

Física Estadística

1. Introducción, fundamentos y postulados

Profesor: P.I. Hurtado¹

Departamento de Electromagnetismo y Física de la Materia, e Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada. E-18071 Granada. España

E-mail: phurtado@onsager.ugr.es

Web asignatura: <http://ic1.ugr.es/statphys>

Resumen. Primer tema del curso de Física Estadística del Grado en Física de la Universidad de Granada. En este tema hacemos una breve introducción a la Física Estadística

Referencias

- [1] J.J. Brey Abalo et al, *Mecánica Estadística*, UNED, Madrid (2001).
- [2] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley and Sons, New York (1975).
- [3] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics (2nd edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
- [4] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Física Estadística*, Reverté S.A., Madrid (1975).
- [5] L.E Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics (4th edition)*, Wiley and Sons, New York (2016).
- [6] J.J. Binney et al, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [7] C. Fernández Tejero y J.M. Parrondo, *100 problemas de Física Estadística*, Alianza, Madrid (1996).
- [8] R. Kubo, *Statistical Mechanics: an Advanced Course with Problems and solutions (2nd edition)*, North-Holland (1999).

* Copyright de estas notas: P.I. Hurtado, M.A. Muñoz, P.L. Garrido, J.J. Torres y J. Marro. Versión provisional en fase de mejora.

Índice

1. Introducción	4
1.1. Objetivos de la Física Estadística	12
1.2. Sobre la Termodinámica	13
1.3. Breves apuntes históricos	17
2. Descripción microscópica clásica	21
2.1. Microestados e hipersuperficie de energía constante	21
2.2. Funciones dinámicas	23
3. Descripción macroscópica y observables	27
4. Colectividades y teorema de Liouville	29
4.1. Necesidad de una descripción estadística	29
4.2. Definición de colectividad y función densidad	31
4.3. Dinámica de la función densidad y teorema de Liouville	32
4.4. Colectividad estacionaria	39
5. Formulación cuántica	41
5.1. Descripción microscópica de un sistema cuántico	41
5.2. Descripción estadística cuántica	45
5.3. Teorema de Liouville cuántico.	48
5.4. Colectividades cuánticas estacionarias	50
6. La física estadística de Boltzmann	52

<i>ÍNDICE</i>	3
7. Postulados de la física estadística	56
8. Apéndice 1: Irreversibilidad temporal	61
8.1. Origen de la irreversibilidad	61
8.2. Teorema de recurrencia de Poincaré (1899) y paradoja de Zermelo	64
9. Apéndice 2: Teoría ergódica	66
10. Apéndice 3: Física estadística fuera del equilibrio	69

1. Introducción

- La **física estadística** es la rama de la física que estudia los **sistemas que están formados por un gran número de constituyentes** (o grados de libertad).
- Su objetivo consiste en establecer un vínculo entre las propiedades esenciales de sus constituyentes y las propiedades macroscópicas o colectivas de un sistema.
- Considerando a los constituyentes como entidades microscópicas, diremos que **la física estadística trata de explicar las propiedades *macroscópicas* de la materia en términos de sus propiedades *microscópicas*.**
- **La naturaleza tiene una estructura jerárquica**, compuesta por muy **diversas escalas**: ...quarks, partículas elementales (leptones, bosones), átomos, moléculas, macro-moléculas, gases/líquidos/sólidos, ..., planetas, estrellas y sistemas planetarios, galaxias, cúmulos y supercúmulos de galaxias, ... ([video](#))
- **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.
- **Las leyes físicas que los rigen pueden ser de apariencia distinta.** Por ejemplo,
 - (i) A escalas microscópicas puede existir **reversibilidad temporal**, que se pierde a escalas grandes.
 - (ii) En sistemas macroscópicos se pueden **romper espontáneamente simetrías**, cosa que no ocurre microscópicamente.
- En particular, aparece jerarquización de la descripción cuando el nivel microscópico tiene **muchos grados de libertad** y las escalas típicas de longitud y tiempo son muy distintas en ambos niveles.

- Cuales son los micro-constituyentes y cuales los macro depende del tipo de descripción que queramos:
 - Gas, líquido o sólido como conjunto de moléculas
 - LASER como conjunto de muchos fotones.
 - Una galaxia como conjunto (gas) de estrellas.
 - Red neuronal como conjunto de muchas neuronas.
 - Proteínas como conjuntos alineados de aminoácidos.
 - Poblaciones ecológicas: individuos y especies interaccionando.
 - Economía: conjunto de agentes que intercambian capital.
 - Evolución de normas y convenciones lingüísticas como resultado de interacción entre hablantes.
- En cada nivel se pueden definir magnitudes que caracterizan completamente las propiedades del sistema *en dicho nivel*. Además existen ciertas relaciones entre ellas (*leyes*) que son **autónomas**.
- Veamos algunos ejemplos que nos sirven para entender los objetivos de la física estadística:
 - Un recipiente con gas de Helio:
 - **Descripción microscópica**: Los átomos de Helio interaccionan muy débilmente y es una buena aproximación pensar que evolucionan como *partículas libres clásicas*. Las variables que describen al sistema en este nivel son las **posiciones y momentos lineales** de todos los átomos de Helio. Su evolución temporal es muy sencilla clásicamente: los átomos se mueven en línea recta (siguiendo las leyes de Newton) hasta que colisionan con la pared del recipiente de la que salen rebotados.
 - **Descripción macroscópica**: El gas de Helio en equilibrio termodinámico obedece la ecuación de estado de un **gas ideal**: $PV = Nk_B T$ independientemente del estado cinético de cada uno de sus átomos. ¿Que son T y P desde el punto de vista microscópico? ¿Por qué están relacionados?

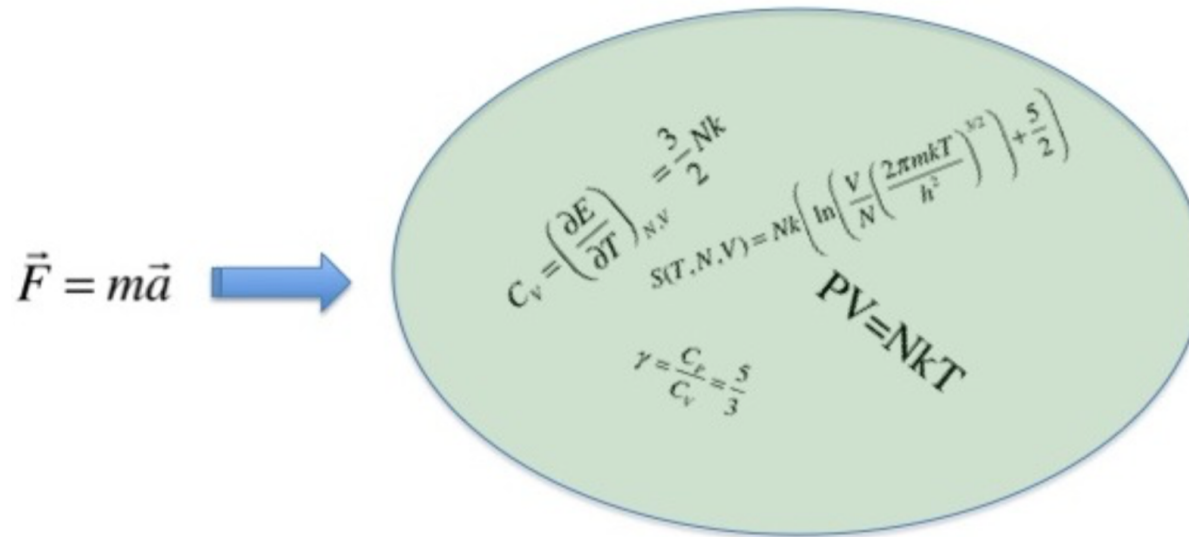


Figura 1. Física estadística: De las leyes microscópicas a la física macroscópica.

- **Agua:**

A nivel microscópico no es más que un conjunto enorme de **moléculas de H_2O** , pero a nivel macroscópico puede estructurarse de muchos modos distintos, es decir en **distintas fases** bien conocidas en la mayoría de los casos, con propiedades radicalmente distintas (**aunque las moléculas y sus interacciones son las mismas**).

- **Un trozo de cobre:**

- **Descripción microscópica:** El trozo de cobre está compuesto de **átomos interactuando** con un potencial efectivo. La variable que describe al sistema en este nivel es la **función de ondas**. Su evolución en el tiempo queda determinada al resolver la **ecuación de Schrödinger**.
- **Descripción macroscópica:** El trozo de cobre es un **sólido** a temperatura ambiente con unas propiedades macroscópicas bien definidas. Por ejemplo, cuando está en equilibrio termodinámico tiene una **ecuación**

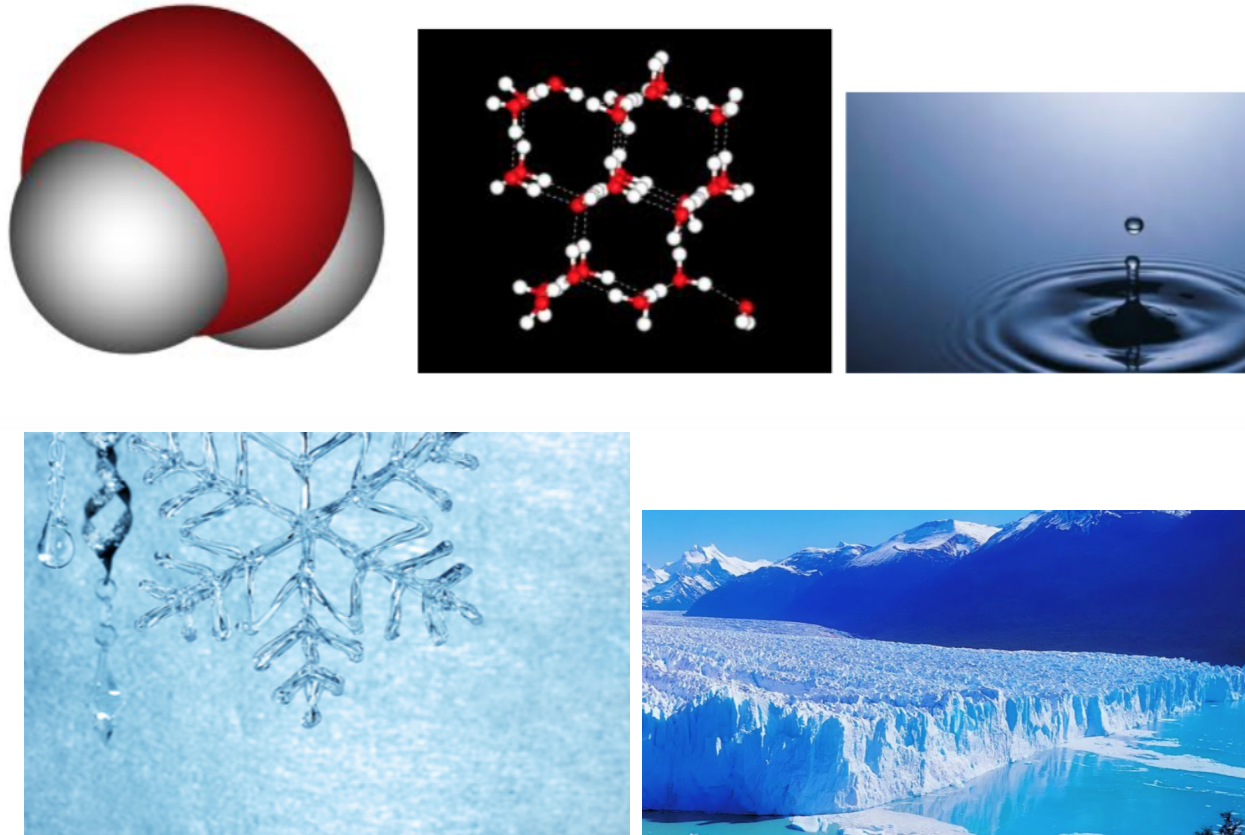


Figura 2. Agua y sus fases (1).

de estado propia, calor específico en función de la temperatura, módulo de Young, dureza, velocidad de propagación del sonido, etc. Cuando conduce la electricidad está en un estado de no-equilibrio y se cumple la Ley de Ohm $V = IR$ que es *directamente* medible.

