.

c) Aun conociendo una condición inicial, es un trabajo imposible la solución de 6×10^{24} ecuaciones de Hamilton, ni con el ordenador más rápido que podemos imaginar (en la actualidad se hacen simulaciones con $\sim 10^4$).

d) En todo caso, ¡es el camino más penoso para obtener propiedades emergentes (muchas de estas aparecen para $\nu \sim 10^{24}$)

B. Descripción observable o macroscópica.

La física dispone de otro modelo para la naturaleza, en el que interesa el **MACROESTADO** que (a diferencia de α) queda determinado conociendo unas pocas magnitudes físicas:

- Ejemplo más familiar: **estado de equilibrio termodinámico**:

el del sistema más sencillo, caracterizado por energía interna y volumen

- + números molares, si hay varios componentes químicos
- + momento de dipolo eléctrico, si no es eléctricamente neutro, etc.

- En general (ej, hidrodinámica) el macroestado es más complejo que el microestado: son necesarios campos $B(\vec{r}, t)$, es decir, funciones continuas (o continuas a trozos) con dependencia espacial y temporal gobernados por ecuaciones en derivadas parciales o integrodiferenciales, con gradientes, que no tienen invariancia temporal, es decir, son **irreversibles**; $B(\vec{r}, t) = B = \text{const.}$ es el caso particular de la Termodinámica del equilibrio.

- El macroestado no determina por completo al α :

dos sistemas en el mismo macroestado pueden encontrarse en distintos α : existe **degeneración**

llamaremos **imagen dinámica** de A:

$\Omega(A) =$ conjunto de α 's compatibles con macroestado A

- Sin embargo, supondremos que, en general, que lo contrario sí es verdad, el α determina por completo el A, en el sentido de que dos sistemas en el mismo α han de encontrarse en el mismo A.

- A, como α , puede cambiar con t , pero su evolución **NO** es determinista:

a) dos sistemas en mismo A en t_0 (trivial: mujeres gestantes) pueden estar en distintos α y conducir a distintos A en $t > t_0$ (mujer+niño/a)

b) ejemplo sistema **no** conservativo:

- en t_0 , sistema 1 en macroestado energía E y microestado α_0
- en t_0 , sistema 2 en macroestado E pero microestado α'_0
- $t_0 \rightarrow t$: α se sale de superficie de energía E ,

$$\begin{array}{ll} \alpha_0 \rightarrow \alpha_t & \Rightarrow H(\alpha_t) = E' \\ \alpha'_0 \rightarrow \alpha'_t & \Rightarrow H(\alpha'_t) = E'' \neq E' \end{array}$$

- luego NO puede predecirse con confianza el A futuro,
 - i) pero pueden hacerse predicciones estadísticas acerca de gran colección de sistemas en el mismo A,
 - con mayor confianza cuanto mayor sea la muestra,
 - ii) y puede que sea ésto lo que interesa al observador:
 - ej, usar métodos estadísticos para predecir la superficie de energía en t , $H(\alpha_t) = E_t$, si interesa la distribución $p(E) dE$

Propugnamos:

reemplazar nuestro desconocimiento de condiciones iniciales —imposible y dudosamente conveniente—

por estrategia consistente en mezclar teoría de probabilidades con el conocimiento de la forma genérica de las ecs. de Hamilton para el problema

La FE enseña cómo hacerlo

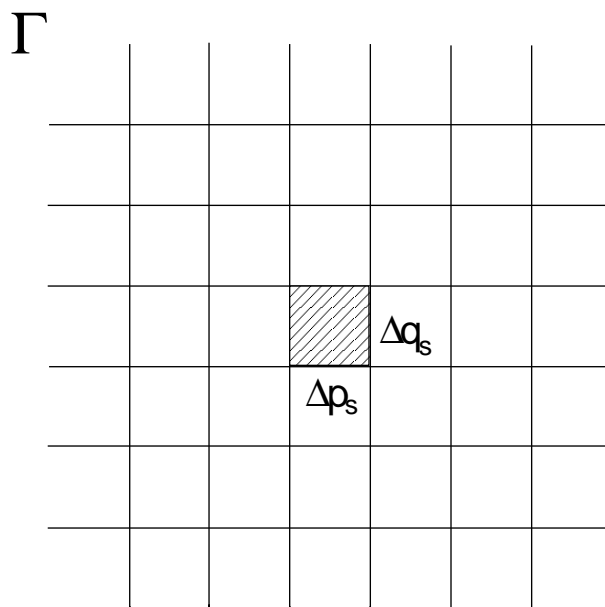
Descripción microscópica cuántica.

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

- Conclusión: no diferencias **formales** notables, pero sí conceptuales.
- En particular, principio de incertidumbre (PI) de Heisenberg

$$\Delta q_s \cdot \Delta p_s \geq \hbar,$$

el espacio de las fases, $\Rightarrow \Gamma$, tal como lo hemos definido clasicamente, pierde su sentido riguroso:



- podemos entonces hacer celdas, $\Delta q_s \cdot \Delta p_s \sim \hbar$, de modo que todos los puntos dentro de la celda son indistinguibles entre sí via PI, lo que no nos permite distinguir microestados, sino sólo celdas. Uno puede decir que dos microestados son distintos si se encuentran en distintas celdas, pero
- la mecánica cuántica proporciona una descripción más eficaz de microestados:
 - Un microestado está representado por un elemento en un espacio de Hilbert abstracto

- esto es, la función de onda $|\alpha\rangle$, ej, $\alpha \equiv \{q_1, \dots, q_\nu\}$ u otro conjunto que caracteriza microestado (no podemos elegir ninguna pareja q_s, p_s dentro de este conjunto pues lo impide el PI), juega el papel del conjunto (q, p) que teníamos en la descripción clásica.
- el espacio de Hilbert es ahora el espacio dinámico.

