

Diógenes Campos Romero

Mecánica Estadística

Elementos de

ACADEMIA COLOMBIANA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES
COLECCIÓN JULIO CARRIZOSA VALENZUELA No. 14
EDICIÓN CONJUNTA CON LA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**Elementos
de
MECÁNICA ESTADÍSTICA**

ACADEMIA COLOMBIANA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES
COLECCIÓN JULIO CARRIZOSA VALENZUELA No. 14

EDICIÓN CONJUNTA CON LA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Facultad de Ciencias, Departamento de Física



ACADEMIA COLOMBIANA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**Elementos
de
MECÁNICA ESTADÍSTICA**

Diógenes Campos Romero

Bogotá, D.C., Colombia
2006

© Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

TRV 27 No. 39A-63, Bogotá, Tel.: 3680365, Fax: (57 1) 3680365

Apartado Aéreo 44763, URL: <http://www.accefyn.org.co>

© Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias. Departamento de Física

© Diógenes Campos Romero

Campos Romero, Diógenes

Elementos de Mecánica Estadística

Primera edición, marzo de 2006

Materias: Física, mecánica estadística, equilibrio termodinámico, ecuaciones de transporte

A mi familia:
Hersilia, Martha H., David H., Juan Se.

ACADEMIA COLOMBIANA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Presidente: Moisés Wasserman Lerner

Director de publicaciones: Santiago Díaz Piedrahita

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA, FACULTAD DE CIENCIAS

Decano: Moisés Wasserman Lerner

Directora Departamento de Física: María Cristina Plazas de Pinzón

ISBN: 958-9205-28-3 (Obra completa)

ISBN: 958-9205-66-6 (Volumen)

Diseño de carátula:

Carlos Alberto Pinto Mateus & Rocío Muñoz Pulido

Diseño y diagramación en \LaTeX Times 12 pt:

Diógenes Campos Romero

Impreso por:

Editora Guadalupe Ltda.

Tel.: 2690532, Bogotá, D. C., Colombia

Índice general

Parte I. CONCEPTOS BÁSICOS

1. Elementos de termodinámica	23
1.1. ¿Qué es la mecánica estadística?	23
1.2. Conceptos básicos	25
1.2.1. Partición del Universo	25
1.2.2. Tipos de fronteras	27
1.2.3. Clasificación de los sistemas	27
1.2.4. Tipos de interacciones termodinámicas	28
1.3. El estado de un sistema termodinámico	29
1.4. Procesos termodinámicos	31
1.4.1. Primera ley de la termodinámica	31
1.4.2. Segunda ley de la termodinámica	34
1.4.3. Convención para el trabajo	37
1.4.4. Potencial químico	37
1.4.5. Capacidad calorífica	39
1.5. Potenciales termodinámicos	40
1.5.1. Variables naturales de la energía interna	40
1.5.2. Transformaciones de Legendre	42
1.5.3. Entalpía, energías de Helmholtz y de Gibbs	43
1.5.4. Potencial termodinámico grancanónico, $\Omega(T, a, \mu)$	49
1.6. Sobre una convención para el trabajo	49
1.7. Cantidades básicas	52
1.8. Problemas	55
2. Teoría de probabilidades	57
2.1. Sistemas deterministas y estocásticos	57
2.2. Nociones básicas	58
2.3. Funciones de probabilidad discretas	64
2.4. Funciones de probabilidad continuas	68
2.5. Cantidades estadísticas	72
2.6. Extensión a varias variables	76
2.7. Funciones características	79
2.8. Problemas	81
3. Elementos de mecánica cuántica	83
3.1. Primer postulado	83
3.2. Segundo postulado	84
3.3. Tercer postulado	86
3.3.1. Probabilidades en mecánica cuántica	90
3.3.2. Cantidades estadísticas en mecánica cuántica	92

3.4.	Cuarto postulado	94
3.5.	Quinto postulado	95
3.6.	Sexto postulado	95
3.6.1.	Conceptos introductorios	95
3.6.2.	Sistema de ν partículas idénticas sin interacción	99
3.7.	Estados coherentes	102
3.8.	Elementos de mecánica clásica	106
3.9.	El principio de correspondencia	109
3.10.	Problemas	113
4.	Sistemas mecánicos en estados mezclados	117
4.1.	Introducción	117
4.2.	Estado mezclado en la mecánica clásica	119
4.3.	Estado mezclado en la mecánica cuántica	122
4.4.	El concepto de conjunto estadístico	128
4.5.	Descripción clásica del conjunto estadístico	130
4.5.1.	Ecuación de Liouville	130
4.5.2.	Sistemas no hamiltonianos	133
4.5.3.	Valores esperados	135
4.5.4.	Ejemplos ilustrativos	137
4.6.	Descripción cuántica del conjunto estadístico	145
4.6.1.	Ecuación de Liouville cuántica	145
4.6.2.	Ejemplos ilustrativos	147
4.7.	Promedio estadístico de observables	151
4.8.	Propiedades de la matriz densidad	153
4.9.	Ejemplos	158
4.9.1.	Propiedades de la matriz densidad	158
4.9.2.	Oscilador armónico	159
4.9.3.	Electrón en un potencial periódico	160
4.9.4.	Partícula de espín 1/2	163
4.9.5.	Polarización de un haz de luz	165
4.10.	Entrelazamiento	171
4.11.	Problemas	174

Parte II. SISTEMAS EN EQUILIBRIO ESTADÍSTICO

5.	Sistemas en equilibrio estadístico	183
5.1.	Conjuntos en equilibrio estadístico	183
5.1.1.	Sistema clásico en equilibrio estadístico	184
5.1.2.	Sistema cuántico en equilibrio estadístico	185
5.2.	Información y entropía estadística	186
5.2.1.	Información y entropía de Shannon	186
5.2.2.	Otras definiciones de información	191
5.2.3.	Ejemplo: Átomo hidrogenoide	194
5.2.4.	Entropía estadística para un sistema cuántico	195
5.2.5.	Entropía estadística para un sistema clásico	199
5.2.6.	Entropía de Boltzmann	200
5.3.	Postulados de la mecánica estadística	202
5.3.1.	Un procedimiento de primeros principios	202
5.3.2.	Principio de máxima entropía (séptimo postulado)	204
5.3.3.	Octavo postulado	207

5.3.4.	Algunos conjuntos estadísticos	212
5.4.	Conjunto microcanónico	214
5.4.1.	Conjunto microcanónico cuántico	215
5.4.2.	Conjunto microcanónico clásico	218
5.4.3.	Redefinición de la entropía	221
5.4.4.	Conexión con la termodinámica	221
5.5.	Conjunto canónico	223
5.5.1.	Conjunto canónico cuántico	223
5.5.2.	Conjunto canónico clásico	225
5.5.3.	Conexión con la termodinámica	227
5.6.	Conjunto grancanónico	229
5.6.1.	Conjunto grancanónico cuántico	230
5.6.2.	Conjunto grancanónico clásico	233
5.6.3.	Conexión con la termodinámica	234
5.7.	Problemas	237

Parte III. APLICACIONES BÁSICAS

6.	Aplicaciones básicas	243
6.1.	Sistema de partículas con espín $\frac{1}{2}$	243
6.2.	Gas ideal vía el conjunto microcanónico	248
6.2.1.	Gas ideal monoatómico clásico	248
6.2.2.	Gas ideal monoatómico cuántico	252
6.3.	Columna de gas en un campo gravitacional	256
6.4.	Gas ideal vía el conjunto canónico	258
6.4.1.	Gas ideal monoatómico clásico	260
6.4.2.	Gas ideal cuántico de átomos hidrogenoides	262
6.4.3.	Gas ideal de moléculas diatómicas clásicas	264
6.4.4.	Gas ideal de moléculas diatómicas cuánticas	268
6.5.	Paramagnetismo	275
6.5.1.	Descripción del fenómeno macroscópico	275
6.5.2.	Consideraciones microscópicas	276
6.5.3.	Magnetización	277
6.6.	Gas autogravitante	282
6.7.	Problemas	285
7.	Equipartición y fluctuaciones	289
7.1.	Equipartición clásica de la energía	289
7.1.1.	Teorema general de equipartición	289
7.1.2.	Equipartición de la energía cinética	291
7.1.3.	Energía potencial y energía interna	292
7.2.	Ejemplos	293
7.2.1.	Molécula diatómica	293
7.2.2.	Sistema de f grados de libertad	295
7.3.	Relaciones entre conjuntos estadísticos	296
7.3.1.	Conjuntos microcanónico y canónico	296
7.3.2.	Conjuntos microcanónico y grancanónico	298
7.3.3.	El límite termodinámico	299
7.4.	Fluctuaciones	301
7.4.1.	Lemas de Gibbs	301
7.4.2.	Fluctuaciones de la energía	304
7.4.3.	Distribución de probabilidad para la energía	306

7.4.4.	Fluctuación del número de partículas	310
7.5.	Problemas	312
8.	Distribución de Maxwell-Boltzmann	315
8.1.	Densidad de probabilidad $\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$	315
8.2.	Función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$	318
8.3.	Gas ideal dentro de un cilindro rotante	321
8.4.	Valores esperados	325
8.5.	Propiedades de la distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$	326
8.5.1.	Distribución para una componente de la velocidad	327
8.5.2.	Distribución para la magnitud de la velocidad	328
8.6.	Una aplicación: haces moleculares	331
8.6.1.	Función de distribución de velocidades	331
8.6.2.	Distribución para la magnitud de la velocidad	333
8.6.3.	Propiedades típicas del haz molecular	333
8.7.	Problemas	335
9.	Sistemas de osciladores armónicos	337
9.1.	Vibraciones en moléculas diatómicas	337
9.2.	Sólidos cristalinos monoatómicos	339
9.3.	Cuantización de los modos normales	343
9.4.	Modelo de Einstein	344
9.5.	Modelo de Paul Debye	346
9.5.1.	Cuantización de las frecuencias	346
9.5.2.	Densidad de frecuencias	348
9.5.3.	Propiedades termodinámicas	349
9.6.	Gas de fotones en equilibrio termodinámico	353
9.6.1.	Radiación electromagnética dentro de una cavidad	353
9.6.2.	Cuantización del campo electromagnético	355
9.6.3.	Propiedades termodinámicas	358
9.6.4.	Cuerpo negro	362
9.7.	Problemas	364
10.	Gases ideales cuánticos	367
10.1.	Conceptos básicos	367
10.1.1.	Un ejemplo (conjunto canónico)	370
10.2.	Gases ideales vía el conjunto grancanónico	373
10.3.	Número promedio de ocupación	376
10.4.	La distribución de Boltzmann	377
10.4.1.	El límite clásico	377
10.4.2.	Desviaciones del comportamiento clásico	380
10.4.3.	Propiedades termodinámicas en el límite clásico	382
10.5.	Densidad de estados cuánticos	383
10.6.	Propiedades termodinámicas del gas ideal	387
10.6.1.	El papel especial del estado base	387
10.6.2.	Transformación de sumas en integrales	387
10.6.3.	Propiedades termodinámicas	388
10.7.	Gas de fermiones en el cero absoluto	392
10.8.	Condensación de bosones	394
10.9.	Alambre cuántico	398
10.9.1.	Fórmula de Landauer - Büttiker	398
10.10.	Problemas	401

Parte IV. ECUACIONES DINÁMICAS

11.	Ecuación de transporte de Boltzmann	407
11.1.	Ecuación de transporte de Boltzmann	407
11.2.	El término de colisión	411
11.3.	Distribuciones estacionarias	418
11.4.	Ejemplo: Transporte eléctrico	421
11.5.	Comportamiento macroscópico	425
11.5.1.	Valores promedio de propiedades moleculares	425
11.5.2.	Ecuación de continuidad del número de partículas	427
11.5.3.	Ecuación de continuidad del momento lineal	428
11.5.4.	Ecuación de continuidad de la energía cinética	430
11.6.	Difusión	431
11.7.	Problemas	432
12.	Teoría cuántica en el espacio de fase	435
12.1.	Introducción	435
12.2.	Operadores y símbolos de Weyl y Wigner	436
12.2.1.	Símbolo de Weyl	436
12.2.2.	Transformación inversa	439
12.2.3.	Símbolo de Wigner y operador de Wigner	440
12.3.	Valores esperados	444
12.3.1.	Expansión de un operador	444
12.3.2.	Símbolo para un producto de operadores	445
12.3.3.	Una identidad para valores esperados	448
12.3.4.	Símbolo de Wigner para un proyector	449
12.3.5.	Función de Wigner para el operador densidad	450
12.4.	Símbolos de Husimi	454
12.4.1.	Primer símbolo de Husimi	454
12.4.2.	Segundo símbolo de Husimi	456
12.4.3.	Traza de un producto de operadores	457
12.4.4.	Función de Husimi	457
12.4.5.	Conexión de las funciones de Husimi y Wigner	458
12.4.6.	Entropía de Wehrl	459
12.5.	Ejemplos ilustrativos	459
12.5.1.	Partícula libre en un estado coherente	459
12.5.2.	Oscilador armónico	462
12.5.3.	El potencial de Morse	466
12.6.	Evolución temporal de la función de Wigner	470
12.7.	Problemas	473

Parte V. APÉNDICES

A.	Sistemas mecánico cuánticos	477
A.1.	Oscilador armónico	477
A.1.1.	Sistemas de f grados de libertad	477
A.1.2.	Propiedades de los polinomios de Hermite	478
A.1.3.	Polinomios asociados de Laguerre	481
A.2.	Estados coherentes	481

B. Multiplicadores de Lagrange	483
B.1. Técnica de multiplicadores de Lagrange	483
B.2. Principio de máxima entropía	486
C. Un poco de matemática para el conjunto microcanónico clásico	489
C.1. Volumen de una esfera n -dimensional	489
C.2. Volumen de un casquete esférico n -dimensional	490
C.3. Volumen de un elipsoide	491
C.4. Integral de Dirichlet	492
C.5. Otra integral útil	493
D. Ecuaciones de Maxwell	495
E. Fórmula de Poisson para la suma	499
E.1. Teorema de Poisson	499
E.2. Aplicación a funciones gaussianas	501
E.3. Transformación de un tren de Dirac	502
F. Fórmulas de Euler-Maclaurin	503
F.1. Polinomios, números y funciones de Bernoulli	503
F.2. Primera fórmula de Euler-Maclaurin	505
F.3. Otras fórmulas de Euler-Maclaurin	506
G. Relaciones matemáticas	509
G.1. Una fórmula de suma	509
G.2. Integral de funciones gaussianas	510
G.3. Función zeta de Riemann	511
G.4. Función de Debye	512
H. Símbolo de Wigner para $\hat{A}\hat{B}$	515
Referencias	521
Índice alfabético	529

Prefacio

La Asamblea General de las Naciones Unidas aprobó por aclamación declarar el 2005 como el “*Año Mundial de la Física*”, con motivo del centenario de la publicación de los descubrimientos científicos pioneros de Albert Einstein [1]. Estos trabajos, que “revolucionaron los conceptos de espacio, tiempo y átomo”, constituyen la base de la física moderna.

El desarrollo de la física en el siglo XIX, con los trabajos de James Clerk Maxwell (1831–1879) y Ludwig Boltzmann (1844–1906), estuvo asociado con el propósito de extender los principios de la mecánica newtoniana al rango de los fenómenos térmicos y a la incorporación del atomismo dentro de esta ciencia. Diversas características de los sistemas macroscópicos, que los describía la termodinámica fenomenológica, se podían reconstruir con la teoría cinética de los gases. Ésta, a su vez, permitía la formulación de enunciados estadísticos sobre los constituyentes atómicos de la materia, como es el caso de la distribución de velocidades de Maxwell–Boltzmann.

En 1905, Albert Einstein (1879–1955) contradice la teoría universalmente aceptada de que la luz consta de ondas electromagnéticas que se propagan en el éter e introduce la hipótesis¹ de *cuantos de luz*; es decir, entidades corpusculares cuya energía es proporcional a la frecuencia de la radiación:

La energía durante la propagación de un rayo de luz no se distribuye continuamente en el espacio, sino que consta de un número finito de cuantos de luz localizados en puntos del es-

¹ La palabra cuanto proviene del latín *quantum*. La hipótesis de Einstein se fundamenta en el concepto de quantum de energía que Planck introdujo en 1900. En 1926 Gilbert Lewis propuso el nombre de *fotón* para referirse al cuanto de luz.

pacio, que se mueven sin dividirse y que son capaces de ser absorbidos o generados sólo como entidades.

Gracias a esta teoría fue posible explicar el enigma del efecto fotoeléctrico que Heinrich Hertz había planteado en 1887 y que estudios posteriores (Wilhelm Hallwachs, Philip Lenard) mostraban la existencia de un fenómeno extraordinario que se observaba cuando un cuerpo metálico era iluminado por luz, pero que no era concordante con los conceptos teóricos que prevalecían en la época: la velocidad de emisión de los electrones era independiente de la intensidad de la luz que iluminaba el cuerpo pero se incrementaba con la frecuencia de la luz. La teoría que Einstein formula para el efecto fotoeléctrico sobrevive a rigurosas confrontaciones experimentales por parte de Robert A. Millikan (1868-1953) y su grupo de trabajo; a propósito, él es quien realiza la primera determinación de la constante de Planck empleando el efecto fotoeléctrico (1912-1915). Por sus contribuciones al entendimiento de este fenómeno, Einstein recibe el premio Nobel en Física de 1921 (promulgado el 9 de noviembre de 1922).

Einstein propone también en 1905 lo que hoy en día se conoce como teoría de la relatividad y a partir de ella demuestra la equivalencia entre masa y energía ($E = mc^2$). En esencia él encuentra que el tiempo no se puede definir de manera absoluta sino que existe una relación inseparable entre tiempo, espacio y velocidad de propagación de las señales luminosas; con sus ideas logra reconciliar la mecánica con la electrodinámica.

En los inicios del siglo XX la mecánica estadística permite cuestionar los fundamentos de la física y ampliar los dominios de esta ciencia. Einstein contribuye a esta área de la física con sus cálculos de la trayectoria promedio de una partícula microscópica que experimenta colisiones aleatorias con moléculas en un gas o en un fluido, explica así el movimiento browniano y establece bases firmes para demostrar teóricamente la existencia real de los átomos [2]. En sus notas autobiográficas Einstein expresa [3]:

Mi mayor propósito en este tema (movimiento browniano) era el encontrar hechos que garantizaran tanto como fuera posible la existencia de átomos de tamaño definido. En medio de esto descubrí que, de acuerdo a la teoría atomística, debería existir

un movimiento de partículas microscópicas suspendidas susceptible de observación, sin conocer que, entonces, ya eran familiares las observaciones referentes al movimiento browniano.

El artículo de Einstein de 1905 sobre este tema establece un puente entre la dinámica microscópica y fenómenos macroscópicos, es decir, para la descripción de sistemas termodinámicos a partir de los constituyentes moleculares (mecánica estadística). Este trabajo, que conlleva temas como la difusión o las fluctuaciones, ha tenido un amplio impacto en diversos problemas de la física, la química y la matemática (incluyendo modelamiento de procesos en el campo de la economía). No obstante los 100 años que han transcurrido después de su publicación, existen aún hoy en día diversos problemas abiertos, por ejemplo: la descripción a partir de primeros principios del movimiento browniano como función del tamaño de las partículas o el movimiento de éstas en fluidos incompresibles [4].

En 1924 Satyendra Nath Bose (1894-1974) le envía a Einstein un artículo cuya publicación había sido rechazada por Pares Académicos de la época, en el que deduce la ley de Planck para la radiación del cuerpo negro tratando los fotones como un gas de partículas idénticas, por un método completamente estadístico y sin hacer uso de la electrodinámica clásica. Einstein traduce el artículo de Bose al alemán y éste se publica en 1924 [5]. Por su lado, Einstein generaliza estos resultados a un gas ideal de átomos idénticos y predice (1924-1925) que a temperaturas suficientemente bajas se presenta un fenómeno de condensación “sin fuerzas de atracción”, que se denomina hoy en día condensación de Bose-Einstein [6]. En ese entonces la diferenciación entre bosones y fermiones no se conocía aún. No obstante la existencia de esta predicción teórica desde mediados de la década de 1920, el fenómeno sólo se pudo observar experimentalmente 70 años después (1995).

La mecánica estadística tiene sus fundamentos en los trabajos de Maxwell y Boltzmann del siglo XIX. Pero sólo en 1902 logra una formulación coherente con el trabajo de J. Williard Gibbs, quien publica el libro *Elementary Principles in Statistical Mechanics* [7]. Los trabajos de Einstein y de Gibbs son completamente independientes y en

cierto sentido son complementarios: La formulación de Gibbs predomina en el desarrollo subsiguiente de la mecánica estadística y a él se debe la denominación estándar de conjuntos estadísticos (*ensembles*) microcanónico, canónico y gran canónico. Pero los trabajos de Einstein enriquecen con nuevas perspectivas la manera de tratar problemas físicos específicos, con un enfoque de carácter atomístico e interdisciplinario.

En 1877 Boltzmann encontró que la entropía S de un sistema era proporcional al número \mathcal{N} de estados microscópicos que son consistentes con las propiedades termodinámicas del sistema: $S = k \ln \mathcal{N}$ (notación de Max Planck, k es la constante de Boltzmann). En 1905 Einstein denomina esta relación *principio de Boltzmann* y supone que ella se puede usar como el fundamento de la mecánica estadística, ya que relaciona una propiedad microscópica del sistema \mathcal{N} con una propiedad termodinámica (S).

Con el surgimiento de la mecánica cuántica en las primeras décadas del siglo XX surgen problemas conceptuales que se deben resolver. Entre otros: Los estados de los sistemas mecánicos clásicos (newtonianos) forman un continuo mientras que los sistemas mecánico cuánticos presentan la cuantización de la energía y los estados son enumerables (si el espectro del observable es discreto). Clásicamente las partículas son distinguibles pero en la mecánica cuántica las partículas idénticas son indistinguibles, diferencia conceptual que dió lugar a la paradoja de Gibbs. Sin embargo, a la luz del principio de correspondencia, la mecánica clásica de partículas sin espín hay que considerarla como un caso límite de la mecánica cuántica.

En 1948 se publica el trabajo de Claude Elwood Shannon (1916–2001) que es la base de la teoría de la información [8]. La adaptación de este trabajo a la mecánica estadística crea posibilidades para un tratamiento alternativo, al de Gibbs, de la mecánica estadística, tanto clásica como cuántica. El principio de Boltzmann se amplía definiendo la entropía, tanto para una distribución continua con densidad de probabilidad $p(x)$ como para un conjunto discreto de probabilidades $\{p_1, p_2, \dots, p_{\mathcal{N}}\}$:

$$S = -k \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \ln p(x) dx, \quad S = -k \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} p_n \ln p_n.$$

En 1957 Edwin Thompson Jaynes (1922-1998) desarrolla la idea de deducir la mecánica estadística de la entropía, lo que hace en dos artículos titulados “Teoría de información y mecánica estadística” [9]. La teoría, que se reformula en términos de distribuciones de probabilidad que se deducen por aplicación del principio de máxima entropía, adquiere una bella simplicidad matemática.

El presente texto sigue el tratamiento de Jaynes de la mecánica estadística de sistemas en equilibrio termodinámico. Incluye también una introducción a los fenómenos de transporte mediante la ecuación de Boltzmann y la ecuación cuántica de Liouville. En el capítulo final, ésta última se reformula en términos de la función de distribución de Wigner [10], función que Eugene Paul Wigner (1902-1995) introdujo en 1932 y que constituye la base de muchas contribuciones científicas contemporáneas.

El libro consta de cuatro partes: En la parte I se tratan conceptos básicos que en buena parte son conocidos por el estudiante, excepto posiblemente la ecuación de Liouville. En la parte II se formula el método de Jaynes para tratar sistemas en equilibrio estadístico. En la parte III se presentan un conjunto de aplicaciones básicas, de los conjuntos microcanónico, canónico y gran canónico. La parte IV incluye una breve presentación a fenómenos de transporte, descritos por la ecuación de Boltzmann. Igualmente incorpora un tratamiento de la ecuación de Liouville cuántica en el espacio de fase. Aunque este tema no forma parte de un curso estándar de mecánica estadística de pregrado, el resumen que se incluye sobre las formulaciones de Weyl, Wigner y Husimi establece las bases para la lectura de literatura científica contemporánea.

Con este texto, el autor espera contribuir a la formación de nuevos estudiantes de los programas de física y disciplinas afines. Agradecimiento a los estudiantes de los diversos semestres que participaron de manera activa en el curso de *Mecánica estadística*, en especial a quienes colaboraron con correcciones y sugerencias. Todos ellos, con sus preguntas y opiniones, contribuyeron de manera significativa al perfeccionamiento de este trabajo. De igual manera, el autor agradece al profesor Rafael G. Hurtado Heredia y a los evaluadores del manuscrito por los aportes que permitieron preparar la versión final del presente texto.

Agradecimiento especial a la Universidad Nacional de Colombia y a la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por el soporte a mis actividades académicas y por acoger la publicación del presente libro.

Diógenes Campos Romero
Universidad Nacional de Colombia
Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Bogotá, marzo de 2006

CONCEPTOS BÁSICOS

1 Elementos de termodinámica

El propósito del presente capítulo es recordar algunos conceptos termodinámicos que son básicos para el posterior tratamiento de la mecánica estadística (clásica y cuántica).

1.1 ¿Qué es la mecánica estadística?

La *termodinámica* de sistemas en equilibrio termodinámico estudia las propiedades macroscópicas de los sistemas físicos en la medida en que ellas dependan de la temperatura T del sistema. Su estudio se limita, en buena medida, al tratamiento de estados de equilibrio termodinámico y de procesos infinitamente lentos que conectan un estado de equilibrio termodinámico con otro.

Entendemos por *propiedades macroscópicas* de un sistema aquellas propiedades que se originan predominantemente por la interacción de muchas partículas (átomos, moléculas, fotones, cuasipartículas), a diferencia de las *propiedades microscópicas* que se asocian, por lo general, a átomos o moléculas aisladas. La presión, la temperatura, la magnetización, la polarización, la tensión superficial son ejemplos de propiedades macroscópicas.

Al igual que en cualquier otra teoría física se define el *sistema* como aquella parte material del universo que deseamos estudiar. Mas precisamente, un *sistema termodinámico* consta de ciertas cantidades especificadas de materia; puede ser divisible en partes que pueden interactuar una con otra en una forma preasignada y, en cualquier caso, se requiere la especificación del tipo de interacción entre el sistema y los cuerpos externos a él [11]. Una barra de cobre y una mezcla de gases dentro de una caja, ambos en contacto con una estufa a temperatura T , son ejemplos típicos de sistemas termodinámicos.

Un sistema termodinámico se puede analizar desde un punto de vista microscópico o desde un punto de vista macroscópico:

- Microscópicamente el sistema está compuesto de ν partículas (átomos, moléculas) cuyo comportamiento está gobernado por las leyes de la mecánica (cuántica o clásica). Pero, una descripción completa basada únicamente en las leyes de la mecánica no es posible en virtud del gran número de partículas¹ ν que forman un sistema macroscópico.
- Macroscópicamente el sistema termodinámico de ν partículas se trata como un continuum que se describe por unas pocas variables macroscópicas (digamos $M \sim 3 - 8$), por ejemplo: la presión, la magnetización, la polarización, la tensión superficial. De esta manera, la termodinámica al adoptar este punto de vista sólo necesita referirse marginalmente a la estructura microscópica del sistema.

La *mecánica estadística*, como parte de la física, tiene como propósito deducir las propiedades macroscópicas de la materia a partir del conocimiento de la estructura atómica y molecular. Esto es, la mecánica estadística es una teoría básica que busca dar una sustentación de primeros principios a la teoría fenomenológica de la termodinámica, al igual que proporcionar métodos para calcular cantidades termodinámicas en términos de las propiedades microscópicas del sistema bajo estudio.

La mecánica estadística surge de la combinación de las leyes de la mecánica (clásica o cuántica) con hipótesis estadísticas (Figura 1.1), las cuales se introducen para poder tratar con el gran número de partículas que conforman un sistema macroscópico. En efecto, el estudio de un sistema que tenga, por ejemplo, el número de Avogadro² de átomos no es viable desde el punto de vista práctico, si se hace uso sólo de las leyes de la mecánica.

Cuando los efectos cuánticos son despreciables (temperaturas relativamente altas, bajas densidades), la mecánica estadística cuántica se reduce a un caso límite denominado *mecánica estadística clásica*. Esto es consistente con el principio de correspondencia según el cual, en el caso de partículas sin espín, la mecánica cuántica debe concordar con la mecánica clásica en algún límite apropiado: por ejemplo, $\hbar \rightarrow 0$, grandes números cuánticos, grandes masas. La naturaleza de este proceso límite no se comprende aún completamente y no hay una definición universalmente aceptada del principio de correspondencia [12, 13].

El presente capítulo tiene como objeto recordar algunos conceptos termodinámicos que son básicos para el posterior tratamiento de la mecánica estadística (clásica y cuántica). En el Cuadro 1.1 se esquematizan los temas que serán objeto de consideración. No se trata de un tratamiento exhaustivo, ya que para ello remitimos al lector interesado a la literatura especializada: por ejemplo, [14]. No obstante se recomienda que lector consulte ejemplos referentes a los temas tratados en este capítulo [16, 17].