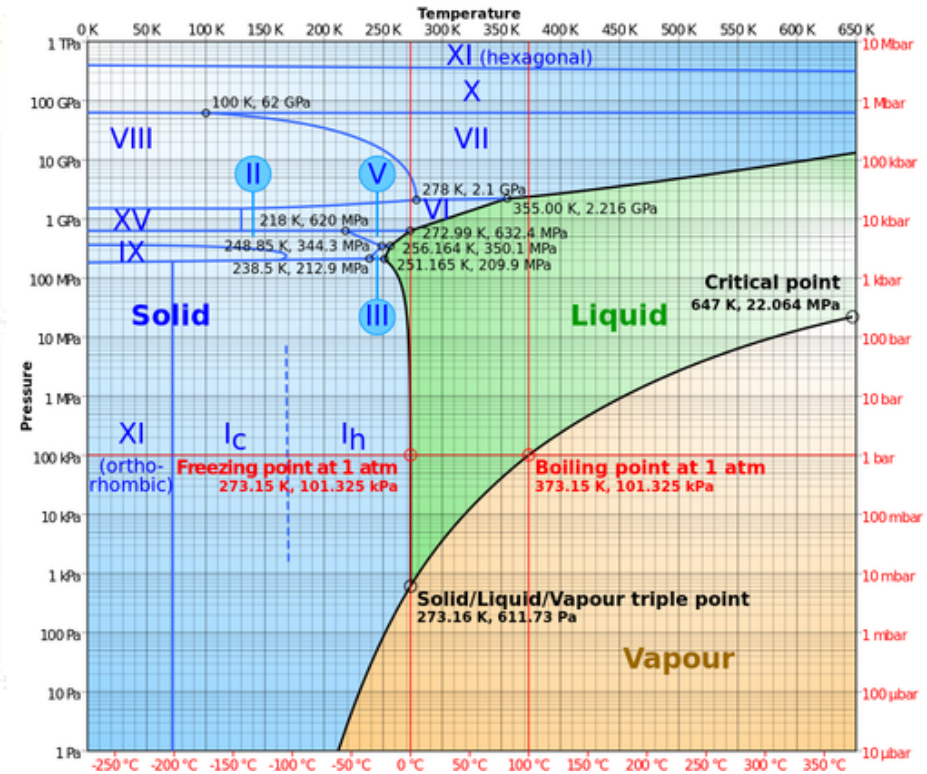
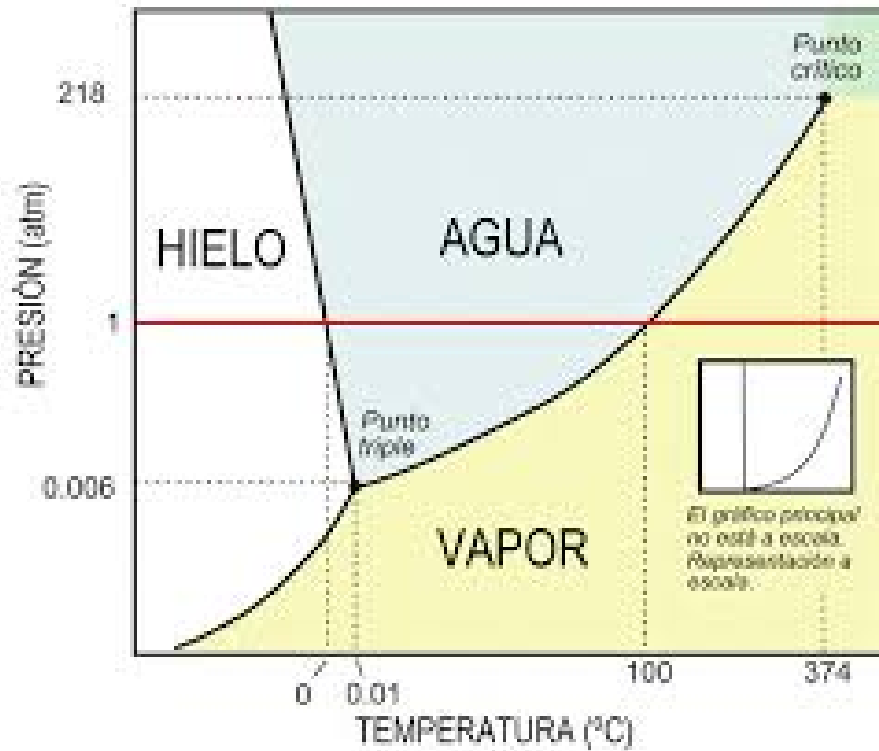
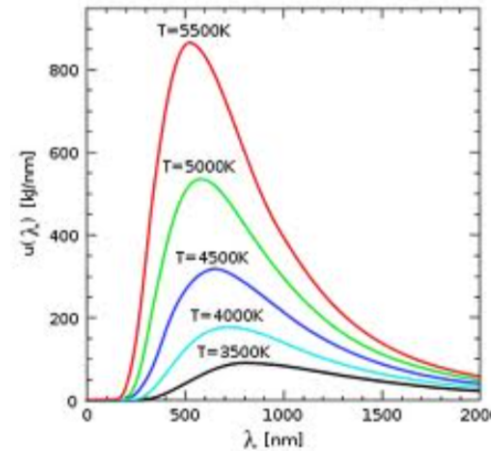
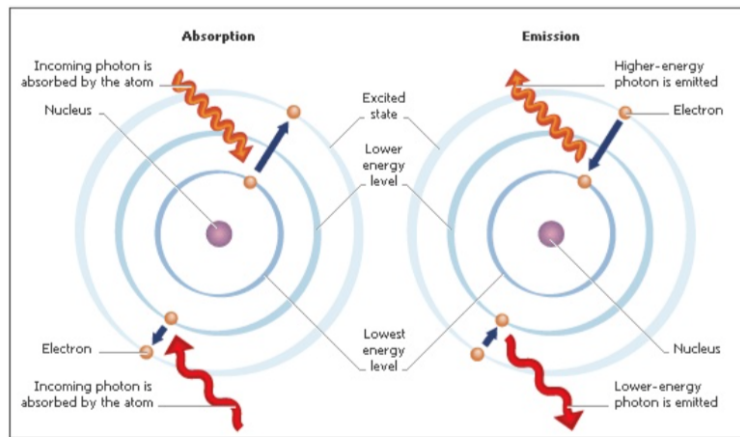


Figura 3. Agua y sus fases (2).

- **Fotones de la radiación:** Las **leyes microscópicas** son las leyes cuánticas que relacionan la energía con la frecuencia: $E = h\nu$. A partir de aquí hay que derivar **leyes macroscópicas** que explican, por ejemplo, la distribución de energía en función de la frecuencia en una cavidad (cuerpo negro) en la que hay radiación (ley de Planck). O por qué ciertos materiales radian *luz desordenada* (bombilla) o *luz coherente* (laser)



$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

Figura 4. Radiación electromagnética y ley de radiación del cuerpo negro, o ley de Plack (copyright Fig. R. Toral).

- **Materiales magnéticos:** Son conocidas las propiedades magnéticas de materiales como los óxidos de hierro. Desde un punto de vista **microscópico** el origen del magnetismo está en los **momentos dipolares magnéticos** intrínsecos de los átomos, que a su vez viene del momento magnéticos de las cargas eléctricas en movimiento y el momento magnético de espín. Estos espines pueden **romper espontáneamente la simetría up-down y ordenarse** debido a la interacción de intercambio entre momentos vecinos (un efecto puramente cuántico), dando lugar a una **magnetización neta**.

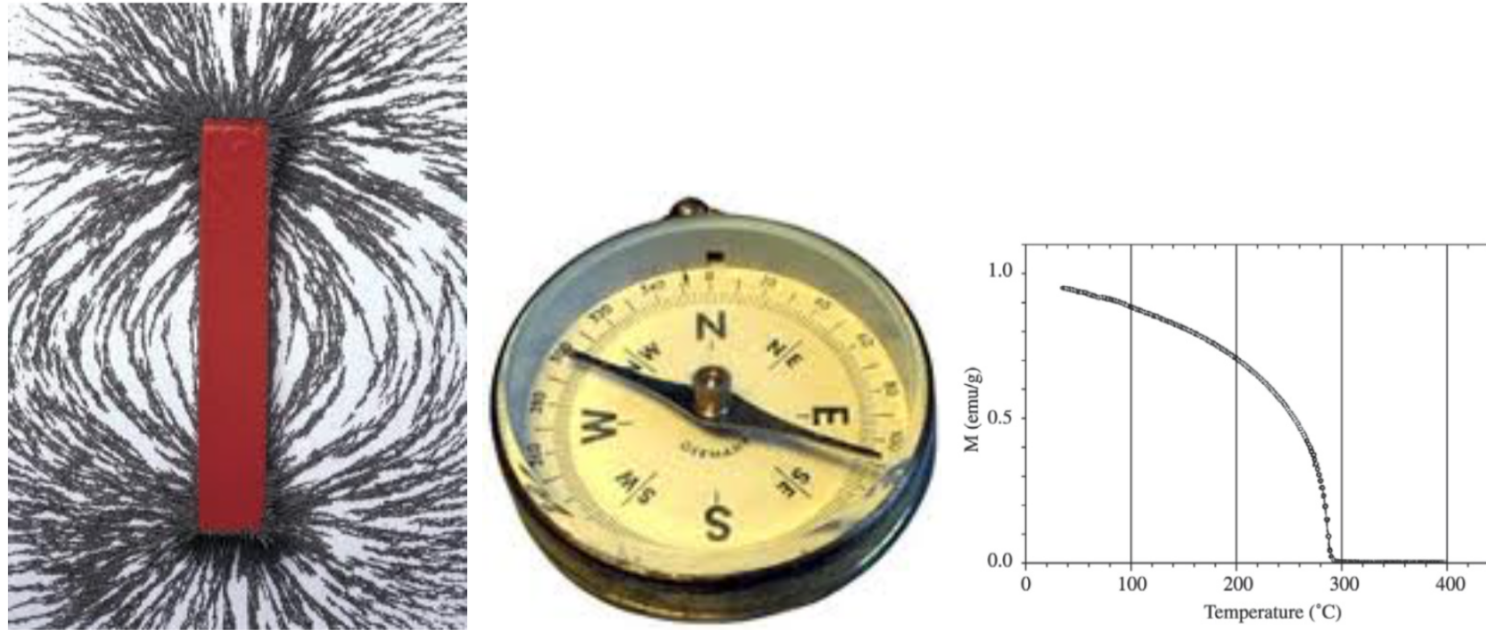


Figura 5. Imán, brújula y curva de magnetización frente a temperatura (copyright Fig. R. Toral).

- Algunas **preguntas interesantes** que podemos responder usando la **física estadística** son:
 - ¿Cómo se combinan estos momentos individuales para producir **magnetización espontánea**?
 - ¿Por qué unos **materiales** son magnéticos y otros no?
 - ¿Por qué la magnetización espontánea desaparece por encima de una temperatura muy precisa (**temperatura de Curie**)?
 - ¿Por qué las **simetrías** no se pueden romper espontáneamente en sistemas microscópicos y sí en sistemas con muchísimos componentes?

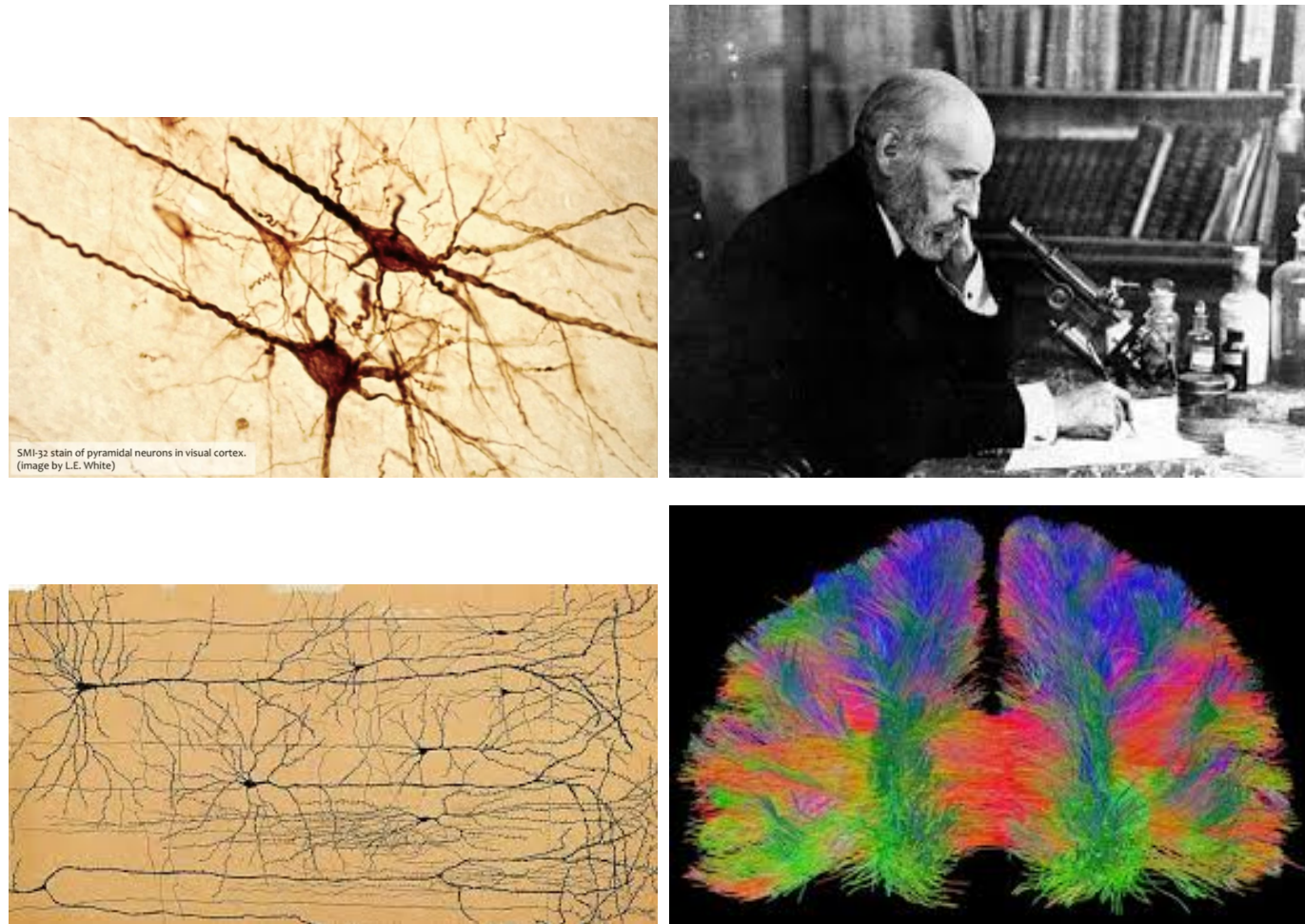


Figura 6. De la neurona a la memoria...Ramón y Cajal descubrió la naturaleza individual de las neuronas.

- **Sistemas neuronales:** Aun conociendo en detalle el nivel microscópico (neuronal), es difícil entender cómo funciona una red de muchísimas neuronas interconectadas, como por ejemplo para **almacenar memorias**.

1.1. Objetivos de la Física Estadística

- Una observación importante es que, en general, **el todo es más que la suma de las partes**. Esto es, la conducta global de un sistema de muchos cuerpos NO coincide en general con la suma de las conductas individuales de los constituyentes elementales. De esta forma, la Física Estadística es esencialmente una **teoría no-lineal**.
- También es relevante notar que **hay muchos estados microscópicos que dan lugar al mismo estado macroscópico**. Como ya veremos, Boltzmann identificó correctamente esta degeneración con el concepto termodinámico de **entropía**.
- Muchos de los detalles de las interacciones entre partículas a nivel microscópico **no influyen cualitativamente en su comportamiento macroscópico** por lo que es posible formular **modelos altamente simplificados** de la realidad que, sin embargo, capturan los ingredientes esenciales y proporcionan excelentes resultados.