- En definitiva tenemos la siguiente analogía entre las descripciones cuántica y clásica:

	clásica	cuántica
microestado	(q, p)	$ \alpha\rangle$
esp. dinámico	Γ	\mathcal{H}
observables	funciones dinámicas	ope. lin. hermítico en \mathcal{H}
ley mov. natural	ecs. Hamilton	ec. Schrödinger

- los operadores lineales hermíticos o autoadjuntos ($A = A^\dagger$) actuando en \mathcal{H} que (en lugar de funciones dinámicas en Γ) representan ahora a los observables y son tal que:

- dado un operador, \exists (generalmente) un cierto n° de elementos (estados) de \mathcal{H} que quedan ‘casi’ invariantes bajo su acción, es decir, transformados en sí mismos salvo un factor numérico

$$\hat{b}|n\rangle = b_n|n\rangle$$

- 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 (el hecho de que tengamos operadores hermíticos garantiza que los b_n sean reales y por tanto que los podamos asociar a medidas experimentales).
- Si dos operadores hermíticos conmutan (ver más abajo) tienen un conjunto de estados propios común a los dos. El conjunto de todos los operadores hermíticos que conmutan representan un conjunto *completo* de observables y tienen un conjunto completo de estados propios que forman una base orthonormal $\{|n\rangle\}$ del espacio de Hilbert, que me

define su dimensión y permite expandir cualquier elemento de \mathcal{H}

$$|\alpha\rangle = \sum_n a_n |n\rangle \quad (11)$$

- un subconjunto de operadores hermíticos juega papel esencial: los \hat{q}_s, \hat{p}_s , asociados a las variables clásicas q_s, p_s , $s = 1, \dots, \nu$
- se supone que tienen la propiedad fundamental de no conmutar entre si,

$$[\hat{q}_s, \hat{p}_s] \equiv \hat{q}_s \hat{p}_s - \hat{p}_s \hat{q}_s = i\hbar \hat{1} \equiv i\hbar.$$

Comparando con la propiedad clásica

$$\{q_s, p_s\} = 1$$

se concluye la analogía

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

que sugiere que la *ley de movimiento para operadores* es

$$\dot{\hat{b}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{b}, \hat{H}] \quad (12)$$

con \hat{H} el operador hamiltoniano, que también juega aquí papel privilegiado. De hecho esta ley es consecuencia de la ec. de Schrödinger (Vamos a verlo):

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

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

$$\langle \hat{b} \rangle_t \equiv \langle \alpha_t | \hat{b} | \alpha_t \rangle = \langle e^{-it\hat{H}/\hbar} \alpha_0 | \hat{b} e^{-it\hat{H}/\hbar} \alpha_0 \rangle \quad (13)$$

$$= \langle \alpha_0 | e^{it\hat{H}/\hbar} \hat{b} e^{-it\hat{H}/\hbar} | \alpha_0 \rangle = \langle \alpha_0 | \hat{b}_t | \alpha_0 \rangle \equiv \langle \hat{b} \rangle_0 \quad (14)$$

(igualdad de los dos puntos de vista en la evolución, como en clásica), donde

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

establece la forma de evolucionar los operadores. Derivando, suponiendo \hat{b} sin dependencia explícita en t :

$$\dot{\hat{b}}_t \equiv \frac{d\hat{b}_t}{dt} = \frac{i}{\hbar} \hat{H} e^+ b e^- + e^+ \underbrace{\frac{\partial b}{\partial t}}_{=0} e^- - \frac{i}{\hbar} e^+ b e^- \hat{H} \quad (15)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{b}_t - \frac{i}{\hbar} \hat{b}_t \hat{H} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{b}_t] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{b}_t, \hat{H}] \quad (16)$$

Q.E.D.

Para obtener la mejor analogía formal con el caso clásico, la solución formal de (12) 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. Comparando con la expresión más familiar (ver más arriba), $\hat{b}_t = e^{it\hat{H}/\hbar} \hat{b} e^{-it\hat{H}/\hbar}$, y escribiendo $\hat{u}(t) \equiv e^{it\hat{H}/\hbar}$, se tiene la relación entre el *propagador de Green*, \hat{U} , y la transformación unitaria usual en cuántica, \hat{u} :

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

Por otra parte, la descripción microscópica cuántica es también determinista en el sentido de que la ec. de Schrodinger, dado $|\alpha_0\rangle$, determina por completo $|\alpha_t\rangle$

Por último y como veremos en las próximas lecciones e introducamos el concepto de colectividad de Gibbs, existe un operador hermítico que es el análogo cuántico de la función densidad del microestado clásica y es el operador densidad $\hat{\rho}$.

⇒ existe analogía formal completa entre las dos mecánicas básicas

⇒ no hay diferencias formales en FE; su estructura formal es la misma, tanto si se parte de descripción clásica como cuántica.

Naturaleza y método de la FE: Colectividad de Gibbs

Resumiendo: Como hemos dicho ya antes, la FE trata de relacionar las descripciones microscópica (clásica o cuántica) y la descripción macroscópica (u observable), combinando la descripción microscópica con teoría de probabilidades para llegar a la descripción macroscópica.

⇒ Para aplicar métodos estadísticos necesitamos dos cosas, una densidad o distribución de probabilidad y un rango para dicha función. Esto es, hay que determinar la muestra, conjunto de elementos o soporte sobre el que hacer teoría de probabilidades, y cuyos elementos han de ser:

- han de ser independientes entre sí, sin interacciones ni *inclinaciones o tendencias*
- han de ser idénticos en algún sentido relevante para el problema en cuestión
- su número ha de ser suficientemente grande para que las predicciones estadísticas sean fiables.

Caben dos posibilidades a la hora de hacer FE:

1. Aplicar teoría de probabilidades a conjuntos de elementos con existencia real, por ejemplo, moléculas, electrones, osciladores armónicos u otros grados de libertad cuyo conjunto sea un buen modelo para el sistema en consideración.

- Problemas:

aplicación restringida a gases muy diluidos o similares para evitar correlaciones o interacciones entre los elementos; pero las interacciones no son despreciables, en general;

los constituyentes no son idénticos a veces: ej, mezclas

- Este es el método de Maxwell y Boltzmann; es la base de la pionera “teoría cinética de los gases” que puede utilizarse para el estudio, por ejemplo, de un **gas ideal mono-componente muy diluido** o un conjunto de osciladores

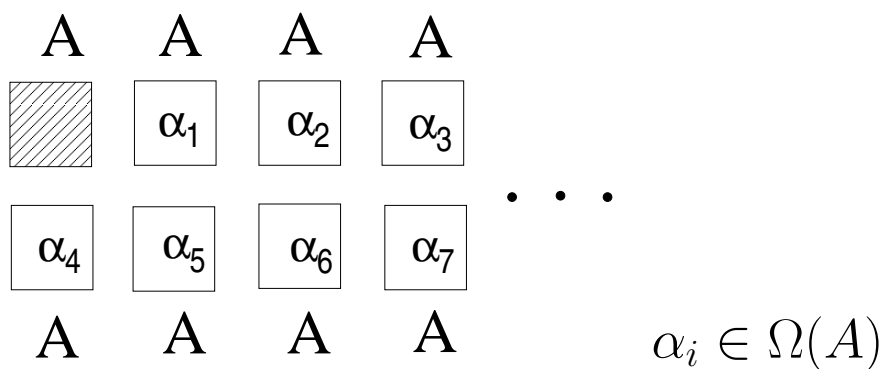
armónicos independientes; sin embargo el número de aplicaciones físicas es muy limitado y se utiliza raramente en FE.