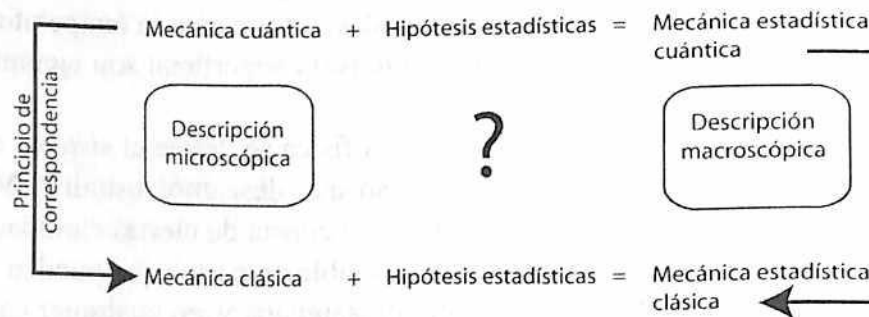


Figura 1.1. Interrelación entre la mecánica (clásica y cuántica) y la mecánica estadística.

¹ El número de partículas puede ser del orden de 10^{23} .

1.2 Conceptos básicos

1.2.1 Partición del Universo

En el marco de las ciencias naturales el estudio del *Universo* se realiza dividiéndolo en parcelas mucho más pequeñas, ya que no es posible

² Se denomina número de Avogadro al número de átomos en 0,012 kilogramos de carbón-12; esto es, al número $6,0221367 \times 10^{23}$. Un mol de una sustancia es la cantidad de materia constituida por un número de Avogadro de entidades elementales que conforman la sustancia (átomos, moléculas). Por ejemplo, un mol de gatos son $6,0221367 \times 10^{23}$ gatos.

Cuadro 1.1. Algunos temas de la termodinámica que sirven de soporte para el posterior desarrollo de la mecánica estadística (clásica y cuántica).

Conceptos básicos	Sistema termodinámico y el concepto de estado fronteras del sistema y tipos de interacciones Coordenadas generalizadas y fuerzas generalizadas calor y trabajo, ...
Procesos termodinámicos	Leyes de la termodinámica
Potenciales termodinámicos	Energía interna Entropía Entalpía Energía de Helmholtz Energía libre de Gibbs potencial grancanónico

estudiarlo en su integralidad como un todo. De esta manera, esta aproximación metodológica conlleva a una partición del Universo en dos partes que llamaremos *sistema* y *resto del universo*³, respectivamente. En muchas situaciones, el resto del universo se aproxima por el *medio ambiente* con el que el sistema está en contacto, denominado también *ambiente del sistema*. Esta descripción cualitativa sugiere la siguiente definición [18]:

- *Sistema* es esa parte del Universo que se puede aislar y un *sistema aislado* es aquel cuyas propiedades no se modifican por cambios que ocurran en el resto del universo.

Estos conceptos, al igual que muchos otros, requieren un fuerte grado de idealización. Por ejemplo, un sistema aislado es una idealización de un sistema encerrado dentro de una botella térmica, siempre y cuando que las partículas (átomos, moléculas) sólo interactúen a través de fuerzas de corto alcance⁴.

³ *Cuerpos externos al sistema* es un nombre alternativo a resto del universo.

⁴ En el caso de sistemas en los que existen fuerzas de interacción de largo alcance, como es el caso de la fuerza gravitacional o la fuerza de Coulomb, la termodinámica y la mecánica estadística requieren un tratamiento diferente al convencional. Sistemas de esta naturaleza intervienen en astrofísica, física nuclear, física del plasma, condensados de Bose-Einstein, *clusters* o racimos atómicos: los núcleos, los clusters y los objetos astrofísicos no son grandes en comparación con el alcance de sus fuerzas.

1.2.2 Tipos de fronteras

Una vez estudiado un sistema aislado el paso siguiente consiste en poner en contacto dos sistemas originalmente aislados (digamos, A y B), aislar el sistema resultante pero permitir la interacción entre A y B . Así, por ejemplo, si el sistema A al ponerse en contacto con B se calienta, decimos que su temperatura era inferior a la de B ; esto es, que $T_A < T_B$, y viceversa.

Para caracterizar el tipo de interacción entre dos sistemas⁵ (A y B), nos imaginamos que entre ellos existe una *frontera*, la cual idealizamos como una superficie matemática con ciertas propiedades que determinan el tipo de interacción posible entre los dos (sub)sistemas A y B :

- Una *frontera impermeable* es aquella que no permite el intercambio de partículas entre A y B . Una *frontera permeable* permite el paso de partículas.
- Una *frontera adiabática* es aquella que no permite interacción alguna entre A y B , excepto si la interacción es por medio de campos que no necesitan de un medio material para transmitirse. Este es el caso de interacción por medio de campos gravitacionales, eléctricos, magnéticos.
- Una *frontera diatérmica* es aquella que es impermeable pero permite el intercambio de energía entre A y B . Una frontera diatérmica es una frontera impermeable pero no adiabática.

1.2.3 Clasificación de los sistemas

Tal como lo hemos anotado, el sistema A y el sistema B pueden interactuar dependiendo de las propiedades de la frontera que los separa. Bajo estas circunstancias y bajo la suposición de que no hay conversión de masa en energía o viceversa, los sistemas termodinámicos se clasifican como sigue:

La presencia de fuerzas de largo alcance da origen a *sistemas no extensivos* que se definen como sigue: si el sistema se divide en partes, su energía y su entropía no son las sumas de las energías y de las entropías de sus partes. Este comportamiento difiere del de los *sistemas extensivos* convencionales, en los cuales la propiedad de aditividad se cumple, al menos bajo la suposición de que las partes son macroscópicas [121].

⁵ Dado un sistema A , el sistema B puede ser el resto del universo.

- *Sistema aislado* es aquel que está encerrado por paredes adiabáticas; esto es, aquel cuyas propiedades permanecen inmodificadas no importa que cambios ocurran en el resto del universo (sistema B). En un sistema aislado, tanto la masa como la energía del sistema permanecen constantes.
- Un *sistema cerrado* es aquel que está encerrado por una frontera impermeable. En este caso, la masa total del sistema permanece constante.
- Un *sistema abierto* es aquel que está encerrado por una frontera permeable. En este caso, ni la masa del sistema ni su energía permanecen constantes.

1.2.4 Tipos de interacciones termodinámicas

Al igual que en cualquier teoría física, el concepto de *estado del sistema* constituye una noción fundamental puesto que con él queremos describir de manera completa las propiedades del sistema en un tiempo dado. Para caracterizar el estado de un sistema termodinámico es necesario tener en cuenta los diversos *modos de interacción* entre el sistema y los cuerpos externos a él. La termodinámica clasifica estos modos de interacción en dos grupos:

- interacciones térmicas,
- interacciones no térmicas.

Considérense dos sistemas inicialmente aislados, A y B . La *interacción térmica* entre ellos es aquella que se produce cuando A y B se ponen en contacto por medio de una frontera diatérmica. La interacción térmica se describe por medio del concepto de *temperatura* (absoluta), T .

Una *interacción no térmica* entre A y B es cualquier otro tipo de interacción, la cual puede ser mecánica, eléctrica, magnética, gravitacional, etc. Este concepto se ilustra fácilmente con ejemplos: Si el sistema A está formado por moléculas que tienen un momento de dipolo eléctrico, entonces, con los cuerpos externos (sistema B) se puede generar un campo eléctrico cuya aplicación en A genera la polarización del sistema A . Similarmente, si las moléculas de A tienen momento de dipolo magnético y se aplica un campo magnético se genera una

magnetización de A . El cambio del volumen V del sistema debido a la interacción con los cuerpos externos es también un modo no térmico de interacción.

1.3 El estado de un sistema termodinámico

En general, el sistema A interactúa con los cuerpos externos a él (sistema B) por varios modos de interacción, de los cuales uno es térmico y los demás son modos no térmicos. Para la descripción del *estado termodinámico*⁶ se requiere, entonces, la especificación completa de un conjunto finito apropiado de variables independientes elegidas de tal manera que a cada modo de interacción le corresponda una variable:

$$\text{Estado termodinámico} = (T, a_1, a_2, \dots, a_g) := (T, a). \quad (1.1)$$

Aquí T es la temperatura absoluta (medida en grados Kelvin) y a_n es la variable independiente que representa el n -ésimo modo de interacción no térmico; g es el número total de modos de interacción no térmicos. Las variables $a := (a_1, a_2, \dots, a_g)$ se denominan *coordenadas generalizadas* o *parámetros externos*.

La elección de coordenadas generalizadas es en cierta medida arbitraria, pero para una descripción racional de los eventos físicos y para propósitos experimentales su elección debe restringirse como sigue: las coordenadas generalizadas son variables independientes de una clase tal que, en presencia de un cierto modo de interacción (digamos, el modo i) y aislamiento o congelación de los demás modos, entonces, sólo la coordenada a_i cambia, mientras que las demás variables permanecen constantes [18].

Espacio de estados y funciones básicas de estado

Para la descripción de un sistema termodinámico conviene introducir el *espacio de estados termodinámicos*, el cual es un espacio euclidiano en el que cada punto (T, a) representa un estado termodinámico.

⁶ El estado termodinámico de un sistema se denomina también *estado macroscópico*, o *macroestado*, ya que su descripción sólo requiere de unos pocos parámetros macroscópicos: por ejemplo, la temperatura T , el volumen V , la presión P . El sistema también se puede describir en términos de *microestados* que requieren la especificación de las coordenadas y velocidades de todas las partículas que forman el sistema (caso clásico), o el conocimiento de la función de onda del sistema (caso cuántico).

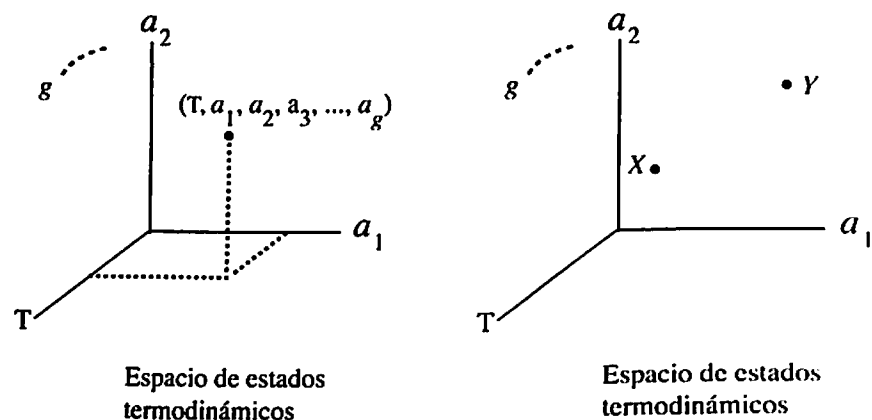


Figura 1.2. En el espacio de estados termodinámicos cada estado se representa por un punto $(T, a) := (T, a_1, a_2, \dots, a_g)$. Los símbolos X y Y designan dos estados termodinámicos diferentes.

En lo que sigue suponemos que para un sistema termodinámico dado siempre existen dos *funciones básicas de estado* definidas en el espacio de estados de equilibrio termodinámico, con significados y propiedades que serán especificadas posteriormente:

- energía interna $U(T, a)$
- entropía $S(T, a)$.

Por ser $U(T, a)$ y $S(T, a)$ funciones de estado podemos construir las diferenciales totales

$$dU = \frac{\partial U(T, a)}{\partial T} dT + \sum_{i=1}^g \frac{\partial U(T, a)}{\partial a_i} da_i, \quad (1.2)$$

$$dS = \frac{\partial S(T, a)}{\partial T} dT + \sum_{i=1}^g \frac{\partial S(T, a)}{\partial a_i} da_i, \quad (1.3)$$

que nos dicen que la energía interna y la entropía de un sistema termodinámico cambian cuando la temperatura T del sistema o las coordenadas generalizadas (a_1, a_2, \dots, a_g) experimentan cambios dT y $(da_1, da_2, \dots, da_g)$, respectivamente. El valor de los cambios dU y dS no depende de los procesos que se sigan sino de los estados termodinámicos inicial y final.

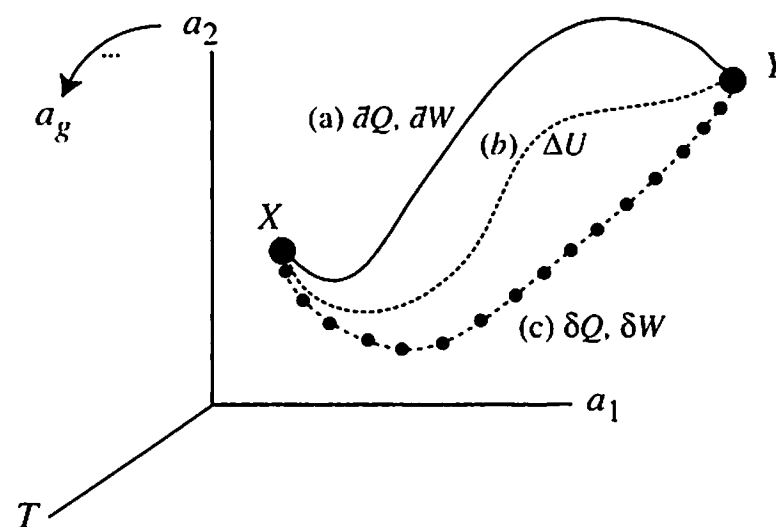


Figura 1.3. Dos estados termodinámicos de equilibrio (inicial X , final Y) se pueden conectar por diferentes tipos de procesos termodinámicos. En todos ellos el cambio neto de energía interna es el mismo, $\Delta U = dQ - dW = \delta Q - \delta W$. Aquí, ΔU se refiere a un cambio finito mientras que dU designa un cambio infinitesimal.

1.4 Procesos termodinámicos

1.4.1 Primera ley de la termodinámica

Todo sistema termodinámico posee una función de estado $U(T, a)$, denominada energía interna, cuyo cambio total en un proceso infinitesimal que lo lleve del estado inicial X al estado final Y ,

$$dU = dQ - dW, \quad \text{sistema cerrado} \quad (1.4)$$

$$dU = dQ - dW + \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j, \quad \text{sistema abierto} \quad (1.5)$$

se debe al *calor*⁷ dQ que toma el sistema, al *trabajo mecánico* dW que realiza el sistema sobre los cuerpos externos y al *trabajo químico* $\sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j$ que resulta de añadirle materia al sistema. Nótese el signo menos $(-)$ que precede a dW .

⁷ El calor es la energía que toma el sistema como resultado de una diferencia de temperatura con el medio ambiente.

En (1.5), ν_j y μ_j representan el número de moles⁸ y el correspondiente potencial químico para las partículas de la clase j -ésima que están contenidas dentro de la frontera que encierra el sistema termodinámico. Para simplificar la notación usaremos la abreviación $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N)$ y $\nu = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$ para referirnos de manera colectiva a los potenciales químicos y al número de moles que conforman el sistema termodinámico. N es el número total de especies presentes en el sistema.

Matemáticamente las ecuaciones (1.4) y (1.5) indican que dU es una diferencial exacta; esto es, el valor de la integral depende sólo de los estados inicial y final y no de la trayectoria que los conecta en el espacio de estados termodinámicos. Esta propiedad se describe diciendo que la energía interna $U(T, a)$ es una *función de estado*. De esta manera, si el sistema va del estado inicial X al estado Y por una trayectoria, luego pasa a otros estados y finalmente regresa al estado inicial X , entonces, el cambio total de la energía interna se anula:

$$dU = 0, \quad \text{en una trayectoria cerrada.} \quad (1.6)$$

El calor δQ y el trabajo δW que intervienen en la primera ley de la termodinámica no son funciones de estado; esto es, su valor depende del proceso en el espacio de estados termodinámicos que conecte el estado inicial X y el estado final Y . En este caso, por no ser δQ y δW diferenciales exactas, se acostumbra usar d , en lugar de δ , como símbolo de la diferencial inexacta.

Como la energía es una función de estado, la diferencia de esta función entre el estado final y el inicial es independiente del proceso termodinámico que se siga (ver Figura 1.3). Así, por ejemplo, en el caso de un sistema cerrado:

$$dU = \delta Q - \delta W = dQ - dW. \quad (1.7)$$

Las cantidades δQ y δW se refieren al calor y al trabajo en un *proceso reversible*, en el cual el sistema y los alrededores permanecen infinitesimalmente cercanos a estados de equilibrio (en la medida en que las ligaduras físicas lo permitan). Las cantidades dQ y dW se refieren, en general, al calor y al trabajo en un *proceso irreversible* el cual, por su

⁸ Si se prefiere, ν_j representa el número de partículas de la clase j .

propia naturaleza, es espontáneo y no está sujeto a control externo. La diferencia entre un proceso reversible y uno irreversible está relacionada con la segunda ley de la termodinámica, según la desigualdad de Clausius [20],

$$dQ \leq \delta Q,$$

válida en un proceso en el que el sistema adquiere la temperatura del medio ambiente con el cual intercambia calor. En general, $(dQ)/T_B \leq (\delta Q)/T$, donde T es la temperatura del sistema y T_B es la del medio ambiente con el que intercambia calor.

Sobre el trabajo mecánico

Al variar una coordenada generalizada a_i en una cantidad da_i , cambian también algunas propiedades macroscópicas del sistema. Por ejemplo, al variar el volumen, cambia la presión y la temperatura de un gas; al modificarse la intensidad de un campo eléctrico se induce una modificación en la polarización del sistema. Se observa que existe, entonces, una relación causa-efecto entre cada parámetro externo y algunas propiedades macroscópicas medibles del sistema. Esto permite la introducción del concepto de *fuerza generalizada*: Si el modo de interacción i es el único presente (todos los demás están congelados) le asociamos al sistema, además del parámetro externo a_i , una cantidad denominada fuerza generalizada, representada por A_i , de tal manera que⁹

$$dW_i := A_i da_i \quad (1.8)$$

represente el *trabajo* hecho por el sistema sobre los cuerpos externos (si a_i aumenta, $da_i > 0$, entonces A_i disminuye y viceversa). Nótese que $-dW_i$ es el trabajo que los cuerpos externos hacen sobre el sistema.

Como consecuencia de lo anterior, el trabajo mecánico dW que interviene en (1.5) se puede escribir en la forma general

$$dW = \sum_{i=1}^g A_i da_i, \quad (1.9)$$

⁹ *Convención*: el parámetro externo a_i y la fuerza generalizada A_i se eligen de tal manera que el trabajo hecho por el sistema sobre los cuerpos externos ($da_i > 0$) siempre sea positivo, $dW_i := A_i da_i > 0$.

donde las fuerzas generalizadas dependen, en general, de las variables de estado (T, a, n) , las cuales en el caso de sistemas abiertos incluyen el número de partículas $\nu = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$ de las diferentes especies químicas que conforman el sistema.

En una situación bastante general [21, 22],

$$dW = P dV - J dL - \sigma dA - \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} - \mathcal{H} \cdot d\mathbf{M}, \quad (1.10)$$

donde P es la presión, V el volumen, J la tensión elástica, L la longitud, σ la tensión superficial, A el área, \mathbf{E} el campo eléctrico, \mathbf{P} la polarización eléctrica (\mathbf{P} es el momento de dipolo eléctrico inducido por unidad de volumen), \mathcal{H} la intensidad del campo magnético, \mathbf{M} la magnetización (\mathbf{M} es el momento magnético por unidad de volumen) (ver Cuadro 1.2). Nótese que la presión tiene un signo diferente a las demás cantidades y que los parámetros externos se han reorganizado para que sean cantidades extensivas, mientras que las fuerzas generalizadas se han seleccionado como cantidades intensivas¹⁰.

1.4.2 Segunda ley de la termodinámica

Todo sistema termodinámico posee una función de estado $S(T, a)$, denominada entropía, cuyo cambio total en un proceso se rige por las siguientes propiedades [14]:

- En un proceso infinitesimal, el cambio dS en la entropía de un sistema termodinámico se forma de dos contribuciones,

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (1.11)$$

donde $d_e S$ está asociado con la transferencia de calor, materia y carga, entre los cuerpos externos y el sistema, mientras que $d_i S$ se debe a los cambios internos que ocurren dentro del sistema.

- La contribución de los cambios internos nunca es negativa,

$$d_i S \geq 0; \quad (1.12)$$

¹⁰ Las cantidades intensivas no dependen del tamaño del sistema, por ejemplo la temperatura. Las cantidades extensivas dependen del tamaño del sistema, por ejemplo la energía interna y la entropía.

Cuadro 1.2. Ejemplos de diversos tipos de trabajo. A_i se refiere a la fuerza generalizada y a_i al parámetro externo. Por ejemplo, en el caso de trabajo de expansión: $a_i = V$ (volumen), $A_i = P$ (presión) y el trabajo es $dW = PdV$. En la sección 1.6 se explica el caso gravitacional.

Tipo de trabajo	Fuerza A_i	Parámetro externo a_i	Trabajo $dW_i = A_i da_i$
Mecánico:			
Presión-volumen	presión, P	volumen, V	PdV
Elástico (caucho)	tensión, $-J$	longitud, L	$-JdL$
Gravitacional	altura, $-h$	peso, $G := Mg$	$-h dG$
Superficies	tensión superficial, $-\sigma$	área, A	$-\sigma dA$
Electromagnético:	campo		
Dieléctrico	eléctrico, $-\mathbf{E}$	polarización, \mathbf{P}	$-\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$
Magnetización	magnético, $-\mathcal{H}$	magnetización, \mathbf{M}	$-\mathcal{H} \cdot d\mathbf{M}$
Químico:	potencial químico,	número de partículas	
No reactivo	$-\mu_i$	ν_i (especies)	$-\mu_i d\nu_i$
Reactivo	$-\mu_i$	ν_{c_i} (componentes)	$-\mu_i d\nu_{c_i}$

esto es, los procesos internos dentro del sistema siempre generan creación de entropía. El proceso es *reversible* si $d_i S = 0$ y es *irreversible* si $d_i S > 0$.

- En un sistema cerrado, si el cambio de estado tuviera lugar a través de un *proceso reversible* ($d_i S = 0$), entonces, el cambio de entropía se debería exclusivamente al flujo de calor dQ y el cambio de la entropía estaría dado por¹¹

$$d_e S = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + dW}{T}, \quad (1.13)$$

donde T es la temperatura absoluta del sistema en equilibrio termodinámico. Para escribir la última igualdad hemos usado la ley de conservación de la energía (1.4), $dQ = dU + dW$.

Así, en general, el cambio en la energía interna de un sistema cerrado está ligado con el cambio de entropía en la forma [23]

¹¹ En [14] se evita el uso de diferenciales inexactas considerando procesos en lapsos dt .

$$dU = Td_eS - \bar{d}W = TdS - Td_iS - \bar{d}W. \quad (1.14)$$

En el caso de un *proceso reversible* ($d_iS = 0$) la expresión anterior se reduce a

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W = TdS - \bar{d}W. \quad (1.15)$$

- La propiedad anterior se puede generalizar al caso de un sistema abierto, incluyendo el caso de reacciones químicas en su interior. El cambio en el número de moles en la k -ésima sustancia constituyente del sistema es la suma de dos partes,

$$d\nu_k = d_i\nu_k + d_e\nu_k, \quad (1.16)$$

donde $d_i\nu_k$ se origina en reacciones químicas irreversibles y $d_e\nu_k$ en el intercambio de materia del sistema con el exterior. Así, el cambio total en la entropía $dS = d_eS + d_iS$ se forma de las siguientes contribuciones:

$$d_eS = \frac{dU + \bar{d}W}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N \mu_j d_e\nu_j \quad (1.17)$$

y

$$d_iS = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^N \mu_j d_i\nu_j > 0. \quad (1.18)$$

En particular, en el caso de un sistema cerrado, $d_e\nu_j = 0$.

En consecuencia, en un sistema termodinámico abierto, el cambio de energía interna está ligado con el cambio de entropía en la forma (compárese con la ecuación (1.5))

$$dU = TdS - \bar{d}W + \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j, \quad (1.19)$$

donde, por (1.9),

$$\bar{d}W = \sum_{i=1}^g A_i da_i. \quad (1.20)$$

Estas ecuaciones establecen que la energía interna del sistema se puede modificar cambiando la entropía del sistema, un parámetro externo

a_i (como el volumen V) o la cantidad de materia. La combinación de (1.19) y (1.20) se reescribe también en la forma

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^g A_i da_i - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j. \quad (1.21)$$

Desigualdad de Clausius

En complemento a la expresión (1.12), considérese un proceso finito en el que el sistema de temperatura T está en contacto térmico con su medio ambiente de temperatura T_B . El sistema y su medio ambiente experimentan cambios de entropía ΔS y ΔS_B , respectivamente. La desigualdad de Clausius establece que si el sistema y su medio ambiente están aislados del resto del universo,

$$\Delta S + \Delta S_B \geq 0.$$

1.4.3 Convención para el trabajo

Nótese que la temperatura T y los potenciales químicos μ_j son *cantidades intensivas* mientras que la entropía S , la energía interna U y el número de partículas ν_j son *cantidades extensivas*. Esto sugiere adoptar para (1.19), (1.20) y (1.21) la siguiente *convención*:

$$A_i da_i \text{ debería ser de la forma} \\ \text{(propiedad intensiva)} d(\text{propiedad extensiva}). \quad (1.22)$$

Dado un cambio en una variable extensiva, la variable intensiva es la que determina la magnitud de la modificación que se induce en la energía interna del sistema. Por ejemplo, en (1.19) se observa que si al sistema se le añade una entropía dS , entonces, el incremento en la energía interna es mayor si la temperatura es alta y el incremento es menor si la temperatura es baja.

1.4.4 Potencial químico

En las relaciones (1.19), (1.20) y (1.21) intervienen las parejas (μ_j, ν_j) donde μ_j es el potencial químico (cantidad intensiva) y ν_j el número

de partículas de la clase j -ésima (cantidad extensiva). El potencial químico siempre se refiere a una sustancia y mide la tendencia de ella al cambio: reacciona con otras partículas, se transforma en otro estado de agregación o migra a otro lugar. El potencial químico de una sustancia dada depende de la temperatura (T), de la presión (P), de la fase o estado de agregación de la sustancia; por ejemplo, el agua líquida y el hielo tienen diferentes potenciales químicos, para los mismos valores de T y P .

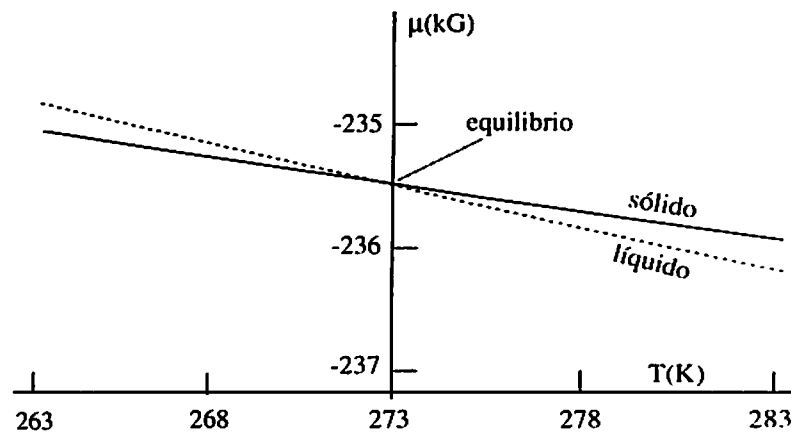


Figura 1.4. A una presión de 1 bar, las curvas del potencial químico $\mu(T)$ del agua sólida y líquida se interceptan a una temperatura de 273 K. A esta temperatura las dos fases están en equilibrio.

El potencial químico se mide en Gibbs (G), nombre en honor de J. W. Gibbs quien lo llamó potencial intrínseco: $1 \text{ G} := 1 \text{ Joule/mol}$, $1 \text{ kilogibbs} = 1 \text{ kG} = 10^3 \text{ G}$. Por lo general [15], las tablas dan valores que corresponden al estado de agregación más estable de la sustancia, a una temperatura de 298 K y a una presión¹² de 1,1013 bar; si la sustancia está disuelta, el valor de μ corresponde a una concentración de 1 kmol m^{-3} . Algunos ejemplos son: acetileno, $\mu = 209,00 \text{ kG}$; C (grafito), $\mu = 0,00 \text{ kG}$; C (diamante), $\mu = 2,90 \text{ kG}$; H_2O (sólido), $\mu = -236,59 \text{ kG}$; H_2O (líquida), $\mu = -237,18 \text{ kG}$; H_2O (vapor), $\mu = -228,59 \text{ kG}$.

¹² $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10197,16 \text{ kg/m}^2 = 0,99 \text{ atm}$.

La Figura 1.4 ilustra el comportamiento del potencial químico del agua (sólida, líquida) como función de la temperatura. Al igual que en cualquier transición de fase, en el agua se tiene:

- $\mu_A > \mu_B$, transición de la fase A a la fase B (transformación de la sustancia A en la sustancia B o transporte del lugar A al lugar B).
- $\mu_A = \mu_B$, equilibrio de las fases (ninguna transformación, ningún transporte, equilibrio químico).
- $\mu_A < \mu_B$, transición de la fase B a la fase A (transformación de la sustancia B en la sustancia A o transporte del lugar B al lugar A).