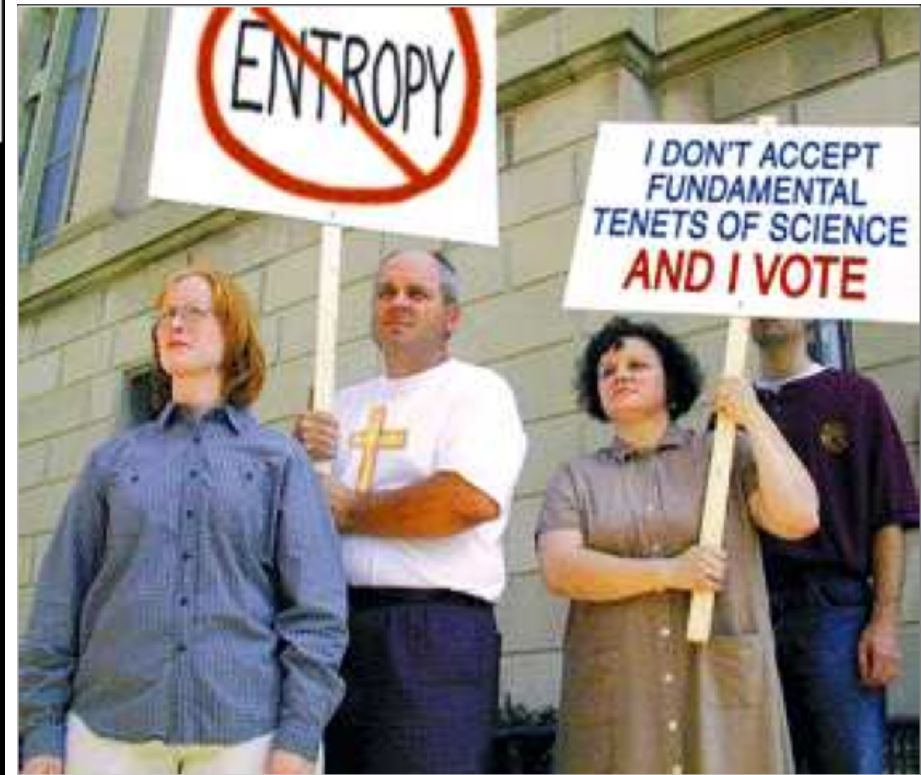
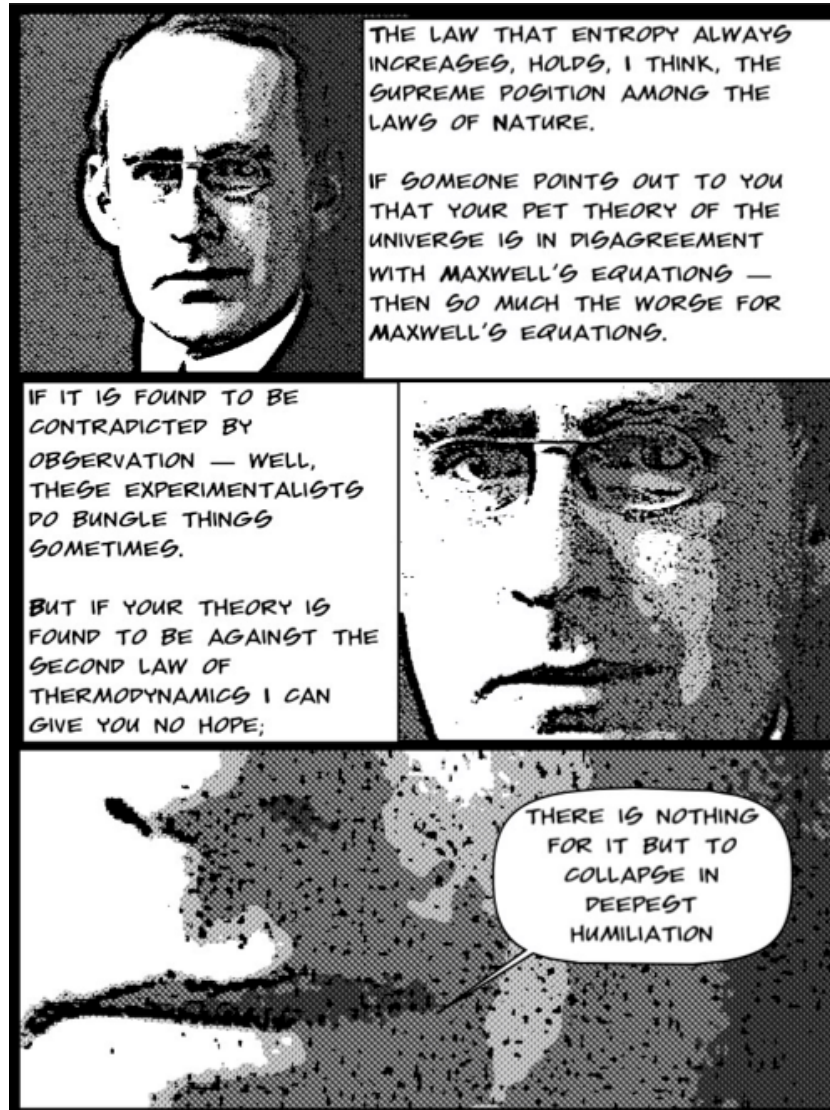
El OBJETIVO GENERAL de la Física Estadística es relacionar el nivel microscópico con el macroscópico de un sistema dado.

- Algunos de los **objetivos particulares** son:
 - **Determinar el 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 linealmente comportamientos microscópicos. Ejemplo: **cambios de fase** (a diferencia de lo que pasa, por ejemplo, con la presión o la temperatura).
 - **Deducir nuevos niveles de descripción**: hay sistemas donde no tenemos "*leyes macroscópicas*" pero sospechamos que existen, por ejemplo **economía, neurociencia, sistemas fuera del equilibrio**, ... También existen **niveles mesoscópicos** (intermedios) que tienen sus propias regularidades (e.g. **hidrodinámica fluctuante**).

- En este curso nos vamos a limitar a estudiar la **Física Estadística de Equilibrio**. Esto es, vamos a construir la teoría que conecta los niveles microscópico y macroscópico de los sistemas en **equilibrio termodinámico**.
- En este contexto los sistemas tienen una
 - **Descripción microscópica** dada por la **Mecánica Clásica o Cuántica** (según corresponda).
 - **Descripción macroscópica** dada por la **Termodinámica** que se basa en unos pocos principios (deducidos de un conjunto de experimentos)

1.2. Sobre la Termodinámica

- Otro de los objetivos fundamentales de la física estadística es **deducir las leyes o principios en los que se basa la termodinámica**. Estos principios son:
 - **Principio Cero**: Si dos cuerpos están en equilibrio con un tercero, también lo están entre sí.
 - **Primer Principio** (ley de conservación de la energía): aunque la energía toma muchas formas, la cantidad total de energía se mantiene constante.
 - **Segundo Principio** (ley de aumento de la entropía en un proceso irreversible): no existe ningún dispositivo cíclico que absorba calor de una única fuente y lo convierta íntegramente en trabajo.
 - **Tercer Principio**: Teorema de Nernst o inaccesibilidad del cero absoluto (es imposible enfriar un sistema hasta el cero absoluto mediante una serie finita de procesos).



Above: Conservative Christians protest the second law of thermodynamics on the steps of the Kansas Capitol.

- A partir de estos principios (deducidos experimentalmente) se desarrolla una teoría auto-consistente y completa que describe la física macroscópica de gran cantidad de sistemas (siempre de equilibrio).
- Sin embargo, existen gran cantidad de preguntas que no podemos responder dentro del marco de la termodinámica.
- Algunas preguntas de tipo fundamental son:
 - ¿Por qué las leyes de la termodinámica se cumplen perfectamente independientemente del tipo de átomos y/o moléculas que componen las sustancias? (reducción de variables y universalidad).
 - ¿Se cumplen en cualquier sistema con cualquier interacción? ¿Cuales son los límites de aplicabilidad?
 - ¿Qué papel tiene la dinámica microscópica en el comportamiento macroscópico de un sistema?
 - ¿Las leyes de la Termodinámica no dependen del carácter cuántico o clásico del sistema microscópico?
 - ¿Por qué los procesos son irreversibles si las leyes de movimiento microscópicas son reversibles temporalmente?
- Ejemplo interesante en los albores de la Física Estadística: El calor específico se define como la cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia o sistema termodinámico para elevar su temperatura en una unidad. En general, el valor del calor específico depende de la temperatura:
 - En un gas ideal es constante a cualquier temperatura;
 - Para un sólido cristalino tiende a 0 al bajar la temperatura y tiende a una constante a altas T;
 - En un sólido magnético exhibe un máximo a cierta T;
 - En los cambios de fase presenta un pico pronunciado o divergencia.

¿De qué dependen estas variaciones? ¿Cómo se pueden relacionar con la física microscópica?

- Preguntas de índole más práctico son:
 - ¿Cómo podemos obtener la ecuación de estado o los potenciales termodinámicos a partir de las propiedades microscópicas del sistema?
 - El agua es líquida entre $0^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$. ¿Por qué a $-0,00000001^{\circ}C$ 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?
 - ¿Cómo cambian los potenciales termodinámicos en un cambio de fase? ¿Hay singularidades matemáticas? ¿De qué tipo?
 - ¿En qué condiciones aparece un cambio de fase de primer o de segundo orden?
- La Física Estadística del Equilibrio es capaz de responder a todas las anteriores preguntas y a otras muchas. Con ella conseguimos entender cómo se relacionan en un sistema las descripciones microscópica y macroscópica y seremos capaces de obtener los valores de las magnitudes macroscópicas a partir de sus interacciones microscópicas.
- A la Física Estadística también se la conoce como Mecánica Estadística.
- El aparato matemático formal que permite llevar a cabo la conexión micro-macro en los sistemas de equilibrio tiene en realidad un rango de aplicabilidad mucho mayor, con aplicaciones en neurociencia, ecología, sociología (*“the social atom”*), etc.
- En este sentido, es claro que la Física Estadística es una ciencia intrínsecamente interdisciplinar y ahí radica su éxito y popularidad en las últimas décadas, en las que ha desembocado en lo que ahora se denomina ciencia de los sistemas complejos.

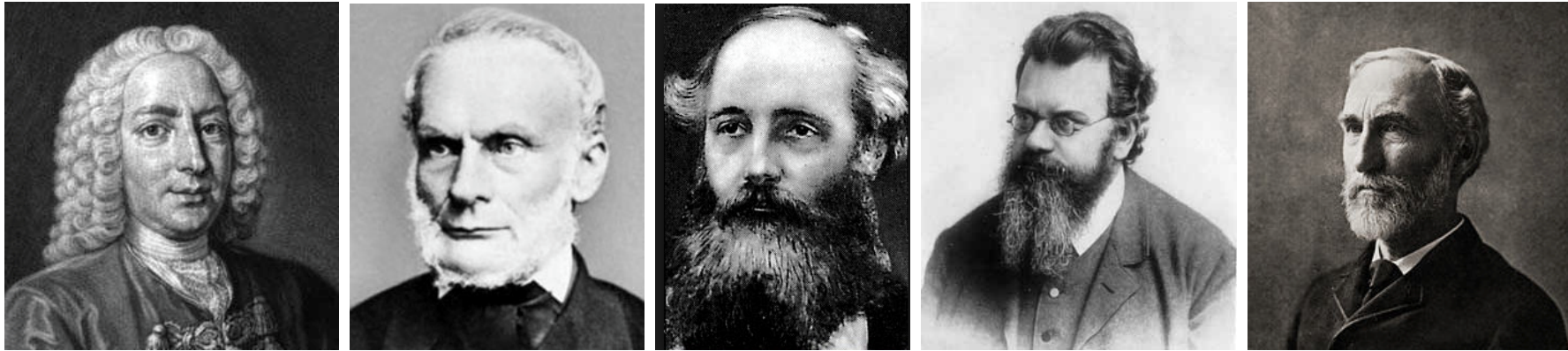


Figura 7. De izquierda a derecha: Bernoulli, Clausius, Maxwell, Boltzmann y Gibbs.

1.3. Breves apuntes históricos

- **Bernouilli (1738) y Herapath (1821):** Establecen que la presión es consecuencia del movimiento de los átomos. Deducen la ley del gas ideal ($PV = Nk_B T$) usando **teoría cinética**.
- **Clausius (1859) y Maxwell (1860)** hacen rigurosos los argumentos de Bernouilli (ley de distribución de velocidades moleculares, coeficientes de transporte (conductividades, viscosidades, etc.)), desarrollando la **teoría cinética**.
- **Boltzmann¹ (1868-1871)** es considerado actualmente como el **padre de la Física Estadística**¹. Entre otras muchas cosas:
 - (i) Obtiene su famosa fórmula (**factor de Boltzmann**) que relaciona la energía de un estado con su probabilidad de aparición. **Conexión entre probabilidad y entropía**.

* Para saber más sobre Boltzmann, recomiendo la biografía científica de Carlo Cercignani: *Ludwig Boltzmann: The Man Who Trusted Atoms*, Oxford University Press (2006).

- (ii) Formula el **Teorema de Equipartición** de la energía.
 - (iii) Culmina la teoría cinética con su desarrollo de la **Ecuación de Boltzmann**, que describe la evolución temporal de la densidad de partículas en un punto del espacio de las fases (posiciones y velocidades). Esta ecuación es una herramienta muy potente para estudiar las propiedades macroscópicas de sistemas fuera del equilibrio.
 - (iv) **Teorema H**: presenta una justificación microscópica de la segunda ley de la termodinámica (incremento de entropía), explicando a nivel molecular la tendencia de un sistema físico a relajarse hacia estados de equilibrio termodinámico.
- El Teorema *H* y la irreversibilidad que implicaba fue **duramente atacado** en su época, principalmente por **Lochsmith** (conflicto con la reversibilidad microscópica) y **Zermelo** (conflicto con la quasi-periodicidad de la dinámica). **Mach** y **Ostwald** criticaron duramente la base molecular de la teoría de Boltzmann.
 - Estos ataques llevaron a Boltzmann al borde de la desesperación. Finalmente **se quitó la vida en 1906** durante unas vacaciones en Duino (Italia, cerca de Trieste). A partir de 1908, diversos descubrimientos abrieron paso a la confirmación de sus teorías y la aceptación de la existencia de los átomos.
 - **Gibbs (1902)** desarrolla y formaliza la **teoría de colectividades** y consolida la formulación estadística de Boltzmann. Es la base de la Mecánica Estadística moderna.
 - **Planck (1901)**: formula la ley de radiación del cuerpo negro.
 - **Einstein (1905)** Teoría del **movimiento Browniano** aplicando técnicas estocásticas que probaban la *teoría atomista*. Explica el **efecto fotoeléctrico** e introduce la idea de cuanto de luz o **fotón**, origen de la revolución cuántica.
 - **Bose y Einstein (1924)**: Bose deriva la ley de radiación de Planck considerando la radiación de un cuerpo negro como un **gas de fotones**. Einstein hace notar el papel crucial de la **indistinguibilidad** de las partículas. Definen la **estadística de Bose-Einstein**. Einstein descubre el fenómeno de la **condensación de Bose-Einstein**.

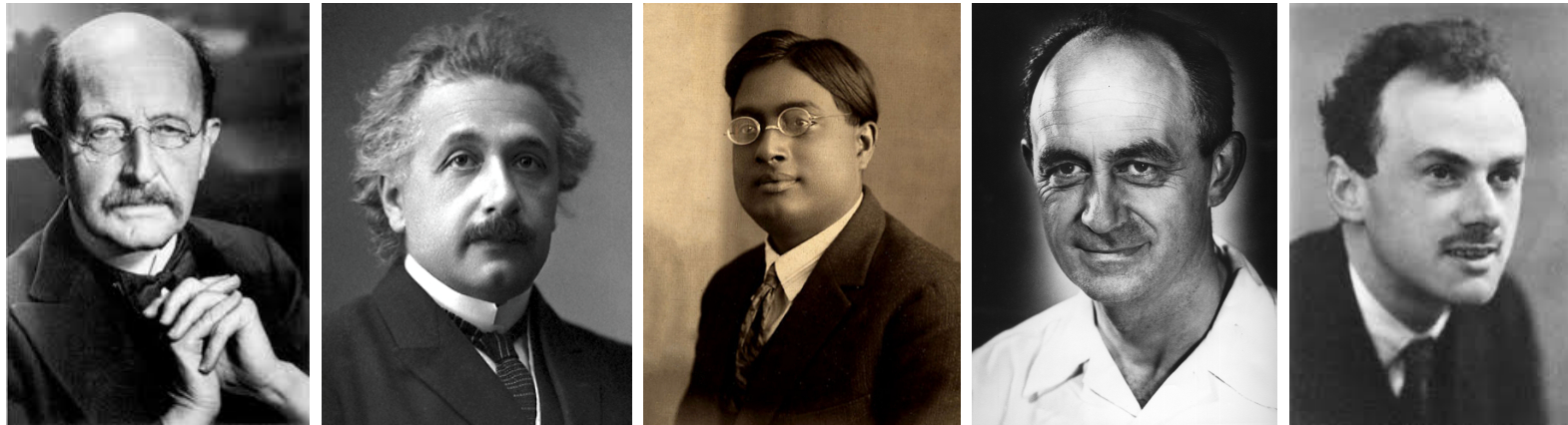


Figura 8. De izquierda a derecha: Planck, Einstein, Bose, Fermi y Dirac.