Para evitar estas limitaciones, Gibbs y Einstein fundaron la mecánica o física estadística propiamente dicha; proponen

2. Aplicar teoría de probabilidades a un conjunto infinito de sistemas imaginarios, que se conoce como

■ **colectividad de Gibbs:**

- es un conjunto infinitamente grande de copias macroscópicas —imaginarias— del sistema dado, todas en el mismo macroestado, en particular, por ejemplo, con el mismo hamiltoniano
- todas ellas obedeciendo las mismas leyes dinámicas microscópicas.
- cada una de ellas en distinto microestado compatible con el macroestado dado (es decir lo que hemos llamada imagen dinámica $\Omega(A)$); ej, correspondientes a gran número de condiciones iniciales para las ecs. de Hamilton (la colectividad de Gibbs va a ser una nube de puntos en Γ en t determinado, compatible con el macroestado en cuestión; si el macroestado es una determinada superficie de energía entonces la nube estaría sobre dicha superficie.)



■ Ventajas:

- Miembros cumplen sin dificultad condiciones para aplicación más eficaz de teoría de probabilidades:
 - Los miembros de la colectividad son idénticos en sentido macroscópico
 - son independientes, sin interacciones, por definición
 - su número es infinito por lo tanto vamos a tener precisión infinita de los métodos estadísticos. La precisión estadística de los resultados no depende de número de constituyentes del sistema, sino del número de miembros de la colectividad, que tomaremos ∞ .
- los miembros son macroscópicos, luego siempre distinguibles
 - \implies al contrario que en teoría cinética, la FE es insensible por completo al tipo de mecánica (clásica o cuántica) que requieren los constituyentes pues el formalismo es idéntico.
- Consideraciones estadísticas son más fundamentales
 - \implies menor necesidad de detalle microscópico (generalmente inaccesible); ej, comparar cálculo P en teoría cinética siempre hay que hacer una gran descripción microscópica. En FE los detalles microscópicos van a ser más irrelevantes.
- Colectividad es imaginaria —no necesariamente realizable— luego hay gran libertad a la hora de elegirla según las necesidades matemáticas que tengamos (puedo inventarme una colectividad arbitraria para tratar un problema físico en cuestión);

en principio, es un truco matemático aunque (luego profundizaremos en esta interpretación física) trata de reproducir gran número de experimentos realizados en condiciones idénticas. Hacer en el papel un estudio estadístico de la colectividad de Gibbs-Einstein va a ser lo mismo que hacer medidas en el laboratorio de magnitudes físicas:

- dada una situación experimental (ej, gas en vasija, y nos interesa medir E), el experimentador no conoce el microestado
- si hacemos varias medidas (**instantáneas**) de E , encontraremos al sistema en distintos microestados —pues $\Omega(A)$ es enorme—, luego medimos $E_i \equiv E(\alpha_i)$
- pero al observador le interesa el valor medio de E_i y, quizás, $p(E_i)$ —propiedades estadísticas de las fluctuaciones de E_i —, correlaciones estadísticas entre fluctuaciones de distintas magnitudes, etc.
- FE supone que esta información puede obtenerse —sin realizar el experimento— aplicando teoría de probabilidades a la colectividad (de Gibbs) cuyos miembros distribuidos adecuadamente entre los microestados accesibles.

Postulados de la FE.

La FE tiene estructura de ciencia, pudiendo desarrollarse a partir (por ejemplo) del siguiente conjunto de postulados:

Postulado Previo:

Todavía se menciona como postulado previo la ‘hipótesis atomística’ (admitida como hecho desde Einstein y Perrin), esto es, Los sistemas físicos están constituidos por “moléculas” (en el sentido más amplio que convenga) que satisfacen las leyes de la Física.

Nota: Como mencionamos antes la física macroscópica representa mediante funciones continuas, o continuas a trozos, de \vec{x} y t a las magnitudes físicas $B(\vec{x}, t)$ que siguen ecuaciones en derivadas parciales. En el caso de la termodinámica $B(\vec{x}, t) = cte$. Entre las magnitudes física podemos distinguir entre las que son función del microestado (*mecánicas*, $B(\vec{x}, t) = f(\alpha)$) mientras otras son función de la degeneración del macroestado (*térmicas*, $B(\vec{x}, t) = f[\Omega(A)]$).

Postulado Primero:

Por conveniencia, lo enunciamos en dos partes:

I.A:

A toda magnitud física *mecánica* del sistema —que denotamos $B(\vec{x}, t)$ — le asociaremos función de las variables que integran Γ o un operador hermítico en \mathcal{H} —que denotamos $b(\alpha; \vec{x}, t)$ o \hat{b} (donde se indica dependencia paramétrica en \vec{x} y t)

Por ejemplo, a la densidad de “moléculas” alrededor de \vec{x} le asociamos una función suma de deltas:

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

con $\vec{r}_1 = \{q_{1,x}(t), q_{1,y}(t), q_{1,z}(t)\}$, etc., las posiciones de las N “moléculas”.

Notad que las energías y momentos son magnitudes físicas *mecánicas*, mientras que lo afirmado en I.A falla, ej, para la T —a la que se le asocia una velocidad cuadrática **media**, característica de todo el conjunto— y para la S , pues $S \neq S(\alpha)$ sino que $S = S(\Omega(A))$.

I.B:

Los valores de las magnitudes físicas son **promedios** de esas funciones dinámicas o valores esperados de esos operadores hermíticos.