Como μ depende de la presión y la temperatura, un cambio en estas cantidades puede generar una transición de fase.

1.4.5 Capacidad calorífica

Partimos de (1.21) que es válida para un proceso reversible:

$$\delta Q = T dS = dU + \sum_{i=1}^g A_i da_i - \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j. \quad (1.23)$$

En esta ecuación intervienen relaciones de la forma

$$A_i = A_i(a, T, \nu), \quad U = U(a, T, \nu), \quad \mu_j = \mu_j(a, T, \nu). \quad (1.24)$$

La ecuación de estado $A_i = A_i(a, T, \nu)$ relaciona los parámetros externos a (por ejemplo, el volumen V) con la fuerza generalizada correspondiente A (por ejemplo, la presión P). A título de ilustración: (a) En el caso de un gas ideal, $PV = \nu kT = nRT$, donde ν es el número de moléculas y n el número de moles, R es la constante universal de los gases y T la temperatura. (b) En el caso de un gas real se tiene la ecuación de van der Waals

$$\left(P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT, \quad (1.25)$$

donde las constantes a y b dependen del gas. Por ejemplo, para vapor de agua $a = 5,47 \times 10^{-1} \text{ Pa m}^3$ y $b = 30,52 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}$.

Las ecuaciones (1.23) y (1.24) se pueden combinar para dar la cantidad de calor que ingresa al sistema durante el proceso:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a,\nu} dT + \sum_{i=1}^g \left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T,\nu} \right] da_i - \sum_{j=1}^N \left[\mu_j - \left(\frac{\partial U}{\partial \nu_j} \right)_{a,T} \right] d\nu_j. \quad (1.26)$$

La *capacidad calorífica* C se define como la cantidad de calor que hay que proporcionarle al sistema para aumentar su temperatura en 1 grado Kelvin:

$$C := \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a,\nu} + \sum_{i=1}^g \left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T,\nu} \right] \frac{da_i}{dT} - \sum_{j=1}^N \left[\mu_j - \left(\frac{\partial U}{\partial \nu_j} \right)_{a,T} \right] \frac{d\nu_j}{dT}. \quad (1.27)$$

Debido a que la cantidad de calor dQ depende del proceso termodinámico bajo el cual se define dQ/dT , podemos introducir diferentes tipos de capacidades caloríficas:

$$C_{a,\nu} := \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a,\nu} \quad (1.28)$$

$$C_{A,\nu} := C_{a,\nu} + \sum_{i=1}^g \left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T,\nu} \right] \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{A,\nu} \quad (1.29)$$

El subíndice ν se puede omitir en el caso de un sistema cerrado. Por ejemplo, si $a = V$ (volumen) y $A = P$ (presión), entonces,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.30)$$

1.5 Potenciales termodinámicos

1.5.1 Variables naturales de la energía interna

La expresiones (1.19)-(1.20), tiene una implicación fundamental. En ausencia de reacciones químicas podemos adoptar como *variables naturales de la energía interna* las siguientes: entropía S (en lugar de la

temperatura), las coordenadas generalizadas a y el número de partículas¹³ ν de las N especies químicas presentes dentro de la frontera que delimita el sistema. Esto es,

$$U(S, a, \nu) = U(S, a_1, a_2, \dots, a_g, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N). \quad (1.31)$$

Como la energía interna es una función de estado, la podemos visualizar ahora como una función $U(S, a, \mu)$ que admite una diferencial exacta de la forma

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \sum_{i=1}^g \frac{\partial U}{\partial a_i} da_i + \sum_{j=1}^N \frac{\partial U}{\partial \nu_j} d\nu_j. \quad (1.32)$$

La comparación de (1.32) con (1.19) permite la determinación de las siguientes cantidades termodinámicas:

$$T := \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a,\nu}, \quad \text{temperatura} \quad (1.33)$$

$$A_i := - \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{S,\nu}, \quad i\text{-ésima fuerza generalizada} \quad (1.34)$$

$$\mu_j := \left(\frac{\partial U}{\partial \nu_j} \right)_{S,a,\nu,\nu_i \neq \nu_j}, \quad j\text{-ésimo potencial químico.} \quad (1.35)$$

Así, en cada estado de equilibrio termodinámico (S, a, ν) , el sistema tiene asociada una temperatura (T), unas fuerzas generalizadas $A = (A_1, A_2, \dots, A_g)$ y unos potenciales químicos $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N)$. Su determinación se puede hacer por las relaciones anteriores, gracias a que hemos identificado las variables naturales de la energía interna. Si ésta la hubiésemos expresado como $U(T, a, \nu)$, no habríamos podido hacer la comparación de su diferencial con (1.19) y, en consecuencia, no habrían resultado relaciones análogas a (1.33), (1.34) y (1.35).

■ El cambio (1.32) de la energía interna $U(T, a, \nu)$ es

¹³ Cuando hay reacciones químicas, los números de partículas de cada especie no son coordenadas naturales de U puesto que ellas no son independientes. Este mismo comentario se aplica a las variables naturales de los potenciales termodinámicos (H , F y G) que se definirán posteriormente.

$$dU = TdS - \sum_{i=1}^g A_i da_i + \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j. \quad (1.36)$$

Esta relación describe el cambio de la energía interna $U(S, a, \nu)$ de un sistema termodinámico como respuesta a un cambio en su entropía S , en sus parámetros externos a y en el número de partículas ν . La energía interna $U(S, a, \nu)$, escrita en sus variables naturales $\{S, a, \nu\}$, es ahora la *ecuación fundamental* de la termodinámica, que es el punto de partida para otras consideraciones.

En lo que sigue se hace uso de las transformaciones de Legendre para definir nuevos potenciales termodinámicos.

1.5.2 Transformaciones de Legendre

Lo que sigue es un resumen de lo expuesto en [24]. Considérese una función arbitraria, bien comportada:

$$\mathcal{F}(w, u) = \mathcal{F}(w_1, w_2, \dots, w_m, u_1, u_2, \dots, u_n) \quad (1.37)$$

que depende de dos conjuntos de variables independientes, $w = (w_1, w_2, \dots, w_m)$ y $u = (u_1, u_2, \dots, u_n)$. Las variables w son parámetros que no intervienen en la transformación de Legendre en discusión, razón por la cual las llamamos *variables pasivas*. Asociadas con las variables activas u se introduce un nuevo conjunto de variables $v = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ definidas por

$$v_i := \frac{\partial \mathcal{F}(w, u)}{\partial u_i}. \quad (1.38)$$

Para garantizar la independencia de las n variables u suponemos que el determinante de Hess o hessiano es diferente de cero:

$$\det \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}(w, u)}{\partial u_i \partial u_k} \right)_{i, k=1, 2, \dots, n} \neq 0. \quad (1.39)$$

Cuando esta condición se cumple, es posible resolver las u_i como función de las v_i y naturalmente de las w ; esto es:

$$u_i = u_i(w, v), \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1.40)$$

■ La transformación de Legendre

$$(w, u, \mathcal{F}(w, u)) \rightarrow (w, v, G(w, v)) \quad (1.41)$$

se realiza definiendo una nueva función

$$G(w, v) := \sum_{i=1}^n u_i v_i - \mathcal{F}(w, u). \quad (1.42)$$

en la cual las relaciones (1.40) permiten expresar de manera completa la función $G(w, v)$ en términos de las variables w y v . Se cumplen, entonces, las siguientes ecuaciones de transformación:

$$\begin{aligned} u_i &= \frac{\partial G}{\partial v_i} \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial w_j} &= -\frac{\partial G}{\partial w_j}. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Este resultado muestra que *la transformación de Legendre es involutiva*; esto es, si bajo una transformación de Legendre $\mathcal{F}(w, u)$ es enviada a $G(w, v)$, entonces, la transformación inversa que envía $G(w, v)$ a $\mathcal{F}(w, u)$ es también una transformación de Legendre.

1.5.3 Entalpía, energías de Helmholtz y de Gibbs

En algunas circunstancias las variables naturales de una entidad termodinámica, como la energía interna $U(S, a, \nu)$, podrían no ser las más apropiadas desde el punto de vista experimental. La termodinámica hace uso de las transformaciones de Legendre para cambiar las variables naturales y definir potenciales termodinámicos apropiados [25, 22].

Se introducen ahora las definiciones estándar de algunos potenciales termodinámicos, las cuales se combinan con (1.19)-(1.20) para obtener las correspondientes formas diferenciales. Como guía seguimos la siguiente estructura general de las transformaciones de Legendre, donde w son las variables pasivas y u las activas:

$$(w; u; \mathcal{F}(w, u)) \rightarrow (w; v; \mathcal{G}(w, v)) \quad (1.44)$$

$$\mathcal{G}(w, v) := \sum_{i=1}^n u_i v_i - \mathcal{F}(w, u) \quad (1.45)$$

$$v_i = \frac{\partial \mathcal{F}(w, u)}{\partial u_i}, \quad u_i = \frac{\partial \mathcal{G}(w, u)}{\partial v_i}. \quad (1.46)$$

Obsérvese que usamos punto y coma (;) en lugar de coma (,) para separar las variables pasivas de las activas, lo que permite manejar varios tipos de variables activas o pasivas.

Entalpía

La entalpía $H(S, A, \nu)$ surge de la transformación de Legendre

$$(S, \nu; a; -U(S, a, \nu)) \rightarrow (S, n; A; H(S, A, \nu)). \quad (1.47)$$

con la siguiente definición y propiedades fundamentales:

$$H(S, A, \nu) := \sum_{i=1}^g a_i A_i + U, \quad (1.48)$$

$$dH = TdS + \sum_{i=1}^g a_i dA_i + \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j, \quad (1.49)$$

$$A_i := - \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{S, \nu}, \quad a_i := \left(\frac{\partial H}{\partial A_i} \right)_{S, \nu} \quad (1.50)$$

$$T := \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{A, \nu}, \quad \mu_j := \left(\frac{\partial H}{\partial \nu_j} \right)_{S, A}. \quad (1.51)$$

La diferencial (1.49) es consecuencia inmediata de la combinación de (1.48) con (1.19)-(1.20). Las ecuaciones (1.50) definen las variables a transformar, teniendo en cuenta las propiedad de involución que caracteriza a toda transformación de Legendre. Finalmente, (1.51) es consecuencia de (1.49).

En ausencia de reacciones químicas, las variables naturales de la entalpía $H(S, A, \nu)$ son la entropía S , las fuerzas generalizadas A y el número de partículas n . En estas variables, el criterio de cambio espontáneo y de equilibrio se expresa en la forma

$$(dH)_{S, A, \nu} \leq 0.$$

Energía de Helmholtz

La energía de Helmholtz $F = U - TS$ surge de la transformación de Legendre

$$(a, \nu; S; U(S, a, \nu)) \rightarrow (a, \nu; T; -F(T, a, \nu)). \quad (1.52)$$

$$-F(T, a, \nu) := ST - U, \quad (1.53)$$

$$dF = -SdT - \sum_{i=1}^g A_i da_i + \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j. \quad (1.54)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a, n}, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a, n}. \quad (1.55)$$

$$A_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{T, \nu}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial \nu_j} \right)_{T, a}. \quad (1.56)$$

La diferencial (1.54) es consecuencia inmediata de la combinación de (1.53) con (1.19)-(1.20). Las ecuaciones (1.55) definen las variables a transformar, teniendo en cuenta las propiedad de involución que caracteriza a toda transformación de Legendre. Finalmente, (1.56) es consecuencia de (1.54).

Las variables naturales de la energía de Helmholtz $F(T, a, \nu)$ son la temperatura T , las coordenadas generalizadas A y el número de partículas ν . En estas variables, el criterio de cambio espontáneo y de equilibrio se expresa en la forma

$$(dF)_{T, a, \nu} \leq 0.$$

Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs $G(T, A, \nu)$ surge de la transformación de Legendre

$$(T, \nu; a; -F(T, a, \nu)) \rightarrow (T, \nu; A; G(T, A, \nu)), \quad (1.57)$$

donde $F(T, a, \nu) = U - TS$ y

$$G(T, A, \nu) := \sum_{i=1}^g a_i A_i + F = \sum_{i=1}^g a_i A_i + U - TS. \quad (1.58)$$

$$dG = -SdT + \sum_{i=1}^g a_i dA_i + \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j. \quad (1.59)$$

$$A_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{T, \nu}, \quad a_i = \left(\frac{\partial G}{\partial A_i} \right)_{T, \nu}, \quad (1.60)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A, \nu}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu_j} \right)_{T, A}. \quad (1.61)$$

La diferencial (1.59) es consecuencia inmediata de la combinación de (1.58) con (1.19)-(1.20). Las ecuaciones (1.60) definen las variables a transformar, teniendo en cuenta las propiedad de involución que caracteriza a toda transformación de Legendre. Finalmente, (1.61) es consecuencia de (1.59).

En ausencia de reacciones químicas, las variables naturales de la energía libre de Gibbs $G(T, A, \nu)$ son la temperatura T , las fuerzas generalizadas A y el número de partículas ν . En estas variables, el criterio de cambio espontáneo y de equilibrio es

$$(dG)_{T, A, \nu} \leq 0.$$

En el caso particular en el cual la temperatura T y las fuerzas generalizadas $A = (A_1, A_2, \dots, A_g)$ permanecen constantes, el cambio (1.59) de la energía libre de Gibbs se reduce a

$$dG = \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j, \quad (T, A \text{ constantes}). \quad (1.62)$$

Como los potenciales químicos son propiedades intensivas, (1.62) se puede integrar, dejando T y A constantes, de tal manera que

$$G = \sum_{j=1}^N \mu_j \nu_j, \quad (T, A \text{ constantes}). \quad (1.63)$$

Anotaciones sobre los potenciales termodinámicos

La Figura 1.5 sirve de ayuda nemotécnica¹⁴ para recordar la relación entre los cuatro potenciales termodinámicos: U, F, H, G . Estos potenciales tienen la misma información y el uso de uno u otro es un asunto de conveniencia, a la luz de un problema específico.

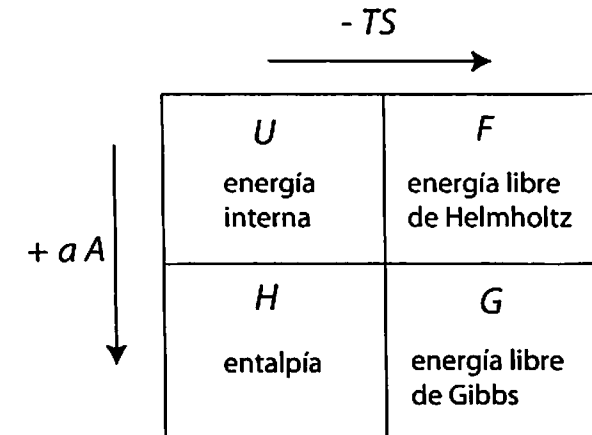


Figura 1.5. Diagrama nemotécnico para establecer las relaciones entre los cuatro potenciales termodinámicos. Por ejemplo, si $a = V$ (volumen), entonces, $A = P$ (presión), $aA = PV$, así que: $H = U + PV, F = U - TS, G = U - TS + PV$.

Obsérvese que si un potencial termodinámico se expresa en términos de sus variables naturales, las propiedades termodinámicas del sistema se determinan por simples relaciones de diferenciación. Además las variables naturales establecen los criterios que determinan los cambios espontáneos y el estado de equilibrio.

Con el propósito de entender el significado de cada uno de los potenciales termodinámicos U, F, H, G , considérese un sistema en equilibrio termodinámico caracterizado por la temperatura T , el parámetro externo a y la energía interna $U(T, a)$. Suponga ahora que se interpreta la energía interna U como la energía requerida para la creación¹⁵ del sistema en un ambiente de temperatura $T \rightarrow 0^+$ y con paráme-

¹⁴ <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/helmholtz.html>.

¹⁵ El término *creación* se usa aquí para referirnos a la preparación del sistema en un estado termodinámico de equilibrio estadístico, bajo el supuesto de que ya existen las partículas y las especies químicas que lo conforman.

tro externo nulo ($a = 0$). En esta *situación hipotética* los potenciales termodinámicos coincidirían y –como se concluye de (1.48), (1.53) y (1.58)– su valor estaría dado por

$$\underbrace{H = F = G}_{T \rightarrow 0^+, a=0} := \underbrace{U(T, a)}_{\text{sistema real}} \quad (1.64)$$

Ahora bien, si la creación del sistema tuviera lugar en un medio ambiente de temperatura constante $T > 0$ (termostato), entonces, el medio ambiente le transferirá al sistema energía calorífica en la cantidad TS , donde S es la entropía del estado final del sistema físico real. Es decir, el efecto del medio ambiente de temperatura T es reducir, en una cantidad TS , la inversión total en energía que es necesaria para la creación del sistema con energía interna U . La *energía libre de Helmholtz* ($F = U - TS$) mide así la inversión de energía que sería necesaria para la creación del sistema en un estado termodinámico caracterizado por un parámetro externo a nulo ($a = 0$), energía interna U y temperatura T . Entre más desordenado sea el estado final (mayor entropía), menor es el trabajo que se requiere para la creación del sistema en ese estado.

Volvamos a la situación hipotética en la que la creación del sistema de energía interna U , tenía lugar cuando el parámetro externo a era nulo y la temperatura $T \rightarrow 0^+$. Para llevar el sistema a un estado final caracterizado por un valor no nulo de a (pero manteniendo $T \rightarrow 0^+$) se requiere efectuar un trabajo sobre el sistema. Es decir, si el proceso se efectúa exigiendo que la fuerza generalizada A permanezca constante, el trabajo total que se debe realizar es Aa . En consecuencia, la *entalpía* $H = U + aA$ representaría la energía efectiva que tendría el sistema si éste se creara dentro de un ambiente de temperatura $T \rightarrow 0^+$, en un estado caracterizado por la energía interna U , un valor de parámetro externo a y una fuerza generalizada A (p.e., $a = V$ y $A = P$).

A la luz del significado asignado a F y H , se concluye que la *energía libre de Gibbs*, $G = F + aA = (U - TS) + aA$, se puede interpretar como la energía que se debería invertir para la creación del sistema en un estado caracterizado por la energía interna U , la temperatura T , el parámetro externo a y la fuerza generalizada A , a partir del estado hipotético inicial ($T \rightarrow 0^+, a = 0$).

1.5.4 Potencial termodinámico grancanónico, $\Omega(T, a, \mu)$

El potencial termodinámico $\Omega(T, a, \mu)$ surge de la transformación de Legendre

$$(T, a; \nu; F(T, a, \nu)) \rightarrow (T, a; \mu; -\Omega(T, a, \mu)), \quad (1.65)$$

donde $F(T, a, \nu) = U - TS$ es la energía libre de Helmholtz (1.53),

$$-\Omega(T, a, \mu) := \sum_{j=1}^N \mu_j \nu_j - F(T, a, \nu), \quad (1.66)$$

$$d\Omega = -SdT - \sum_{i=1}^g A_i da_i - \sum_{j=1}^N \nu_j d\mu_j. \quad (1.67)$$

La última relación, que es consecuencia de (1.68) y (1.66), muestra que (T, a, μ) son las variables naturales del potencial termodinámico $\Omega(T, a, \mu)$. Esto es, la transformación de Legendre permitió la selección del potencial químico $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N)$ como variable independiente, en lugar del número de partículas ν . De este hecho y de las propiedades de la transformación de Legendre se obtienen las siguientes relaciones:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial \nu_j} \right)_{T, a}, \quad \nu_j = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} \right)_{T, a}, \quad (1.68)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{A, \mu}, \quad A_i = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial a_i} \right)_{T, \mu}. \quad (1.69)$$

El potencial termodinámico $\Omega(T, a, \mu) := F(T, a, \nu) - \mu\nu$ desempeña un papel central en el estudio de sistemas abiertos en equilibrio estadístico, es decir, en el conjunto grancanónico.

1.6 Sobre una convención para el trabajo

Hacemos referencia a la convención (1.22) para expresar el trabajo mecánico dW . Considérense los dos sistemas termodinámicos de la

Figura 1.6: el sistema de la izquierda es de volumen V constante mientras que el sistema de la derecha es de presión P constante (el volumen V experimenta fluctuaciones alrededor del volumen promedio debido al movimiento del émbolo). En ambos casos, el sistema objeto de estudio es el gas dentro del cilindro.

El trabajo elemental necesario para mover el peso $G = Mg$ una altura dh en un campo gravitacional g es igual a Gdh . Como este trabajo lo realiza el gas al expandirse, el trabajo total efectuado por el sistema sobre los cuerpos externos es

$$\delta W = PdV + Gdh \quad (1.70)$$

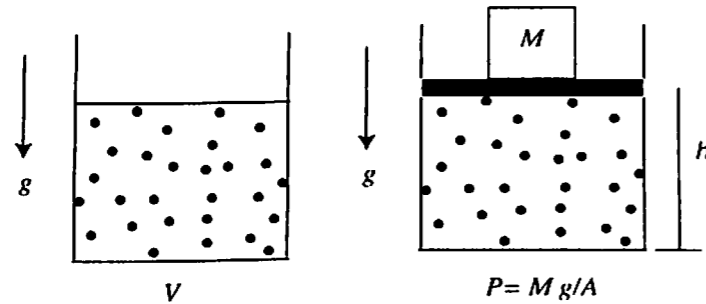


Figura 1.6. Dos sistemas termodinámicos idénticos, excepto que el de la izquierda es de volumen V constante y el de la derecha es de presión P constante. Ésta última se debe a la fuerza por unidad de área que produce la masa M colocada sobre el émbolo de posición variable, ubicado a una altura h .

En concordancia con la primera y segunda leyes de la termodinámica, el cambio de la energía interna $U(S, V, h)$ es

$$dU = TdS - PdV - Gdh \quad (1.71)$$

Nótese que tanto la entropía S como el volumen V son cantidades extensivas, pero la altura h es una magnitud intensiva. Esto significa que la expresión anterior no está respetando la convención (1.22), $\delta W = (\text{cantidad intensiva})d(\text{cantidad extensiva})$.

Para atender la convención (1.22) hacemos una transformación de Legendre

$$U_* := U + Gh, \quad (1.72)$$

$$dU_* = TdS - PdV + hdG, \quad (1.73)$$

en la cual S , V y el peso G son cantidades extensivas. Desde el punto de vista físico, la transformación de Legendre $U_*(S, V, G) := U + Gh$ equivale a una redefinición del sistema, identificándolo ahora como el gas y la masa M , ya que Gh es la energía potencial debida a esta masa y U es la energía interna del gas.

Tal como lo ilustra el ejemplo anterior, para escribir las ecuaciones termodinámicas en concordancia con la convención (1.22), en algunos casos es necesario aplicar a la energía interna (o al potencial termodinámico de interés) una transformación de Legendre de la forma

$$U_* = U + aA. \quad (1.74)$$

Por ejemplo, a partir de la energía de Helmholtz (1.53) se puede construir el potencial termodinámico

$$F_*(T, a, \mu) := F - \sum_{j=1}^N \mu_j \nu_j \quad (1.75)$$

el cual, en virtud de (1.54), conduce a la relación

$$dF_* = -SdT - \sum_{i=1}^g A_i da_i - \sum_{j=1}^N \nu_j d\mu_j. \quad (1.76)$$

En $F_*(T, a, \mu)$, el potencial químico es una de las variables naturales (en lugar del número de partículas). Tal como se comentó después de la convención (1.22), en el pie de página, cuando hay reacciones químicas los números de partículas de cada especie no son coordenadas naturales de la energía puesto que ellas no son independientes. En este caso, tal como aparecen en (1.76), los potenciales químicos $\mu = \{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N\}$ son las cantidades extensivas apropiadas para el tratamiento de las reacciones químicas.

El caso de sistemas termodinámicos en presencia de campos eléctricos y magnéticos es de especial importancia. Remitimos al lector a la literatura pertinente [26, 27, 28].

1.7 Cantidades básicas

La aplicación *Mathematica* [29] incorpora los valores de las constantes fundamentales y tiene paquetes¹⁶ para el manejo de unidades. Para las constantes fundamentales usamos las notaciones usuales [53, sección 0.3]. Compilamos ahora algunas cantidades útiles¹⁷ en cálculos de termodinámica, de mecánica cuántica y de mecánica estadística:

- Valor absoluto de la carga del electrón (ElectronCharge)

$$e = 1,60217733 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$$

- Masa del electrón (ElectronMass)

$$m_e = 9,10938797 \times 10^{-31} \text{ Kilogram}$$

- Masa del protón (ProtonMass)

$$m_p = 1,67262 \times 10^{-27} \text{ Kilogram} \approx 1836,15 m_e$$

- Unidad de masa atómica (AtomicMassUnit)

$$u.m.a = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ Kilogram}$$

- Radio de Bohr (BohrRadius)

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 5,29177249 \times 10^{-11} \text{ Meter}$$

Se concluye que $1 \text{ Meter} = 1,88973 \times 10^{10} a_0$.

- Constante de Planck (PlanckConstant)

$$h = 6,6260755 \times 10^{-34} \text{ Joule Second}$$

- Constante de Planck reducida (PlanckConstantReduced)

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054572669 \times 10^{-34} \text{ Joule Second}$$

- Velocidad de la luz (SpeedOfLight)

$$c = 2,99792458 \times 10^8 \frac{\text{Meter}}{\text{Second}}$$

- Constante de Boltzmann (BoltzmannConstant)

$$k = 1,38066 \times 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}} = 8,61734 \times 10^{-5} \frac{\text{ElectronVolt}}{\text{Kelvin}}$$

- Unidad atómica de velocidad

$$v_0 = \frac{c^2}{\hbar} = 2,187691416 \times 10^6 \frac{\text{Meter}}{\text{Second}}$$

La velocidad v_0 del electrón en la primera órbita de Bohr y la velocidad c de la luz están relacionadas por la constante de estructura fina $\alpha = 1/137,0359895$, en la forma $v_0 = \alpha c$.

- Unidad atómica de energía

$$\varepsilon_0 = \frac{e^2}{a_0} = 27,2114 \text{ ElectronVolt} = 1 \text{ hartree}$$

El Rydberg es una unidad de energía: $1 \text{ Rydberg} := \varepsilon_0/2$.

- Unidad de frecuencia angular

$$\omega_0 = \frac{\varepsilon_0}{\hbar} = \frac{v_0}{a_0} = 4,13413732380 \times 10^{16} \frac{1}{\text{Second}}$$

- Unidad de frecuencia

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = 6,57968390504 \times 10^{15} \frac{1}{\text{Second}}$$

Una medida estándar de frecuencia es el Hertz que significa Hertz = ciclo/segundo. Considere, por ejemplo, la función $\cos(2\pi\tilde{\nu}t)$, donde el tiempo t se expresa en segundos: Si a π se le asignan unidades de radian/ciclo, a la frecuencia $\tilde{\nu}$ unidades de Hertz, entonces, la frecuencia angular $\omega = 2\pi\tilde{\nu}$ se expresa en unidades de radian/segundo.

¹⁶ << Miscellaneous`Units`
<< Miscellaneous`PhysicalConstants`

¹⁷ Las unidades tienen su equivalente en español pero por conveniencia se usa en esta sección la denominación empleada en *Mathematica* [29].