- **Fermi y Dirac (1926):** Tras la formulación del **principio de exclusión de Pauli**, Fermi demuestra que hay ciertos sistemas físicos que obedecen una estadística diferente, la **estadística de Fermi-Dirac**.
- **Landau y von Neumann (1927):** Introducen el concepto de **matriz densidad** en mecánica cuántica y generalizan la teoría de colectividades al caso cuántico.
- **Belifante (1939) y Pauli (1940):** Descubren la **conexión espín-estadística** y establecen qué tipo de partículas obedecen la estadística de Bose-Einstein y cuales la de Fermi-Dirac.
- **van Hove (1949), Yang y Lee (1952), Ruelle (1963), Fisher (1964), Dyson y Lenard (1967), Lebowitz y Lieb (1969):** teoremas de existencia del **límite termodinámico**.
- **Wilson, Fisher, Kadanoff y Widom (1970-1975):** descripción teórica precisa de las **transiciones de fase** usando como herramienta el **grupo de renormalización**.



Figura 9. De izquierda a derecha: Landau, von Neumann y Pauli.

- Gallavotti, Cohen, Lebowitz, Spohn, Jona-Lasinio, Jarzinsky, Crooks, etc. (> 1990): avances importantes en **física estadística fuera del equilibrio**, formulación de **teoremas de fluctuación**.

2. Descripción microscópica clásica

- **Sistemas a estudiar durante el curso:** Sistemas de partículas en movimiento (clásicas o cuánticas). En ambos casos existe una mecánica (clásica o cuántica) muy desarrollada.
- En el desarrollo del formalismo de la **Física Estadística del Equilibrio** vamos a utilizar inicialmente la Mecánica Clásica como marco general (el caso cuántico lo dejamos para más adelante). A continuación introducimos algunas **definiciones** básicas.

2.1. Microestados e hipersuperficie de energía constante

- **Microestado:** Sea un sistema con 2ν grados de libertad. Entonces existen ν parejas de coordenadas y momentos conjugados generalizados que definen completamente el estado dinámico del sistema:

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

Un **microestado** α_t del sistema se define entonces como el estado dinámico del sistema en el instante t , esto es:

$$\alpha_t \equiv (q(t), p(t)) \equiv (q_1(t), q_2(t), \dots, q_\nu(t), p_1(t), \dots, p_\nu(t)) \quad (2)$$

- **Espacio de las Fases Γ :** Es el espacio euclídeo de 2ν dimensiones formado por todos los posibles microestados (q, p) de un sistema. De esta forma, un **microestado** es un punto en Γ .
- Es importante distinguir el **espacio de las fases Γ** del **espacio de configuraciones**. éste último es el espacio de dimensión ν formado por todos los posibles vectores de coordenadas $q = (q_1, \dots, q_\nu)$.

- **Ecuaciones de Hamilton:** Son las ecuaciones del movimiento de los grados de libertad del sistema:

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

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

- Nótese que el **Hamiltoniano no es más que la transformada de Legendre del Lagrangiano $L(q, \dot{q})$** del sistema, i.e. $H(q, p) = \dot{q}p - L(q, \dot{q})$.¹
- **Solución formal de las ecuaciones de Hamilton:** Si en el instante t el sistema está en el estado α_t , en el instante $t' > t$ el sistema se encontrará en el estado $\alpha_{t'}$ que será solución de las ecuaciones de Hamilton. Puesto que **la solución es única** dada una condición inicial, podemos inferir que existe un operador $U(t', t)$ tal que:

$$\alpha_{t'} = U(t', t)\alpha_t \quad (4)$$

Obviamente, si $t' = t$ se tiene la identidad: $U(t, t) = 1$.

- Resulta conveniente ofrecer algunas **puntualizaciones**. En primer lugar, nótese que dada una condición inicial, $\alpha_0 = (q(0), p(0))$, **la evolución del sistema es una trayectoria continua** en el espacio de las fases (siempre y cuando el Hamiltoniano H lo sea), que no se corta a sí misma (en este caso habría dos posibles soluciones a la dinámica dada una misma condición inicial ... conundrum!). Esto no es más que una consecuencia del **determinismo clásico**.
- **El Hamiltoniano es una constante del movimiento** y representa la **energía total** del sistema (siempre y cuando no dependa explícitamente del tiempo). **Demostración** (trivial usando las ecuaciones de Hamilton):

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] = \sum_{i=1}^{\nu} \left[-\frac{dp_i}{dt} \frac{dq_i}{dt} + \frac{dq_i}{dt} \frac{dp_i}{dt} \right] = 0 \quad (5)$$

* **Ejercicio:** Partiendo del principio de mínima acción, derivar la ecuación de Euler-Lagrange. Usar entonces la definición del Hamiltoniano como dual Legendre del Lagrangiano para deducir las ecuaciones de Hamilton.

- Dada una condición inicial, α_0 , se fija la energía del sistema, $E = H(\alpha_0)$ y, puesto que es una constante del movimiento, la trayectoria α_t en el espacio de las fases se restringe a la **hipersuperficie de energía constante**, definida por $H(q, p) = E$, de **dimensión $2\nu - 1$** .
- La condición anterior define el **espacio de las fases accesible** al sistema.

2.2. Funciones dinámicas

- **Definición de función dinámica:** representa una magnitud física (u observable) que tiene un valor definido en cada microestado $\alpha \in \Gamma$, esto es, $b = b(\alpha) = b(q, p)$.
- **Ejemplos:** El Hamiltoniano, la posición del centro de masas, el momento lineal o momento angular total, la presión (definida como la transferencia de momento a las paredes del recipiente), ...
- **Evolución temporal de una función dinámica:** Puesto que el microestado (q, p) de un sistema cambia en el tiempo, una función dinámica $b(q, p)$ puede evolucionar aunque no tenga una dependencia explícita en el tiempo. En efecto, suponiendo que no existe esa dependencia explícita en t , podemos escribir usando las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{d}{dt}b(q, p) = \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial b}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial b}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] = \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial b}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial b}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] \equiv \underbrace{\{b, H\}}_{\text{Corchete de Poisson}} \equiv \mathcal{L}b \quad (6)$$

A \mathcal{L} a veces se le llama **Liouvilliano**. Es un operador que actúa sobre el estado.

- En la expresión anterior hemos definido los **corchetes de Poisson** de dos funciones dinámicas $A(q, p)$ y $B(q, p)$ como

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right] \quad (7)$$

- Si la función dinámica dependiera explícitamente del tiempo, entonces

$$\frac{d}{dt}b(q, p; t) = \{b, H\} + \frac{\partial b}{\partial t} \quad (8)$$

- Para obtener una [expresión formal de la evolución dinámica de un observable](#) suponemos que la correspondencia $b(t) \leftrightarrow b$ es continua y hacemos un desarrollo *formal* en potencias de t :

$$b(t) = b(0) + t \dot{b}(0) + \frac{1}{2}t^2 \ddot{b}(0) + \dots, \quad (9)$$

donde el punto superior denota derivada respecto al tiempo. Si la función dinámica de interés no depende explícitamente del tiempo, podemos usar la definición del Liouvilliano anterior para escribir

$$\ddot{b}(0) = \{\dot{b}(0), H\} = \{\{b(0), H\}, H\} = \mathcal{L}^2 b(0), \quad \dots, \quad \frac{d^n b}{dt^n}(0) = \mathcal{L}^n b(0), \quad (10)$$

por lo que el desarrollo puede escribirse como

$$b(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} t^n \mathcal{L}^n b(0) \equiv e^{+t\mathcal{L}} b(0) \equiv U(t) b(0). \quad (11)$$

- De manera general, podemos escribir

$$\boxed{b(\alpha_t) = e^{+t\mathcal{L}} b(\alpha_0) \quad , \quad b(\alpha_0) = e^{-t\mathcal{L}} b(\alpha_t)} \quad (12)$$

- Al operador de evolución $U(t) = e^{+t\mathcal{L}}$, se le llama [propagador de Green](#). El conjunto de todas las transformaciones $U(t)$, correspondientes a todos los posibles valores de t , constituye el [grupo de transformaciones canónicas](#).

- **Propiedades del operador de evolución:**

- Relación de clausura: $U(t_1)U(t_2) = U(t_1 + t_2)$
- Elemento neutro: $U(0) = 1$
- Inverso: $U(t)^{-1} = U(-t)$.

- Algunos **casos particulares** de funciones dinámicas y su evolución:

$$\frac{dq_i}{dt} = \{q_i, H\}, \quad \frac{dp_i}{dt} = \{p_i, H\} \quad \Longleftrightarrow \quad \text{ecuaciones de Hamilton}$$

$$\frac{dH}{dt} = \{H, H\} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad H(q, p) = E = \text{constante}$$

- Es importante notar que **la física clásica proporciona una descripción microscópica bien definida y detallada** basada en las leyes de Newton.
- Sin embargo, en general **sólo podemos obtener una solución *formal*** del comportamiento microscópico del sistema debido a:
 - Imposibilidad de la determinación experimental de la condición inicial de 10^{23} partículas.
 - Imposibilidad matemática y numérica de resolver 6×10^{23} ecuaciones diferenciales.
- Una pregunta interesante: Aunque pudiésemos resolver las ecuaciones, ¿cómo es posible que, por ejemplo, la termodinámica emerja de esa complejidad dinámica? ¿Aportaría dicha solución verdadero conocimiento? **A veces conocer la solución analítica de un problema complejo no equivale a entender qué está pasando . . .**
- **Reversibilidad temporal microscópica:** Las ecuaciones dinámicas microscópicas (ecuaciones de Hamilton) son reversibles temporalmente. Esto se demuestra invirtiendo el signo de todos los momentos así como el signo

del tiempo en las ecuaciones de Hamilton, y comprobando que quedan invariantes¹. *¿Cómo podría el proceso anterior generar leyes macroscópicas irreversibles?*

- En general una función dinámica genérica cambiará de valor en el tiempo (salvo que sea función del Hamiltoniano u otra constante del movimiento), lo que está en contradicción 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?

* **Ejercicio:** Comprobar la reversibilidad temporal de las ecuaciones de movimiento de Hamilton.

3. Descripción macroscópica y observables

- La Física dispone de otra forma de describir un sistema con muchos grados de libertad desde un **punto de vista macroscópico**. El **macroestado** del sistema queda determinado a partir de **unas pocas magnitudes físicas directamente medibles**.
- Hay **algo subjetivo** en la caracterización macroscópica de un sistema, ya que **depende del nivel de observación** en el que nos situamos. Veamos algunos **ejemplos**.
 - **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). Si el sistema es pluricomponente, entonces necesitamos más observables macroscópicos (como por ejemplo las diferentes concentraciones de especies).
 - **Hidrodinámica**: Para describir el comportamiento de un fluido macroscópico **son necesarios diferentes campos $B(\mathbf{r}, t)$** asociados a las magnitudes localmente conservadas. Estos campos son **funciones continuas con dependencia espacial y temporal** gobernadas por ecuaciones en derivadas parciales o integro-diferenciales. Por ejemplo: $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ campo vectorial de velocidades, $\rho(\mathbf{r}, t)$ campo de densidades, $T(\mathbf{r}, t)$ campo de temperaturas, etc.
 - **Teorías de campos**. Se define una **variable local** (normalmente de un **parámetro de orden**) que corresponde a un promedio local o mesoscópico, $\Phi(x, t)$, que evoluciona en el espacio-tiempo.
- **Definición de observable**: es aquella **magnitud medible** experimentalmente que expresa alguna característica del estado macroscópico de un sistema. Además **todo observable mecánico tiene asociado una función dinámica en Mecánica Clásica** (o un operador hermítico en Mecánica Cuántica, como veremos más adelante).

- **Definición de macroestado:** Es el estado macroscópico definido por un conjunto de valores determinados de sus observables típicos. Ejemplos:
 - **Observable:** Temperatura (T)
 - **Función dinámica asociada:** $K(\alpha) = cte N^{-1} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m$
 - **Ejemplo de macroestado de equilibrio de un sistema simple monocomponente:** $T = 200K$, $N = 10^{23}$, $V = 1m^3$.
- Un macroestado queda determinado por un pequeño subconjunto de todos los observables posibles del sistema.
- Dado un macroestado (A, B, C, \dots) no podemos determinar un microestado α . De hecho dos sistemas en el mismo macroestado pueden encontrarse en distintos microestados α .
- Por otro lado, el microestado define totalmente el macroestado.
- Se define la degeneración $\Omega(A, B, C, \dots)$ como el número de microestados compatibles con los valores del macroestado definido por (A, B, C, \dots) .
- A $\Omega(A, B, C, \dots)$ también se la conoce como imagen dinámica del macroestado.
- Hay microestados que definen un macroestado (A, B, C, \dots) que evolucionará macroscópicamente en el tiempo, y los hay que no lo hacen evolucionar.

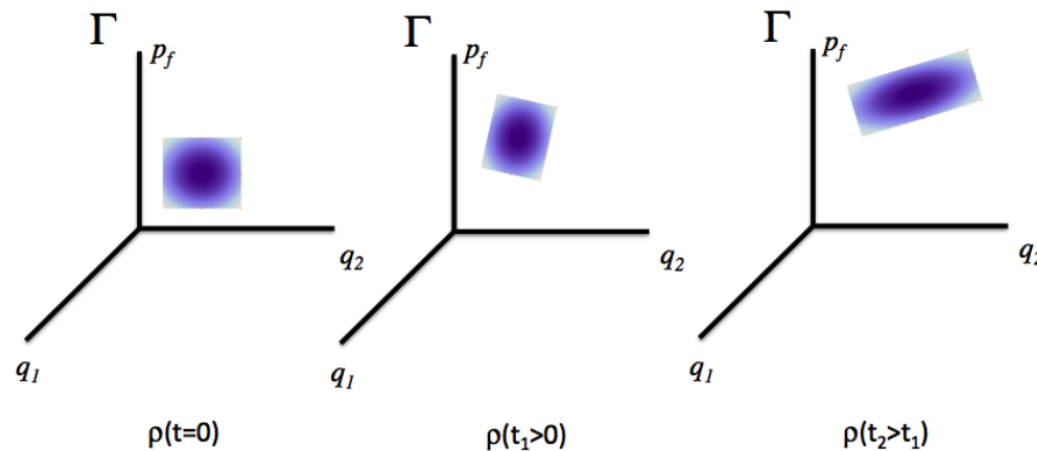
4. Colectividades y teorema de Liouville

4.1. Necesidad de una descripción estadística

- Hemos visto en secciones anteriores cómo se describen de manera completa sistemas de N partículas (con ν grados de libertad) en mecánica clásica. Está claro que esta descripción maximalista es sencillamente imposible a poco que N sea un número macroscópico del orden, por ejemplo, del número de Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23}$.
- Es imposible dar las ν coordenadas y ν momentos que caracterizan el estado del sistema en un instante dado. Se puede argumentar si esta imposibilidad es “sencillamente” una dificultad experimental o una dificultad intrínseca, en cualquier caso es una dificultad real e insalvable.
- La experiencia nos dice que no es necesario conocer exactamente la configuración microscópica (microestado) para determinar las propiedades macroscópicas: hay muchísimas configuraciones microscópicas que dan lugar a la misma propiedad macroscópica observable.
- Ejemplo: la presión de un gas no es más que el intercambio de momento de éste con las paredes del recipiente que lo contiene. De esta manera la presión se corresponde con cierta función dinámica $P = P(\alpha(t))$ del punto en el espacio de las fases que ocupa el sistema a tiempo t , i.e. $\alpha(t)$.
- Al cambiar $\alpha(t)$ durante la evolución, la presión P también debería cambiar. Sin embargo, es bien sabido que una vez en equilibrio, la presión del gas no cambia dentro de la precisión experimental. Esto nos permite incluso enunciar una relación entre la presión, el volumen y la temperatura, la ecuación de estado $P = P(N, V, T)$.
- Por tanto, todas las configuraciones microscópicas por las que pasa el gas en equilibrio resultan en el mismo valor del función dinámica presión asociada, dentro de la precisión experimental.
- Esto sugiere buscar una conexión alternativa entre la descripción microscópica y la macroscópica. La idea natural es que, aunque no podemos determinar exactamente el microestado del espacio de las fases que realiza un

macroestado determinado, sí podemos en cambio dar la **probabilidad** de encontrar al sistema macroscópico en un microestado $\alpha \in \Gamma$.¹

- La **descripción estadística de Gibbs** deja de representar el estado del sistema como un punto bien definido en el espacio de las fases. En cambio, **representa al sistema como un conjunto de puntos en Γ** , cada uno con su probabilidad de ser realmente el microestado en el que está el sistema físico.
- Para ello, Gibbs introduce una **idealización** consistente en un **gran número de copias virtuales (potencialmente infinitas) del sistema macroscópico**, todas en el **mismo MACROestado**, pero donde **cada una de ellas representa un posible microestado en el que el sistema real se puede encontrar**. Este conjunto de copias que representa al sistema se llama **colectividad de Gibbs**.
- La probabilidad de encontrar el sistema en un microestado dado, definida en términos de una **función densidad de probabilidad $\rho(\alpha)$** , no es más que la **fracción de miembros de la colectividad en ese estado**.