Esta segunda parte contiene el método:

$$B(\vec{x}, t) = \langle b(\alpha; \vec{x}, t) \rangle \equiv \langle b \rangle.$$

La naturaleza de este promedio queda determinada al adoptar la propuesta de Gibbs (colectividad de Gibbs), que ha de suponerse implícita en I.B:

- un macroestado, compatible con muchísimos microestados, ej, en el caso clásico, *caben* infinitos puntos en el Γ accesible al sistema
- podemos suponer los miembros de la colectividad repartidos de alguna forma entre todos ellos, de modo que ese promedio es

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

con $\eta = n^o$ miembros colectividad y

- $b^{(i)}$ = resultado de medir b en el miembro i ; ej,
 - $b^{(i)} = b(\alpha_i)$, con α_i el microestado del miembro i , en clásica
 - $b^{(i)} = \langle \alpha_i | \hat{b} | \alpha_i \rangle$, en el caso cuántico (luego en este caso hay dos promedios, el debido a la imprecisión en el microestado debido al PI y el promedio estadístico, en la colectividad de Gibbs, debido a la inprecisión en la medida)

- Falta por determinar cómo se reparten los miembros entre los microestados accesibles; esto puede precisarse introduciendo, ej, 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:

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

- Se sigue que, en el caso clásico, es

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

y, en el cuántico:

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

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

Han quedado pendientes dos importantes cuestiones en lo anterior:

- ¿Qué significado físico tiene I.B (la identificación $B(\vec{x}, t) = \langle b \rangle$ no es obvia)?
- ¿Cómo han de ser $\rho(\alpha)$ y $\hat{\rho}$? Responder a esto es decir cómo es la colectividad, pues nos dice qué criterio usamos para distribuir los elementos de la colectividad entre los microestados accesibles.

Vamos a tratar de aclararlas, y empezamos por la segunda pues, hasta no resolverla, no podemos aplicar de hecho lo anterior.

Postulado de igual probabilidad *a priori*:

Ehrenfest, Ornstein, Uhlenbeck y, en parte, Gibbs: colectividad = un truco útil.

Einstein y Gibbs (1902), tímidamente: es un buen modelo de la realidad.

Tolman (1938): argumentos convincentes, sin prueba rigurosa todavía de que podía ser un buen modelo de la realidad:

- Además del primer postulado I, es necesario un postulado **no** mecánico, como consecuencia de limitaciones en nuestras medidas que son incapaces de dar idea de las condiciones iniciales.

esto es, puesto que las medidas no pueden determinar por completo el micro de sistemas macroscópicos, un tratamiento teórico ha de representarlos mediante colectividad con microestados distribuidos de acuerdo con criterios a priori (como el caso de φ en Mec. cuántica)

- Estos criterios, necesarios para construir otro postulado, pueden tomarse acordes con “**principio de la razón insuficiente**” (o de indiferencia), ya usado por Keynes 1921, Laplace y Bernouilli 1723 en otros contextos:

en ausencia otra información acerca de probabilidad que hay que atribuir a situaciones, todas consistentes con el conocimiento limitado que tenemos sobre el sistema, debemos atribuirles igual probabilidad a priori

ej, atribuimos $\frac{1}{6}$ a cada cara de un dado, a menos que sepamos que está trucado.

- Aplicándolo a la FE:

si los experimentos muestran que, en un t dado, $\alpha \in M$, una parte de Γ , pero no dicen en qué parte de la región M ,

$$\text{Prob } [\alpha \notin M] = 0$$

$$\text{Prob } [\alpha \in m \subset M] \propto \text{medida (ej, vol.) de } m$$

Dicho de otro modo, proponemos como segundo postulado:

Postulado II:

Todos los microestados que realizan un macroestado de **equilibrio** de un sistema **aislado** tienen *a priori* la misma probabilidad de ser realizados.

Ejemplo frecuente: sólo sabemos del macroestado de un sistema en equilibrio que

$$E \leq \text{energía} \leq E + \Delta E, \quad \Delta E \ll E$$

por aplicación de II, se sigue la llamada **colectividad microca-
nónica**:

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

donde const. se sigue de la normalización.

Un caso especial es $\Delta E \rightarrow 0$ (que a veces se llama ‘colectividad superficial’), tiene gran interés teórico pues representa sistemas conservativos, con un valor perfectamente bien definido de la energía⁴

En cuántica el postula II es: Todos los estados cuánticos no degenerados compatibles con el macroestado tienen *a priori* igual probabilidad y **fases distribuidas al azar**: $p_n = r_n e^{i\phi}$
En definitiva, hemos establecido equivalencia entre realizar medida de magnitud física en sistema dado y promediar funciones dinámica en su Γ , esto es, en colectividad apropiada, y hemos construido la colectividad correspondiente a un caso de interés. Procedimiento válido tanto en clásica como en cuántica, y notar que la naturaleza estadística de la ME⁵ difiere —distinto origen físico— de la Mecánica cuántica, donde también se predicen valores medios de observables.

⁴Supone el caso más ideal y se usan a menudo para ilustrar con rigor y sencillez la teoría.

⁵ME \simeq teoría de colectividades de Gibbs; se trata de una verdadera mecánica de átomos o ‘moléculas’ en interacción que se ocupa de *movimientos* de los grados de libertad del sistema tales como calor específico o resistividad magnética. La FE implicaría la extensión de conceptos y métodos de la ME a situaciones de interés a toda la física, donde generalmente no se pueden aplicar con rigor, ej, estados estacionarios fuera del equilibrio.

Así, al estudiar sistema cuántico en ME involucramos dos promedios:

$$\langle b \rangle = \underbrace{\lim_{\eta \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{\eta} \underbrace{\langle \alpha_i | \hat{b} \alpha_i \rangle}_{(1)}}_{(2)}$$

- (1) *cuántico*, con origen en principio de incertidumbre de Heisenberg: dada una muestra la caracterizamos microscópicamente por ψ solución de la ec de Schrodinger, que permite hacer promedio mecanocuántico de la E , por ejemplo. Pero hay muchas ψ compatibles con el macroestado observado, (T, P , etc.)
- (2) *mecanicoestadístico*, debido a la incertidumbre q tenemos acerca del est inicial del sist de muchos cuerpos. Se calcula la E como el promedio en la colect. de los promedios cuánticos de la E microscópica.⁶

Nos preguntamos ahora si es justificable este procedimiento; en particular, por el significado físico de I.B, que dice $B = \langle b \rangle$ Razonamos:

- ‘movimiento natural’ e interacciones \implies sistema *salta* continuamente de microestado;
- nuestras observaciones y medidas son muy lentas comparadas con tiempo característico;⁷ luego
- en el laboratorio al tomar medidas se promedia sobre gran cantidad de microestados,
- que suponemos distribuidos de acuerdo con II u otro criterio válido.

⁶Es como si en cuántica sólo se tratara con colectividades puras, con todos sus miembros en el mismo microestado.

⁷En casos típicos, los átomos de un sólido (gas) realizan unas 10^{13} vibraciones (colisiones) por segundo.