- Longitud de onda asociada con $\tilde{\nu}_0$

$$\lambda_0 = \frac{c}{\tilde{\nu}_0} = \frac{2\pi c\hbar}{\epsilon_0} = \frac{2\pi c\hbar}{e^2} a_0$$

$$= 8,61023 \times 10^2 a_0 = 4,55634 \times 10^{-8} \text{ Meter.}$$

- Magnetón de Bohr

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9,274015427 \times 10^{-28} \frac{\text{Joule}}{\text{Gauss}}$$

$$= 5,788388263 \times 10^{-5} \frac{\text{Electron Volt}}{\text{Tesla}}$$

- Intensidad de campo magnético

$$B_0 = \frac{\epsilon_0}{2\mu_B} = 2,35 \times 10^5 \text{ Tesla} = 2,35 \times 10^9 \text{ Gauss}$$

- Intensidad de campo eléctrico

$$E_0 = \frac{e^2}{a_0^2} = \frac{\epsilon_0}{ea_0} = 5,14168 \times 10^{11} \frac{\text{Volt}}{\text{Meter}}$$

- Considérese un fotón con energía de 1 Electron Volt. Entonces, su frecuencia angular ω_* y su longitud de onda λ_* deben ser:

$$\epsilon_* := \hbar\omega_* = 1 \text{ Electron Volt} = 0,0367493\epsilon_0,$$

$$\omega_* = 1,51927 \times 10^{15} \frac{1}{\text{Second}} = 3,67493 \times 10^{-2} \omega_0,$$

$$\lambda_* = 2,34296 \times 10^4 a_0 = 27,2114\lambda_0. \quad (1.77)$$

- Relación entre temperatura y energía. Designese por $T_a := 290,111$ Kelvin, que es una temperatura ambiente típica cercana a 17 grados centígrados. Entonces,

$$\epsilon_a := kT_a = \frac{1}{40} \text{ Electron Volt} = 9,18733 \times 10^{-4} \epsilon_0$$

$$\epsilon_0 = 1,08846 \times 10^3 \epsilon_a = 1,08846 \times 10^3 kT_a.$$

- Conviene recordar las siguientes relaciones:

$$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} = 0,036749 \epsilon_0,$$

$$1 \text{ J} = 6,24151 \times 10^{18} \text{ eV} = 2,29371 \times 10^{17} \epsilon_0.$$

1.8 Problemas

- Considere cada uno de los sistemas enunciados en el Cuadro 1.2 y deduzca las expresiones enunciadas para el trabajo δW .
- Un gas ideal en equilibrio termodinámico satisface

$$PV = \nu kT = nRT. \quad U(T) = \frac{f}{2} \nu kT. \quad (1.78)$$

- donde ν es el número de moléculas, f el número de grados de libertad de cada molécula, n el número de moles, $R = kN_A$ la constante universal de los gases, N_A el número de Avogadro y las demás variables tienen el significado habitual. Determine para este sistema todos los potenciales termodinámicos que se describieron en este capítulo usando, en cada caso, las variables naturales. Determine igualmente las capacidades caloríficas a volumen constante y a presión constante.
- Para los siguientes potenciales termodinámicos construir un ejemplo de un sistema y de un proceso termodinámico cuyo tratamiento requiera su uso: energía, entropía, entalpía, energía de Helmholtz, energía libre de Gibbs, potencial grancanónico.
 - Con ayuda de [26, 27, 28] hacer un breve ensayo sobre sistemas termodinámicos en presencia de campos eléctricos y magnéticos.
 - Considere que usted cambia de un sistema de referencia inercial O a otro que O_* que se mueve con respecto al primero con velocidad (no relativista) constante, v . ¿Cómo cambian los potenciales termodinámicos asociados con un sistema termodinámico?

2 Teoría de probabilidades

Propósito del capítulo: Presentar conceptos básicos de teoría de probabilidades que sirven de soporte a la mecánica estadística.

2.1 Sistemas deterministas y estocásticos

Un sistema dinámico se caracteriza por los siguientes elementos:

- Introducción del “tiempo” t como variable independiente evaluada sobre los números reales.
- Identificación de los parámetros del sistema,

$$\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_\sigma).$$

- Selección de las variables dependientes que identifican el *estado del sistema*,

$$x(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_g(t)).$$

- Existencia de ecuaciones de movimiento¹ que determinan la manera como el estado del sistema se transforma con el tiempo:

$$\frac{d}{dt}x(t) = \mathbf{F}(x(t), t; \mu). \quad (2.1)$$

El sistema (2.1) es *determinista* si, dado un estado inicial $x(t_0) = (x_1(t_0), x_2(t_0), \dots, x_g(t_0))$, existe en cada instante de tiempo $t > t_0$ un único estado $x(t)$. El teorema de unicidad para la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden garantiza que,

¹ El vector columna $x(t)$ está formado por las g variables de estado $x(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_g(t))$. El vector columna $\mathbf{F}(x(t), t; \mu)$ lleva información sobre las causas (fuerzas) que inducen el cambio de estado con el transcurrir del tiempo.

bajo condiciones apropiadas, sólo existe en cada instante t un único estado $x(t)$ que resuelve el sistema (2.1).

Además de los sistemas dinámicos deterministas existen *sistemas dinámicos estocásticos* que se caracteriza por la incorporación --dentro de las ecuaciones de movimiento (2.1)-- de efectos completamente aleatorios (fortuitos, al azar, impredecibles), bien sea a través del comportamiento aleatorio de alguno de los parámetros μ o de alguna de las variables de estado $x(t)$.

A diferencia de lo que ocurre con una variable determinista ordinaria, en el caso de una *variable aleatoria* no es posible predecir el valor de la variable y , en consecuencia, a cada evento sólo se le puede asignar una *probabilidad* de ocurrencia. Por ejemplo, considérese un dado cuyas caras están marcadas por 1, 2, 3, 4, 5 y 6 puntos, respectivamente. Al hacer el lanzamiento del dado no tenemos certeza sobre la cara que emergerá y sólo podemos asignarle a cada cara una probabilidad de ocurrencia de $1/6$.

En este capítulo se presentan algunos conceptos básicos de la teoría de probabilidades. Para tratamientos más completos y avanzados remitimos al lector a otras fuentes, por ejemplo [30].

2.2 Nociones básicas

Un *experimento* (aleatorio) es un proceso no determinista que se caracteriza por una *lista de resultados posibles*. Por lo general, los resultados posibles tienen una naturaleza discreta o continua; es decir, ellos pueden formar un espectro *discreto* o *continuo*.

El *espacio de muestreo* \mathcal{M} de una variable aleatoria B es un espacio cuyos elementos (puntos) son todos los valores posibles b que puede tomar la variable. Ejemplos: en el lanzamiento de un dado, el espacio de muestreo está formado por el conjunto $\mathcal{M} = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$. En el lanzamiento de una moneda el espacio de muestreo es $\mathcal{M} = \{\text{cara, sello}\}$. En la medición de la temperatura absoluta T de un material, el espacio de muestreo está formado por todos los números reales que son mayores a -273 (grados centígrados). En la medición de un observable cuántico, el espacio de muestreo es el espectro (discreto y continuo) del operador \hat{B} que representa el observable.

Un *ensayo* es una realización particular de un experimento (aleatorio), con la propiedad de que conduce a uno y solamente a uno de los resultados posibles.

Un *evento* (digamos, $A \in \mathcal{M}$) es un subconjunto de puntos que pertenecen al espacio de muestreo. Un *evento vacío* (conjunto nulo), que se denota por \emptyset , es un evento que no contiene puntos en el espacio de muestreo. Ejemplos: En el lanzamiento de un dado, el evento de que salga por lo menos 4 es el subconjunto $A = \{4, 5, 6\}$; en el lanzamiento de una moneda, el evento vacío \emptyset es que no salga ni cara ni sello; en la medición de la temperatura de un material, el evento de que el resultado de la medición arroje un valor superior a la temperatura de congelamiento del agua es $A = \{T | T > 0\}$ (en grados centígrados).

Álgebra de los eventos. Ésta está definida por tres operaciones:

1. El *complemento* de un evento $A \in \mathcal{M}$, que se denota por A' , es el conjunto de todos los puntos en \mathcal{M} que no están en A .
2. La *intersección* de los eventos A y B , que se denota como $A \cap B$, se define como un evento formado por el conjunto de todos los puntos que están en A y en B . Por definición, los eventos A y B son *mutuamente excluyentes*, o disyuntos, si ellos no tienen puntos en común; esto es, si la intersección de ellos es vacía, $A \cap B = \emptyset$.
3. La *unión* de los eventos A y B , que se denota como $A \cup B$, se define como un evento formado por el conjunto de todos los puntos que están en A o en B .

Considérense los eventos A y B como proposiciones o hipótesis que sólo pueden tomar dos valores: por ejemplo, verdadero o falso; 0 ó 1; blanco o negro. Entonces, $A \cap B$ es verdadero cuando ambas proposiciones A y B son verdaderas (operación lógica AND), mientras que $A \cup B$ es verdadera cuando por lo menos una de las dos proposiciones es verdadera (operación lógica OR).

A cada evento (o proposición) $A \in \mathcal{M}$ se le asigna un número real $p(A)$, no negativo, que sirva como una medida de nuestro *grado de creencia*² (o conocimiento) sobre la ocurrencia de un suceso arbitrario

² Nuevas observaciones pueden modificar nuestro grado de creencia, es decir, la probabilidad $p(A)$ asignada al evento A .

que está contenido en el conjunto A . Nos referimos a $p(A)$ como la *probabilidad* de que ocurra el evento A o, lo que es equivalente, como la probabilidad de que A sea verdadero.

Las probabilidades se rigen por las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} 0 &\leq p(A) \leq 1, \\ p(\mathcal{M}) &= 1, \\ p(A \text{ o } B) &:= p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B), \\ p(A \text{ y } B) &:= p(A \cap B) = p(A|B)p(B) = p(B|A)p(A). \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde \mathcal{M} se refiere al espacio de muestreo.

Las primeras relaciones (2.2) dicen: (a) la probabilidad de un evento A es un número no negativo, menor o igual a 1; (b) la probabilidad está normalizada a la unidad³; (c) la probabilidad $p(A \cup B)$ de que el evento A o el evento B ocurra es la suma de las probabilidades de cada uno de los eventos menos la probabilidad $p(A \cap B)$ de que los eventos A y B ocurran; en particular, las probabilidades de *eventos mutuamente excluyentes* son aditivas,

$$\begin{aligned} \text{Si } A \cap B = \emptyset, \text{ entonces,} \\ p(A \text{ o } B) = p(A \cup B) = p(A) + p(B). \end{aligned} \quad (2.4)$$

En un experimento, algunos eventos se denominan como sigue:

- Un *evento cierto* A es aquel que ocurrirá con certeza, es decir: $p(A) = 1$.
- Un *evento imposible* A es aquel que nunca ocurrirá, es decir, si $p(A) = 0$.
- Un *evento posible* A es aquel que puede ocurrir (aunque no hay certeza de que ocurra), es decir, si $0 < p(A) < 1$.
- Los eventos A y B son *independientes* si la información sobre la ocurrencia de uno de ellos no altera la probabilidad de ocurrencia

³ La *condición de normalización* de las probabilidades significa que para todo conjunto enumerable de eventos mutuamente excluyentes A_i ($i = 1, 2, 3, \dots$), $A_i \cap A_j = \emptyset$ para todo $i \neq j$, que cubra la totalidad del espacio de muestreo \mathcal{M} ,

$$p(\underbrace{A_1 \cup A_2 \cup A_3 \cup \dots}_{=\mathcal{M}}) = \sum_i p(A_i) = 1. \quad (2.3)$$

del otro. Es decir, de la última relación (2.2), A y B son eventos independientes si

$$p(A|B) = p(A), \quad \text{y} \quad p(B|A) = p(B). \quad (2.5)$$

Las probabilidades de eventos independientes son multiplicativas:

$$\begin{aligned} \text{Si } A \text{ y } B \text{ son independientes,} \\ p(A \text{ y } B) = p(A \cap B) = p(A)p(B), \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde $p(A \cap B)$ designa la probabilidad de que el evento A y el evento B ocurran.

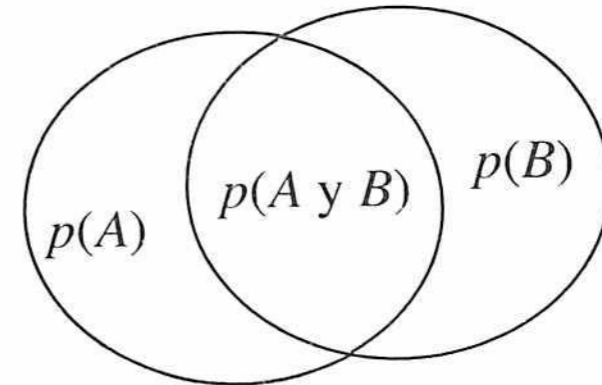


Figura 2.1. En concordancia con (2.8), $p(B|A)$ es la probabilidad de que el evento B ocurra, cuando sabemos que el evento A tiene lugar. Esta probabilidad se calcula dividiendo la probabilidad $p(A \text{ y } B) := p(A \cap B)$ de que ambos eventos ocurran entre la probabilidad de que el evento A sea verdadero.

Nos referimos ahora a la última propiedad (2.2). Si los eventos A y B son *dependientes* la relación (2.6) no se cumple. En este caso es conveniente hacer uso de la *probabilidad condicional*⁴

$$p(A|B) := \frac{p(A \cap B)}{p(B)} \quad (\text{probabilidad de } A \text{ dado } B), \quad (2.7)$$

que representa la probabilidad de A bajo la condición de que B sea verdadero (brevemente, la probabilidad de A dado B). Similarmente,

⁴ Como $A \cap B$ designa la colección de todos los resultados que están tanto en A como en B , entonces, hay certeza que A está contenido en $A \cap B$.

$$p(B|A) := \frac{p(A \cap B)}{p(A)} \quad (\text{probabilidad de } B \text{ dado } A). \quad (2.8)$$

representa la probabilidad de que ocurra el evento B cuando sabemos que el evento A es verdadero (ver Figura 2.1).

En otras palabras, cuando dos eventos A y B son dependientes, la probabilidad de que ambos ocurran se expresa en la forma

$$p(A \text{ y } B) := p(A \cap B) = p(A)p(B|A). \quad (2.9)$$

$p(A \cap B)$ se denomina la *probabilidad conjunta* de A y B , mientras que la probabilidad $p(B|A)$ recibe el nombre de *versosimilitud* (“likelihood”) del evento B dado A .

Teorema de Bayes. Este teorema establece la validez de la siguiente relación entre las probabilidades condicionales:

$$p(A|B) = \frac{p(A)}{p(B)} p(B|A), \quad (\text{probabilidad de } A \text{ dado } B). \quad (2.10)$$

Para su demostración es suficiente usar la definición (2.8), escribir $p(B|A) := p(A \cap B)/p(A)$, $p(A|B) := p(B \cap A)/p(B)$ y tener en cuenta la simetría de la relación $p(B \cap A) = p(A \cap B)$.

El teorema (2.10) es una regla lógica que permite nuestra *actualización de creencias* (asignación de probabilidades) con base en la información que tenemos sobre la presencia de un evento dado. La relación (2.51) enuncia el teorema de Bayes en forma más general, cuando se conocen N eventos previos diferentes.

Ejemplo. El profesor de mecánica estadística le asigna a sus estudiantes dos exámenes, A y B . La primera prueba sólo la pasa el 42% mientras que ambos exámenes lo aprueban el 25% de la clase. ¿Qué porcentaje de los que aprobaron el primer examen salieron también exitosos en el segundo?. De (2.8),

$$p(B|A) := \frac{p(A \text{ y } B)}{p(A)} = \frac{0,25}{0,42} = 0,60 \rightarrow 60\%. \quad (2.11)$$

Ejemplo. En una plaza de mercado se analiza una caja que tiene 45 peras, de las cuales 30 están en buen estado (A) y 15 son defectuosas (B). Considérense dos ensayos consecutivos consistentes en extraer

una pera (la pera que se extrae no retorna a la caja). ¿Cuál es la probabilidad de obtener primero una pera buena y luego una defectuosa? En el primer ensayo la probabilidad de extraer una pera buena (A) es $p(A) = 30/45 \approx 0,667$. Después de tener éxito en esta operación sólo quedan en la caja 29 peras buenas y 15 defectuosas. Por lo tanto, $p(B|A) = 15/44 \approx 0,341$. Entonces, de (2.9) se deduce que la probabilidad de que ambos eventos ocurran en forma consecutiva es

$$p(A \text{ y } B) = p(A)p(B|A) = \frac{30}{45} \times \frac{15}{44} \approx 0,227. \quad (2.12)$$

Ejemplo. Considere un experimento en el cual se lanza un dardo contra un tablero circular de radio R (Figura 2.2), bajo el supuesto de que el evento cierto es el de pegarle al tablero y que lo incierto es acertarle a una región determinada del tablero. Divídase el tablero en un conjunto de N círculos concéntricos de radio

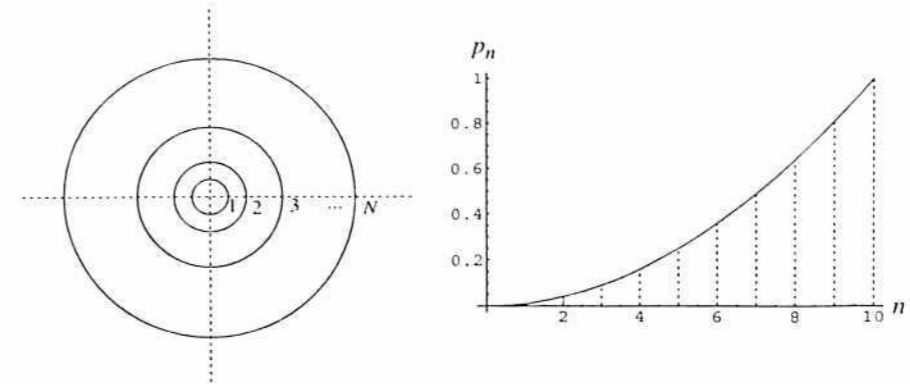


Figura 2.2. Lanzamiento de un dardo contra un tablero circular de radio R . El tablero lo dividimos en $N = 10$ círculos concéntricos.

$$r_n := \frac{R}{N}n, \quad n = 1, 2, \dots, N.$$

En ausencia de hechos fortuitos adicionales, la probabilidad de acertar en el disco A_n de radio r_n es proporcional al área de la región (ver Figura 2.2 para el caso $N = 10$):

$$p_n = \frac{\pi r_n^2}{\pi R^2} = \left(\frac{n}{N}\right)^2, \quad n = 1, 2, \dots, N.$$

La suma de probabilidades $p_1 + p_2 + \dots + p_n$ no es igual a uno debido a que los eventos A_1, A_2, \dots y A_N no son mutuamente excluyentes (círculos concéntricos). Obsérvese que

$$p_1 + \sum_{n=2}^N (p_n - p_{n-1}) = 1,$$

donde p_1 y $p_n - p_{n-1}$ son, de manera respectiva, la probabilidad de acertar en el círculo de radio más pequeño y en la región comprendida entre los círculos de radio r_n y r_{n-1} , para $n \geq 2$.

2.3 Funciones de probabilidad discretas

Una *función de probabilidad discreta* se caracteriza por el hecho de que la variable aleatoria (digamos B) está definida sólo sobre un conjunto enumerable de valores $\{b_0, b_1, b_2, \dots, b_n, \dots, b_{\mathfrak{N}}\}$ con probabilidades de ocurrencia $\{p_0, p_1, p_2, \dots, p_n, \dots, p_{\mathfrak{N}}\}$, tales que satisfacen la condición de normalización en la forma

$$\sum_{n=0}^{\mathfrak{N}} p_n = 1. \quad (2.13)$$

Las referencias [31] y [32, p. 929] incluyen algunos ejemplos unidimensionales de funciones de probabilidad discretas⁵.

Diversos procesos (físicos, químicos, biológicos, económicos, procesos de producción, muestreos), conducen a una colección de datos cuyo análisis requiere el uso de las funciones de probabilidad (discretas y continuas). Para el análisis se compara el histograma de datos con las funciones de probabilidad y de éstas se selecciona la que más se ajuste a los datos.

Función de probabilidad de Bernoulli

Ya se ha anotado que un *ensayo* es la realización de un experimento único bien definido, tal como el lanzamiento de una moneda o la

⁵ En el paquete de estadística, *Mathematica* incluye varias funciones de probabilidad. Se carga con el comando << **Statistics**. Cárguese también el paquete gráfico con el comando << **Graphics** **Graphics**.

generación de un número aleatorio. Un *ensayo de Bernoulli* es aquel en el que el evento en consideración sólo tiene dos posibilidades: la de ocurrencia (presencia), con probabilidad p , o la de no ocurrencia (ausencia), con probabilidad $q = 1 - p$; esto es, en un ensayo de Bernoulli la variable aleatoria se define sobre un dominio que consta de sólo dos valores, que rotulados como $n = 0$ (ausencia) y $n = 1$ (presencia). La *función de probabilidad de Bernoulli* es, entonces, (Figura 2.3)

$$\begin{aligned} p_n &:= q = 1 - p & \text{si } n = 0, \\ p_n &= p & \text{si } n = 1. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Esta función se puede expresar también en la forma

$$p_n := p^n q^{1-n}, \quad \text{para } n = 0, 1. \quad (2.15)$$

El valor medio μ y la dispersión σ^2 de la función de probabilidad de Bernoulli están dados por (ver (3.22) y (3.23))

$$\mu := \sum_{n=0}^1 p_n n = q \times 0 + p \times 1 = p,$$

$$\sigma^2 := \sum_{n=0}^1 p_n (n - \mu)^2 = q \times (0 - p)^2 + p \times (1 - p)^2 = pq. \quad (2.16)$$

Ejemplos. En el lanzamiento de una moneda, la distribución de caras –o de sellos– se caracteriza por una función de probabilidad de Bernoulli con $q = p = 1/2$. En el lanzamiento de un dado, la probabilidad de obtener un 4 es $p = 1/6$ y la probabilidad de fallar es $q = 1 - p = 5/6$.

Función de probabilidad binomial

La *función de probabilidad binomial* se define como la probabilidad de obtener, en un experimento en el que hacemos N ensayos de Bernoulli, n eventos exitosos (Figura 2.3):

$$p_n(N) := \binom{N}{n} p^n q^{N-n}, \quad (n \text{ éxitos en } N \text{ ensayos}) \quad (2.17)$$

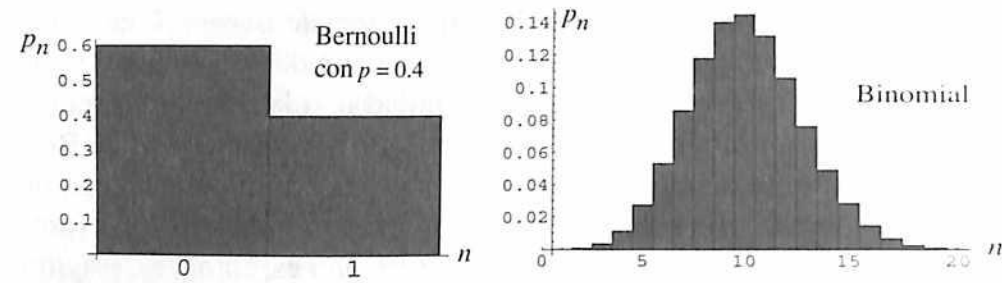


Figura 2.3. Comportamiento de la función de probabilidad de Bernoulli para $p = 0.4$ (Figura de la izquierda) y de la función de probabilidad binomial con 40 ensayos ($N = 40$) y probabilidad de éxito $p = 0,25$ (Figura de la derecha).

donde p es la probabilidad de éxito en un ensayo y $q = 1 - p$ es la probabilidad de fracaso en un ensayo; con el coeficiente binomial

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (2.18)$$

Los coeficientes binomiales se pueden obtener de la expresión:

$$(a + b)^N = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} a^n b^{N-n} \quad (2.19)$$

En particular, se puede hacer la sustitución $a \rightarrow p$ y $b \rightarrow q$ e interpretar p y q como probabilidades asociadas con ensayos de Bernoulli; es decir, $p + q = 1$. La expresión anterior es la base para el estudio de procesos binarios como los siguientes: (i) el lanzamiento de una moneda (cara o sello), (ii) la orientación de un espín 1/2 en presencia de un campo magnético (espín hacia arriba \uparrow o espín hacia abajo \downarrow).

El valor medio μ y la dispersión σ^2 de la función de probabilidad binomial están dados por (ver (3.22) y (3.23))

$$\mu := \sum_{n=0}^N p_n n = Np, \quad \sigma^2 := \sum_{n=0}^N p_n (n - \mu)^2 = Npq. \quad (2.20)$$

Ejemplo. Se hace un examen de 10 preguntas de elección múltiple, donde cada pregunta tiene 4 opciones posibles. Si el estudiante adivina en cada pregunta, nos interesa determinar la probabilidad de que

el estudiante conteste 7 preguntas de manera correcta. En este caso, $N = 10$, $n = 7$, $p = 0.25$ es la probabilidad de adivinar la respuesta correcta en cada pregunta, $q = 1 - p = 0.75$ es la probabilidad de equivocarse en la respuesta. Entonces, de (2.17)

$$p_7(10) := \binom{10}{7} (0.25)^7 (0.75)^3 \approx 0.0031. \quad (2.21)$$

Función de probabilidad de Poisson

La función de *probabilidad de Poisson*⁶ se obtiene cuando el tamaño del muestreo es muy grande ($N \rightarrow \infty$) y expresamos la función de probabilidad binomial en términos del número promedio μ de eventos exitosos (ver (2.20)),

$$p = \frac{\mu}{N}, \quad q = 1 - p = 1 - \frac{\mu}{N}. \quad (2.22)$$

La función binomial (2.17) se expresa, entonces, en la forma [31]

$$\begin{aligned} P_\mu(n) &:= \lim_{N \rightarrow \infty} p_n(N) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} \left(\frac{\mu}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\mu}{N}\right)^{N-n} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{N^n} \frac{\mu^n}{n!} \left(1 - \frac{\mu}{N}\right)^N \left(1 - \frac{\mu}{N}\right)^{-n} \\ &= 1 \times \frac{\mu^n}{n!} \times \exp(-\mu) \times 1 = \frac{1}{n!} \mu^n \exp(-\mu). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Se conoce como *función de probabilidad de Poisson* a la expresión

$$P_\mu(n) = \frac{1}{n!} \mu^n \exp(-\mu), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad \mu > 0, \quad (2.24)$$

la cual, en concordancia con (2.13), está normalizada a la unidad. La función $P_\mu(n)$ asigna una probabilidad al número de eventos n , con la condición de que conozcamos el número promedio μ de eventos exitosos.

El valor medio μ y la dispersión σ^2 de la función de probabilidad de Poisson están dados por (ver (3.22) y (3.23))

⁶ Bautizada en honor del matemático francés Simeon Denis Poisson (1781-1840).

$$\mu = Np, \quad \sigma^2 = Np = \mu. \quad (2.25)$$

Ejemplo. El número promedio de accidentes de tránsito en cierto sector de Bogotá es de 2.5 por día. Podemos hacer uso de la función de probabilidad de Poisson para determinar la probabilidad de que en un día determinado ocurran 4 accidentes:

$$P_{2,5}(4) = \frac{1}{4!} 2,5^4 \exp(-2,5) = 0,1336.$$

Ejemplo: Decaimiento radioactivo. Supóngase que tenemos 25 mg de un elemento radioactivo, conformados por un número muy grande de átomos, $N \approx 10^{20}$. Considérese que la vida media de este elemento es de $\tau = 10^{12}$ años $\approx 5 \times 10^{19}$ segundos. La probabilidad de que un núcleo decaiga en un segundo es muy pequeña, del orden de $p = 1 \text{ segundo} / \tau = 2 \times 10^{-20}$. Entonces, el valor medio del número de eventos en cada segundo es un número finito, $\mu = 2$. El fenómeno de decaimiento radioactivo se describe, entonces, por la distribución de Poisson $P_2(n)$, donde n es el número de eventos. De esta manera, la probabilidad de que ocurran cero decaimientos en un segundo es $P_2(0) = \exp(-2) = 0,135 \rightarrow 13,5\%$. Podemos también calcular, por ejemplo, la probabilidad de que ocurran más de 1 decaimiento en un segundo:

$$\begin{aligned} P_2(n > 1) &= 1 - P_2(0) - P_2(1) \\ &= 1 - \frac{1}{0!} 2^0 \exp(-2) - \frac{1}{1!} 2^1 \exp(-2) = 0,594 \rightarrow 59,4\%. \end{aligned}$$

2.4 Funciones de probabilidad continuas

En esta sección presentamos algunas funciones de probabilidad continuas que son de uso frecuente dentro del tratamiento estadístico de datos [31], [32, p. 929]. Una función de probabilidad continua $p(b)$, que está definida para un rango continuo de valores $b_* < b < b_\infty$, se le asocia el siguiente significado:

$p(b)db$ = probabilidad de que la variable b tome un valor dentro del rango $b, b + db$.

Obsérvese que $p(b)$ es una *densidad de probabilidad* mientras que $p(b)db$ es una probabilidad, es decir, una cantidad adimensional cuyo valor está entre 0 y 1. La densidad de probabilidad $p(b)$ satisface la condición de normalización

$$\int_{b_*}^{b_\infty} p(b)db = 1. \quad (2.26)$$

Para determinar la probabilidad $P[\alpha \leq b \leq \beta]$ de que b tome un valor en el intervalo $\alpha \leq b \leq \beta$ es suficiente evaluar

$$P[\alpha \leq b \leq \beta] := \int_{\alpha}^{\beta} p(b)db. \quad (2.27)$$

Similarmente, dada una densidad de probabilidad $p(b)$, normalizada a la unidad, el *valor promedio* (o valor esperado) de una función arbitraria $F(b)$ se define por medio de la relación

$$\langle F \rangle := \int_{b_*}^{b_\infty} F(b)p(b)db. \quad (2.28)$$

Similarmente, la dispersión o varianza $\mathcal{D}(F)$ y la incertidumbre $\Delta(F)$ se definen por las relaciones

$$\mathcal{D}(F) := \int_{b_*}^{b_\infty} (F(b) - \langle F \rangle)^2 p(b)db, \quad (2.29)$$

$$\Delta(F) = \sqrt{\mathcal{D}(F)}. \quad (2.30)$$

Este tema se considera de nuevo en la sección 3.3.2.