* Por ejemplo, los microestados fuera de la hipersuperficie de energía constante en un sistema macroscópico conservado tienen probabilidad cero de realizar el macroestado.

4.2. Definición de colectividad y función densidad

- **Definición:** Una **colectividad** es un **conjunto de η copias de un sistema**, cada una en un microestado

$$\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_\eta, \tag{13}$$

que puede visualizarse como una **nube de puntos en el espacio de las fases accesible Γ** en un cierto instante de tiempo.

- Cuando $\eta \rightarrow \infty$, esta nube de puntos se transforma en un **medio continuo** cuya densidad $\rho(\alpha)$ es típicamente **una función continua** de los puntos en Γ .
- Esta **función densidad** se define como la **fracción de elementos de la colectividad por unidad de volumen en torno a un microestado**:

$$\rho(\alpha) = \lim_{\Delta\alpha \rightarrow 0} \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^{\eta} \chi(\alpha^{(i)} \in V(\alpha; \Delta\alpha))}{\eta \Delta\alpha} \tag{14}$$

donde hemos introducido la **función característica $\chi(A)$** , definida como

$$\chi(A) = \begin{cases} 1 & \text{si } A \text{ es verdad} \\ 0 & \text{si } A \text{ no es verdad} \end{cases} \tag{15}$$

y donde $V(\alpha; \Delta\alpha)$ define una región pequeña (bola) del espacio de las fases en torno al punto α de volumen $\Delta\alpha$, i.e.

$$\Delta\alpha = \int_{V(\alpha; \Delta\alpha) \subset \Gamma} d\alpha \tag{16}$$

De esta manera, $\rho(\alpha)$ mide la densidad de puntos de la colectividad en torno a α .

- La $\rho(\alpha)$ así definida satisface las siguientes **condiciones**:
 - **Positividad**: $\rho(\alpha) \geq 0 \quad \forall \alpha \in \Gamma$.
 - **Normalización**: $\int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) = 1$
- Toda función de α con estas propiedades es la función densidad de una colectividad imaginable.

4.3. Dinámica de la función densidad y teorema de Liouville

- En cada momento, una colectividad puede ser considerada como un conjunto de condiciones iniciales tales que, cada una de ellas, evoluciona en tiempos posteriores de acuerdo con las ecuaciones de Hamilton del sistema.
- Puesto que cada α evoluciona en el tiempo, **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** debido a que las trayectorias en el espacio de las fases no se pueden cortar por la unicidad de las soluciones¹.
- Este hecho hace que se cumpla el **teorema de Liouville**:

$$\boxed{\rho(\alpha, t) = \rho(U(t', t)\alpha, t')}$$

- A continuación vamos a **demostrar el Teorema de Liouville para sistemas hamiltonianos**. Sea

$$N(M_t) \equiv \int_{M_t} d\alpha \rho(\alpha, t) \tag{17}$$

* Ejercicio: Entender por qué la unicidad de la solución de las ecuaciones de Hamilton implica que la trayectoria de diferentes puntos de la colectividad no puede cortarse.

la fracción de microestados de la colectividad que está en un volumen M_t dado del espacio de las fases Γ .

- Puesto que los microestados evolucionan siguiendo las ecuaciones de Hamilton, a tiempo t' tendremos que

$$M_t \rightarrow M_{t'} \quad \rho(\alpha, t) \rightarrow \rho(\alpha, t') \quad N(M_t) = N(M_{t'}), \quad (18)$$

esto es,

$$N(M_t) \equiv \int_{M_t} d\alpha \rho(\alpha, t) = \int_{M_{t'}} d\gamma \rho(\gamma, t') = N(M_{t'}) \quad (19)$$

donde α y γ son variables mudas.

- Esta última ecuación se cumple porque, debido a la **unicidad de las soluciones** de las ecuaciones de Hamilton, **los puntos que inicialmente estaban en el volumen M_t seguirán tiempo después en el volumen $M_{t'}$** al que ha evolucionado M_t .
- Si hacemos en la parte derecha de la ecuación (19) el **cambio de variables $\gamma = U(t', t)\alpha$** donde $U(t', t)$ es el operador de evolución, entonces $M_{t'} = U(t', t)M_t$, $d\gamma = J(t', t)d\alpha$, y

$$\int_{M_t} d\alpha \rho(\alpha, t) = \int_{M_{t'}} d\alpha J(t', t) \rho(U(t', t)\alpha, t') \quad (20)$$

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:

$$\rho(\alpha, t) = J(t', t) \rho(U(t', t)\alpha, t') \quad (21)$$

- Nos falta **demostrar que $J(t', t) = 1$** . Para ello seguimos varios pasos:
 1. En primer lugar, nótese que $J(t', t) = J(t', t'')J(t'', t) \quad \forall t'' \in [t, t']$. Para demostrarlo, 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 aquí podemos concluir:

$$J(t, t) = 1, \quad \frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} = \frac{\partial J(t', t'')}{\partial t'} \Big|_{t''=t} J(t', t) \quad (22)$$

2. Veamos ahora que $\frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} \Big|_{t=t'} = 0$. **Prueba:** Como nuestro sistema es Hamiltoniano se cumplen las siguientes ecuaciones de movimiento:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (23)$$

Desarrollando hasta orden dt , podemos escribir sus soluciones como:

$$q_k(t + dt) = q_k(t) + \frac{\partial H}{\partial p_k} dt + O(dt^2), \quad p_k(t + dt) = p_k(t) - \frac{\partial H}{\partial q_k} dt + O(dt^2). \quad (24)$$

Recordemos que en nuestra notación $d\alpha(t + dt) = d[q_1(t + dt), \dots, q_\nu(t + dt), p_1(t + dt), \dots, p_\nu(t + dt)] = J(t + dt, t) d[q_1(t), \dots, q_\nu(t), p_1(t), \dots, p_\nu(t)]$. Es sencillo demostrar que el Jacobiano de este cambio de

variables es $J(t + dt, t) = 1 + O(dt^2)$. En particular

$$\begin{aligned}
 J(t + dt, t) &= \begin{vmatrix} \frac{\partial q_1(t+dt)}{\partial q_1(t)} & \cdots & \frac{\partial q_\nu(t+dt)}{\partial q_1(t)} & \frac{\partial p_1(t+dt)}{\partial q_1(t)} & \cdots & \frac{\partial p_\nu(t+dt)}{\partial q_1(t)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \cdots \\ \frac{\partial q_1(t+dt)}{\partial q_\nu(t)} & \cdots & \frac{\partial q_\nu(t+dt)}{\partial q_\nu(t)} & \frac{\partial p_1(t+dt)}{\partial q_\nu(t)} & \cdots & \frac{\partial p_\nu(t+dt)}{\partial q_\nu(t)} \\ \frac{\partial q_1(t+dt)}{\partial p_1(t)} & \cdots & \frac{\partial q_\nu(t+dt)}{\partial p_1(t)} & \frac{\partial p_1(t+dt)}{\partial p_1(t)} & \cdots & \frac{\partial p_\nu(t+dt)}{\partial p_1(t)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \cdots \\ \frac{\partial q_1(t+dt)}{\partial p_\nu(t)} & \cdots & \frac{\partial q_\nu(t+dt)}{\partial p_\nu(t)} & \frac{\partial p_1(t+dt)}{\partial p_\nu(t)} & \cdots & \frac{\partial p_\nu(t+dt)}{\partial p_\nu(t)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1+dt \frac{\partial^2 H}{\partial p_1 \partial q_1} & \cdots & dt \frac{\partial^2 H}{\partial p_\nu \partial q_1} & -dt \frac{\partial^2 H}{\partial q_1^2} & \cdots & -dt \frac{\partial^2 H}{\partial q_\nu \partial q_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \cdots \\ dt \frac{\partial^2 H}{\partial p_1 \partial q_\nu} & \cdots & 1+dt \frac{\partial^2 H}{\partial p_\nu \partial q_\nu} & -dt \frac{\partial^2 H}{\partial q_1 \partial q_\nu} & \cdots & -dt \frac{\partial^2 H}{\partial q_\nu^2} \\ dt \frac{\partial^2 H}{\partial p_1^2} & \cdots & dt \frac{\partial^2 H}{\partial p_\nu \partial p_1} & 1-dt \frac{\partial^2 H}{\partial q_1 \partial p_1} & \cdots & -dt \frac{\partial^2 H}{\partial q_\nu \partial p_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \cdots \\ dt \frac{\partial^2 H}{\partial p_1 \partial p_\nu} & \cdots & dt \frac{\partial^2 H}{\partial p_\nu^2} & -dt \frac{\partial^2 H}{\partial q_1 \partial p_\nu} & \cdots & 1-dt \frac{\partial^2 H}{\partial q_\nu \partial p_\nu} \end{vmatrix} + O(dt^2) \\
 &= \prod_{k=1}^{\nu} \left(1 + dt \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) \left(1 - dt \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} \right) + O(dt^2) = 1 + dt \sum_{k=1}^{\nu} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} \right) + O(dt^2) = 1 + O(dt^2) \quad (25)
 \end{aligned}$$

Ahora, si $J(t', t)$ es diferenciable en sus argumentos, debemos tener que

$$J(t + dt, t) = J(t, t) + \frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} \Big|_{t'=t} dt + O(dt^2) = 1 + O(dt^2), \quad (26)$$

y como $J(t, t) = 1$ obtenemos el resultado deseado, i.e. $\frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} \Big|_{t=t'} = 0$.

3. Se concluye entonces, usando la ecuación (22), que

$$\frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} = \frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} \Big|_{t=t'} J(t', t) = 0 \quad \forall t', \quad J(t, t) = 1 \quad \forall t' \quad (27)$$

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

- Por lo tanto, teniendo en cuenta que habíamos derivado que $\rho(\alpha, t) = J(t', t)\rho(U(t', t)\alpha, t')$, demostramos que se cumple el **teorema de Liouville** $\rho(\alpha, t) = \rho(U(t', t)\alpha, t')$ q.e.d.

- El teorema de Liouville se puede expresar de **forma diferencial**:

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = 0.} \quad (28)$$

Usando esto junto con la forma general de evolución temporal de toda función dinámica

$$\frac{d\rho}{dt} = \{\rho, H\} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \quad (29)$$

llegamos de manera trivial a

$$\boxed{\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\{\rho, H\}} \quad (30)$$

que es la llamada **ecuación de Liouville**. Esta ecuación es **una de las más importantes de la Mecánica Estadística**.

- **Demostración de la forma diferencial del teorema de Liouville**: Supongamos un intervalo de tiempo infinitesimal, $t' = t + \epsilon$. Sustituimos en la expresión integral del teorema de Liouville, $\rho(\alpha, t) = \rho(U(t', t)\alpha, t')$, y la desarrollamos hasta orden ϵ sabiendo que $U(t + \epsilon, t) = 1 + \epsilon\mathcal{L}$:

$$\rho(\alpha, t) = \rho\left((1 + \epsilon\mathcal{L})\alpha, t + \epsilon\right) = \rho(\alpha, t) + \epsilon \sum_{i=1}^{2\nu} \frac{\partial\rho}{\partial\alpha_i} (\mathcal{L}\alpha)_i + \epsilon \frac{\partial\rho}{\partial t}. \quad (31)$$

Por tanto llegamos a

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{2\nu} \frac{\partial\rho}{\partial\alpha_i} (\mathcal{L}\alpha)_i \quad (32)$$

Para sistemas hamiltonianos, $\alpha_i = q_i$ y $\alpha_{\nu+i} = p_i$ para $i = 1, \dots, \nu$. Usando las ecuaciones de Hamilton para

tiempos pequeños:

$$(\mathcal{L}\alpha)_i = \begin{cases} +\frac{\partial H}{\partial p_i} & i = 1, \dots, \nu \\ -\frac{\partial H}{\partial q_i} & i = \nu + 1, \dots, \nu \end{cases}$$

Sustituyendo obtenemos el resultado esperado, esto es

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = -\{\rho, H\}. \quad (33)$$

- **Demostración alternativa del Teorema de Liouville:** Se trata de enunciar el teorema de Liouville como una ley de conservación de la densidad de probabilidad: la probabilidad ni se crea ni se destruye, sólo cambia de distribución. De manera natural obtendremos el teorema de Liouville a partir de la ecuación de continuidad asociada.
- La variación de la densidad de probabilidad en un cierto volumen dV del espacio de las fases se puede igualar al flujo o corriente de probabilidad J a través de la superficie que encierra dicho volumen (dS):

$$\int \frac{\partial \rho(q, p)}{\partial t} dV = - \int J \cdot \hat{n} dS = - \int \nabla \cdot J dV \Rightarrow \boxed{\frac{\partial \rho(q, p)}{\partial t} = -\nabla \cdot J} \quad (34)$$

donde hemos usado el teorema de Gauss o de la divergencia. Esto no es más que una ecuación de continuidad.

- Pero la corriente J no es otra cosa que ρv , siendo v el vector de velocidades en el espacio de las fases, $v = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_\nu, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_\nu)$

- De este modo, aplicando la divergencia en el espacio de las fases sobre el vector corriente,

$$\frac{\partial \rho(q, p)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right) = - \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) - \rho \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \quad (35)$$

- Escribiendo ahora \dot{q}_i y \dot{p}_i usando las **ecuaciones de Hamilton** como derivadas parciales del Hamiltoniano, y asumiendo que el Hamiltoniano es una función analítica por lo que se puede invertir el orden de las derivadas, es directo comprobar que queda:

$$\frac{\partial \rho(q, p)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) - \rho \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = - \underbrace{\{\rho, H\}}_{\text{C. de Poisson}} \quad (36)$$

con lo que queda demostrado el teorema de Liouville bajo la condición de que la dinámica sea Hamiltoniana (Vease Pathria, pag. 34): el flujo de la distribución de probabilidad en el espacio de las fases se comporta como un fluido incompresible.