Resumiendo:⁸

- el método mecánico-estadístico de la FE sugiere calcular (nos referimos ahora, por sencillez, al caso clásico)

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha), \quad \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) = 1,$$

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

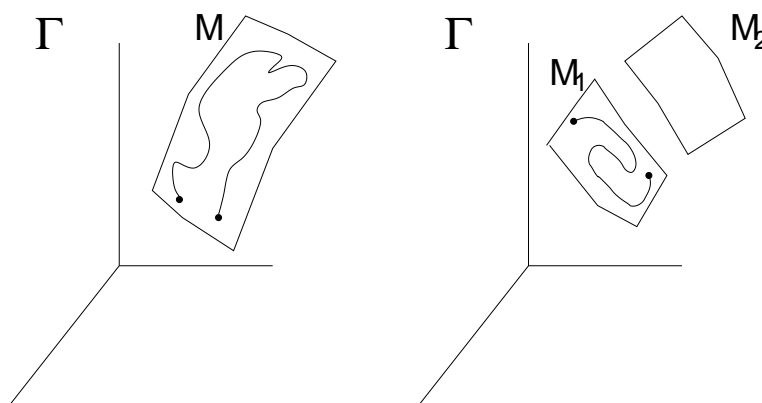
- mientras que las medidas proporcionan

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

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

$$\langle b \rangle = \bar{b} \tag{17}$$

en determinadas condiciones (ej, salvo para un conjunto de estados iniciales α_0 que tiene medida nula)



\bar{b} es un promedio sobre la trayectoria que aparece sobre M a lo largo de un tiempo infinito. Por otra parte $\langle b \rangle$ es un promedio sobre microestados accesibles, es decir un promedio sobre M.

⁸Este es el método propuesto explícitamente, por primera vez, en J.W. Gibbs, “Elementary Principles in Statistical Mechanics”, Yale Univ. Press, 1902. Gibbs lo llamó **mecánica estadística** puesto que su propuesta consistía en una mecánica generalizada en la que las condiciones iniciales eran representadas mediante una ley de distribución. Einstein, que propuso por los mismo años una alternativa menos rigurosa, acabó adhiriéndose a la de Gibbs. Ver L. Navarro, “Gibbs, Einstein and the Foundations of Statistical Mechanics”, *Arch. Hist. Exact Sci.* (Springer Verlag) **53**, 147-180 (1998)

A (17) se le conoce como **hipótesis ergódica**; el estudio de si los sistemas de interés tienen esta propiedad ha dado lugar a la **teoría ergódica**. Es decir, el sistema es ergódico cuando la trayectoria sobre M llena densamente dicha superficie si esperamos un tiempo suficientemente grande.

Si la región accesible está formada por dos o más subregiones disjuntas entonces el sistema no es ergódico. Partiendo de una condición inicial en una de ellas no se puede llegar a las otras: por ejemplo el gas ideal, cada partícula de gas tiene una energía que es cte del movimiento entonces cada partícula define una subregión accesible al sistema. Un sistema es ergódico cuando $\rho = \rho(H)$ sólo depende de las consts. del movimiento.

Nota sobre trayectorias en el espacio de las fases: Poincaré demostró en 1890 su famoso **teorema de recurrencia**: todo sistema con energía total fija cuya dinámica está restringida a cierta región acotada del espacio de las fases (región accesible) y para trayectorias cuasiperiódicas (caos), después de un tiempo suficientemente grande volverá a estar tan cerca como uno quiera de la condición inicial de partida (esto se cumple para sistemas ergódicos también).

Loschmidt's y Zermelo usaron este teorema para criticar la teoría cinética de Boltzmann: "Si la entropía es función de las variables dinámicas, entonces a lo largo de una de estas trayectorias si primero crece luego, en algún momento debe decrecer lo cual contradice la Segunda Ley de la Termodinámica". Este tipo de paradojas y argumentos en contra de la teoría cinética defendida por Boltzmann fueron claves para que se abandonara y se propusiera la teoría de colectividades para el estudio macroscópico de los sistemas constituidos por muchos grados de libertad.

Se recomienda:

- hacer 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.

Función densidad, Teorema de Liouville clásico

Función densidad:

Los mismos fundamentos de la FE descansan en la mecánica ordinaria (clásica, de momento; luego vemos el caso cuántico), por ejemplo, es esencial el concepto de *movimiento natural* en Γ , luego conviene repasar lo que nos dice la mecánica clásica acerca del concepto de colectividad. Más concretamente, una colectividad puede caracterizarse por una $\rho(\alpha)$. Se trata de repasar las propiedades que implica la mecánica ordinaria para $\rho(\alpha)$.

Por definición, una colectividad es, en cada instante, un conjunto de microestados,

$$\alpha^1, \alpha^2, \dots, \alpha^\eta,$$

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

Cuando $\eta \rightarrow \infty$, excluyendo casos patológicos, esta nube transforma en *medio continuo* cuya densidad es función continua de la posición en Γ (analogía con un fluido) de hecho, exigimos η suficientemente grande para que esto sea cierto.

Para caracterizar esta densidad, hay que definir el **volumen** o **medida** V en Γ : dado $M \subset \Gamma$:

$$V_M = \int_{\Gamma} d\alpha = \int_{\Gamma} dq_1 \dots dq_\nu$$

que tiene unidades $[\text{acción}]^f$, con $[\text{acción}] = [q][p]$.

Entonces, dado $\alpha \in \Delta\alpha \subset \Gamma$, se define **función densidad**:

$$\rho(\alpha) = \lim_{\Delta\alpha \rightarrow 0} \frac{\text{fracción de colect. con estado dinámico en } \Delta\alpha}{V_{\Delta\alpha}}$$

Resalto las condiciones implícitas:

- primero $\eta \rightarrow \infty$, luego hago $\Delta\alpha \rightarrow 0$

- $\rho(\alpha)$ valor finito bien definido en todo Γ , lo que excluye casos difíciles, patológicos, como $\rho(\alpha) \propto \delta(\alpha - \alpha_0)$ (a pesar de que son potencialmente interesantes)

La $\rho(\alpha)$ así definida es única (la función densidad de teoría de colectividades coincide con la más familiar de la mec. clásica) y satisface:

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

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

También se sigue que imaginar colectividad no es otra cosa que asociar un conjunto de condiciones iniciales, $\alpha^1, \alpha^2, \dots, \alpha^n$, a ecs. de Hamilton del sistema.