Densidad de probabilidad normal

Se dice que una variable aleatoria B tiene una *densidad de probabilidad normal* (o gaussiana), con valor medio μ y varianza σ^2 , si su función densidad de probabilidad obedece la relación

$$p(b|\mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(b-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad -\infty < b < \infty. \quad (2.31)$$

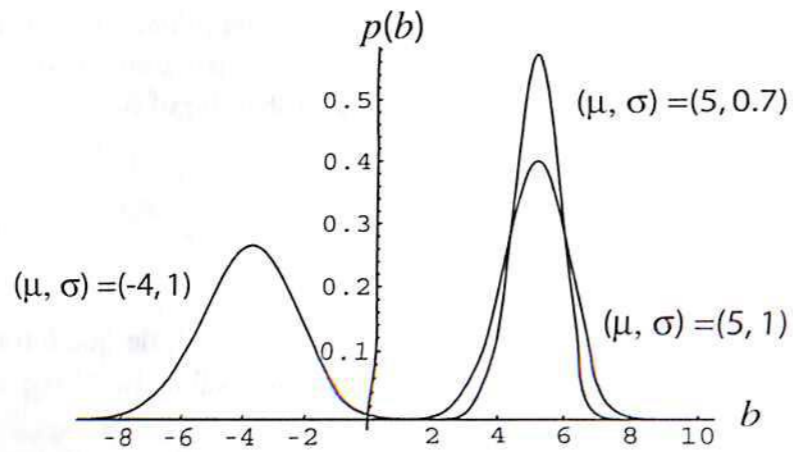


Figura 2.4. Comportamiento de la densidad de probabilidad normal para varios valores de los parámetros (μ, σ) .

La distribución normal es simétrica $p(b) = p(-b)$ (ver Figura 2.4), tiene sólo un máximo ubicado en el punto $b = \mu$ y su forma es la de una campana. La distribución normal es el caso límite de la función de probabilidad binomial discreta $p_n(N)$, cuando N es muy grande, con $\mu = Np$, $\sigma^2 = Npq$ y $q = 1 - p$.

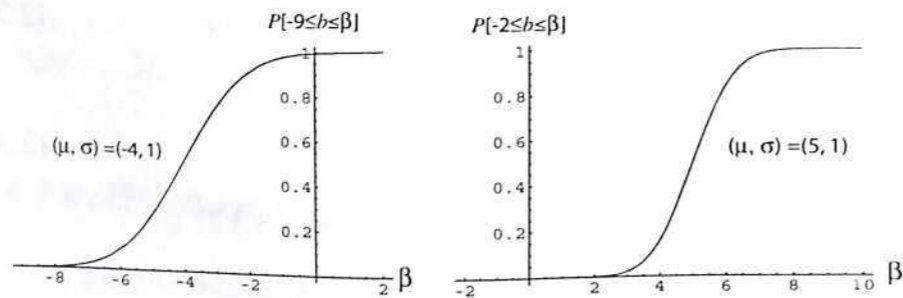


Figura 2.5. La probabilidad $P[\alpha \leq b \leq \beta]$, que se definió en (2.27), es el área bajo la curva de la distribución normal en el intervalo $[\alpha \leq b \leq \beta]$.

En la Figura 2.5 se ilustra el comportamiento de la función $P[\alpha \leq b \leq \beta]$ en el caso de la distribución normal.

Otras distribuciones continuas

Además de la distribución gaussiana de probabilidades (2.31), existen otras distribuciones continuas que aparecen con frecuencia en la literatura. A título de ejemplo, se presentan las siguientes (ver Figura 2.6):

1. Densidad de probabilidad de Poisson,

$$p(k|b) := \frac{1}{k!} \frac{b^k}{b_0^{k+1}} \exp\left(-\frac{b}{b_0}\right), \quad 0 \leq b < \infty. \quad (2.32)$$

2. Densidad de probabilidad de Wigner,

$$p(b) := p(b) := \frac{\pi}{2} \frac{b}{b_0^2} \exp\left(-\frac{\pi}{4} \left(\frac{b}{b_0}\right)^2\right), \quad 0 \leq b < \infty. \quad (2.33)$$

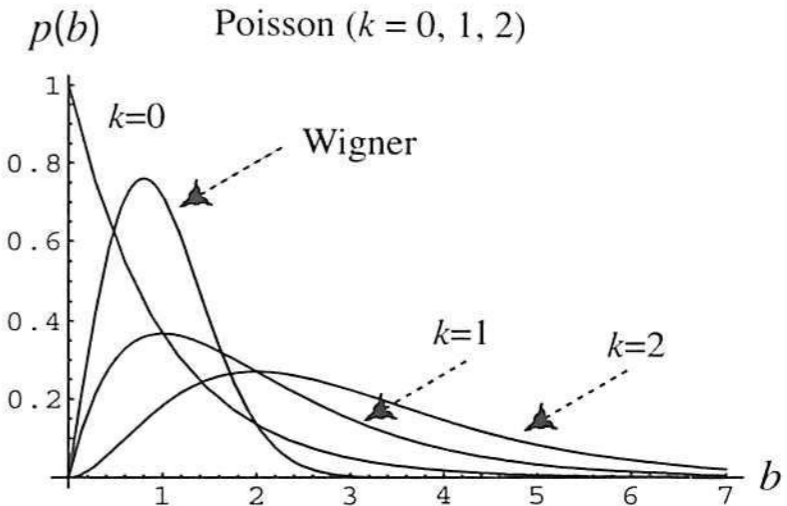


Figura 2.6. Comportamiento de la distribución de Poisson para varios valores de k y comparación con la distribución de probabilidades de Wigner.

3. Densidad de probabilidad de Brody [33, 34],

$$p(b) := B(1 + \omega) \frac{b^\omega}{b_0^{\omega+1}} \exp\left(-B \left(\frac{b}{b_0}\right)^{\omega+1}\right), \quad (2.34)$$

$$B = \left[\Gamma\left(\frac{\omega + 2}{\omega + 1}\right)\right]^{\omega+1}, \quad 0 \leq b < \infty.$$

4. Densidad de probabilidad de Cauchy,

$$p(b) = \frac{1}{\pi b_0 [1 + (b/b_0)^2]}, \quad -\infty < b < \infty. \quad (2.35)$$

5. Densidad de probabilidad (o distribución) de Lévy,

$$p_\alpha(x) = \exp(-c|x|^\alpha), \quad 0 < \alpha \leq 2. \quad (2.36)$$

α se denomina el parámetro (o índice) de Lévy; si $\alpha = 1$, $p_\alpha(x)$ se reduce a la densidad de probabilidad de Cauchy.

6. Densidad de probabilidad de Lorentz o de Breit-Wigner,

$$p(b) = \frac{b_0 \Gamma}{2\pi [(b - \gamma b_0)^2 + (b_0 \Gamma/2)^2]}, \quad -\infty < b < \infty. \quad (2.37)$$

El parámetro b_0 se introduce para que b/b_0 sea una cantidad adimensional. En la distribución de Poisson, k es un entero ($k = 0, 1, 2, \dots$). En la distribución de Lorentz, los parámetros γ y Γ caracterizan la posición del máximo de $p(b)$ (alrededor del cual la curva es simétrica) y el ancho de la curva medido a la mitad de la altura del máximo de $p(b)$.

2.5 Cantidades estadísticas

A pesar de que sólo unas pocas de las cantidades son de interés inmediato en el presente curso de mecánica estadística, conviene resumir en lo que sigue un conjunto de definiciones que intervienen en el tratamiento de variables aleatorias [35], discretas (VD) y continuas (VC). En lo que sigue se sobreentiende que todas las sumas e integrales están sobre el rango completo de posibilidades de la variable y que, en general, consideramos un conjunto enumerable de eventos mutuamente excluyentes A_i ($i = 1, 2, 3, \dots$), $A_i \cap A_j = \emptyset$ para todo $i \neq j$, que cubra la totalidad del espacio de muestreo \mathcal{M} ,

$$p(\underbrace{A_1 \cup A_2 \cup A_3 \cup \dots}_{=\mathcal{M}}) = \sum_i p(A_i) = 1. \quad (2.38)$$

Las siguientes propiedades estadísticas son de interés y utilidad:

1. Probabilidad,

$$\begin{aligned} P(B = b_i) &= p(b_i) \quad (\text{VD}), \\ dP(b \leq B \leq b + db) &= p(b)db \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.39)$$

2. Normalización,

$$\sum_i p(b_i) = 1 \quad (\text{VD}), \quad \int p(b)db = 1 \quad (\text{VC}). \quad (2.40)$$

3. Valor promedio de B ,

$$\begin{aligned} \bar{B} = \langle B \rangle &:= \sum_i b_i p(b_i) \quad (\text{VD}), \\ \langle B \rangle &:= \int b p(b)db \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.41)$$

4. Valor promedio de $F(B)$,

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &:= \sum_i F(b_i) p(b_i) \quad (\text{VD}), \\ \langle F \rangle &:= \int F(b) p(b)db \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.42)$$

5. Momento de orden n , con $n = 0, 1, 2, \dots$,

$$\begin{aligned} \langle B^n \rangle &:= \sum_i b_i^n p(b_i) \quad (\text{VD}), \\ \langle B^n \rangle &:= \int b^n p(b)db \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.43)$$

El promedio $\langle (B - \langle B \rangle)^n \rangle$ es el *momento central de orden n* .

6. Variancia,

$$\begin{aligned} \sigma^2 &:= \langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle = \sum_i (b_i - \langle B \rangle)^2 p(b_i) \quad (\text{VD}), \\ \sigma^2 &:= \langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle = \int (b - \langle B \rangle)^2 p(b)db \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.44)$$

Se denomina *incertidumbre, desviación estándar o fluctuación* de B , a la raíz cuadrada de la variancia, $\Delta B := \sqrt{\sigma^2} = \sigma$. La *fluctuación relativa* de B es la relación $(\Delta B)/\langle B \rangle$. Esta cantidad es de importancia en mecánica estadística, si la fluctuación relativa de una cantidad es pequeña (en comparación con la unidad), entonces, el estado de equilibrio queda bien representado por el valor promedio $\langle B \rangle$; si éste no es el caso, el valor promedio pierde todo significado físico.

7. *Correlación* (n, m) de A y B es el promedio

$$\langle (A - \langle A \rangle)^n (B - \langle B \rangle)^m \rangle, \quad (2.45)$$

para pares de enteros no negativos n y m . La correlación⁷ es una medida de la dependencia estadística de las entidades A y B . Dos entidades A y B son *estadísticamente independientes* si su correlación $(1, 1)$ se anula: $\langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle = 0$. Es decir, las variables aleatorias A y B son independientes (es decir, no están correlacionadas) si la densidad de probabilidad conjunta $p(a, b)$ se pueden factorizar como el producto

$$p(a, b) = f(a)g(b); \quad (2.46)$$

en otro caso, las variables A y B están correlacionadas.

8. *Regla del producto,*

$$\begin{aligned} p(a_i, b_j) &= p(a_i|b_j)p(b_j) \quad (\text{VD}), \\ p(a, b) &= p(a|b)p(b) \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.47)$$

9. *Independencia,*

$$\begin{aligned} p(a_i, b_j) &= p(a_i)p(b_j) \quad (\text{VD}), \\ p(a, b) &= p(a)p(b) \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.48)$$

⁷ La correlación entre diferentes entidades influye en muchos procesos físicos, por ejemplo: (a) la difusión y dispersión de la luz en medios transparentes es causada por las fluctuaciones de la densidad del medio, (b) las fluctuaciones de la corriente eléctrica o del voltaje en las redes causa el ruido de los aparatos electrónicos.

10. *Marginalización,*

$$\begin{aligned} \sum_j p(a_i, b_j) &= p(a_i) \quad (\text{VD}), \\ \int p(a, b)db &= p(a) \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.49)$$

11. *Descomposición,*

$$\begin{aligned} p(a_i) &= \sum_j p(a_i|b_j)p(b_j) \quad (\text{VD}), \\ p(a) &= \int p(a|b)p(b)db \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.50)$$

12. *Teorema de Bayes,*

$$\begin{aligned} p(a_i|b_j) &= \frac{p(b_i|a_j)p(a_j)}{\sum_{j=1}^N p(b_i|a_j)p(a_j)} \quad (\text{VD}), \\ p(a|b) &= \frac{p(b|a)p(a)}{\int p(b|a)p(a)da} \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.51)$$

13. *Versosimilitud ("likelihood"),*

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(a_i; b_j) &:= p(b_i|a_j) \quad (\text{VD}), \\ \mathcal{L}(a; b) &:= p(b|a) \quad (\text{VC}). \end{aligned} \quad (2.52)$$

Ejemplo. Considérese la distribución de probabilidad normal (2.31) que reescribimos como la probabilidad condicional

$$p(b|\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(b-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad -\infty < b < \infty. \quad (2.53)$$

Entonces, el teorema de Bayes para variables continuas permite la determinación de

$$p(\mu|b) = \frac{p(b|\mu)p(\mu)}{\int_{-\infty}^{\infty} p(b|\mu)p(\mu)d\mu}, \quad (\text{probabilidad de } \mu \text{ dado } b).$$

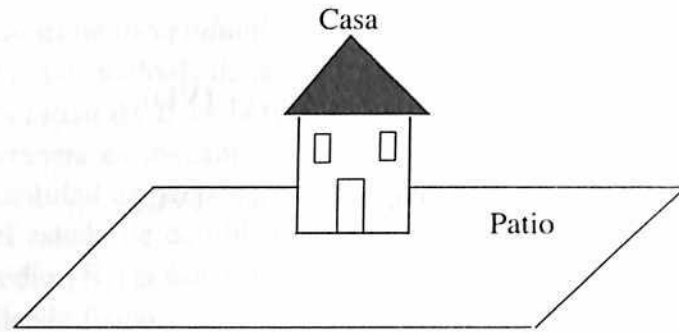


Figura 2.7. Ejemplo para ilustrar (2.51), en el caso VD.

Ejemplo. La situación de la Figura 2.7 sirve para ilustrar la aplicación de (2.51) en el caso VD. Jorge, quien sugirió este ejemplo, tiene un perro y todas las tardes lo busca para darle un paseo aunque en ocasiones es difícil encontrarlo. La probabilidad de que el perro esté en el patio es $1/4$ y la probabilidad de que esté en la casa es $3/4$. Si él está en el patio la probabilidad de encontrarlo es de $5/6$, pero si está en la casa la probabilidad de encontrarlo es sólo de $1/7$. Dado que lo encontró, ¿cuál es la probabilidad de que lo hiciera en el patio?.

Considérense los siguientes eventos: C , que el perro esté en la casa; P , que el perro esté en el patio; E que Jorge encuentre el perro. Se debe calcular la probabilidad $p(E | P)$ de encontrarlo, dado que estaba en el patio. Entonces, con base en (2.51),

$$\begin{aligned}
 p(P | E) &= \frac{p(E | P)p(P)}{p(E | P)p(P) + p(E | C)p(C)} \\
 &= \frac{\frac{5}{6} \times \frac{1}{4}}{\frac{5}{6} \times \frac{1}{4} + \frac{1}{7} \times \frac{3}{4}} = \frac{35}{53} \approx 0,66.
 \end{aligned}$$

2.6 Extensión a varias variables

A título de ilustración considérese la extensión de la teoría a varias variables⁸. En lo que sigue denominamos $X := (X_1, X_2, \dots, X_f)$ el conjunto de f variables aleatorias con valores $x := (x_1, x_2, \dots, x_f)$.

⁸ Por ejemplo, para describir el resultado de lanzar un par de dados considere dos variables aleatorias $(x$ y $y)$. El evento resultante se especifica por una densidad de probabilidad conjunta $p(x, y)$.

La distribución normal

Se dice que las variables X tienen una *distribución normal* (o gaussiana), con valor medio μ y matriz de covarianza C de las x_i ,

$$C := \begin{bmatrix} \langle x_1^2 \rangle & \langle x_1 x_2 \rangle & \dots & \langle x_1 x_f \rangle \\ \langle x_2 x_1 \rangle & \langle x_2^2 \rangle & \dots & \langle x_2 x_f \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle x_f x_1 \rangle & \langle x_f x_2 \rangle & \dots & \langle x_f^2 \rangle \end{bmatrix}, \quad (2.54)$$

si la densidad de probabilidad conjunta es de la forma [36]

$$\begin{aligned}
 p(x_1, x_2, \dots, x_f) &:= \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^f \det(C)}} \\
 &\times \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})^T \mathbf{C}^{-1}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})\right),
 \end{aligned} \quad (2.55)$$

donde T designa la transpuesta, \mathbf{x} es un vector columna que contiene las variables (x_1, x_2, \dots, x_f) , $\det(C)$ designa el determinante de C y C^{-1} es la matriz inversa de C .

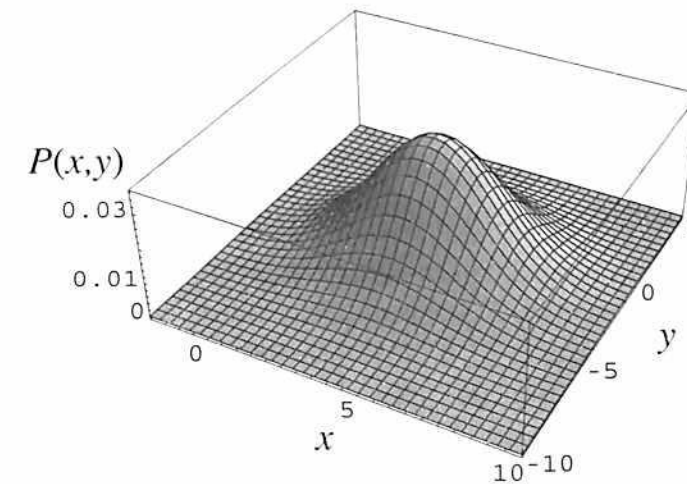


Figura 2.8. Comportamiento de la distribución normal $P(x, y)$, dada en forma explícita en (2.57). La gaussiana está centrada en el punto $(\mu, \nu) = (4, -2)$

Como ejemplo considérese el caso de dos variables aleatorias (x, y) y escríbanse los elementos de la matriz C y de la matriz inversa en la forma que se indica a continuación:

$$C = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}, \quad C^{-1} = \frac{1}{\Lambda} \begin{bmatrix} d & -b \\ -c & a \end{bmatrix}. \quad (2.56)$$

donde $\Lambda := ad - bc$ es el determinante de C . Después de escribir el vector $(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})^T = [x - \mu, y - \nu]$, de (2.56) obtenemos

$$P(x, y) = \frac{\Lambda_0}{2\pi\sqrt{\Lambda}} \times \exp\left(-\frac{1}{2\Lambda} [dx^2 + ay^2 - (b+c)xy - 2qy - 2px]\right). \quad (2.57)$$

con las siguientes cantidades auxiliares

$$\Lambda_0 := \exp\left(-\frac{1}{2\Lambda} [d\mu^2 - (b+c)\mu\nu + a\nu^2]\right),$$

$$2q := 2a\nu - (b+c)\mu, \quad 2p := 2d\mu - (b+c)\nu. \quad (2.58)$$

La Figura 2.8 ilustra el comportamiento de la distribución normal bi-dimensional (2.57) en el caso de dos variables aleatorias independientes, $-\infty < x < \infty$ y $-\infty < y < \infty$.

Distribuciones GOE, GUE, GSE

En la teoría de matrices aleatorias y en el estudio del caos cuántico intervienen densidades de probabilidad conjuntas [33, p. 64]

$$P_f(x_1, x_2, \dots, x_f) := C_{f\beta} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta \sum_{j=1}^f x_j^2\right) \prod_{1 \leq j < k \leq f} |x_j - x_k|^\beta, \quad (2.59)$$

donde la constante de normalización $C_{f\beta}$ se elige tal que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} P_f(x_1, x_2, \dots, x_f) dx_1 dx_2 \dots dx_f = 1. \quad (2.60)$$

Las funciones (2.59) difieren entre sí por el valor de un parámetro β que puede tomar los valores $\beta = 1, 2, 4$. El conjunto estadístico⁹

⁹ Ensemble. GOE = Gaussian orthogonal ensemble, GUE = Gaussian unitary ensemble, GSE = Gaussian symplectic ensemble.

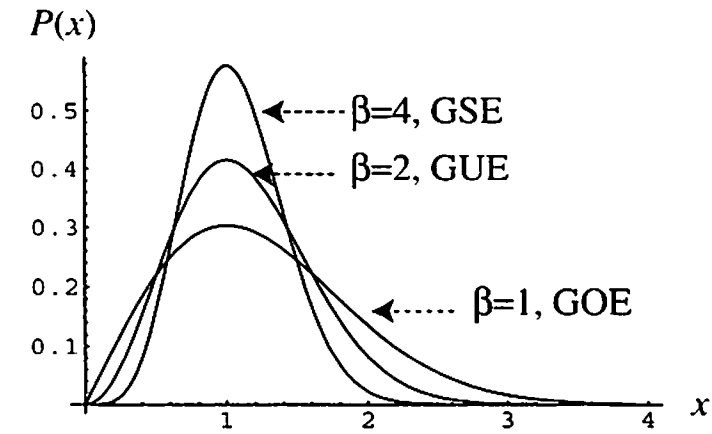


Figura 2.9. Comportamiento de las distribuciones $P_f(x)$, dadas en forma explícita en (2.59), en el caso de una variable ($f = 1$). Sólo se muestra el rango $x \geq 0$.

que obedece la relación (2.59) se denomina [33, p. 69] *gaussiano ortogonal* (GOE) si $\beta = 1$, *gaussiano unitario* (GUE) si $\beta = 2$ y *gaussiano simpléctico* (GSE) si $\beta = 4$. La Figura 2.9 ilustra el comportamiento de $P_f(x)$ en el caso de una variable aleatoria x ($f = 1$), para los casos $\beta = 1, 2, 4$.

2.7 Funciones características

Dada una variable aleatoria x , con densidad de probabilidad $p(x)$, se denomina *función característica* a la transformada de Fourier de la distribución de probabilidad $p(x)$, es decir, al valor esperado (o valor promedio) de la exponencial compleja [37]:

$$G(k) := \langle \exp(ikx) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx) p(x) dx, \quad (2.61)$$

$$G(\mathbf{k}) := \langle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \rangle = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty}}_{f \text{ integrales}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) p(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (2.62)$$

donde la primera y la segunda ecuación se refieren a los casos de una variable aleatoria x ($f = 1$) y de f variables aleatorias $\mathbf{x} := (x_1, x_2, \dots, x_f)$. Notación alternativa: $G_x(k) := G(k)$.

La propiedad crucial de la función característica reside en el hecho de que la función característica de la suma de dos variables aleatorias independientes, $p(X \cap Y) = p(x)p(y)$ (ver ecuación 2.6), es el producto de las funciones características de las dos variables:

$$G_{x+y}(k) = G_x(k)G_y(k). \tag{2.63}$$

De manera similar, la función característica de una transformación lineal $a + bx$ de una variable aleatoria x es dada por

$$G_{a+bx}(k) = \exp(iak) G_x(bk). \tag{2.64}$$

Al desarrollar la exponencial compleja en una serie de Taylor la función característica toma la forma¹⁰ (en el caso $f = 1$)

$$G(k) = \langle \exp(ikx) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle. \tag{2.65}$$

Este resultado establece, a través de la transformada de Fourier, una relación entre la densidad de probabilidades $p(x)$ y los *momentos de la distribución* $p(x)$, es decir, los valores esperados

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^n p(x) dx \tag{2.66}$$

Si se conoce la función característica $G(k)$, los momentos $\langle x^n \rangle$ se pueden determinar calculando derivadas de $G(k)$ con respecto a k de orden apropiado y evaluándolas en $k = 0$:

$$\langle x^\eta \rangle = (-i)^\eta \left. \frac{\partial^\eta}{\partial k^\eta} G(k) \right|_{k=0}, \quad \eta = 0, 1, 2, 3, \dots \tag{2.67}$$

Por esta razón la función característica se denomina también *función generatriz de los momentos*.

La densidad de probabilidad $p(x)$ (o $p(\mathbf{x})$) no está determinada de manera única por los momentos, pero si lo hace su función característica [32, pg. 928], en virtud de la transformada inversa de Fourier de (2.62):

¹⁰ La técnica se generaliza fácilmente al caso de f variables.

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx) G(k) dk. \tag{2.68}$$

$$p(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^f} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty}}_{f \text{ integrales}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) G(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \tag{2.69}$$

Otro objeto importante es el logaritmo de la función característica, el cual escribimos en la forma¹¹ (en el caso $f = 1$)

$$\ln \langle \exp(ikx) \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n, \tag{2.70}$$

donde los coeficientes C_n se conocen como los *acumulantes* de la variable aleatoria x . Algunos de ellos son [21, pg. 143]: $C_1 = \langle x \rangle$, $C_2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$, $C_3 = \langle x^3 \rangle - 3\langle x \rangle \langle x^2 \rangle + 2\langle x \rangle^3$. El acumulante C_1 es el valor promedio, mientras que C_2 es la dispersión.

Ejemplo. La función característica (2.62) de la densidad de probabilidad normal (2.31) es dada por

$$G(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikb) \exp\left(-\frac{(b-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) db = \exp\left(-\frac{1}{2}(\sigma k)^2\right) \exp(ik\mu). \tag{2.71}$$

En este cálculo úsese la identidad (G.4). La expresión (2.67) permite la determinación de los valores esperados $\langle x^\eta \rangle$ ($\eta = 0, 1, 2, 3, \dots$), por diferenciación de la función característica.

2.8 Problemas

1. Construya ejemplos en los cuales verifique las siguientes propiedades de la probabilidad:

1. $p(A') = 1 - p(A)$ para cada evento A .
2. $p(\emptyset) = 0$ para el evento nulo \emptyset .

¹¹ La suma comienza en $n = 1$ pues $\ln(1) = 0$.

3. Si A es subconjunto de B ($A \subset B$), entonces, $p(A) \leq p(B)$ (la probabilidad es creciente).
 4. Para cada evento A , $0 \leq p(A) \leq 1$.
 5. $p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B)$, para cualquier par de eventos A y B .
 6. $p(B \cap A') = p(B) - p(B \cap A)$, para cualquier par de eventos A y B .
2. Demuestre que las funciones de probabilidad binomial y de Poisson satisfacen las relaciones (2.20) y (2.25).
3. Determine las funciones características de las densidades de probabilidad relacionadas en la sección 2.4.
4. En el artículo [38] se aplica la teoría de matrices aleatorias al estudio de la capacidad calorífica de pequeños granos metálicos. Considere las distribuciones de probabilidades GOE, GUE y GSE que se definieron en (2.59), interprete el conjunto $\{x_1, x_2, \dots, x_f\}$ como niveles de energía de un grano metálico con f electrones y defina el espaciamiento de niveles $\Delta_i := x_{i+1} - x_i$. Interprete la siguiente expresión, asociada con la función de distribución que describe el espaciamiento de niveles de energía de granos metálicos que se diferencian por el número de electrones,

$$P_{f-1}(\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_f) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 P_{f+1}(x_1, \Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_f).$$

con la condición de normalización

$$\int_0^{\infty} d\Delta_1 \dots \int_0^{\infty} d\Delta_f P_{f-1}(\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_f) = 1. \quad (2.72)$$

5. En analogía con el ejemplo anterior, revise la literatura científica de la física y de otras disciplinas para identificar siete situaciones experimentales en las cuales se apliquen las funciones de probabilidad (discretas y continuas) citadas en este capítulo.

3 Elementos de mecánica cuántica

Propósitos del capítulo: (a) revisar algunos conceptos básicos de mecánica cuántica y (b) establecer un puente de esta teoría con la mecánica hamiltoniana, a través del principio de correspondencia.

La descripción más general de un sistema mecánico se realiza mediante la mecánica cuántica. Para los propósitos del presente libro, la teoría cuántica se puede formalizar mediante un conjunto de postulados que se enuncian a continuación [39].

3.1 Primer postulado

Considérese un sistema mecánico cuántico de ν partículas que existen en el espacio físico tridimensional y enumeramos como $1, 2, 3, \dots, \nu$. Este sistema tiene asociado un espacio de Hilbert separable \mathcal{H} cuyos elementos reciben el nombre de kets¹, $|\varphi\rangle$.

Cada *estado mecánico cuántico* se representa por un ket (o por una función de onda) normalizable a uno que contiene toda la información que se puede conocer sobre el sistema en un instante de tiempo dado t . Dos kets $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$ representan el mismo estado físico si ellos están ligados por la relación $|\psi\rangle = z|\varphi\rangle$, donde z es un número complejo (o real) no nulo.

¹ Los kets son una generalización del concepto de vector del espacio de posición tridimensional a un espacio lineal con un número arbitrario de dimensiones (finito o infinito). El espacio de Hilbert \mathcal{H} tiene las siguientes propiedades: (1) es un espacio vectorial sobre los números complejos, (2) existe un producto escalar $\langle\varphi|\psi\rangle$, (3) el espacio es completo, (4) existe por lo menos una base que permite expandir cualquier estado mecánico cuántico como una combinación lineal de los elementos de la base.