- **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 de evolución de las funciones dinámicas:

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

con la peculiaridad de que $d\rho/dt = 0$.

- Resaltemos otra vez que **el teorema de Liouville es una propiedad característica de las funciones densidad ρ de un sistema con dinámica hamiltoniana: no se cumple, en general, en sistemas no hamiltonianos.**

4.4. Colectividad estacionaria

- Una **colectividad estacionaria** no depende explícitamente del tiempo, por lo que cumple:

$$\boxed{\frac{\partial \rho_{st}(\alpha, t)}{\partial t} = 0.} \quad (38)$$

- En **forma integral**:

$$\rho_{st}(\alpha, t) = \rho_{st}(\alpha, 0) \equiv \rho_{st}(\alpha) \quad \forall \alpha, t, \quad (39)$$

que, combinado con el teorema de Liouville:

$$\rho_{st}(U(t, 0)\alpha, t) = \rho_{st}(\alpha, 0) \quad (40)$$

implica

$$\boxed{\rho_{st}(U(t, 0)\alpha) = \rho_{st}(\alpha) \quad \forall \alpha, t.} \quad (41)$$

- Puesto que α y $U(t, 0)\alpha$ son dos puntos de la misma trayectoria, *la función densidad $\rho(\alpha)$ de una colectividad estacionaria es constante a lo largo de cualquier trayectoria* que pueda recorrer el sistema en su movimiento natural.
- Esto implica que la colectividad está en **equilibrio estadístico**.
- Se dice que un sistema aislado está en **equilibrio macroscópico** cuando toda magnitud (macroscópica) necesaria para caracterizar su macro-estado no varía en el tiempo.

- Como veremos más adelante, las magnitudes macroscópicas en el estado estacionario vienen dadas por promedios de funciones dinámicas del microestado, pesando éstos con la función densidad de la colectividad, i.e.

$$\langle b \rangle_t = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha, t) b(\alpha) . \quad (42)$$

Por tanto, de aquí se deduce, para funciones dinámicas b sin dependencia explícita en t , que la condición de **equilibrio macroscópico** es:

$$\langle b \rangle_t = \langle b \rangle_0 \implies \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha, t) b(\alpha) = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha, 0) b(\alpha) \quad (43)$$

lo que implica

$$\rho(\alpha, t) = \rho_{st}(\alpha) , \quad (44)$$

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

- De forma natural se concluye que **los sistemas en equilibrio han de modelarse mediante funciones densidad estacionarias** invariantes respecto de la dinámica. Para ello es suficiente que se cumpla

$$\{\rho_{st}, H\} = 0 \implies \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (45)$$

- Esto es, $\rho_{st}(\alpha)$ ha de ser función de las constantes del movimiento del sistema. En particular, para un **sistema conservativo**, ρ_{st} puede ser una función cualquiera del hamiltoniano:

$$\rho_{st}(\alpha) = f[H(\alpha)] \quad (46)$$

5. Formulación cuántica

5.1. Descripción microscópica de un sistema cuántico

- ¿Espacio de las fases en mecánica cuántica? El principio de indeterminación de Heisenberg hace que no sea posible identificar estados cuánticos con puntos del espacio de las fases. Por ejemplo, posiciones y momentos no pueden conocerse con precisión absoluta simultáneamente, $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$. Esto se correspondería –en una visión semiclásica– a tener "puntos difusos" en el espacio de las fases, de volumen proporcional a $\hbar \equiv h/2\pi$, siendo h la constante de Planck.
- En el formalismo de la mecánica cuántica el estado de un sistema se representa por un vector $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$, también llamado función de onda, que contiene toda la información del sistema.
- El conjunto de todos los estados o funciones de onda tiene la estructura de un espacio de Hilbert \mathcal{H} .
- En la imagen de Schrödinger (la única que usaremos aquí, en general) el vector estado depende del tiempo $|\Psi(t)\rangle$ y su evolución viene dada por la ecuación de Schrödinger:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\Psi\rangle}, \quad (47)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano asociado al sistema de interés.

- Cualquier observable físico imaginable está asociado a un operador \hat{b} hermítico (*observable*) que actúan sobre el espacio de Hilbert de funciones de onda $|\Psi\rangle$ del sistema. Los posibles resultados de cualquier medida de dicho observable vienen dados por su espectro, i.e. por el conjunto de sus autovalores.
- Los operadores no tienen por qué satisfacer en general la propiedad conmutativa, y se define el conmutador como:

$$[\hat{a}, \hat{b}] = \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a} \quad (48)$$

que tiene las [mismas propiedades formales que el corchete de Poisson](#) de la mecánica clásica.

- De hecho el [postulado de cuantización canónica](#), que permite cuantizar cualquier sistema clásico, se basa en la identificación

$$\boxed{\{a, b\} \longleftrightarrow \frac{1}{i\hbar}[\hat{a}, \hat{b}]}$$
 (49)

- Se puede verificar (fácilmente) que el conmutador (o *corchete de Lie*) así definido tiene [estructura de algebra de Lie](#). En particular, el conmutador tiene las siguientes propiedades:

- Es bilinear, i.e. $[k_1\hat{a} + k_2\hat{b}, \hat{c}] = k_1[\hat{a}, \hat{c}] + k_2[\hat{b}, \hat{c}]$ y $[\hat{c}, k_1\hat{a} + k_2\hat{b}] = k_1[\hat{c}, \hat{a}] + k_2[\hat{c}, \hat{b}] \forall \hat{a}, \hat{b}, \hat{c} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ y $k_1, k_2 \in \mathbb{C}$.
- Identidad de Jacobi: $[[\hat{a}, \hat{b}], \hat{c}] + [[\hat{c}, \hat{a}], \hat{b}] + [[\hat{b}, \hat{a}], \hat{c}] = 0 \forall \hat{a}, \hat{b}, \hat{c} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$.
- $[\hat{a}, \hat{a}] = 0 \forall \hat{a} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$.

- Un operador $\hat{a} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ es hermítico si $\hat{a} = \hat{a}^\dagger$. El espectro de un operador se define a partir del problema de autovalores:

$$\hat{a}|m\rangle = a_m|m\rangle$$
 (50)

donde $\{a_m\}$ define el conjunto de *autovalores* de \hat{a} y $\{|m\rangle\}$ los *autovectores* correspondientes. Nótese que [los autovalores de un operador hermítico son siempre reales](#), $a_m \in \mathbb{R}$, como corresponde a los resultados de un experimento físico.

- Los autovectores de un operador hermítico forman una [base completa ortogonal del espacio de Hilbert](#). En particular,

$$\sum_m |m\rangle\langle m| = 1 \quad \text{y} \quad \langle m|n\rangle = \delta_{m,n}$$
 (51)

donde $\langle m|n\rangle \in \mathbb{C}$ es el producto escalar de los vectores $|m\rangle$ y $|n\rangle$.

- Cualquier estado o función de onda se puede desarrollar como

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t)|m\rangle \quad \text{donde} \quad c_m(t) = \langle m|\Psi(t)\rangle \quad (52)$$

o bien su equivalente adjunto: $\langle\Psi(t)| = \sum_m c_m^*(t)\langle m|$, donde $c_m^*(t)$ es el complejo conjugado del coeficiente $c_m(t)$.

- De acuerdo a la **regla de Born**, $|c_m(t)|^2$ se interpreta como la probabilidad de que al medir el observable \hat{a} en el estado $|\Psi(t)\rangle$ obtengamos el valor a_m .
- Debido a la **normalización de la probabilidad** (i.e. la probabilidad de medir cualquier valor del observable \hat{a} es 1), se cumple que: $\sum_m |c_m(t)|^2 = 1$ o bien $\langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle = 1$.
- El **valor esperado de un operador \hat{b}** en un estado puro $|\Psi(t)\rangle$, definido como $b(t) \equiv \langle\hat{b}\rangle_{\Psi(t)} = \langle\Psi(t)|\hat{b}|\Psi(t)\rangle$, se puede escribir entonces como

$$b(t) = \langle\Psi(t)|\hat{b}|\Psi(t)\rangle = \sum_m \sum_n c_m^*(t)c_n(t)\langle m|\hat{b}|n\rangle = \sum_m \sum_n c_m^*(t)c_n(t) b_{m,n} \quad (53)$$

donde hemos definido el **elemento de matriz $b_{m,n} \equiv \langle m|\hat{b}|n\rangle$** .

- El **valor esperado del operador \hat{b} evoluciona en el tiempo**, tal y como se deriva de la ecuación de Schrödinger¹:

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle\hat{b}\rangle_{\Psi(t)} = \left\langle\frac{\partial\hat{b}}{\partial t}\right\rangle_{\Psi(t)} + \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{b}, H]\rangle_{\Psi(t)}} \quad (54)$$

* **Ejercicio:** Demostrar esta expresión, usando para ello la ecuación de Schrödinger para el adjunto del vector $|\Psi\rangle$, i.e. $\partial_t\langle\Psi| = +\frac{i}{\hbar}\langle\Psi|\hat{H}$.

- La discusión anterior en términos de vectores estado generales $|\Psi\rangle$ dentro del espacio de Hilbert se puede expresar también en términos de funciones de onda ya proyectadas sobre el espacio de configuraciones. Dada una base adecuada $|m\rangle$ del espacio de Hilbert \mathcal{H} , definimos las **funciones de onda asociadas** como:

$$\Phi_m(q) = \langle q|m\rangle. \quad (55)$$

éstas actúan como un conjunto de funciones base de \mathcal{H} , y verifican la **relación de completitud**:

$$\sum_m \Phi_m^*(q)\Phi_m(q') = \delta(q - q') \quad (56)$$

y la **relación de ortogonalidad**

$$\int dq \Phi_m^*(q)\Phi_n(q) = \delta_{m,n} \quad (57)$$

- Una función de onda arbitraria se puede desarrollar siempre como

$$\Psi(q, t) = \sum_m c_m(t)\Phi_m(q) \quad (58)$$

donde los coeficientes son

$$c_m(t) = \int dq \Phi_m^*(q)\Psi(q, t) \quad (59)$$

y por normalización: $\langle \Psi(t)|\Psi(t)\rangle = 1$, o equivalentemente

$$\int dq |\Psi(q)|^2 = 1 \quad (60)$$

- El problema –muy importante y fundamental para la asignatura– de estudiar funciones de onda de N partículas, distinguibles o indistinguibles, así como el principio de conexión espín-estadística se describirán en detalle más adelante, en el primer capítulo de gases cuánticos.

5.2. Descripción estadística cuántica

- **Estados puros vs estados mezcla:** Al igual que pasa en Mecánica Clásica, casi nunca es posible conocer en todo detalle el estado cuántico en el que se encuentra un sistema de muchos cuerpos, esto es, el vector o estado puro del espacio de Hilbert en el que se encuentra nuestro sistema cuántico.
- Como mucho, todo lo que podemos decir es que un sistema cuántico de muchos cuerpos se encuentra con cierta probabilidad $P_k(t)$ en uno de los posibles estados cuánticos puros $|\alpha_k(t)\rangle \in \mathcal{H}$, $k = 1, 2, 3, \dots$
- Esta indeterminación es equivalente a la que ya describimos en sistemas clásicos de muchos cuerpos, donde asignábamos probabilidades a los diferentes microestados, y nos lleva a introducir el concepto de colectividad estadística en Mecánica Cuántica.
- Para introducir esta colectividad estadística cuántica, estudiemos en primer lugar el promedio de un observable (operador hermítico) cuando el estado cuántico del sistema se expresa de esta manera estadística. Este observable se puede expresar como un doble promedio (estadístico y cuántico)

$$B(t) = \sum_k P_k(t) \langle \alpha_k | \hat{b} | \alpha_k \rangle . \tag{61}$$

Desarrollando ahora los estados en una base $|n\rangle$, tal que $|\alpha_k\rangle = \sum_n c_{n,k} |n\rangle$, con $c_{n,k} = \langle n | \alpha_k \rangle$, tenemos

$$B(t) = \sum_k P_k(t) \sum_{m,n} \langle \alpha_k | m \rangle \langle m | \hat{b} | n \rangle \langle n | \alpha_k \rangle = \sum_k \sum_{m,n} P_k(t) c_{m,k}^* c_{n,k} b_{m,n} \tag{62}$$

donde $b_{m,n} = \langle m | \hat{b} | n \rangle$ son los elementos de matriz del operador \hat{b} en la base $|n\rangle$.

- Esto se puede escribir, usando notación matricial como:

$$B(t) = \sum_{m,n} \left[\sum_k P_k(t) c_{m,k}^* c_{n,k} \right] b_{m,n} = \sum_{m,n} \rho_{n,m} b_{m,n} \equiv \text{Tr} (\hat{b} \hat{\rho}) \tag{63}$$

los elementos de matriz $\rho_{n,m} \equiv \sum_k P_k(t) c_{m,k}^* c_{n,k}$, y $\text{Tr}(\hat{a})$ es la traza de un operador genérico \hat{a} , i.e. $\text{Tr}(\hat{a}) = \sum_n \langle n | \hat{a} | n \rangle$.