Puesto que cada α se mueve, toda la nube tiene *mov natural* en Γ generado por H , lo que implica un cambio temporal de $\rho(\alpha)$. Este cambio es bastante peculiar:

- $\rho(\alpha)$ es definida en Γ con la estructura de las ‘funciones dinámicas’,⁹ luego satisface:

$$\frac{d\rho}{dt} = \{\rho, H\} + \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

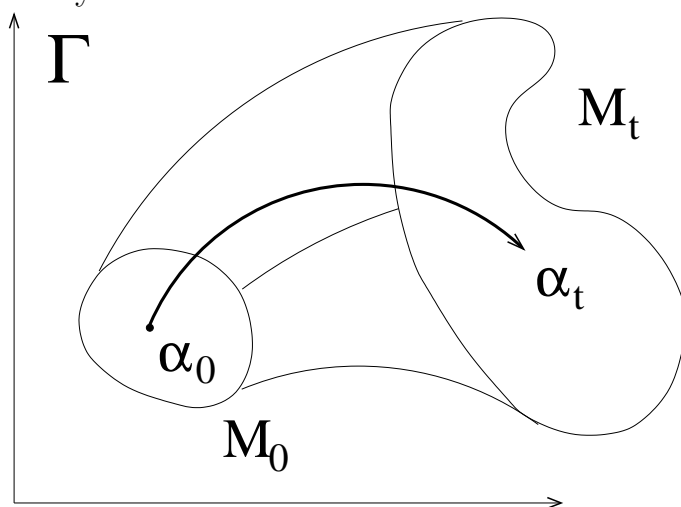
Esto es, la variación total de ρ es consecuencia de dos mecanismos:

- el cambio implícito $\{\rho, H\}$, consecuencia de que α se mueve en Γ
- el cambio explícito $\partial \rho / \partial t$, alrededor de α

⁹Su peculiaridad radica en 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 magnitud física observable alguna.

Así, la nube se comporta como un fluido, para el q la derivada total (llamada *derivada material* o *hidrodinámica* en dinámica de fluidos, sería la variación que vería un observador que se mueve con el fluido) tiene contribución debida al movimiento de sus partículas y otra debida a los cambios en el entorno de la partícula observadora (sería la variación que ve un observador fijo respecto al fluido)

- Sea una región infinitesimal $M \subset \Gamma$ formada por miembros en la frontera y otros en el interior:



1. Con el tiempo, la frontera se deforma, pero los puntos interiores no pueden salir, pues coincidirían para algún t con uno de la frontera y tendrían que seguir su camino (de hecho, habrían tenido que coincidir $\forall t$ anterior) debido al determinismo ecs. de H (No se pueden cortar las trayectorias). Por la misma razón, no pueden entrar nuevos puntos en M durante su evolución $d\eta = cte..$
2. Medida de esta región también es cte., pues el cambio es consecuencia de una transformación canónica, que tiene tal propiedad,¹⁰

$$\int_{M_t} d\alpha_t = \int_{M_0} \frac{\partial(\alpha_t)}{\partial(\alpha_0)} d\alpha_0 = \int_{M_0} d\alpha_0$$

¹⁰**Problema:** Demostrad que esta transformación tiene jacobiano unidad,

$$\partial(\alpha_t)/\partial(\alpha_0) = 1.$$

Pero, si es cte. el n^o de puntos en M , $d\eta$, y su medida, dV , también \Rightarrow densidad $\rho = d\eta/dV = cte.$, luego

$$\frac{d\rho}{dt} = 0,$$

“teorema de Liouville” o, equivalentemente,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} \equiv -iL\rho,$$

“ecuación de Liouville”.

Esta propiedad tiene la forma integral:

$$\rho_t(U_t\alpha) = \rho_0(\alpha) \quad \forall \alpha, t,$$

ee, $\rho = \text{const.}$ en las proximidades de todo punto que se mueva con el *fluido* (luego éste es incompresible).¹¹

Colectividad estacionaria es la que cumple:

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = 0.$$

En forma integral:

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

que, combinado con Liouville:

$$\rho_t(U_t\alpha) = \rho(U_t\alpha) = \rho_0(\alpha) = \rho(\alpha)$$

¹¹Notad que esta propiedad es característica de ρ , para la que, en general:

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

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

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

es decir,

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

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

De otra manera: el n^ode miembros de la colect en un microestados dado es cte. en el t . Se dice que la colectividad está en **equilibrio estadístico**.

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

Puesto que éstas 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 (**Ejercicio**) para que sea

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

es que

$$\rho(\alpha_t) \equiv \rho(U_t\alpha) = \rho(\alpha_0),$$

es decir, que la colectividad representativa esté en equilibrio estadístico.

Se sigue de arriba que los sistemas en equilibrio han de modelarse mediante funciones densidad con la propiedad

$$\{\rho, H\} = 0,$$

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

- colectividad uniforme, $\rho(\alpha) = \text{const.}$
- microcanónica (y su variante superficial), antes discutida;

■ también

$$\rho(\alpha) \propto \exp \left[\frac{\varphi - H(\alpha)}{\theta} \right], \quad (18)$$

con φ y θ parámetros independientes de α para que sea $\rho = f[H(\alpha)]$.

También se consigue $\{\rho, H\} = 0$ en sistemas con dos o más invariantes del movimiento, $H(\alpha), L(\alpha), \dots$, si

$$\rho = f[H(\alpha), L(\alpha), \dots],$$

donde $L(\alpha), \dots$ puede ser el m. angular, etc.

La más interesante de la familia (18) es la **colectividad canónica**:

$$\rho(\alpha) \propto \exp \left[-\frac{H(\alpha)}{kT} \right]$$

con T un parámetro (de hecho, la temperatura).

Nota: lo anterior sólo establece condiciones necesarias sobre la ρ para que represente una colect estacionaria. Pero hemos de exigir que la colectividad tenga también relevancia física, es decir, que describa situaciones con interés en física. Esto lo haremos luego, y determinará la forma de la función $f[H(\alpha)]$.