3.2 Segundo postulado

A cada partícula del sistema (digamos, la α) se le asocian tres operadores básicos de posición ($\hat{x}_{\alpha,1}, \hat{x}_{\alpha,2}, \hat{x}_{\alpha,3}$), tres operadores básicos de momento ($\hat{p}_{\alpha,1}, \hat{p}_{\alpha,2}, \hat{p}_{\alpha,3}$) y tres operadores básicos de espín ($\hat{s}_{\alpha,1}, \hat{s}_{\alpha,2}, \hat{s}_{\alpha,3}$). Estos operadores son hermíticos y satisfacen las siguientes relaciones de conmutación²:

$$\begin{aligned} [\hat{x}_{\alpha,j}, \hat{x}_{\beta,k}] &= 0, & [\hat{p}_{\alpha,j}, \hat{p}_{\beta,k}] &= 0, & [\hat{x}_{\alpha,i}, \hat{p}_{\beta,j}] &= i\hbar\delta_{\alpha\beta}\delta_{ijk}\hat{1}, \\ [\hat{x}_{\alpha,j}, \hat{s}_{\beta,k}] &= 0, & [\hat{p}_{\alpha,j}, \hat{s}_{\beta,k}] &= 0, & [\hat{s}_{\alpha,j}, \hat{s}_{\beta,k}] &= i\hbar\varepsilon_{jkl}\delta_{\alpha\beta}\hat{s}_{\beta,l}, \end{aligned}$$

donde α y β se refieren a las partículas ($= 1, 2, \dots, \nu$); j, k y l a la dirección del espacio ($= 1, 2, 3$); $i = \sqrt{-1}$; $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Kronecker; $\varepsilon_{jkl} = (j-k)(k-l)(l-j)/2$; $\hbar = h/(2\pi)$ es la constante de Planck (reducida en 2π); $\hat{1}$ es el operador unidad en el espacio de Hilbert.

Notación. Es conveniente simplificar la notación renumerando los operadores posición de manera consecutiva, al igual que los operadores de momento y de espín, en la forma:

$$\hat{q} = (\hat{q}_1, \hat{q}_2, \dots, \hat{q}_{3\nu}), \quad \hat{p} = (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots, \hat{p}_{3\nu}), \quad \hat{s} = (\hat{s}_1, \hat{s}_2, \dots, \hat{s}_{3\nu}),$$

donde ν es el número de partículas que forman el sistema físico. Cada partícula se mueve en el espacio físico tridimensional.

Un *observable* es una magnitud física susceptible de ser medida, por métodos directos o indirectos. En la mecánica cuántica, cualquier observable se representa por un operador lineal hermítico $\hat{B} = \hat{B}^\dagger$ que se construye como una función de los operadores básicos asociados con las ν partículas que conforman el sistema físico, $\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, \hat{s}, t, a)$. Este operador puede depender además del tiempo t y de las coordenadas generalizadas $a := (a_1, a_2, \dots, a_h)$ del sistema, a las que nos hemos referido en (1.1). Todo sistema físico tiene asociado, en especial, un operador hamiltoniano $\hat{H}(t) := H(\hat{q}, \hat{p}, \hat{s}, t)$ que representa la energía³, el cual desempeña un papel central en la teoría cuántica.

² El conmutador entre dos operadores se define como $[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$.

³ \hat{H} representa la energía en el caso en que el operador hamiltoniano no dependa de manera explícita del tiempo t .

Espín $s = 1/2$. El electrón, el protón y el neutrón son partículas que se diferencian por su masa o por su carga, pero que comparten la característica de tener espín

$$s = \frac{1}{2}.$$

Asociado con este valor de espín, cada partícula tiene tres observables de espín que se describen por los operadores hermíticos $\hat{s} = (\hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{s}_3)$ o, lo que es equivalente, por las matrices

$$\begin{aligned} \hat{s}_1 &= \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_1, & \hat{s}_2 &= \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_2, \\ \hat{s}_3 &= \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_3. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Designamos a $\sigma := (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ como las *matrices de Pauli*.

Nótese que cualquier matriz 2×2 se puede expresar como combinación lineal de la matriz unidad $\mathbf{1}$ y de las matrices de Pauli:

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} = \frac{1}{2}(a+d)\mathbf{1} + \frac{1}{2}(b+c)\sigma_1 + \frac{1}{2}i(b-c)\sigma_2 + \frac{1}{2}(a-d)\sigma_3. \quad (3.2)$$

Similarmente, si (e_1, e_2, e_3) son vectores unitarios ortonormales que definen un sistema de coordenadas, entonces, a cualquier vector $a = a_1 e_1 + a_2 e_2 + a_3 e_3$ le podemos asociar una matriz

$$\mathbf{A} := a_1 \sigma_1 + a_2 \sigma_2 + a_3 \sigma_3 = \begin{bmatrix} a_3 & a_1 - ia_2 \\ a_1 + ia_2 & -a_3 \end{bmatrix}. \quad (3.3)$$

Recíprocamente, las componentes a_k se determinan por la fórmula

$$a_k = \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{A} \sigma_k), \quad k = 1, 2, 3, \quad (3.4)$$

donde tr significa la traza.

Bosones y fermiones. Se denomina *bosón* a toda partícula (fundamental o compuesta) que tenga espín entero. Similarmente, se denomina *fermión* a toda partícula que tenga espín semientero.

Las partículas básicas de la estructura atómica y molecular (electrón, protón y neutrón) son fermiones pues su espín es semientero ($s = 1/2$). Las reglas de adición del momento angular permiten construir estructuras más complejas que pueden ser fermiones o bosones, como se ilustra en el Cuadro 3.1.

Cuadro 3.1. Una partícula compuesta es un fermión si la suma de electrones (e), neutrones (n) y protones (p) es impar; es un bosón, si ese número es par.

bosón	bosón	fermión	fermión
${}^1_1\text{H}^+(1p)$	${}^3_2\text{He}(2p, 1n, 2e)$	${}^4_2\text{He}(2p, 2n, 2e)$	${}^2_1\text{H}^+(1p, 1n)$

Existen modos de oscilación colectivos que se bautizan con nombres como los siguientes: *fonón*, en materiales ordenados; *fotón*, en el campo electromagnético; *magnón*, en sistemas magnéticos; *plasmón*, en fluidos cargados; *gluón*, en física de altas energías. Estas (cuasi)partículas se comportan típicamente como bosones; ellas se pueden crear o destruir, a diferencia de lo que ocurre con las partículas ordinarias cuyo número se conserva (en sistemas típicos de la termodinámica y de la mecánica estadística).

3.3 Tercer postulado

Considérese un observable que se describe por el operador \hat{B} , el cual satisface la ecuación de valores propios

$$\begin{aligned} \hat{B} |b_{nm}\rangle &= b_n |b_{nm}\rangle, & \hat{B} |b\rangle &= b |b\rangle \\ \langle b_{nm} | b_{nm'}\rangle &= \delta_{nm'} \delta_{mm'}, & \langle b' | b\rangle &= \delta(b' - b), \\ \underbrace{b_0 \leq b \leq b_{\mathfrak{N}}}_{\text{espectro discreto}}, & & \underbrace{b_* < b < b_\infty}_{\text{espectro continuo}}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Los kets propios $|b_{nm}\rangle$ son los estados mecánico cuánticos que corresponden al valor propio b_n del espectro discreto ($n = 0, 1, 2, \dots, \mathfrak{N}$), donde el subíndice m distingue los estados degenerados ($m = 1, 2, \dots, g_n$); los kets (im)propios $|b\rangle$ están asociados con el espectro continuo de \hat{B} ; δ_{nm} es la delta de Kronecker y $\delta(x)$ es la delta de Dirac. Las

cantidades auxiliares $b_0, b_{\mathfrak{N}}, b_*$ y b_∞ son parámetros que delimitan el espectro discreto y el espectro continuo.

Al representar \hat{B} un observable, los valores propios (b_n y b) son reales. Además, el operador unidad $\hat{1}$ en el espacio de Hilbert se descompone en la forma

$$\hat{1} = \sum_{n=0}^{\mathfrak{N}} |b_n\rangle \langle b_n| + \int_{b_*}^{b_\infty} db |b\rangle \langle b| := \sum_n |b_n\rangle \langle b_n|. \quad (3.6)$$

Por convención, la suma de la derecha representa una suma sobre los *estados* del espectro discreto y una integración sobre los *estados* del espectro continuo.

Ejemplo. Los kets (im)propios del operador posición \hat{q} y del operador momento \hat{p} son casos particulares de gran importancia:

$$\begin{aligned} \hat{q} |q\rangle &= q |q\rangle, & -\infty < q < \infty, \\ \hat{p} |p\rangle &= p |p\rangle, & -\infty < p < \infty. \end{aligned} \quad (3.7)$$

El espectro de estos operadores es continuo. Entonces, el estado $|\psi(t)\rangle$ de una partícula de un grado de libertad, sin espín, se puede describir mediante una *función de onda* en representación de coordenadas o de momentos:

$$\psi(q, t) := \langle q | \psi(t)\rangle, \quad \tilde{\psi}(p, t) := \langle p | \psi(t)\rangle. \quad (3.8)$$

En general, en el caso de un sistema de f grados de libertad la conexión de la función de onda en representación de coordenadas $\psi(q)$ con la función de onda en representación de momentos $\tilde{\psi}(p)$ se realiza por medio de las transformaciones de Fourier

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(p') &:= \langle p' | \psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{f/2}} \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar}qp'\right) \psi(q) dq, \\ \psi(q') &:= \langle q' | \psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{f/2}} \int \exp\left(+\frac{i}{\hbar}q'p\right) \tilde{\psi}(p) dp, \end{aligned} \quad (3.9)$$

con $dq := dq_1 dq_2 \dots dq_f$, $dp := dp_1 dp_2 \dots dp_f$, y con los rangos de integración $-\infty < q_n < \infty$ y $-\infty < p_n < \infty$. El producto escalar entre un estado de posición $|q\rangle$ y uno de momento $|p\rangle$ es dado por

$$\langle q|p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{f/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}qp\right), \quad (3.10)$$

con $qp := q_1p_1 + q_2p_2 + \dots + q_f p_f$.

Ejemplo. Considérese una partícula de espín s , a la cual le asociamos los operadores de espín $\{\hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{s}_3\}$ que satisfacen las relaciones de conmutación enunciadas en el segundo postulado: $[\hat{s}_j, \hat{s}_k] = i\hbar\epsilon_{jkl}\hat{s}_l$. Como consecuencia de esas relaciones se concluye que el operador $\hat{s}^2 := \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \hat{s}_3^2$ conmuta con \hat{s}_3 , lo cual implica que \hat{s}^2 y \hat{s}_3 admiten un conjunto común de kets propios:

$$\begin{aligned} \hat{s}^2 |s, \mu\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |s, \mu\rangle, \\ \hat{s}_3 |s, \mu\rangle &= \mu\hbar |s, \mu\rangle. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Si el espín⁴ es $s = 1/2$, el número cuántico magnético de espín μ toma sólo dos valores: $\mu = 1/2$ (espín hacia arriba, \uparrow) y $\mu = -1/2$ (espín hacia abajo, \downarrow). Así, es útil introducir la notación

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= |\uparrow\rangle := \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \longrightarrow \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \\ |\beta\rangle &= |\downarrow\rangle := \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \longrightarrow \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

que permite escribir la relación de completitud en la forma⁵

$$|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| = \hat{1} \quad \text{ó} \quad |\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta| = \hat{1}. \quad (3.13)$$

Considérese el problema 2.1 para profundizar en el tema.

Ejemplo. Considérese el alambre cuántico de la Figura 3.1, de tal manera que una partícula de masa m tiene energía potencial

$$\begin{aligned} V(y) &= 0, & 0 < y < b, \\ V(y) &= \infty, & y < 0, \quad y > b. \end{aligned}$$

La ecuación de Schrödinger se expresa en la forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(y) \right] \psi(x, y) = E\psi(x, y). \quad (3.14)$$

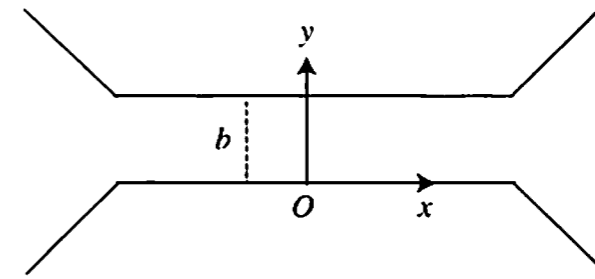


Figura 3.1. Modelo para un alambre cuántico

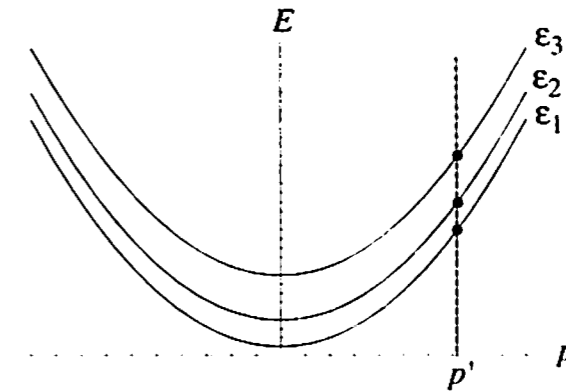


Figura 3.2. Para un momento inicial p' los puntos (\bullet) representan los valores propios de la energía de una partícula en el alambre cuántico de la Figura 3.1.

Para resolver esta ecuación de valores propios considérese

$$\psi(x, y) = X_p(x)Y(y), \quad (3.15)$$

donde $X_p(x)$ describe una partícula de momento p que se propaga a lo largo del eje x ,

$$X_p(x) := \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right), \quad -\infty < p < \infty. \quad (3.16)$$

Al substituir en la ecuación de Schrödinger se obtiene

⁴ El electrón, el protón, el neutrón son partículas que se diferencian en su masa y en su carga, pero se caracterizan por tener el mismo espín: $s = 1/2$. El número s recibe el nombre de espín o, equivalentemente, número cuántico de espín.

⁵ Ambas notaciones son de uso frecuente en la literatura. Los vectores columna surgen al usar una representación con coordenadas de espín.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(y) \right] Y(y) = \left(E - \frac{p^2}{2m} \right) Y(y).$$

Las condiciones de frontera $Y(0) = 0$ y $Y(b) = 0$ conducen a la cuantización de la energía; es decir, se obtienen las siguientes funciones propias y valores propios:

$$Y_n(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \left(n\pi \frac{y}{b} \right), \quad (3.17)$$

$$E = E_n(p) = \varepsilon_n + \frac{p^2}{2m}, \quad \varepsilon_n = \left[\frac{\pi \hbar}{\sqrt{2m} b} \right]^2 n^2. \quad (3.18)$$

con el número cuántico $n = 1, 2, 3, \dots$ (ver Figura 3.2). En el modo n -ésimo, la partícula tiene en la dirección x una velocidad

$$v_n^\pm(E) := \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} = \pm \frac{1}{m} \sqrt{2m(E - \varepsilon_n)} \theta(E - \varepsilon_n). \quad (3.19)$$

con la función de Heaviside $\theta(E - \varepsilon_n)$. Para más detalles y aplicaciones ver el problema 10,1 y la sección 10.9.

Tercer postulado. Supóngase que en el instante de tiempo t_0 se hace una *medición* de un observable representado por el operador \hat{B} . Entonces: (a) El único resultado posible es un valor propio del operador \hat{B} que representa el observable, digamos b_s . (b) Inmediatamente después de la medición el sistema queda preparado en el estado propio $|b_s\rangle$ que corresponde al valor propio b_s que se obtuvo en la medición.

En el caso del espectro continuo este postulado se interpreta en el sentido de que el resultado de la medición es un valor propio en el rango $(b, b + \Delta b)$ y que el sistema queda preparado en un paquete de onda que es superposición de estados del espectro continuo.

3.3.1 Probabilidades en mecánica cuántica

Considérese que el sistema físico está en el estado $|\psi\rangle$, supóngase que tenemos N ($N \rightarrow \infty$) copias idénticas de él y que de manera simultánea se realizan N experimentos independientes en los cuales

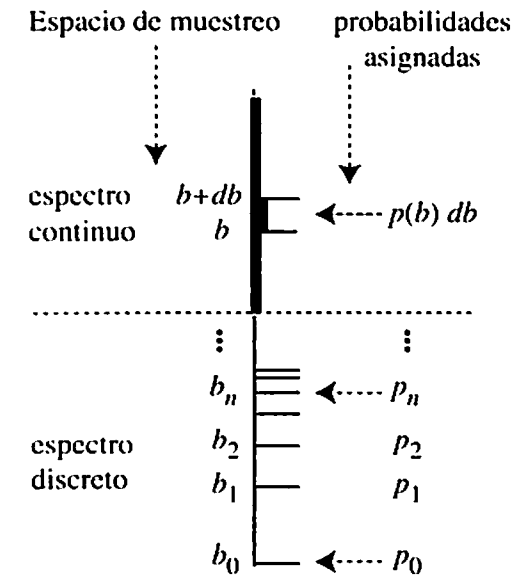


Figura 3.3. En la medición de un observable mecánico cuántico (digamos, B) el espacio de muestreo \mathcal{M} está formado por el espectro del operador \hat{B} . Las probabilidades p_n y $p(b)db$ se asignan con base en (3.20) y en el cuarto postulado. La línea horizontal punteada representa el punto de iniciación del espectro continuo.

medimos en el instante t_0 el observable \hat{B} . El espacio de muestreo \mathcal{M} está formado por todos los valores propios que forman el espectro (discreto y continuo) del operador \hat{B} . A la luz del tercer postulado, los resultados de los experimentos los podemos organizar según el Cuadro de datos 3.2 en la que contamos el número de veces que sale cada uno de los valores propios de \hat{B} .

Cuadro 3.2. Resultados de la medición del observable \hat{B} en N experimentos idénticos e independientes ($N \rightarrow \infty$). Nótese que $N = \sum_n N_n$.

Valor propio	b_0	b_1	b_2	...	b_n	...	$(b, b + db)$...
Número de veces que salió el valor propio	N_0	N_1	N_2	...	N_n	...	$N(b)db$...
Probabilidad	p_0	p_1	p_2	...	p_n	...	$p(b)db$...

La última fila del Cuadro 3.2 incorpora las cantidades

$$p_n := \frac{N_n}{N}, \quad p(b)db := \frac{N(b)db}{N}, \quad (3.20)$$

las cuales representan respectivamente la *probabilidad* de obtener como resultado de la medición del observable \hat{B} el valor propio b_n del espectro discreto o un valor en el rango $(b, b + db)$ del espectro continuo, sabiendo que inmediatamente antes de la medición el sistema físico se encontraba en el estado $|\psi(t_0 - 0^+)\rangle$.

Nótese que p_n es una *función de probabilidad* mientras que $p(b)$ es una *función densidad de probabilidad*⁶. Estas cantidades están normalizadas a la unidad, lo que expresamos en una notación similar a (3.6):

$$\sum_{n=0}^{\aleph} p_n + \int_{b_*}^{b_\infty} p(b)db := \sum_n p_n = 1. \quad (3.21)$$

Nos referiremos a esta ecuación como la condición de normalización de las probabilidades.

3.3.2 Cantidades estadísticas en mecánica cuántica

Para la caracterización de los resultados de los N experimentos consignados en el Cuadro 3.2 se introducen las siguientes cantidades, donde usaremos además una notación similar a (3.6):

- *Valor promedio* o *valor esperado* del observable \hat{B} ,

$$\langle B \rangle = \bar{B} = \sum_{n=0}^{\aleph} p_n b_n + \int_{b_*}^{b_\infty} b p(b)db := \sum_n p_n b_n. \quad (3.22)$$

- *Dispersión* o *variancia* del observable \hat{B} ,

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(B) &:= \sum_{n=0}^{\aleph} p_n (b_n - \langle B \rangle)^2 + \int_{b_*}^{b_\infty} (b - \langle B \rangle)^2 p(b)db \\ &:= \sum_n p_n (b_n - \langle B \rangle)^2, \end{aligned} \quad (3.23)$$

⁶ Si b' pertenece al espectro continuo de \hat{B} , entonces, $p(b')db = p(b' \leq b \leq b' + db)$ es la probabilidad de obtener como resultado de los experimentos un valor b en el rango $b' \leq b \leq b' + db$. Nos referiremos a p_n como la *función de probabilidad* o como la *probabilidad* p_n . Similarmente nos referiremos a $p(b)$ como la *función densidad de probabilidad* o como la *densidad de probabilidad* $p(b)$.

la cual es el valor promedio del cuadrado de las desviaciones de los valores propios con respecto al valor promedio $\langle B \rangle$.

- *Incertidumbre* del observable \hat{B} ,

$$\Delta B := \sqrt{\mathcal{D}(B)}. \quad (3.24)$$

A diferencia de la dispersión $\mathcal{D}(B)$, las unidades de la incertidumbre ΔB coinciden con las unidades del valor promedio $\langle B \rangle$.

Supóngase que tenemos *certeza absoluta* de que el único resultado que emerge de la serie de experimentos es el valor $b' = b_n$ en el caso del espectro discreto o el valor b' en el caso del espectro continuo. Entonces, como en cada caso se debe satisfacer la condición de normalización de las probabilidades (la suma debe ser igual a uno), se debe aceptar que:

$$\begin{aligned} p_n &= \delta_{nn'}, & \text{si } b' \text{ pertenece al espectro discreto o} \\ p(b) &= \delta(b - b'), & \text{si } b' \text{ pertenece al espectro continuo,} \end{aligned} \quad (3.25)$$

donde $\delta(x)$ es la delta de Dirac y $\delta_{nn'}$ es la delta de Kronecker.

Sea $\theta(x - x_0)$ la *función de Heaviside*, o función escalón,

$$\begin{aligned} \theta(x - x_0) &= 1 & \text{si } x > x_0, \\ \theta(x - x_0) &= \frac{1}{2} & \text{si } x = x_0, \\ \theta(x - x_0) &= 0 & \text{si } x < x_0. \end{aligned} \quad (3.26)$$

que tiene entre otras las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \theta(x - x_0) &= 1 - \theta(x_0 - x), \\ \frac{\partial \theta(x - x_0)}{\partial x} &= \delta(x - x_0), \\ \theta(x - x_0) &= \int_{-\infty}^{x-x_0} \delta(x')dx', \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde $\delta(x - x_0)$ es la delta de Dirac. Entonces, en virtud de las propiedades de la delta de Dirac, la densidad de probabilidad

$$P(b) := \sum_{n=0}^{\aleph} p_n \delta(b - b_n) + p(b)\theta(b - b_* + \varepsilon), \quad \varepsilon = 0^+, \quad (3.28)$$

permite reescribir el valor promedio (3.22) en la forma

$$\langle B \rangle = \bar{B} = \int_{-\infty}^{\infty} bP(b)db, \quad (3.29)$$

donde el rango de integración $-\infty < b < \infty$ debe incluir todo el espectro del operador \hat{B} (parte discreta y parte continua). La expresión anterior se puede generalizar para el cálculo del valor promedio de una función bien comportada $F(b)$:

$$\begin{aligned} \bar{F} = \langle F \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} F(b)P(b)db \\ &= \sum_{n=0}^{\mathfrak{n}} p_n F(b_n) + \int_{b_+}^{b_{\infty}} F(b)p(b)db. \end{aligned} \quad (3.30)$$

En la sección 2 se presentan algunas funciones de probabilidad que son de uso frecuente en el tratamiento estadístico de datos [31, Probability and Statistics].

3.4 Cuarto postulado

Considérese que el sistema físico se encuentra inmediatamente antes de la medición del observable \hat{B} en el estado $|\psi\rangle$, que suponemos normalizado a la unidad: $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. Entonces,

$$p_n := \sum_{m=1}^{g_n} |\langle b_{nm}|\psi\rangle|^2 \quad \text{y} \quad p(b)db := |\langle b|\psi\rangle|^2 db \quad (3.31)$$

representan, respectivamente, la probabilidad de obtener como resultado de la medición el valor propio b_n que pertenece al espectro discreto y la probabilidad de obtener un valor comprendido entre b y $b + db$ que pertenece al espectro continuo.

Como consecuencia de este postulado, el valor promedio (3.22) se puede reescribir como un *valor esperado* del operador \hat{B} con respecto al estado $|\psi\rangle$ en que se encontraba el sistema inmediatamente antes de la medición:

$$\langle B \rangle = \bar{B} = \sum_n p_n b_n = \langle\psi|\hat{B}|\psi\rangle. \quad (3.32)$$

3.5 Quinto postulado

Considérese un sistema mecánico cuántico caracterizado por el hamiltoniano $\hat{H}(t) = H(\hat{q}, \hat{p}, t)$ y supóngase que en el instante t_0 el sistema se prepara en el estado $|\psi(t_0)\rangle$ y que a partir de este estado el sistema evoluciona libremente. Entonces, el estado del sistema en cualquier instante de tiempo $t > t_0$ se describe mediante un ket $|\psi(t)\rangle$ que satisface la *ecuación de Schrödinger*

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle, \quad (3.33)$$

sujeta a la condición inicial $|\psi(t_0)\rangle$.

Como la ecuación de Schrödinger transforma el estado inicial $|\psi(t_0)\rangle$ en $|\psi(t)\rangle$, es conveniente introducir el *operador evolución temporal* $\hat{U}(t, t_0)$ que tiene, entre otras, las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle, \\ i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) &= \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0), \quad \hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1}, \\ -i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}^+(t, t_0) &= \hat{U}^+(t, t_0) \hat{H}^+(t), \quad \hat{U}^+(t_0, t_0) = \hat{1}, \\ -i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}^{-1}(t, t_0) &= \hat{U}^{-1}(t, t_0) \hat{H}(t), \quad \hat{U}^{-1}(t_0, t_0) = \hat{1}, \\ \hat{U}(t, t_0) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}\right) \quad \text{si} \quad \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Los supraíndices $+$ y -1 se refieren al adjunto y al inverso de $\hat{U}(t_0, t_0)$, respectivamente.

3.6 Sexto postulado

3.6.1 Conceptos introductorios

Los sistemas estudiados por la mecánica cuántica están formados por entidades físicas denominadas partículas elementales, tales como electrones, protones, neutrones, fotones. Una partícula elemental se

caracteriza por sus *propiedades intrínsecas*: masa, carga, espín. Se dice que dos partículas son *idénticas* si todas sus propiedades intrínsecas son exactamente las mismas. En la mecánica cuántica, las partículas idénticas son *indistinguibles*, en el sentido de que partículas idénticas se pueden permutar sin que se afecte ninguna propiedad física del sistema.

Considérese un sistema de ν partículas idénticas que enumeramos como $\{1, 2, 3, \dots, \nu\}$. Con ν partículas idénticas se pueden hacer $\nu!$ *permutaciones* y a cada operación de permutación le podemos asociar un *operador permutación*. De esta manera, el sistema físico tiene asociado un grupo de $\nu!$ permutaciones descritas por los *operadores permutación*

$$G := \{\hat{P}_1, \hat{P}_2, \hat{P}_3, \dots, \hat{P}_{\nu!}\}. \quad (3.35)$$

Estos operadores actúan sobre los estados del sistema. Supóngase que la partícula 1 está en el estado caracterizado por los números cuánticos v_1 , la partícula 2 en el estado v_2 , la partícula 3 en el estado v_3 , y así sucesivamente. Entonces, el ket $|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{\nu}\rangle$ representa el estado del sistema de ν partículas idénticas, donde por *convención* la información dentro del ket se escribe en un orden natural: la primera posición se refiere a la partícula 1, la segunda posición a la partícula 2 y así sucesivamente. Si \hat{P} es un operador permutación, entonces, él reubica las partículas en diferentes estados:

$$\underbrace{|v_{\lambda_1}, v_{\lambda_2}, v_{\lambda_3}, \dots, v_{\lambda_{\nu}}\rangle}_{\text{reubicación}} = \hat{P} \underbrace{|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{\nu}\rangle}_{\text{orden natural}}. \quad (3.36)$$

En el nuevo estado, $|v_{\lambda_1}, v_{\lambda_2}, v_{\lambda_3}, \dots, v_{\lambda_{\nu}}\rangle$, la partícula 1 está con números cuánticos v_{λ_1} , la partícula 2 con números cuánticos v_{λ_2} y así sucesivamente.

Como ayuda nemotécnica un operador permutación \hat{P} se puede representar por el símbolo

$$\hat{P} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & \dots & \nu \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \dots & \lambda_{\nu} \end{bmatrix}. \quad \text{Ejemplo: } \hat{P} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{bmatrix}.$$

Al operador \hat{P} le corresponde un operador inverso \hat{P}^{-1} , tal que:

$$\hat{P}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & \dots & \nu \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \dots & \sigma_{\nu} \end{bmatrix}. \quad \text{Ejemplo: } \hat{P}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{bmatrix}.$$

El operador permutación \hat{P} puede actuar sobre los argumentos de las funciones de onda. Esto es, si

$$\psi(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_{\nu}) := \langle \mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_{\nu} | \psi \rangle \quad (3.37)$$

es la función de onda en representación de coordenadas-espín⁷, el efecto de \hat{P} sobre esta función es

$$\begin{aligned} \hat{P}\psi(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_{\nu}) &= \langle \mathbf{T}_{\sigma_1}, \mathbf{T}_{\sigma_2}, \dots, \mathbf{T}_{\sigma_{\nu}} | \psi \rangle \\ &= \psi(\mathbf{T}_{\sigma_1}, \mathbf{T}_{\sigma_2}, \dots, \mathbf{T}_{\sigma_{\nu}}). \end{aligned} \quad (3.38)$$

Una relación similar se cumple en el caso de una función de onda en representación momento-espín.