- Los elementos de la nueva matriz también se pueden escribir como

$$\rho_{n,m} = \langle n | \left[\sum_k P_k(t) |\alpha_k\rangle \langle \alpha_k| \right] | m \rangle \quad (64)$$

lo que nos permite definir el **operador densidad** $\hat{\rho}$, introducido por *von Neumann (1927)* como el análogo cuántico de la función de distribución ρ definida sobre el espacio de las fases Γ de la Mecánica Clásica:

$$\boxed{\hat{\rho}(t) = \sum_k P_k(t) |\alpha_k\rangle \langle \alpha_k|} \quad (65)$$

- En resumen, el valor esperado de un operador, $\langle \hat{b} \rangle$, se calcula sumando los elementos diagonales (i.e. la traza) de la matriz correspondiente al producto $\hat{b}\hat{\rho}$ en la representación de una base dada.
- Como la traza es invariante respecto a cambios de base **la medida no depende de la base considerada.**
- Por tanto, **la traza es el análogo cuántico de la integración clásica en Γ** , y los promedios se calculan ahora como

$$\langle \hat{b} \rangle = \text{Tr}(\hat{b}\hat{\rho}) . \quad (66)$$

- Se denomina **matriz densidad** a cualquiera de las posibles representaciones (matriciales) del operador densidad $\hat{\rho}$. **Expresa la probabilidad de encontrar el sistema en cada uno de los estados cuánticos puros** (cada uno de ellos definido por un vector de estado), así como las **coherencias entre diferentes estados puros.**

- Por ejemplo, en representación de posiciones (q) tenemos que

$$\langle \alpha_k | \hat{b} | \alpha_k \rangle = \int dq \int dq' \langle \alpha_k | q \rangle \langle q | \hat{b} | q' \rangle \langle q' | \alpha_k \rangle = \int dq \int dq' \psi_k^*(q) b(q; q') \psi_k(q') \quad (67)$$

De esta forma obtenemos:

$$\langle \hat{b} \rangle = \sum_k P_k(t) \int \int dq' dq \psi_k^*(q) b(q; q') \psi_k(q') = \int \int dq' dq b(q; q') \rho(q'; q) \quad (68)$$

donde la matriz densidad toma ahora la forma

$$\rho(q'; q) \equiv \sum_k P_k(t) \psi_k^*(q) \psi_k(q') = \langle q' | \hat{\rho} | q \rangle. \quad (69)$$

- Es **IMPORTANTE** notar que en la traza que define el observable $\langle \hat{b} \rangle$ se han efectuado **dos promedios**, uno de origen cuántico y otro de origen probabilístico.
- Observemos la analogía de este resultado con el caso clásico. $\langle \hat{b} \rangle$ 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.
- El operador densidad satisface **dos condiciones análogas a las clásicas de normalización y no-negatividad**, i.e.
 - **Normalización**: Tomando el operador identidad, $\hat{b} = 1$, se obtiene que $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$, o en términos de la matriz densidad en representación de posiciones (considerando que $\hat{b} = 1 \Rightarrow b(q'; q) = \delta(q' - q)$)

$$\int dq \rho(q; q) = 1. \quad (70)$$

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

- **No-negatividad**: La no-negatividad se corresponde con $P_k \geq 0 \forall k$, y puede expresarse como

$$\int \int dq' dq \psi^*(q') \rho(q'; q) \psi(q) \geq 0 \quad \forall \psi(q). \quad (71)$$

5.3. Teorema de Liouville cuántico.

- Tratamos ahora de determinar la **evolución temporal del operador densidad** y, así, la de la colectividad que representa.
- Como ya sabemos, la evolución temporal de los estados $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ obedece la ecuación de Schrödinger:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\alpha\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\alpha\rangle. \quad (72)$$

- Esta ecuación admite una **solución formal**. En el caso de que el Hamiltoniano sea independiente del tiempo:

$$|\alpha\rangle_t = \exp\left(-i\hat{H}t/\hbar\right) |\alpha\rangle_0 \quad (73)$$

- Esta solución formal nos permite definir el **operador de evolución temporal en mecánica cuántica**, \hat{u}_t , como

$$\boxed{\hat{u}_t \equiv \exp\left(-i\hat{H}t/\hbar\right) \quad \Rightarrow \quad |\alpha\rangle_t = \hat{u}_t |\alpha\rangle_0.} \quad (74)$$

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{u}_t = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{u}_t. \quad (75)$$

- El **operador de evolución temporal \hat{u}_t es unitario** ($\hat{u}_t^\dagger = \hat{u}_t^{-1}$) como consecuencia de la hermiticidad del operador hamiltoniano ($\hat{H}^\dagger = \hat{H}$). Para demostrarlo, basta ver que $\hat{u}_t^\dagger = \exp\left(+i\hat{H}^\dagger/\hbar\right) = \exp\left(+i\hat{H}t/\hbar\right) = \hat{u}_t^{-1}$.
- La **unitariedad del operador de evolución temporal garantiza la normalización** del estado cuántico en todo momento.

- Esta condición de unitariedad es el **análogo cuántico de la conservación de volumen en el espacio de las fases Γ** (Jacobiano igual a 1).
- Usando el operador de evolución temporal podemos ver la **equivalencia de las imágenes de evolución de Schrödinger y Heisenberg**:

$$\langle \hat{b} \rangle_t = \langle \alpha_t | \hat{b} | \alpha_t \rangle = \langle \alpha_0 | \hat{u}_t^\dagger \hat{b} \hat{u}_t | \alpha_0 \rangle = \langle \alpha_0 | \hat{b}_t | \alpha_0 \rangle \quad (76)$$

donde hemos definido $\hat{b}_t \equiv \hat{u}_t^\dagger \hat{b} \hat{u}_t$. En concreto, en la **imagen de Schrödinger** son los estados cuánticos los que evolucionan en el tiempo (parte izquierda en la ecuación anterior), mientras que en la **imagen de Heisenberg** son los observables los que evolucionan (derecha). Existen otras imágenes intermedias, como la **imagen de interacción o Dirac**.

- Veamos **cómo evoluciona en el tiempo el operador densidad $\hat{\rho}(0) = \sum_k P_k |\alpha_k\rangle \langle \alpha_k|$** . En particular

$$\hat{\rho}_t = \sum_k P_k \hat{u}_t |\alpha_k\rangle \langle \alpha_k| \hat{u}_t^\dagger = \hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^\dagger \quad (77)$$

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

$$\boxed{\hat{\rho}_t = \exp^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{\rho}_0 \exp^{+i\hat{H}t/\hbar}.} \quad (78)$$

- Esta ecuación es el **análogo cuántico de la forma integral del teorema de Liouville**.
- **El resultado puede expresarse en forma matricial** de manera sencilla. **Por ejemplo**, en *representación de energía*, donde usamos como base los autovectores $|m\rangle$ del Hamiltoniano, tales que $\hat{H} |m\rangle = E_m |m\rangle$, $m = 1, 2, \dots$, tenemos que

$$|m\rangle_t \equiv \hat{u}_t |m\rangle = e^{(-iE_m t/\hbar)} |m\rangle \quad (79)$$

de donde obtenemos

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

- Para obtener la **forma diferencial del teorema de Liouville cuántico**, derivamos con respecto a t la forma integrada integrada $\hat{\rho}_t = \hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^\dagger$,

$$\frac{\partial \hat{\rho}_t}{\partial t} = \frac{\partial \hat{u}_t}{\partial t} \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^\dagger + \hat{u}_t \hat{\rho}_0 \frac{\partial \hat{u}_t^\dagger}{\partial t} \quad (80)$$

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

$$\frac{\partial \hat{\rho}_t}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \underbrace{\hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^\dagger}_{\hat{\rho}_t} + \frac{i}{\hbar} \underbrace{\hat{u}_t \hat{\rho}_0 \hat{u}_t^\dagger}_{\hat{\rho}_t} \hat{H} = -\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{\rho}_t - \hat{\rho}_t \hat{H}) = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}_t, \hat{H}]. \quad (81)$$

Esta expresión es **análoga a la correspondiente expresión clásica**, si se cambia el corchete de Poisson $\{\cdot, \cdot\}$ por el conmutador $\frac{1}{i\hbar}[\cdot, \cdot]$. Por tanto:

$$\boxed{\frac{\partial \hat{\rho}_t}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}_t, \hat{H}].} \quad (82)$$

5.4. Colectividades cuánticas estacionarias

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

$$\frac{\partial \hat{\rho}_t}{\partial t} = 0 \quad \implies \quad [\hat{\rho}_t, \hat{H}] = 0. \quad (83)$$

- Si la energía constituye por sí sola el **conjunto completo de observables compatibles** que describe el estado del sistema, se sigue que el operador densidad es necesariamente una función del operador Hamiltoniano, i.e.

$$\hat{\rho} = f(\hat{H}) \quad (84)$$

- En otro caso, esto es **en presencia de observables compatibles adicionales** (como el momento angular, etc.), el Hamiltoniano \hat{H} tendría vectores propios degenerados y la descripción completa del estado requiere **números cuánticos adicionales**. Así

$$\hat{\rho} = f(\hat{H}, \hat{L}, \dots), \quad (85)$$

donde \hat{L}, \dots conmutan con \hat{H} y entre sí, y **representan otros invariantes del movimiento** (leyes de conservación).

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

$$\left[1 - e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar}\right] \langle m | \hat{\rho} | n \rangle = 0 \quad \forall t \quad (86)$$

puesto que ρ debe conmutar con el Hamiltoniano y ser una constante del movimiento. Así $\langle m | \hat{\rho} | n \rangle = 0$ si $E_m \neq E_n$ por lo que, en definitiva

$$\rho_{mn} \equiv \langle m | \hat{\rho} | n \rangle = p_m \delta_{mn} \quad (87)$$

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

- En un sistema con conservación de energía, los elementos de matriz que conectan estados con energías diferentes han de ser claramente nulos.
- En otras palabras, **en ausencia de niveles energéticos degenerados, un $\hat{\rho}$ estacionario ha de ser diagonal en la representación de energía.**

6. La física estadística de Boltzmann

- Ya hemos visto que de forma natural los **sistemas macroscópicos en equilibrio** han de modelarse mediante **funciones densidad estacionarias** invariantes respecto de la dinámica, que han de ser funciones de las constantes del movimiento del sistema, como la energía

$$\rho_{\text{st}}(\alpha) = f [H(\alpha)] .$$

- La pregunta obvia que queda por resolver es: **¿cómo deducimos/construimos las posibles funciones densidad estacionarias?** Hoy en día la física estadística responde a esta pregunta siguiendo el **método propuesto por Gibbs**, basado en una serie de **postulados** sencillos y compactos que sirven para deducir las propiedades macroscópicas de los sistemas de equilibrio a partir de sus propiedades microscópicas.
- Sin embargo, **éste no fue el método original que siguió Boltzmann (1884)** para construir las primeras funciones densidad estacionarias. Aunque hoy en día resulta más sencillo aplicar el método de Gibbs, resulta ilustrativo estudiar la **construcción de Boltzmann de la física estadística para sistemas en equilibrio termodinámico**. De esta forma apreciaremos los **límites de la teoría y de los postulados** que luego formularemos.
- La construcción de Boltzmann se puede resumir en los siguientes pasos:
 0. Sea un sistema en un estado de equilibrio termodinámico.
 1. Supongamos que existe una **densidad de probabilidad sobre Γ** , $\rho(\alpha, t)d\alpha$, que indica la probabilidad de observar un microestado típico \equiv un microestado realizado por el sistema.
 2. Sea b una función dinámica. La magnitud macroscópica observada en todo tiempo es, $\langle b \rangle_t$, **será un promedio sobre los elementos de la colectividad**, esto es:

$$\langle b \rangle_t = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha, t) b(\alpha) \quad (88)$$

3. Tomamos en $t = 0$ un conjunto infinito de esos microestados típicos (obtenidos de la distribución $\rho(\alpha, 0)$) como condiciones iniciales. Los microestados evolucionarán y después de un tiempo t sus valores serán solución de las ecuaciones de Hamilton: $\alpha(t) = U(t, 0)\alpha$.
4. Como estamos en equilibrio termodinámico, el valor esperado del observable evolucionado no ha de cambiar. Esto implica (como ya hemos visto usando las ecuaciones de Hamilton, el teorema de Liouville y la definición de colectividad estacionaria) que la distribución de microestados típicos de un sistema en equilibrio termodinámico con una dinámica microscópica debe de ser de la forma:

$$\rho(\alpha, t) = \rho_{st}(\alpha) \quad \forall t. \quad (89)$$

Esto es, $\rho_{st}(\alpha)$ debe de ser una función de constantes del movimiento de la dinámica microscópica, por ejemplo del Hamiltoniano:

$$\rho_{st}(\alpha) = f[H(\alpha)] \quad (90)$$

5. Se buscan $\rho_{st}(\alpha)$ tales que los observables macroscópicos definidos a partir de sus funciones dinámicas cumplan las leyes de la termodinámica conocidas, por ejemplo Boltzmann se concentró en la relación termodinámica:

$$\boxed{(dU + pdV)/T = \text{diferencial exacta}}. \quad (91)$$

En resumen, si las funciones dinámicas de la temperatura, energía interna y presión son, respectivamente:

$$\begin{aligned} T(\alpha) &= \frac{2}{3k_B N} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \\ U(\alpha) &= H(\alpha) \\ P(\alpha) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \sum_{s=\pm 1} \frac{2sp_{i,j}^2}{mL^2} \theta(p_{i,j}) \delta\left(q_{i,j} - \frac{sL}{2}\right) \end{aligned} \quad (92)$$

(donde hemos supuesto que las partículas se encuentran en un contenedor de forma cúbica y lado L), busquemos $\rho_{st}(\alpha)$ que cumplan la ecuación:

$$\frac{d \left[\int_{\Gamma} d\alpha \rho_{st}(\alpha) H(\alpha) \right] + \left[\int_{\Gamma} d\alpha \rho_{st}(\alpha) P(\alpha) \right] dV}{\int_{\Gamma} d\alpha \rho_{st}(\alpha) T(\alpha)} = \text{diferencial exacta} \quad (93)$$

6. **No hay una ρ única.** Boltzmann encuentra (entre otras):

◦ **Colectividad Canónica:**

$$\rho_{st}(\alpha) = Z^{-1} \exp[-\beta H(\alpha)], \quad (94)$$

donde $Z = \int_{\Gamma} d\alpha \exp[-\beta H(\alpha)]$ es la normalización. Con esta distribución se obtiene:

$$\begin{aligned} T &= \langle T(\alpha) \rangle_{st} = \frac{1}{k_B \beta} \\ U &= \langle H(\alpha) \rangle_{st} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ P &= \langle P(\alpha) \rangle_{st} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \end{aligned} \quad (95)$$

de donde se deduce que [la diferencial exacta es la entropía](#) que viene dada por:

$$S = \frac{U - F}{T} \quad \text{donde} \quad F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (96)$$

◦ **Colectividad Microcanónica:**

$$\rho(\alpha) = \Omega^{-1} \delta(H(\alpha) - E), \quad (97)$$

donde $\Omega = \int_{\Gamma} d\alpha \delta(H(\alpha) - E)$.

- **Nosotros NO vamos a seguir la estrategia de Boltzmann** para obtener las diferentes ρ_{st} . Hay una **estrategia más didáctica debida a Gibbs**: se pueden obtener de forma sencilla las colectividades sin tener que ir explorando las posibles ρ_{st} que lleven a leyes compatibles con la termodinámica.
- Es importante observar la **NECESIDAD de tener una teoría macroscópica bien definida (la termodinámica en este caso)** para obtener expresiones concretas de ρ_{st} . Veremos que **los postulados (operacionales) de la Física Estadística de equilibrio no hacen referencia a esa necesidad y ello puede llevar al error de aplicar esos postulados u otros similares en casos de sistemas en estados de no-equilibrio.**

7. Postulados de la física estadística

- Buscamos un [conjunto de postulados sencillos y compactos para construir la Física Estadística de Equilibrio](#), a partir de los cuales podamos deducir todas las propiedades macroscópicas de los sistemas en equilibrio termodinámico.
 - **Postulado 0.a: Hipótesis molecular:** la materia es discreta; los sistemas físicos están constituidos por [partículas](#) (en un sentido amplio) que satisfacen las leyes de la física.
 - **Postulado 0.b: Sobre la física macroscópica:** La física macroscópica está interesada en describir campos espacio-temporales, esto es, funciones continuas (o continuas a trozos) que dependen de las coordenadas espaciales (\mathbf{r}) y del tiempo (t), i.e. $B = B(\mathbf{r}, t)$.
 - **Postulado 1: Naturaleza de los observables:**
 - **1.1**— A toda [magnitud física mecánica](#) del sistema, $B(\mathbf{r}, t)$, se le puede asociar una función dinámica de las variables que integran el espacio de las fases Γ en Mecánica Clásica [que denotamos $b(\alpha; \mathbf{r}, t)$], o un operador hermítico definido sobre el espacio de Hilbert \mathcal{H} en Mecánica Cuántica [que denotamos con $\hat{b}(\mathbf{r}, t)$].
- Ejemplo:** En el caso del campo de densidad de un sistema de N partículas, $d(\mathbf{r}, t)$, la función dinámica que asociaríamos (en el caso clásico) a esta magnitud física podría ser:

$$d(\mathbf{r}, t) \longrightarrow \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)], \quad (98)$$

donde $\mathbf{r}_i(t)$ es el vector posición de la partícula i a tiempo t , y $\delta(x)$ es la delta de Dirac. Correctamente normalizada, es de esperar que esta función dinámica nos dé la densidad del sistema en un punto.