Matriz densidad, Teorema cuántico de Liouville:

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

Sea una **colectividad pura:** todos los miembros en el mismo estado, $|\alpha\rangle$

Sea $\psi(\mathbf{q})$ la función de onda correspondiente a dicho estado, con $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_\nu)$ 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:

$$\langle \alpha | \hat{b} | \alpha \rangle = \int dq \psi^*(q) \hat{b} \psi(q) \quad (19)$$

(dq = elem. vol. en espacio configuración; ψ^* complejo conjugado; \int extendida a todas las posibles configuraciones)

Interesa calcular el promedio en la colectividad:

$$\langle b \rangle = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} b^{(i)}. \quad (20)$$

Resuelto con el **postulado estadístico de la Mecánica cuántica:** si medimos B un gran número de veces en un sistema en el estado $|\alpha\rangle$, el promedio de esas medidas coincide con el valor esperado (19), luego

$$\langle b \rangle = \langle \alpha | \hat{b} | \alpha \rangle \quad \text{para una colectividad pura} \quad (21)$$

Una **colectividad mezcla** puede, en principio, imaginarse constituida por n finito de puras, ee, η_1 miembros en el estado normalizado $|\alpha_1\rangle$, η_2 en el estado $|\alpha_2\rangle$, ..., y η_n en el estado $|\alpha_n\rangle$,¹² con $\eta = \sum_{k=1}^n \eta_k$.

¹²Nota: $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots$ no son necesariamente ortogonales.

La última parte de (20) puede entonces escribirse:

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

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

En el límite $\eta \rightarrow \infty$, el promedio en cuestión, para una colectividad mezcla infinita, es

$$\langle b \rangle = \sum_k f_k \langle b \rangle_k, \quad (22)$$

donde

$$\langle b \rangle_k = \frac{1}{\eta_k} \sum_{i_k} b^{(i_k)} = \langle \alpha_k | \hat{b} | \alpha_k \rangle \quad (23)$$

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

$$f_k \equiv \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{\eta_k}{\eta} \quad (24)$$

es la fracción de miembros en esa (sub)colectividad.¹³

Para mejorar analogía con caso clásico, podemos escribir este resultado en términos de la función de onda definida sobre el espacio de configuración Γ . Sea $\psi^k(q)$ la función de onda del estado $|\alpha_k\rangle$ y $\hat{b}\psi^k(q)$ la de $\hat{b}|\alpha_k\rangle$, de modo que, si \hat{b} se expresa en espacio de configuración mediante la matriz $b(q; q') \equiv \langle q | \hat{b} | q' \rangle$, se sigue:

$$\hat{b}\psi^k(q) = \int dq' b(q; q') \psi^k(q')$$

y el valor esperado (23) es

$$\langle \alpha_k | \hat{b} | \alpha_k \rangle = \int \int dq' dq [\psi^k(q)]^* b(q; q') \psi^k(q').$$

Llevando esto a (22)

$$\begin{aligned} \langle b \rangle &= \sum_k f_k \int \int dq' dq [\psi^k(q)]^* b(q; q') \psi^k(q') \\ &= \int \int dq' dq b(q; q') \rho(q'; q) \end{aligned} \quad (25)$$

¹³Al hacer $\eta \rightarrow \infty$, omitimos la restricción a colectividad mezcla formadas por un n°finito, de modo que \sum_k puede interpretarse en lo sucesivo como suma infinita (o integral) en el espacio de Hilbert.

donde se ha definido la **matriz densidad** (en espacio de configuración):

$$\rho(q'; q) \equiv \sum_k [\psi^k(q)]^* f_k \psi^k(q'). \quad (26)$$

Notemos la analogía de (25) con el caso clásico, es decir, $\langle b \rangle$ 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 colect. Por supuesto, (26) no es la única representación posible para la matriz densidad¹⁴

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

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

y puede considerarse la representación $\langle q' | \hat{\rho} | q \rangle$ en espacio de configuración de un operador lineal hermítico, $\hat{\rho}$, el **operador densidad** de von Neumann.

En notación de Dirac, la función de onda es $\psi^k(q) = \langle q | \alpha_k \rangle$, luego (26) conduce a

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

que, por ser válida para todo q y q' , implica

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

Es decir, 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 y es independiente de la representación matricial (energías, configuración).¹⁵

Sea un conjunto completo cualquiera de estados ortonormales, $|\beta_1\rangle$,

¹⁴En rep. energías y una colectividad mezcla no-degenerada ($\eta_k = 1$), $\{|n\rangle\}$, base ortonormal de vectores propios de \hat{H} . Si $\psi^k(t)$ es la función de onda solución a la Ec. de Schrödinger que representa $|\alpha_k\rangle$, $\Rightarrow \psi^k(t) = \sum_n c_n^k(t) |n\rangle$ de donde $\langle m | \hat{\rho} | n \rangle = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{\eta} \sum_k [c_m^k(t) c_n^k(t)^*] \equiv \rho_{m,n}(t)$ y elementos diagonales verificando $\sum_n |c_n^k(t)|^2 = 1$

¹⁵En el caso, poco interesante aquí, de una colect. pura, $\hat{\rho}$ es el operador proyección $|\alpha\rangle \langle \alpha|$.

$|\beta_2\rangle, \dots$ Se tiene que¹⁶

$$\sum_j |\beta_j\rangle \langle \beta_j| = 1.$$

Se sigue sucesivamente:

$$\langle b \rangle = \sum_k f_k \langle \alpha_k | \hat{b} | \alpha_k \rangle \quad (27)$$

$$= \sum_k \sum_j \frac{f_k \langle \alpha_k | \beta_j \rangle \langle \beta_j | \hat{b} | \alpha_k \rangle}{\hat{\rho}} \quad (28)$$

$$= \sum_j \langle \beta_j | \hat{b} \hat{\rho} | \beta_j \rangle \equiv \text{traza} (\hat{b} \hat{\rho}) \quad (29)$$

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

A esta operación se le llama *traza del operador*. 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. Es decir, haciendo $\hat{b} = 1$, se tiene

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

o, en términos de la matriz densidad $\left[\hat{b} = 1 \rightarrow b(q'; q) = \delta(q' - q) \right]$,

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

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

¹⁶Esto es consecuencia de ser completo, puesto que ortonormalidad implica $\langle \beta' | \beta'' \rangle = \delta_{\beta', \beta''}$, de donde

$$\sum_{\beta'} |\beta'\rangle \langle \beta' | \beta'' \rangle = \sum_{\beta'} |\beta'\rangle \delta_{\beta', \beta''} = |\beta''\rangle \quad \forall |\beta''\rangle$$

con la suma extendida a todo el conjunto. Puesto que esta relación es válida $\forall |\beta''\rangle$, se sigue lo indicado si el conjunto es completo.