Una función de onda $\psi_+(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_{\nu})$ es *simétrica* respecto al grupo de permutaciones si

$$\begin{aligned} \hat{P}_j \psi_+(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_{\nu}) &= +\psi_+(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_{\nu}), \\ &\text{para todas las permutaciones } j = 1, 2, 3, \dots, \nu!. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Una función de onda $\psi_-(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_{\nu})$ es *antisimétrica* respecto al grupo de permutaciones si

$$\begin{aligned} \hat{P}_j \psi_-(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_{\nu}) &= \varepsilon_j \psi_-(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_{\nu}), \\ &\text{donde} \\ \varepsilon_j &= +1 \quad \text{si } \hat{P}_j \text{ es una permutación par} \\ \varepsilon_j &= -1 \quad \text{si } \hat{P}_j \text{ es una permutación impar} \\ & \quad j = 1, 2, 3, \dots, \nu!. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Sexto postulado. Considérese un sistema de ν partículas idénticas, que clasificamos como sistema de bosones (partículas de espín entero: 0, 1, 2, ...) o como sistema de fermiones (partículas de espín semientero: 1/2, 3/2, ...). Entonces,

⁷ $\mathbf{T}_{\alpha} := (x_{\alpha,1}, x_{\alpha,2}, x_{\alpha,3}, \mu_{\alpha})$ son una abreviación para referirse a las coordenadas de posición y de espín de la partícula α .

- Los únicos observables físicamente aceptables son aquellos que se representan por operadores $\hat{B} := B(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_\nu)$ que sean simétricos respecto al grupo de permutaciones $G := \{P_1, P_2, P_3, \dots, P_{\nu!}\}$; es decir, aquellos operadores que conmutan con todos los operadores permutación: $[\hat{P}_j, \hat{B}] = 0, j = 1, 2, \dots, \nu!$. Un observable \hat{B} satisface la relación $\hat{P}_j^{-1} \hat{B} \hat{P}_j = \hat{B}$, la cual implica que si $\Phi(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_\nu)$ satisface la ecuación de valores propios

$$\hat{B}\Phi(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_\nu) = b\Phi(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_\nu), \quad (3.41)$$

entonces

$$\hat{B}(\hat{P}_j \Phi) = b(\hat{P}_j \Phi), \quad \text{para } j = 1, 2, \dots, \nu!; \quad (3.42)$$

es decir, $\hat{P}_j \Phi$ es también una función propia de \hat{B} , con el mismo valor propio que está b asociado con Φ . En otras palabras, las únicas funciones que representan *estados físicos* son las funciones que son simétricas o antisimétricas respecto al grupo de permutaciones G ; esto es, funciones $\Phi_{\pm}(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_\nu)$.

- Todo estado de un sistema de *bosones idénticos* es *simétrico* respecto al grupo de permutaciones G .
- Todo estado de un sistema de *fermiones idénticos* es *antisimétrico* respecto al grupo de permutaciones G .

Como consecuencia del sexto postulado es necesario aprender a construir funciones simétricas o antisimétricas respecto al grupo G de permutaciones de ν partículas idénticas. Esto se hace mediante el *operador simetrización* o el *operador antisimetrización*:

$$\hat{S} := \frac{1}{\nu!} \sum_{j=1}^{\nu!} \hat{P}_j, \quad \hat{A} := \frac{1}{\nu!} \sum_{j=1}^{\nu!} \varepsilon_j \hat{P}_j, \quad (3.43)$$

donde la suma es sobre todos los $\nu!$ elementos del grupo G y ε_j es la paridad (+1 par, -1 impar) del operador permutación \hat{P}_j . Los operadores (3.43) se pueden reescribir en una forma unificada

$$\left. \begin{matrix} \hat{A} \\ \hat{S} \end{matrix} \right\} = \hat{A}_{\mp} := \frac{1}{\nu!} \sum_{j=1}^{\nu!} \varepsilon_j^{\mp} \hat{P}_j, \quad (3.44)$$

donde introducimos cantidades auxiliares

$$\varepsilon_j^- := \varepsilon_j \quad (\text{fermiones}), \quad \varepsilon_j^+ := 1, \quad (\text{bosones}). \quad (3.45)$$

A título de ejemplo, en el caso de un sistema de dos partículas idénticas ($\nu = 2$) tenemos dos permutaciones: la identidad $\hat{1}$ y el intercambio $\hat{P}_{(12)}$. Por lo tanto,

$$\hat{S} = \frac{1}{2} (\hat{1} + \hat{P}_{(12)}), \quad \hat{A} = \frac{1}{2} (\hat{1} - \hat{P}_{(12)}). \quad (3.46)$$

Similarmente, en el caso de un sistema de tres partículas idénticas ($\nu = 3$), las seis permutaciones conducen a los operadores

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \frac{1}{6} (\hat{1} + \hat{P}_{(123)} + \hat{P}_{(132)} + \hat{P}_{(12)(3)} + \hat{P}_{(13)(2)} + \hat{P}_{(23)(1)}) \\ \hat{A} &= \frac{1}{6} (\hat{1} + \hat{P}_{(123)} + \hat{P}_{(132)} - \hat{P}_{(12)(3)} - \hat{P}_{(13)(2)} - \hat{P}_{(23)(1)}) \end{aligned} \quad (3.47)$$

En lo anterior usamos la notación

$$(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_m) = \begin{bmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \dots & \lambda_m \\ \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \dots & \lambda_1 \end{bmatrix} \quad (3.48)$$

para representar un *ciclo de longitud m*, el cual intercambia m rótulos de manera cíclica. Un *intercambio* o transposición es un ciclo de longitud dos.

3.6.2 Sistema de ν partículas idénticas sin interacción

Considérese un sistema formado por ν partículas idénticas que no interactúan entre sí; es decir, un sistema con hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \hat{H}_{\alpha}(\hat{T}_{\alpha}), \quad (3.49)$$

donde \hat{H}_{α} sólo depende de los operadores posición, momento y espín de la α -ésima partícula, los cuales representamos de manera colectiva por la abreviación $\hat{T}_{\alpha} := (\hat{q}^{(\alpha)}, \hat{p}^{(\alpha)}, \hat{s}^{(\alpha)})$. El hamiltoniano $\hat{H}_{\alpha}(\hat{T}_{\alpha})$, asociado con una partícula típica del sistema (digamos, la α -ésima), satisface la ecuación de valores propios

$$\hat{H}_\alpha \varphi_{a_\alpha}(\mathbf{T}_\alpha) = \varepsilon_{a_\alpha} \varphi_{a_\alpha}(\mathbf{T}_\alpha), \quad (3.50)$$

donde a_α designa el conjunto de números cuánticos⁸ que son necesarios para caracterizar el *orbital* en que se encuentra la partícula

$$a_\alpha := (n_\alpha, \ell_\alpha, m_\alpha, \mu_\alpha), \quad (3.51)$$

$\mathbf{T}_\alpha := (\mathbf{r}_\alpha, \mu_\alpha)$ son coordenadas de posición-espín y la función de onda $\varphi_{a_\alpha}(\mathbf{T}_\beta)$, cuando se calcula en \mathbf{T}_β , indica que la partícula β se encuentra en el orbital a_α .

Como consecuencia de las relaciones de conmutación $[\hat{H}_\alpha, \hat{H}_\beta] = 0$, la solución de la ecuación de valores propios del problema de ν partículas idénticas, no interactuantes,

$$\hat{H} \Phi_a(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_\nu) = E_a \Phi_a(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_\nu) \quad (3.52)$$

se construye en términos de las cantidades definidas por la ecuación de valores propios (3.50):

$$a := (a_1, a_2, \dots, a_\nu), \quad \text{colección de orbitales,} \\ E_a = \varepsilon_{a_1} + \varepsilon_{a_2} + \dots + \varepsilon_{a_\nu}, \quad \text{energía del sistema.} \quad (3.53)$$

La función de onda que describe el sistema es dada por

$$\begin{aligned} & \Phi_\pm(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \dots, \mathbf{T}_\nu) \\ & := \left. \begin{array}{c} \hat{A} \\ \hat{S} \end{array} \right\} \underbrace{\varphi_{a_1}(\mathbf{T}_1) \varphi_{a_2}(\mathbf{T}_2) \dots \varphi_{a_\nu}(\mathbf{T}_\nu)}_{\text{estado: partículas distinguibles}} \\ & = \frac{1}{\sqrt{\nu!}} \begin{vmatrix} \varphi_{a_1}(\mathbf{T}_1) & \varphi_{a_1}(\mathbf{T}_2) & \dots & \varphi_{a_1}(\mathbf{T}_\nu) \\ \varphi_{a_2}(\mathbf{T}_1) & \varphi_{a_2}(\mathbf{T}_2) & \dots & \varphi_{a_2}(\mathbf{T}_\nu) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{a_\nu}(\mathbf{T}_1) & \varphi_{a_\nu}(\mathbf{T}_2) & \dots & \varphi_{a_\nu}(\mathbf{T}_\nu) \end{vmatrix}_\pm, \quad (3.54) \end{aligned}$$

donde, a la derecha, $|\dots|_- := D(\varphi_{a_1} \varphi_{a_2} \dots \varphi_{a_\nu})$ es un determinante de Slater (caso de fermiones) y $|\dots|_+$ es un permanente⁹ (caso de bosones).

⁸ Por ejemplo, en el caso de un átomo hidrogenoide: n es el número cuántico principal, ℓ es el momentum angular orbital, m es el número cuántico magnético orbital y μ es el número cuántico magnético de espín.

⁹ El *permanente* se calcula como un determinante de Slater excepto que, en el desarrollo por filas o columnas, todos los signos son positivos.

Si entre los orbitales $\{a_1, a_2, \dots, a_\nu\}$ hay dos iguales, en el sentido en que los números cuánticos coinciden, entonces el determinante de Slater se anula por tener dos filas iguales. Este resultado se conoce como *principio de exclusión de Pauli*, el cual establece:

Dos fermiones idénticos no pueden ocupar el mismo orbital; esto es, ellos no pueden estar caracterizados por los mismos números cuánticos.

Ejemplo: átomos de dos electrones. Considérense dos orbitales espaciales diferentes y dos funciones de espín (ver (3.13)):

$$\underbrace{\varphi_a(\mathbf{r}), \varphi_b(\mathbf{r})}_{\text{parte espacial}}, \quad \underbrace{\alpha = \uparrow, \beta = \downarrow}_{\text{parte de espín}}.$$

A título de ejemplo, los orbitales espaciales podrían ser dos estados hidrogenoides: $a = \{n', \ell', m'_\ell\}$ y $b = \{n'', \ell'', m''_\ell\}$. Con las cuatro entidades $\{\varphi_a, \varphi_b, \alpha, \beta\}$ se pueden construir seis determinantes de Slater, que designamos como sigue:

$$\begin{aligned} D_1 &= D\{(\varphi_a \alpha) (\varphi_b \alpha)\}, & D_2 &= D\{(\varphi_a \beta) (\varphi_b \beta)\}, \\ D_3 &= D\{(\varphi_a \alpha) (\varphi_b \beta)\}, & D_4 &= D\{(\varphi_a \beta) (\varphi_b \alpha)\}, \\ D_5 &= D\{(\varphi_a \alpha) (\varphi_a \beta)\}, & D_6 &= D\{(\varphi_b \alpha) (\varphi_b \beta)\}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Aniones

Las relaciones de conmutación de los operadores momento angular de espín ($\hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{s}_3$), asociados con una partícula que exista en $(3+1)$ dimensiones (espacio y tiempo), implican que la partícula sólo puede tener espín semientero (fermión: $1/2, 3/2, \dots$) o espín entero (bosón: $0, 1, 2, \dots$).

Se denomina anión (*anyon*) a una (pseudo)partícula que existe en un espacio de dos dimensiones espaciales [40, 41, 42, 43]. Como sólo hay un eje de rotación¹⁰ (el eje perpendicular al plano), sólo le podemos asociar a la partícula el operador de espín \hat{s}_3 , el cual no está obligado a satisfacer las relaciones de conmutación de una

¹⁰ Una partícula que exista en una dimensión espacial no tiene espín pues en un espacio unidimensional no hay eje de rotación.

partícula en tres dimensiones. En consecuencia, el espín del anión puede tomar cualquier valor real no negativo (digamos, $s \geq 0$): $\hat{s}_3^2 |s, \mu\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, \mu\rangle$, donde $\mu = \pm 1$ es el número cuántico magnético de espín. Los aniones desempeñan un papel importante en circunstancias especiales que se presentan en sistemas de materia condensada.

3.7 Estados coherentes

Considérese un sistema mecánico cuántico de f grados de libertad con operadores básicos de posición e impulso $\hat{q} = (\hat{q}_1, \hat{q}_2, \dots, \hat{q}_f)$, $\hat{p} = (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots, \hat{p}_f)$, los cuales son independientes del tiempo (imagen de Schrödinger) y satisfacen las relaciones de conmutación de Heisenberg. Asociados con estas entidades definimos para cada grado de libertad *operadores destrucción y creación*

$$\hat{a}_k := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{q}_k}{q_o} + i \frac{\hat{p}_k}{p_o} \right), \quad \hat{a}_k^+ := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{q}_k}{q_o} - i \frac{\hat{p}_k}{p_o} \right), \quad (3.56)$$

donde i es la base de los números puramente imaginarios; el índice k toma los valores $k = 1, 2, \dots, f$; q_o y p_o son unidades de longitud y momento restringidas por la condición $q_o p_o = \hbar$, donde \hbar es la constante de Planck. En resumen, tenemos operadores

$$\hat{a} = (\hat{a}_1, \hat{a}_2, \dots, \hat{a}_f), \quad \hat{a}^+ = (\hat{a}_1^+, \hat{a}_2^+, \dots, \hat{a}_f^+). \quad (3.57)$$

Para simplificar en el futuro la escritura de algunas ecuaciones introducimos las cantidades auxiliares

$$\kappa_o := \frac{1}{\sqrt{2} q_o}, \quad \chi_o := \frac{1}{\sqrt{2} p_o}. \quad (3.58)$$

A propósito, en términos de un oscilador armónico de masa m_o y frecuencia ω_o , las unidades básicas se pueden elegir en la forma

$$q_o = \sqrt{\frac{\hbar}{m_o \omega_o}}, \quad p_o = \sqrt{\hbar m_o \omega_o}. \quad (3.59)$$

Para cada grado de libertad introducimos *estados coherentes* normalizados a la unidad, definidos como los kets propios del operador destrucción,

$$\hat{a}_k |z_k\rangle = z_k |z_k\rangle, \quad (3.60)$$

donde cada número complejo z_k es un valor propio, que descomponemos en sus partes real e imaginaria en la forma

$$z_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q_k}{q_o} + i \frac{p_k}{p_o} \right) = \kappa_o q_k + i \chi_o p_k. \quad (3.61)$$

Desde el punto de vista físico q_k y p_k se interpretan como valores esperados del operador posición \hat{q}_k y del operador momento \hat{p}_k en relación con el estado coherente $|z_k\rangle$, en virtud de las relaciones

$$\begin{aligned} q_k &= \langle z_k | \hat{q}_k | z_k \rangle = \frac{q_o}{\sqrt{2}} (z_k + z_k^*), \\ p_k &= \langle z_k | \hat{p}_k | z_k \rangle = -i \frac{p_o}{\sqrt{2}} (z_k - z_k^*). \end{aligned} \quad (3.62)$$

Cuando el sistema físico está en un estado coherente $|z_k\rangle$, las incertidumbres de posición y momento son dadas por

$$\Delta q_k = \frac{1}{\sqrt{2}} q_o, \quad \Delta p_k = \frac{1}{\sqrt{2}} p_o, \quad (3.63)$$

lo que implica que el estado $|z_k\rangle$ es un estado de incertidumbre mínima: $\Delta q_k \Delta p_k = \hbar/2$. Para otras propiedades de los estados coherentes ver un libro de mecánica cuántica, por ejemplo [44, 39]. Véase también el apéndice A.

El *estado coherente* asociado con el sistema de f grados de libertad se forma como un producto directo de las contribuciones de cada uno de los grados de libertad:

$$|z\rangle := \underbrace{|z_1\rangle \otimes |z_2\rangle \otimes \dots \otimes |z_f\rangle}_{\text{orden natural}} \quad (3.64)$$

El estado coherente $|z\rangle$ se puede escribir en la forma¹¹

¹¹ Se usa notación multiíndice en la cual n es un conjunto ordenado (n_1, n_2, \dots, n_f) , que consta de f enteros no negativos restringidos por la condición $n = n_1 + n_2 + \dots + n_f$. En esta notación, $z^n = z_1^{n_1} z_2^{n_2} \dots z_f^{n_f}$, $n! = n_1! n_2! \dots n_f!$.

$$|z\rangle = \hat{D}(q, p) |0\rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}zz^*\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (3.65)$$

donde $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_f\rangle$ es el estado de un sistema de f osciladores armónicos independientes y $|0\rangle = |z := 0\rangle = |n = 0\rangle$ es el estado vacío o, lo que es equivalente, el estado base del sistema de f osciladores a que hemos hecho referencia. La relación (3.61) $z = \kappa_0 q + i\chi_0 p$, implica $zz^* = (\kappa_0 q)^2 + (\chi_0 p)^2$.

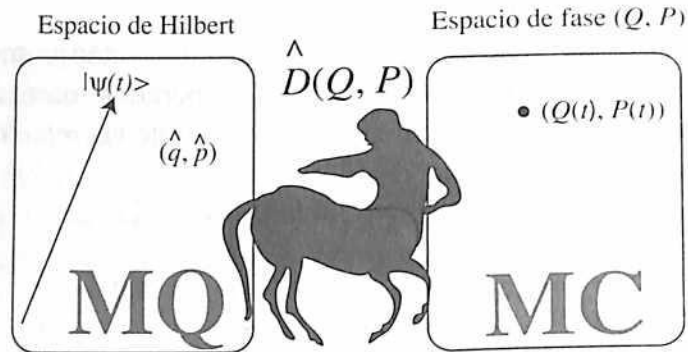


Figura 3.4. El operador de Weyl $\hat{D}(Q, P)$ depende de los operadores (\hat{q}, \hat{p}) y de los parámetros (Q, P) . Entonces, él conecta el espacio de Hilbert de la mecánica cuántica (MQ) con el espacio de fase de la mecánica clásica (MC).

En (3.65), $\hat{D}(q, p)$ es el *operador desplazamiento* u *operador de Weyl*, definido como

$$\hat{D}(q, p) := \exp(z\hat{a}^+ - z^*\hat{a}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}(p\hat{q} - q\hat{p})\right). \quad (3.66)$$

donde los parámetros $q = (q_1, q_2, \dots, q_f)$ y $p = (p_1, p_2, \dots, p_f)$ están ligados con $z = (z_1, z_2, \dots, z_f)$ por las relaciones (3.62). El producto $p\hat{q}$ significa $p\hat{q} = p_1\hat{q}_1 + p_2\hat{q}_2 + \dots + p_f\hat{q}_f$ y relación similar para $q\hat{p}$. Nótese que (3.66) asigna un operador a cada punto (q, p) del espacio de fase $q-p$ (Figura 3.4); * significa complejo conjugado.

Los estados coherentes tienen diversas propiedades, entre las cuales está la relación de (sobre)completitud

$$\int |z\rangle \langle z| \frac{d^{2f}z}{\pi^f} = \hat{1}, \quad (3.67)$$

con

$$\frac{d^{2f}z}{\pi^f} = \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (3.68)$$

En el caso de un sistema de ν *partículas distinguibles*, sin espín, la relación (3.67) permite el desarrollo de un estado mecánico cuántico arbitrario $|\psi(t)\rangle$, en la forma

$$|\psi(t)\rangle = \int |z\rangle \langle z| \psi(t)\rangle \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f}, \quad (3.69)$$

donde el coeficiente $\psi(q, p, t) := \langle z| \psi(t)\rangle$ es formalmente una función que depende de las coordenadas (q, p) de los puntos del espacio de fase $q-p$. En virtud de las relaciones (3.62), cada punto (q, p) está determinado por un estado coherente $|z\rangle$.

En el caso de un sistema de ν *partículas idénticas* de espín s , es necesario tener en cuenta el número cuántico magnético de espín de cada partícula. Los estados coherentes $|z\rangle$, que se definieron en (3.64), dan información sobre la parte espacial del orbital en que está la partícula, pero la información sobre el estado de espín requiere considerar estados

$$|z, \mu\rangle := \underbrace{|z_1, \mu_1\rangle \otimes |z_2, \mu_2\rangle \otimes \dots \otimes |z_f, \mu_f\rangle}_{\text{orden natural}}, \quad (3.70)$$

donde $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_f)$ se refieren a los números cuánticos magnéticos de espín $(-s \leq \mu_k \leq s, k = 1, 2, \dots, \nu)$. El estado $|z_k, \mu_k\rangle := |z\rangle \otimes |s, \mu_k\rangle$ se forma como un producto directo del estado coherente $|z\rangle$ con el estado de espín $|s, \mu_k\rangle$.

Ahora bien, a la luz del sexto postulado sólo son permitidos estados simétricos (bosones) o estados antisimétricos (fermiones) con respecto al grupo de permutaciones del sistema. En consecuencia, a partir de los estados (3.70) es necesario construir estados simétricos (bosones) o antisimétricos (fermiones) con respecto al grupo de permutaciones:

$$|z, \mu; \mp\rangle := \left\{ \begin{array}{l} \hat{A} \\ \hat{S} \end{array} \right\} \underbrace{|z_1, \mu_1\rangle \otimes |z_2, \mu_2\rangle \otimes \dots \otimes |z_f, \mu_f\rangle}_{\text{orden natural}}. \quad (3.71)$$

Es decir, al usar (3.44), se obtiene que los estados coherentes debidamente (anti)simetrizados se construyen en la forma

$$|z, \mu; \mp\rangle := \frac{1}{\nu!} \sum_{j=1}^{\nu!} \varepsilon_j^\mp \hat{P}_j |z_1, \mu_1\rangle \otimes |z_2, \mu_2\rangle \otimes \dots \otimes |z_f, \mu_f\rangle. \quad (3.72)$$

donde las cantidades auxiliares ε_j^\mp se definieron en (3.45).

En conclusión, en un sistema de ν partículas idénticas, la relación de completitud (3.69) se reemplaza por

$$|\psi(t)\rangle = \int |z, \mu; \mp\rangle \psi_\mp(q, p, \mu, t) \frac{dqdp}{\nu! (2\pi\hbar)^f}. \quad (3.73)$$

con coeficientes (ψ_- para fermiones, ψ_+ para bosones)

$$\psi_\mp(q, p, \mu, t) := \sum_{j=1}^{\nu!} \varepsilon_j^\mp \hat{P}_j^+ \langle z, \mu | \psi(t) \rangle. \quad (3.74)$$

En esta expresión, $\langle z, \mu |$ es el bra adjunto al estado (3.70) y \hat{P}_j^+ es el operador adjunto al operador permutación \hat{P}_j .

Obsérvese que un factor $\nu!$ se ha incluido en (3.73), en el elemento de integración

$$d\Gamma_{qp} := \frac{dqdp}{\nu! (2\pi\hbar)^f}. \quad (3.75)$$

El factor $\nu!$ se origina en la indistinguibilidad de las ν partículas idénticas que forman el sistema físico en consideración.

La siguiente fórmula es útil en diversos cálculos con estados coherentes [45]:

$$\int \exp(\lambda |z|^2 + \alpha z + \beta z^*) \frac{d^2z}{\pi} = -\frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\lambda}\right), \quad \text{Re}\lambda < 0, \quad (3.76)$$

para números complejos α, β, λ .

3.8 Elementos de mecánica clásica

La mecánica cuántica es la teoría general que permite el estudio de sistemas mecánicos. Sin embargo, bajo circunstancias apropiadas es

posible renunciar a la formulación cuántica de un sistema y describirlo desde el punto de vista de la mecánica clásica. Esta posibilidad se da, por ejemplo, cuando la magnitud del momento angular clásico es considerablemente superior al quantum fundamental de acción \hbar , tal como se ilustra en el Cuadro 3.3. Un sistema cuántico se aproxima también al dominio clásico en el caso de partículas muy masivas o de grandes números cuánticos.

Cuadro 3.3. Valor del momento angular en sistemas mecánicos.

Sistema mecánico	Momento angular
1. Tierra moviéndose alrededor del sol	$10^{64} h$
2. Bola de acero de 1 cm de radio, rodando a lo largo de un plano con velocidad 10 cm/seg	$10^{29} h$
3. Electrón moviéndose en un círculo de 1 cm de radio con una velocidad de 10^8 cm/seg	$10^8 h$
Electrón en un átomo o molécula	$(0, 1, 2, \dots) h$

Considérese un sistema mecánico clásico de ν partículas (sin espín) que enumeramos como $\{1, 2, 3, \dots, \nu\}$. Este sistema se puede describir por cualquiera de las formulaciones de la mecánica: newtoniana, lagrangiana o hamiltoniana. Sin embargo, esta última es de especial utilidad en mecánica estadística. En la formulación hamiltoniana, el estado puro¹² del sistema, en el instante de tiempo t , se representa en el espacio de fase por un punto

$$(q(t), p(t)) := (q_1(t), q_2(t), \dots, q_f(t), p_1(t), p_2(t), \dots, p_f(t)) \quad (3.77)$$

donde f designa el número de grados de libertad del sistema, y $q(t)$ y $p(t)$ son las coordenadas generalizadas y los momentos canónicamente conjugados. Estos últimos se definen como

$$p_\ell := \frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}_\ell}, \quad \ell = 1, 2, \dots, f, \quad (3.78)$$

¹² El estado puro recibe también el nombre de *microestado*.

donde $\mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$ es la lagrangiana del sistema y $\dot{q}_\ell := dq_\ell/dt$.

Al sistema mecánico le asociamos en el espacio de fase una función $H(q, p, t, a)$ que recibe el nombre de *hamiltoniano*. Éste depende en general de las variables de estado (q, p) , del tiempo t y de los parámetros externos $a = (a_1, a_2, \dots, a_g)$ a los que nos referimos en (1.1). La dependencia explícita de t existe si el sistema está sujeto a fuerzas externas que dependen del tiempo. En ausencia de disipación y de ligaduras no holónomas, la evolución temporal del sistema se describe por las ecuaciones de Hamilton:

$$\begin{aligned} \frac{dq_n}{dt} &= \frac{\partial H(q, p, t, a)}{\partial p_n}, \\ \frac{dp_n}{dt} &= -\frac{\partial H(q, p, t, a)}{\partial q_n}, \end{aligned} \quad (3.79)$$

con $n = 1, 2, \dots, f$. A partir del estado inicial $(q(t_0), p(t_0))$, las ecuaciones de Hamilton determinan el estado $(q(t), p(t))$ del sistema en cualquier otro instante de tiempo t . Como cada estado se representa por un *punto matemático* en el espacio de fase, la sucesión de estados que corresponden al lapso $t_0 \leq t \leq t_f$ define una trayectoria en ese espacio.

Ejemplo. Un sistema de dos masas puntuales (masas m_1 y m_2) unidas por una varilla rígida de longitud R_e y sujetas a un campo eléctrico externo \mathcal{E} , tiene asociado un hamiltoniano

$$\begin{aligned} H_\mu(q_\mu, \theta, \phi, p_\mu, p_\theta, p_\phi) &= H_{tr}(q_\mu, p_\mu) + H_{ro}(\theta, \phi, p_\theta, p_\phi), \\ H_{tr}(q_\mu, p_\mu) &:= \frac{1}{2M} (p_{\mu,1}^2 + p_{\mu,2}^2 + p_{\mu,3}^2) \\ H_{ro}(\theta, \phi, p_\theta, p_\phi) &:= \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} - d_0 \mathcal{E} \cos \theta, \end{aligned} \quad (3.80)$$

donde $M = (m_1 + m_2)$ y $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ son la masa total y la masa reducida de la molécula, $I := m R_e^2$ su momento de inercia y $V = -d_0 \cdot \mathcal{E} = -d_0 \mathcal{E} \cos \theta$ es la energía potencial debida a la interacción del dipolo de la molécula con el campo eléctrico. El hamiltoniano (3.80) es un modelo clásico para una molécula diatómica con 5 grados de libertad, el cual incluye contribuciones traslacionales $H_{tr}(q_\mu, p_\mu)$ y rotacionales $H_{ro}(\theta, \phi, p_\theta, p_\phi)$.

Considérese un sistema clásico que se define por las ecuaciones

$$\frac{dq_n}{dt} = G_n(q, p, t, a), \quad \frac{dp_n}{dt} = F_n(q, p, t, a), \quad (3.81)$$

donde a son los parámetros externos y $n = 1, 2, \dots, f$. El sistema (3.81) es hamiltoniano si se satisfacen las condiciones de Helmholtz para el espacio de fase [46]:

$$\frac{\partial G_i}{\partial p_j} - \frac{\partial G_j}{\partial p_i} = 0, \quad \frac{\partial F_i}{\partial p_j} + \frac{\partial G_j}{\partial q_i} = 0, \quad \frac{\partial F_i}{\partial q_j} - \frac{\partial F_j}{\partial q_i} = 0. \quad (3.82)$$

En este caso las ecuaciones de movimiento (3.81) se representan como las ecuaciones de Hamilton (3.79), que se caracterizan por un hamiltoniano $H = H(q, p, t, a)$.