Puntualización: El [adjetivo "mecánico"](#) al principio del postulado 1.1 hace referencia a que [no a todas las magnitudes físicas de interés les podemos asociar una función dinámica del espacio de las fases](#). [El ejemplo](#)

más claro es la entropía, que es una propiedad global del macroestado ya que depende de la degeneración de éste (el número de microestados compatibles con un macroestado dado).

- o **1.2**– Los valores de los observables físicos macroscópicos vienen dados por promedios de esas funciones dinámicas o valores esperados de esos operadores hermíticos:

$$B(\mathbf{r}, t) = \langle b(\alpha; \mathbf{r}, t) \rangle \quad \text{o} \quad B(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{b}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (99)$$

La naturaleza del promedio quedará determinada más abajo tras adoptar la propuesta basada en colectividades de Gibbs.

- Como ya hemos comentado anteriormente, un único macroestado es compatible con muchos microestados diferentes. Es por tanto necesario un postulado no mecánico como consecuencia de las limitaciones en nuestras medidas.
- Puesto que las medidas no pueden determinar por completo el microestado de un sistema macroscópico, un tratamiento teórico ha de representar mediante una colectividad con microestados distribuidos probabilísticamente de acuerdo con criterios a priori.
- Se puede suponer que los miembros de la colectividad están repartidos de alguna forma, de modo que el promedio que se introduce en el postulado 1.2 viene dado por

$$\langle b \rangle = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} b^{(i)}, \quad (100)$$

con η = número de miembros de la colectividad y $b^{(i)}$ = resultado de medir b en el miembro i de la colectividad, i.e. $b^{(i)} = b(\alpha_i)$ con α_i el microestado del miembro i en el caso clásico, o bien $b^{(i)} = \langle \alpha_i | \hat{b} | \alpha_i \rangle$, en el caso cuántico.

- Falta por determinar [cómo se reparten los miembros de la colectividad entre los microestados accesibles](#). Para ello introducimos en mecánica clásica la **función densidad** $\rho(\alpha)$, definida sobre Γ , que determina el peso estadístico del microestado α en la colectividad, sujeta a la condición de normalización

$$\int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) = 1. \quad (101)$$

- Los [valores de las magnitudes físicas](#) se definen, en el [caso clásico](#), como el promedio

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha b(\alpha; \mathbf{r}, t) \rho(\alpha) \quad (102)$$

mientras que en el [caso cuántico](#) tenemos

$$\langle b \rangle = \text{Tr}(\hat{b}\hat{\rho}) \quad (103)$$

con $\hat{\rho}$ el **operador densidad** asociado a la colectividad, análogo cuántico de la función densidad, y que está igualmente normalizado: $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$.

- Éste 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).

■ **Postulado 2: Equiprobabilidad a priori en un sistema aislado en equilibrio**

- Este postulado se basa en una hipótesis bastante más antigua. De hecho, Laplace y Bernoulli, pioneros de la Estadística, ya formularon el *Principio de la Razón Indiferente* (también conocido como el *Principio de Indiferencia* de Keynes): Si la información que tenemos al respecto de 2 posibilidades es indistinguible básicamente, entonces, es indiferente (equiprobable) elegir la una o la otra.
- Trasladado a la física estadística, nos dice que si las medidas que hacemos sobre un sistema físico nos dicen que su microestado está en cierta región M del espacio de las fases, entonces todos los puntos $\alpha \in M$ en esa región son igualmente probables a la hora de representar el estado del sistema.
- Por ejemplo, supongamos que al medir la energía ε de un sistema aislado obtenemos que cumple $E < \varepsilon < E + \Delta E$, con $\Delta E \ll E$. Aplicando ahora el principio de equiprobabilidad a priori, tendremos que todos los microestados compatibles con nuestras medidas son igualmente probables. Esto implica que

$$\rho(\alpha) = \begin{cases} \text{cte} & \text{si } E < H(\alpha) < E + \Delta E \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (104)$$

que define la llamada **colectividad microcanónica** (ver tema siguiente). La constante queda fijada por la condición de normalización:

$$\int_{\Gamma} \rho(\alpha) d\alpha = 1 \quad \implies \quad \text{cte} = \frac{1}{\Omega} \quad \text{con} \quad \Omega = \int_{E < H(\alpha) < E + \Delta E} d\alpha \quad (105)$$

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

- **Enunciado del postulado 2:** Todos los microestados que realizan un macroestado de equilibrio de un sistema aislado e infinito tienen *a priori* la misma probabilidad de ser realizados.
- Es importante resaltar que el segundo postulado **se refiere exclusivamente a macroestados en equilibrio**. No funciona en general para sistemas fuera del equilibrio, y en general no es cierto en sistemas pequeños (en equilibrio o no-equilibrio).

- **Enunciado cuántico del postulado 2:** Todos los estados cuánticos no degenerados compatibles con el macroestado tienen *a priori* igual probabilidad y *fases distribuidas al azar*.
- **Si hay degeneración de estados,** cada estado ya degenerado es igualmente probable, luego a mayor degeneración mayor probabilidad asociada.

8. Apéndice 1: Irreversibilidad temporal

8.1. 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.
- Es importante notar que las **ecuaciones de movimiento de Hamilton**,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad , \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad , \quad (106)$$

son **reversibles temporalmente**, esto es, permanecen invariantes bajo la inversión de la coordenada temporal, $t \rightarrow -t$.

- **Demostración:** Bajo esta transformación, $t \rightarrow \tilde{t} \equiv -t$, tenemos que $q_i \rightarrow \tilde{q}_i = q_i$ y $p_i \rightarrow \tilde{p}_i$, con

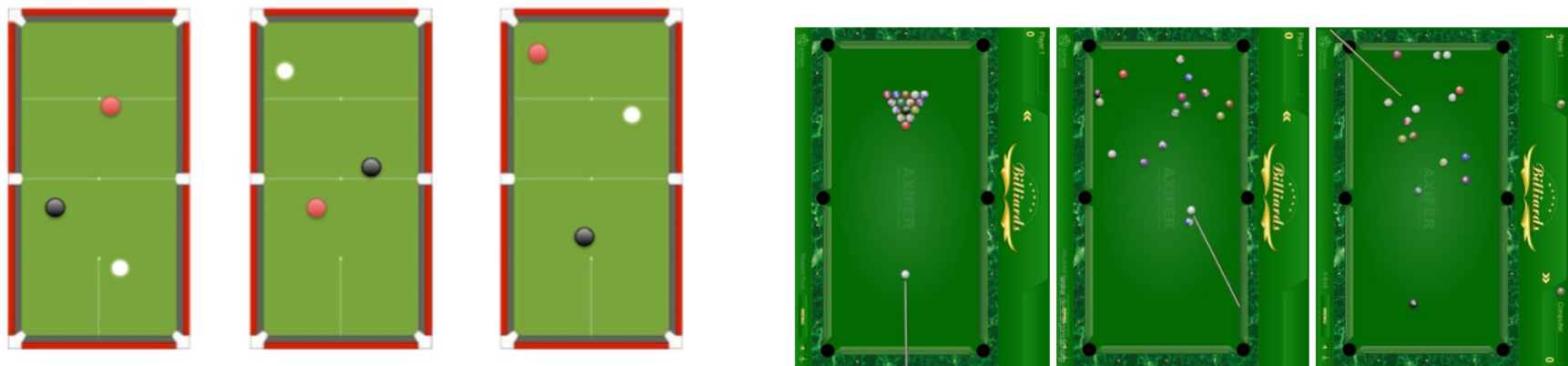
$$\tilde{p}_i = m_i \frac{d\tilde{q}_i}{d\tilde{t}} = m_i \frac{dq_i}{d(-t)} = -p_i \quad . \quad (107)$$

Por tanto **las coordenadas y momentos transformados son solución también de las ecuaciones de Hamilton**,

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{q}}_i &= \frac{d\tilde{q}_i}{d\tilde{t}} = -\frac{dq_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial H}{\partial \tilde{p}_i} \quad , \\ \dot{\tilde{p}}_i &= \frac{d\tilde{p}_i}{d\tilde{t}} = \frac{d(-p_i)}{d(-t)} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial H}{\partial \tilde{q}_i} \quad . \end{aligned} \quad (108)$$

- En otras palabras, si la trayectoria en el espacio de las fases $\{q_i(t), p_i(t), i \in [1, N], t \in [0, \tau]\}$ es solución de las **ecuaciones de Hamilton**, entonces la trayectoria invertida temporalmente $\{q_i(\tau - t), -p_i(\tau - t), i \in [1, N], t \in [\tau, 0]\}$ también es solución.

- Un **ejemplo claro** de esta reversibilidad es un **sistema planetario**, que puede girar en un sentido o en otro sin que violemos ninguno de los principios de la mecánica o de las leyes de la gravitación. Dicho de otra manera, si nos pasan una **película del sistema solar al derecho o al revés**, no somos capaces en ningún caso de observar ninguna violación de alguna ley física.
- Ahora imaginemos que nos pasan una película de un **vaso cayéndose al suelo al derecho y al revés**. Seremos capaces inmediatamente de decir cuál es el **sentido temporal correcto**. Ahora bien, ninguna de las dos películas viola ninguna ley de la mecánica. Lo que se viola en la película pasada al revés es el **segundo principio de la termodinámica**.
- Esa violación se da sólo en sistemas con **muchos grados de libertad**. Para entender la dependencia de la irreversibilidad temporal con el número de grados de libertad, consideremos un sistema de **tres bolas de billar**, donde queremos ordenar temporalmente las siguientes fotografías del sistema.



- Es claramente **imposible ordenarlas** temporalmente, ya que cualquier secuencia podría ser consistente con las leyes de la mecánica. Si aumentamos el número de partículas ya puede ser más evidente cuál es la **ordenación temporal correcta**.

- Realicemos ahora un **experimento virtual** con las **partículas en un gas**:
 - (a) Colocamos todas las partículas en una esquina.
 - (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** pero es **IRREALIZABLE experimentalmente**. Esta aparente contradicción constituye la conocida **paradoja de Loschmidt**.
- **¿Porqué? ¿Qué está pasando aquí?** 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. La probabilidad de dar con una de esas configuraciones especiales al preparar el estado inicial del sistema es en la práctica, nula.

8.2. Teorema de recurrencia de Poincaré (1899) y paradoja de Zermelo

- **Definiciones:** Sea un sistema dinámico moviéndose en $M \subset \Gamma$ por medio de una evolución discreta (mapa): $Tx_n = x_{n+1}$. T es un automorfismo (esto es, lleva el dominio de definición sobre sí mismo). 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 . Lo primero que observamos es que si $x \in F$ entonces $T^n x \notin F \quad n \geq 1$ (claramente, 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 $Tx \notin F$). Por tanto

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

y como consecuencia:

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

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 al ser T un automorfismo. Así tenemos que F, TF, T^2F, \dots son conjuntos disjuntos entre si. Ahora, puesto que se cumple el teorema de Liouville, $\rho(F) = \rho(TF) = \dots$ y además $\rho(M) < \infty$. Todo esto implica que $\rho(F) = 0$, luego la probabilidad

de que dentro de un conjunto elijamos un punto que no sea recurrente es cero. De esta forma con probabilidad 1 todos los puntos de un conjunto vuelven al mismo conjunto en un tiempo finito. q.e.d..

- 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.
- Pero esto último va en contra del segundo principio de la termodinámica: partiendo del desorden podríamos obtener orden de forma espontánea (paradoja de Zermelo)
- 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 del siguiente modo: 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 ser vista. Obviamente, nadie va a observar nunca esa secuencia de 1's 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, o sea 10^{773} años.
- De la misma forma los tiempos para observar la recurrencia de Poincaré en sistemas físicos reales con muchos grados de libertad son tan grandes que, en la práctica, nunca se observan.
- Por ejemplo, 1 cm^3 de Hidrógeno a 0°C y 1 atm de presión tiene un tiempo de recurrencia del orden de $10^{10^{19}}$ segundos, cuando la edad del Universo es de 10^{17} segundos aproximadamente.
- El origen de la irreversibilidad macroscópica es apasionante. Para más información sobre este tema sutil, ver: *Time's arrow and Boltzmann's entropy*

9. Apéndice 2: Teoría ergódica

- El **método** (postulado 1.2) de la Física Estadística nos dice que los valores de los observables físicos macroscópicos vienen dados por **promedios de funciones dinámicas**

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

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

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

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

- Así, la validez de los postulados de la Física Estadística parece que requiere de la **hipótesis ergódica**

$$\langle b \rangle = \bar{b},$$

en determinadas condiciones (i.e., salvo para un conjunto de estados iniciales de medida nula).

- Cuando un sistema cumple la igualdad anterior 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**.

- Existen **algunos resultados rigurosos**, como por ejemplo el **teorema de Birkhoff-von Neumann**: Sea un sistema dinámico clásico y sea una función dinámica b , entonces

(1) Existe el límite $\overline{b(\alpha)} = \lim_{T \rightarrow \infty} T^{-1} \int_0^T dt b(U(t)\alpha)$, i.e. el promedio temporal existe siempre.

(2) Se cumple que $\overline{b(\alpha)} = \overline{b(U(t)\alpha)} \quad \forall \alpha$, por lo que que dada una trayectoria en el espacio de las fases, el valor del promedio no depende del microestado inicial (aunque sí puede depender de la trayectoria).

(3) Además, $\int d\alpha \rho(\alpha) \overline{b(\alpha)} = \int d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha)$, por lo que se cumple una propiedad ergódica en promedio.

- **La propiedad de ergodicidad no es algo trivial de satisfacer**. Para comprobarlo, veamos un **ejemplo** sencillo. Sea un sistema con 2 partículas y con Hamiltoniano

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

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**

$$h_1(q_1, p_1) = \frac{1}{2} (p_1^2 + q_1^2) \tag{109}$$

Así podemos comprobar que:

1. **Promedio temporal**: Sabemos que

$$h_1(q_1(t), p_1(t)) = h_1(q_1(0), p_1(0))$$

por lo que

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

2. Promedio en la colectividad microcanónica:

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

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

- Se ha establecido rigurosamente la propiedad de ergodicidad en el caso de los billares (Y. 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.

- Algunos autores sostienen que la hipótesis ergódica no es en absoluto necesaria para una formulación coherente de la física estadística.

10. Apéndice 3: Física estadística fuera del equilibrio

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

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

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 **pero no es Hamiltoniano**. Se comprueba que:
 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 puede tener una estructura **fractal**.
 3. **Si existe ρ solo puede estar definido sobre la exótica topología del fractal**.
 4. **Necesitamos comprender más profundamente como caracterizar el atractor a partir de la dinámica microscópica**.
- En otros casos (como por ejemplo **sistemas con estados absorbentes**) todos los estados iniciales posibles decaen a un único estado microscópico. De nuevo, no se cumple el teorema de Liouville y no se puede aplicar el formalismo de las colectividades.