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 y de la colectividad que representa

Con este objeto, como en el caso clásico, hemos de conocer cómo evolucionan los estados. Éstos satisfacen la ec. de Schrodinger,¹⁷

$$\frac{d}{dt} |\alpha\rangle = \frac{\partial}{\partial t} |\alpha\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\alpha\rangle.$$

Sea \hat{u}_t tal que

$$|\alpha\rangle_t = \hat{u}_t |\alpha\rangle_0.$$

Sustituyendo en Ec. de Schrödinger:

$$\frac{d}{dt} \hat{u}_t = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{u}_t. \quad (30)$$

cuya hermítica conjugada es

$$\frac{d}{dt} \hat{u}_t^+ = +\frac{i}{\hbar} \hat{u}_t^+ \hat{H}^+ = \frac{i}{\hbar} \hat{u}_t^+ \hat{H} \quad (\text{pues } \hat{H}^+ = \hat{H})$$

Este operador es unitario, es decir, $\hat{u}_t^+ \hat{u}_t = 1$, y esta condición es el análogo cuántico de la conservación de volumen en Γ (es decir, la condición —consecuencia de que se trata de transf. canónicas— de que los jacobianos = 1).

En efecto, notemos que la hermítica conjugada de $\frac{d}{dt} \hat{u}_t = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{u}_t$ es

$$\frac{d}{dt} \hat{u}_t^+ = +\frac{i}{\hbar} \hat{u}_t^+ \hat{H}^+ = \frac{i}{\hbar} \hat{u}_t^+ \hat{H},$$

¹⁷ $|\alpha\rangle$ no contiene otras dependencias funcionales, mientras que $\psi(q) \equiv \langle q | \alpha \rangle$ depende del espacio en cuestión.

pues $\hat{H}^+ = \hat{H}$. Entonces, derivando, se tiene sucesivamente que

$$\frac{d}{dt} (\hat{u}_t^+ \hat{u}_t) = \hat{u}_t^+ \frac{d\hat{u}_t}{dt} + \frac{d\hat{u}_t^+}{dt} \hat{u}_t \quad (31)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \left(\hat{u}_t^+ \hat{H} \hat{u}_t - \hat{u}_t^+ \hat{H} \hat{u}_t \right) = 0, \quad (32)$$

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

Si \hat{H} es independiente del tiempo (sist aislado), suponiendo $\hat{u}_0 = 1$ e integrando:

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

Por otra parte, es por definición:

$$\hat{\rho} = \sum_k |\alpha_k\rangle f_k \langle \alpha_k|$$

luego, en tiempo t ,

$$\hat{\rho}_t = \sum_k \hat{u}_t |\alpha_k\rangle f_k \langle \alpha_k| \hat{u}_t^+ = \hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^+$$

y para un sistema aislado:

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

Estas ecuaciones establecen cómo evoluciona $\hat{\rho}_t$, luego son análogo cuántico de la ecuación de Liouville (en forma integrada). Por supuesto, este resultado puede expresarse en forma matricial.¹⁸

¹⁸Por 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 sucesivamente

$$\langle m | \hat{\rho}_t | n \rangle = \langle m | \hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^+ | n \rangle = {}_t \langle m | \hat{\rho}_0 | n \rangle_t \quad (33)$$

$$= \exp[-i(E_n - E_m)t / \hbar] \langle m | \hat{\rho}_0 | n \rangle \quad (34)$$

Derivando la ecuación integrada:

$$\dot{\hat{\rho}}_t = \hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^+ + \hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^+$$

de donde, sustituyendo $\hat{u}_t = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{u}_t$ y $\hat{u}_t^+ = \frac{i}{\hbar} \hat{u}_t^+ \hat{H}$:

$$\frac{d\hat{\rho}_t}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \underbrace{\hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^+}_{\hat{\rho}_t} + \frac{i}{\hbar} \underbrace{\hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^+}_{\hat{\rho}_t} \hat{H} \quad (35)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \left(\hat{H} \hat{\rho}_t - \hat{\rho}_t \hat{H} \right) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, \hat{\rho}_t \right] \quad (36)$$

que es la ec. de Von Neuman y es el análogo cuántico a la ec. de Liouville clásica.

Colectividades invariantes

Papel semejante a estacionarias clásicas, es decir, en *equilibrio estadístico*, pues caracterizadas mediante operadores densidad independientes del tiempo:

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

Si la energía constituye por sí sola el “conjunto completo de observables que conmutan” que describe el estado del sistema, se sigue que

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

En otro caso, \hat{H} tiene valores propios degenerados (descripción completa estado requiere números cuánticos adicionales). Todavía pueden diagonalizarse simult. $\hat{\rho}$ y \hat{H} , pero no garantizado que $\hat{\rho}$ sea también diagonal en los otros números cuánticos, y

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

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

En estas condiciones, interesante llegar a expresión de la matriz densidad en representación de E .

Aplicamos la ec. de Von Neumann:

$$0 = \left(\frac{d}{dt} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \dots] \right) \langle m | \hat{\rho}_t | n \rangle \quad (37)$$

$$= \left(\frac{d}{dt} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \dots] \right) \exp \left[-i \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} \right) t \right] \langle m | \hat{\rho}_0 | n \rangle \quad (38)$$

Pero, $[\hat{H}, \hat{\rho}_0] = 0$ si la colectividad es estacionaria, y se sigue:

$$= \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \exp \left[-i \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} \right) t \right] \langle m | \hat{\rho}_0 | n \rangle = 0,$$

donde $\hat{\rho}_0$ es para un tiempo inicial arbitrario. Es decir, para colectividad estacionaria:

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

los elementos de matriz que conectan estados de E diferente han de ser nulos, luego:

en ausencia de niveles energéticos degenerados, un $\hat{\rho}$ estacionario ha de ser **diagonal en la representación de energía**, de acuerdo con el resultado general arriba.

En definitiva:

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

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

Ejemplo: $E < \text{energía} < E + \Delta E$, $\Delta E \ll E$.

Postulado: todos los niveles $E < E_m < E + \Delta E$ 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 COLECTIVIDAD MICROCANÓNICA!

Ω queda determinada por normalización:

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

Es, $\Omega = n^\circ$ de microestados (accesibles) cuyo vp de energía está en $(E, E + \Delta E) \equiv$ **‘imagen dinámica’** del macroestado $E < E_m < E + \Delta E$ (sistema —cuasi— aislado)

Otra forma interesante:

$$\hat{\rho} = \text{cte.} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}$$

con β, μ parámetros, y \hat{N} el ope número de valores propios $N_m = 0, 1, 2, \dots$

ES LA MACROCANÓNICA!