Sistema no hamiltoniano. Un sistema mecánico es no hamiltoniano si no cumple una o más de las condiciones (3.82).

3.9 El principio de correspondencia

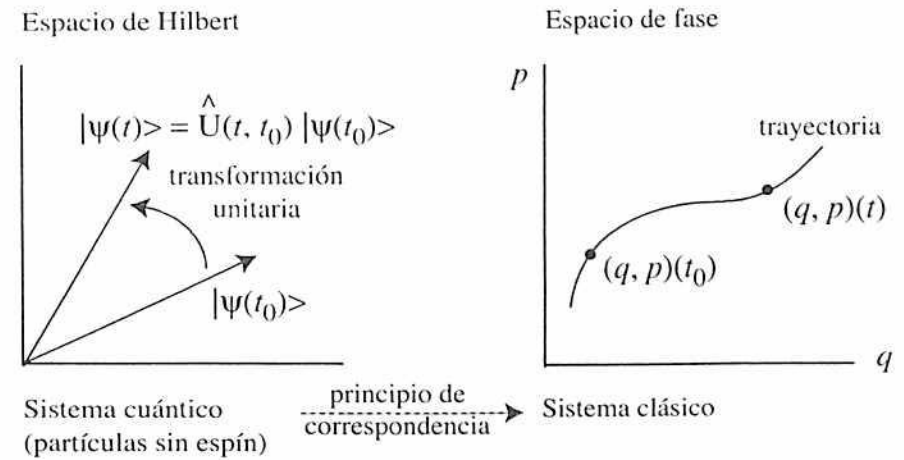


Figura 3.5. Descripciones de un sistema mecánico cuántico y de un sistema mecánico clásico. En el caso de un sistema de partículas sin espín las dos descripciones pueden estar relacionadas a través del principio de correspondencia.

En el caso de un sistema de partículas sin espín las predicciones de la mecánica cuántica deben concordar con las de la mecánica clásica en algún límite apropiado. Esto es, en general un sistema termodinámico se describe mediante la mecánica cuántica, pero bajo ciertas condiciones físicas es suficiente considerar sólo el límite clásico de la teoría cuántica. Como la naturaleza de este límite es aún objeto de investigación [47, 48], en el presente libro adoptamos un tratamiento alternativo: *Desarrollar en paralelo* las dos teorías físicas que son de nuestro interés, procurando hacer énfasis en las similitudes y diferencias entre las dos descripciones: la mecánica estadística cuántica y la mecánica estadística clásica.

Para las situaciones en que sea lícita la aplicación del principio de correspondencia, conviene tener un formalismo que permita la transformación de las expresiones cuánticas en expresiones clásicas; esto es, obtener la mecánica estadística clásica a partir de la mecánica estadística cuántica. Para este propósito se introduce la siguiente hipótesis.

Hipótesis de correspondencia

Considérese un sistema mecánico cuántico formado por N clases de partículas, $\nu = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$, donde ν_i es el número de partículas del tipo i . Supóngase que este sistema tiene como límite clásico un sistema de f grados de libertad cuyo estado se describe por las variables de posición e impulso $(q, p) = (q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$. Désignese un elemento de volumen en el espacio de fase por $dqdp = dq_1 dq_2, \dots, dq_f dp_1 dp_2, \dots, dp_f$. Entonces, en lo referente a los grados de libertad clásicos¹³ [49]:

1. El elemento de integración

$$d\Gamma := \frac{1}{\nu!} \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f} \quad (3.83)$$

lo interpretamos como el *número de estados cuánticos*¹⁴ que están asociados en el límite clásico con el elemento de volumen $dqdp$.

¹³ Como el espín no tiene análogo clásico, (3.83) no se aplica a estos observables.

¹⁴ En general, $d\Gamma$ no es un entero pues es proporcional al número de celdas de volumen $(2\pi\hbar)^f$ contenidas en una región de volumen $dqdp$ del espacio de fase.

La cantidad h es la constante de Planck (reducida). Tal como se explicó en la sección 3.7, en particular en lo referente al proceso que condujo a la ecuación (3.72), la división entre

$$\nu! := \nu_1! \nu_2! \dots \nu_N! \quad (3.84)$$

se debe a la necesidad de tener en cuenta la indistinguibilidad de partículas idénticas. Ver también la sección 6.2.1.

2. Bajo circunstancias físicas apropiadas es posible aproximar una suma sobre estados cuánticos a una integral sobre el espacio de fase (suma sobre estados clásicos),

$$\underbrace{\sum_n}_{\text{estados cuánticos}} G_n \simeq \underbrace{\int G(q, p) d\Gamma}_{\text{espacio de fase}}, \quad (3.85)$$

para funciones apropiadas, discreta¹⁵ G_n y continua $G(q, p)$.

La hipótesis de correspondencia arriba enunciada se puede hacer plausible con la ayuda de algunos argumentos. En efecto, dos conceptos fundamentales de la mecánica cuántica son pertinentes para entender el significado de la expresión (3.85):

■ *Principio de incertidumbre de Heisenberg*. Con base en este principio, dos variables canónicamente conjugadas, como las coordenadas q_i y los impulsos p_i , no son compatibles. En consecuencia, sus incertidumbres satisfacen la relación

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq \frac{1}{2} \hbar, \quad i = 1, 2, \dots, f; \quad (3.86)$$

es decir, en cualquier tiempo t el producto de las incertidumbres en el valor de la coordenada de posición q_i y del impulso canónicamente conjugado p_i es por lo menos $\hbar/2$.

Las f desigualdades (3.86) sugieren dividir el espacio de fase de $2f$ dimensiones en celdas de volumen h^f , ya que h^f es una unidad natural para medir el volumen de cualquier región acotada del espacio

¹⁵ En (3.85), la suma sobre el índice n significa suma sobre el espectro discreto e integración sobre el continuo del observable mecánico cuántico que esté en consideración. A cada operador \hat{G} le corresponde una ecuación de valores propios $\hat{G}|\phi_{nm}\rangle = g_n|\phi_{nm}\rangle$, donde el subíndice m identifica los estados degenerados.

de fase. En este contexto, la cantidad $dqdp/h^f$ en (3.83) es una entidad adimensional que representa el número de celdas de volumen h^f dentro del elemento de volumen $dqdp$.

- **Indistinguibilidad de partículas idénticas.** Dos o más partículas son idénticas si ellas tienen las mismas propiedades intrínsecas: carga, masa, espín. Las partículas idénticas se pueden substituir una por otra, bajo las circunstancias más generales posibles, sin que tenga lugar cambio alguno en el estado físico del sistema.

El concepto de partículas idénticas no tiene implicación alguna dentro de la mecánica clásica, la cual trata todas las partículas como si fueran distinguibles. En principio, las partículas se rotulan con números $(1, 2, \dots, \nu)$, cada una de ellas sigue una trayectoria y las partículas se distinguen por las trayectorias que describen en el transcurso del tiempo. Considérese, por ejemplo, un sistema de dos partículas idénticas en un estado (q', q'', p', p'') , donde (q', p') es el estado de la partícula 1 y (q'', p'') es el de la partícula 2. Clásicamente, el estado (q', q'', p', p'') difiere de un estado (q'', q', p'', p') , en el cual la primera partícula tiene coordenadas (q'', p'') y la segunda tiene coordenadas (q', p') . Sin embargo, desde el punto de vista cuántico estas dos situaciones corresponden al mismo estado cuántico.

En la mecánica estadística clásica, sin embargo, es necesario tener en cuenta la indistinguibilidad de las $\nu = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$ partículas idénticas que conforman el sistema físico (N clases). Esto se hace dividiendo el elemento de volumen $dqdp$ del espacio de fase por el factor $\nu! := \nu_1! \nu_2! \dots \nu_N!$, tal como se indicó en (3.83). Esta reducción se hace con el propósito de obtener posteriormente la expresión correcta para la entropía y resolver así la paradoja de Gibbs¹⁶. Sin embargo, conviene anotar que las razones para incorporar el factor $\nu! := \nu_1! \nu_2! \dots \nu_N!$ en la mecánica estadística clásica –por ejemplo, en (3.83)– son aún objeto de controversia [50, 51, 52].

¹⁶ Históricamente se denominó así a la siguiente dificultad: la entropía termodinámica es una cantidad extensiva pero la definición teórica de entropía resultaba ser una cantidad intensiva. Esta dificultad se corrigió incluyendo en los cálculos clásicos el factor $\nu!$. Obsérvese que antes de la invención de la mecánica cuántica no se conocía razón alguna para incorporar este factor en los cálculos clásicos.

3.10 Problemas

1. Considere una partícula de espín $s = 1/2$. Escriba los operadores de espín en términos de las matrices de Pauli y verifique las relaciones (3.11) y la relación de completitud de los estados propios de \hat{s}^2 y \hat{s}_3 .
2. Una partícula libre de masa m y espín s se encuentra dentro de una caja unidimensional, $0 \leq q \leq L$. Escriba los valores propios de energía y las funciones de onda (orbitales) de este sistema en representación de coordenadas-espín. Considérense los casos en que la partícula es: (i) un fermión de espín $s = 1/2$, (ii) un bosón de espín $s = 1$. Haga un diagrama de energía.
3. Considere un oscilador armónico de masa m , frecuencia ω_0 y espín s . Escriba los valores propios de energía y las funciones de onda (orbitales) de este sistema en representación de coordenadas-espín. Considérense los casos en que la partícula es: (i) un fermión de espín $s = 1/2$, (ii) un bosón de espín $s = 1$.
4. Considérense dos partículas idénticas con operadores posición \hat{r}_1 y \hat{r}_2 . ¿Representa el operador $\hat{r}_2 - \hat{r}_1$ un observable? Explique su respuesta.
5. Considérense dos partículas idénticas de las características enunciadas en: (i) problema 1, (ii) problema 2. En cada caso, determine la energía y la función de onda del sistema suponiendo que las partículas no interactúan entre sí. Haga un diagrama de energía.
6. (a) Repita el problema 5 para el caso de un sistema de tres partículas distinguibles. (b) Analice la situación en el caso en que las tres partículas son idénticas.
7. Considere (i) un átomo hidrogenoide, (ii) un átomo de helio. En cada caso escriba los valores propios de energía y las funciones de onda del sistema. Haga un diagrama de energía del espectro del sistema. ¿Qué valores de espín electrónico son posibles en cada caso? A partir de (3.55), construya en el caso de un átomo de helio las funciones propias de los operadores de espín \hat{S}^2 y \hat{S}_3 ?
8. Considere una molécula diatómica en la aproximación de Born-Oppenheimer [53]. Describa diferentes modelos para representar las vibraciones y rotaciones moleculares. Para cada modelo escriba explícitamente los valores propios de energía.

9. En los casos de los problemas 1, 2, 3 y 4, suponga que en el instante de tiempo inicial $t_0 = 0^-$, el sistema se encuentra en un estado descrito por la función de onda $\psi(q, t_0)$. Determine la probabilidad de encontrar la partícula en (i) el estado base, (ii) en el primer estado excitado. Seleccione con su propio criterio una función físicamente aceptable que sirva de estado inicial, $\psi(q, t_0)$, pero que sea diferente a cualquiera de las funciones propias del hamiltoniano del sistema en consideración.

10. Revise la definición y propiedades de los estados coherentes [54]. Ver el capítulo 12 para la representación de la mecánica estadística en el espacio de fase. Se recomienda también la lectura del artículo [42].

11. Considere una partícula de masa m con un grado de libertad, sin espín, con energía potencial $V(q) = -V_0\delta(q)$, donde $\delta(q)$ es la delta de Dirac. (a) Verifique que la ecuación de valores propios del hamiltoniano sólo tiene un estado acotado, cuya función de onda y energía (valor propio $\varepsilon_0 < 0$) son dados por

$$\varphi_0(q) = \sqrt{\kappa} \exp(-\kappa|q|), \quad \kappa := \frac{mV_0}{\hbar^2}, \quad \varepsilon_0 = -\frac{mV_0^2}{2\hbar^2}.$$

(b) Verifique que los estados (im)propios son ondas planas con número de onda $k = \sqrt{2m\varepsilon}/\hbar$, para cualquier valor de $\varepsilon > 0$:

$$\varphi_-(q) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(kq), \quad \varphi_+(q) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(k|q| + \phi),$$

donde la phase ϕ , que garantiza la ortogonalidad con el estado acotado, satisface la ecuación

$$\tan \phi = \frac{mV_0}{\hbar^2 k} = \frac{\kappa}{k}.$$

12. A la luz del problema anterior, suponga que la partícula se encuentra en el estado mecánico cuántico inicial

$$\psi(q) = \sqrt{c} \exp(-c|q|).$$

Demuestre que la probabilidad p_0 de encontrar la partícula en el estado base $\varphi_0(q)$ y la probabilidad $p(k)dk$ de que la partícula se encuentre

en un estado no acotado con número de onda entre k y $k + dk$ son dadas por

$$p_0 = \frac{4c\kappa}{(c + \kappa)^2}, \quad p(k) = \frac{4ck^2(c - \kappa)^2}{\pi(\kappa^2 + k^2)(c^2 + k^2)^2}.$$

Ilústrese gráficamente su comportamiento y confírmese la relación

$$\int_0^\infty p(k)dk = 1 - p_0.$$

13. Considere un sistema de referencia inercial O y un sistema de referencia no inercial O_* que rota con respecto al primero con velocidad angular $\omega_0(t)$. ¿Cómo cambian las ecuaciones de Hamilton de un sistema de ν partículas interactuantes al transformarlas del sistema inercial al no inercial?

14. Considere un sistema de referencia inercial O y un sistema de referencia no inercial O_* que rota con respecto al primero con velocidad angular $\omega_0(t)$. ¿Cómo cambia la ecuación de Schrödinger de un sistema de ν partículas interactuantes al transformarla del sistema inercial al no inercial?

4 Sistemas mecánicos en estados mezclados

Los propósitos del presente capítulo son los siguientes: (a) explicar las razones físicas que dan origen al concepto de estado mezclado en la mecánica (clásica y cuántica), (b) describir estos estados y su evolución temporal mediante la ecuación de Liouville (clásica y cuántica), (c) enunciar las propiedades del operador densidad, (d) formalizar los conceptos de parámetros externos y de fuerzas generalizadas.

4.1 Introducción

Para precisar conceptos, considérese un sistema mecánico (clásico o cuántico) y un observador que realiza mediciones sobre el sistema. Por definición, la *medición* de una propiedad del sistema es la recepción de datos por parte del observador, datos que cambian la información¹ que tiene el observador sobre el sistema [55]. En otras palabras, en la física para ganar información sobre un sistema se hace uso de experimentos, esto es, el observador realiza mediciones de observables independientes (esto se ilustra de forma cualitativa en la Figura 4.1).

La descripción del sistema conlleva los siguientes elementos:

- Identificar los observables del sistema, es decir, las entidades físicas que pueden ser medidas por el observador.
- Caracterizar el estado del sistema mediante entes apropiados que pertenecen al espacio de estados del sistema². El estado incorpora la información que tiene el observador sobre el sistema en un instante de tiempo dado, t . Esta información se construye mediante la

¹ El concepto de información se definirá en el próximo capítulo. Por el momento se hace uso de este concepto de manera intuitiva.

² El espacio de estados es el espacio de fase en el caso de un sistema clásico y el espacio de Hilbert en el caso cuántico.

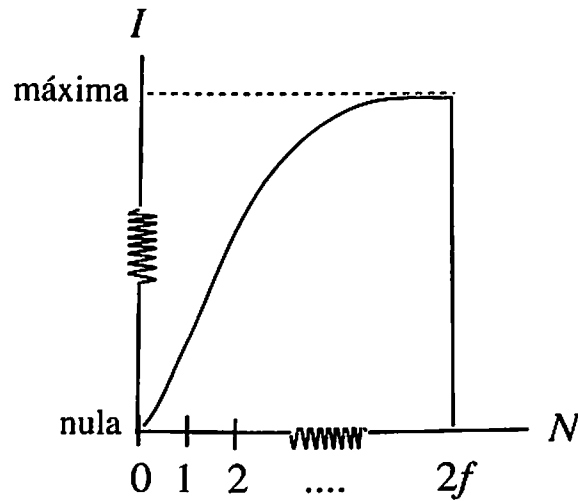


Figura 4.1. La información I que tiene el observador sobre el sistema cambia con el número N de observables medidos (se supone que con precisión absoluta).

realización previa de mediciones de un conjunto completo de observables compatibles.

- Realizar la medición de observables, que es un proceso que le permite al observador cambiar la información que tiene sobre el sistema y sobre su estado.
- Reconocer o identificar las reglas matemáticas que rigen la evolución temporal del estado del sistema (la dinámica).

El problema del gran número de partículas

Considérese un sistema macroscópico formado por un número enorme ν de partículas (digamos, $\nu \approx 6 \times 10^{23}$). Tanto en la mecánica clásica como en la mecánica cuántica la aplicación de las ecuaciones de movimiento (ecuaciones de Hamilton o ecuación de Schrödinger) requiere, en primer lugar, la determinación del *estado puro* inicial del sistema en un instante de tiempo t_0 :

$$\text{Estado inicial} = (q(t_0), p(t_0)), \quad \text{sistema clásico}, \quad (4.1)$$

$$\text{Estado inicial} = |\psi(t_0)\rangle, \quad \text{sistema cuántico}. \quad (4.2)$$

En ambos casos el estado puro es el estado de máxima información que puede tener el observador (Figura 4.1). Para preparar el sistema

en un estado puro el observador necesita efectuar una *medición ideal*: (a) en el caso clásico, determinar con precisión absoluta la posición y el momento de cada una de las partículas que conforman el sistema; (b) en el caso cuántico, medir de manera simultánea un conjunto completo de observables compatibles.

En la práctica es imposible la determinación del estado inicial de un sistema mecánico macroscópico, pues requeriría la medición ideal simultánea de un número enorme de observables, digamos del orden de 6×10^{23} .

Por otro lado, si la determinación del estado inicial fuera posible, para integrar las ecuaciones de movimiento se necesitaría adicionalmente un computador fabuloso que nos permitiera procesar la información y determinar el estado del sistema para cada instante $t \geq t_0$. ¡Tal computador no existe! En otras palabras, las leyes de la mecánica (clásica o cuántica) se pueden aplicar en principio al estudio de sistemas macroscópicos pero en la práctica es imposible utilizarlas debido al gran número de partículas que forman el sistema.

4.2 Estado mezclado en la mecánica clásica

Se dice que un sistema mecánico clásico de f grados de libertad se encuentra en el instante de tiempo t en un *estado puro*

$$(q, p) = (q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f), \quad (4.3)$$

si el valor de cada una de estas variables se ha determinado en el instante t con precisión absoluta; esto es, si el estado del sistema se representa en el espacio de fase por un punto (matemático).

En la mecánica clásica, un *experimento completo* es un proceso de medición idealizado en el que se miden de manera simultánea, con precisión absoluta, las $2f$ variables (4.3). Un experimento completo proporciona como resultado el conocimiento más exhaustivo posible, ya que permite la determinación completa del estado puro (4.3).

En la práctica no se pueden realizar experimentos completos, principalmente por tres razones:

- En sistemas macroscópicos el número de variables a medir de manera simultánea es inmensamente grande. Por ejemplo, un gas ideal

clásico de ν partículas dentro de una caja tridimensional, requiere la medición de $2 \times 3 \times \nu$ variables de estado.

- Los aparatos de medición de la física son instrumentos que dan resultados sólo de precisión finita.
- El sistema objeto de estudio no está lo suficientemente aislado (en la naturaleza no hay paredes adiabáticas perfectas) presentándose interacciones no controlables con los cuerpos externos, las cuales modifican el estado del sistema de una manera impredecible.

A la luz de estos hechos, se concluye que el concepto de estado puro es una idealización que no se puede realizar experimentalmente. En consecuencia, como no se conoce el punto exacto (el estado puro) que representa el sistema en el espacio de fase, se hace necesario la introducción del concepto de *estado mezclado*. Este concepto se explica en lo que sigue.

En el caso de un sistema clásico, la máxima información se obtiene cuando los $2f$ observables (4.3) se miden con precisión absoluta. En ausencia de todo experimento, la información es nula. Entre más observables midamos, más información tendremos sobre el estado del sistema.

Un experimento completo que conduzca a la determinación del estado (4.3) requiere la medición simultánea de $2f$ observables independientes, en el instante de tiempo t :

$$\begin{aligned} u_1(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f, t) &= c_1, \\ u_2(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f, t) &= c_2, \\ &\dots, \\ u_{2f}(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f, t) &= c_{2f}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

donde c_i es un número real que representa el resultado de la medición de la variable dinámica $u_i(q, p, t)$. El conjunto (4.4) representa un sistema de $2f$ ecuaciones para $2f$ incógnitas (q, p) , el cual tiene solución si el jacobiano de la transformación $(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \rightarrow (u_1, u_2, \dots, u_{2f})$ es diferente de cero.

En la práctica, al menos para sistemas macroscópicos, sólo hacemos unos pocos experimentos (digamos N , $N \ll 2f$) y el resultado de cada medición c_i presenta además una cierta incertidumbre, Δc_i . Por ejemplo, en el caso de un sistema cuyo hamiltoniano no dependa

explícitamente del tiempo medimos la energía y encontramos que la energía se encuentra en el rango $(E - \Delta E) \leq \text{energía} \leq E$. En el espacio de fase, esto equivale a decir que tenemos información de que el *estado microscópico* del sistema puede ser cualquier punto (q, p) comprendido entre las siguientes dos hipersuperficies (Figura 4.2, izquierda):

$$H(q, p) = E - \Delta E, \quad H(q, p) = E. \quad (4.5)$$

Hágase la medición de un segundo observable, $u_2(q, p, t)$, y supóngase que resulta $(c_2 - \Delta c_2) \leq u_2(q, p, t) \leq c_2$. Esta información se representa en el espacio de fase por las hipersuperficies

$$u_2(q, p, t) = c_2 - \Delta c_2, \quad u_2(q, p, t) = c_2. \quad (4.6)$$

Como consecuencia del segundo experimento hemos ganado información, puesto que ahora sabemos que el sistema se encuentra en cualquier estado microscópico (q, p) que pertenezca a la región delimitada por la intersección de las cuatro hipersuperficies (4.5) y (4.6). Esto se ilustra en la Figura 4.2 de la derecha.

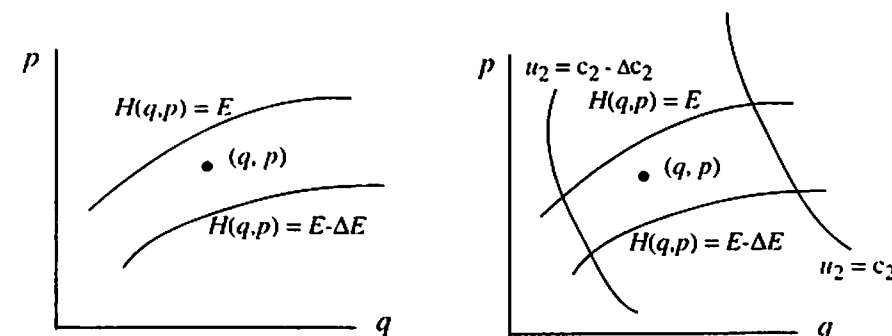


Figura 4.2. A la izquierda, medición de sólo un observable: la energía del sistema. A la derecha: medición simultánea de dos observables: la energía $H(q, p)$ y $u_2(q, p, t)$. El número de observables medidos y la precisión de las mediciones determina la información sobre los estados microscópicos (q, p) en que puede estar el sistema.

Los sistemas macroscópicos están contenidos dentro de un volumen V que delimita el rango de valores que pueden tomar las coordenadas de las partículas en lo que se refiere a sus grados de libertad

translacionales. Por ejemplo, si una partícula se encuentra dentro de una caja cúbica de arista L y (q_1, q_2, q_3) son las coordenadas cartesianas, entonces, las desigualdades

$$0 \leq q_1 \leq L, \quad 0 \leq q_2 \leq L, \quad 0 \leq q_3 \leq L. \quad (4.7)$$

restringen los estados microscópicos posibles (q, p) a una cierta región del espacio de fase.

En conclusión, al no poder realizar un experimento completo, el resultado de la medición simultánea de varios observables nos delimita una región en el espacio de fase. Sin embargo, la información así obtenida no es suficiente para identificar un único *estado puro*, ya que existe un conjunto infinito de estados puros que son compatibles con la información que tenemos sobre el sistema. En este caso, decimos que el sistema se encuentra en un *estado mezclado*, el cual se representa por una región acotada del espacio de fase (ver Figura 4.2). Esta región se denomina *espacio de fase accesible* al sistema, ya que ella contiene todos los puntos (q, p) que son compatibles con la información que tenemos sobre el sistema. Cada uno de estos puntos (q, p) se denomina un *estado microscópico*.

En cada instante de tiempo t , el estado mezclado de un sistema clásico se describe por una densidad de probabilidad $\rho(q(t), p(t), t)$, que obedece una ecuación de movimiento cuya deducción se hará en la sección 4.5.

4.3 Estado mezclado en la mecánica cuántica

En la mecánica cuántica, un *experimento completo*, en un instante de tiempo t_0 , se realiza mediante una medición ideal en la que se miden de manera simultánea, con precisión absoluta, un conjunto completo de observables compatibles³. Considérese un conjunto de operadores hermíticos independientes, que representen observables y que conmuten entre sí,

³ En un sistema de ν partículas, los operadores posición $\hat{q} = (\hat{q}_1, \hat{q}_2, \dots, \hat{q}_{3\nu})$ y los operadores de espín $(\hat{s}_1^2, \hat{s}_{1,3}, \hat{s}_2^2, \hat{s}_{2,3}, \dots, \hat{s}_\nu^2, \hat{s}_{\nu,3})$ forman un conjunto completo de observables compatibles. Sin embargo, como el espectro de los operadores posición es continuo, el sistema no queda preparado en un estado puro.

$$\hat{B}^{(1)}, \hat{B}^{(2)}, \dots, \hat{B}^{(f)}, \quad \text{con} \quad [\hat{B}^{(k)}, \hat{B}^{(l)}] = 0. \quad (4.8)$$

para $k, l = 1, 2, \dots, f$. El símbolo f designa el número total de observables compatibles que se requieren para que el conjunto sea completo, en el sentido de que su medición simultánea permite la identificación completa del estado mecánico cuántico del sistema.

Como los operadores conmutan entre sí, ellos admiten un conjunto común de vectores propios, de tal manera que cada uno de ellos satisface la ecuación de valores propios

$$\hat{B}^{(k)} |b_i^{(1)}, b_i^{(2)}, \dots, b_i^{(f)}\rangle := b_i^{(k)} |b_i^{(1)}, b_i^{(2)}, \dots, b_i^{(f)}\rangle. \quad (4.9)$$

donde $b_i^{(k)}$ es el i -ésimo valor propio del operador $\hat{B}^{(k)}$. Con base en la mecánica cuántica, si una medición ideal de los observables en t_0 da como resultado los valores propios $(b_i^{(1)}, b_i^{(2)}, \dots, b_i^{(f)})$, entonces, el *estado inicial* del sistema es

$$|\psi(t_0)\rangle := |b_i^{(1)}, b_i^{(2)}, \dots, b_i^{(f)}\rangle. \quad (4.10)$$

El vector $|\psi(t_0)\rangle$ en el espacio de Hilbert queda completamente definido especificando el experimento completo que lo caracteriza de manera unívoca. Este tipo de experimento proporciona el máximo conocimiento que podemos obtener sobre el sistema y sus resultados tienen el máximo grado de precisión que permiten las relaciones de incertidumbre. Decimos que $|\psi(t_0)\rangle$ representa un *estado puro*. Este tipo de estado es el análogo mecánico cuántico de un estado puro (q, p) de la mecánica clásica.

En la mecánica cuántica no se puede realizar un experimento completo, por las mismas tres razones que se expusieron en la sección 4.2 para el caso de los sistemas clásicos. Esto significa que la preparación de un sistema cuántico (al menos, un sistema macroscópico) en un estado puro es prácticamente imposible por una o más de las siguientes razones:

- No conocemos un conjunto completo de observables compatibles, apropiado desde el punto de vista experimental.
- Medimos sólo algunos observables compatibles, en un número N que es menor al necesario para la realización de un experimento completo ($N < f$). La información resultante

$$|b_i^{(1)}, b_i^{(2)}, \dots, b_i^{(n)}, ?, ?, \dots, ?\rangle \quad (4.11)$$

no es suficiente para identificar un único estado puro $|\psi(t_0)\rangle$. Los símbolos ? se refieren a información faltante, esto es, a la información que no tenemos disponible.

- Por las limitaciones propias de los sistemas experimentales, la medición de los N observables compatibles antes citados se hace con menor precisión que la que permite la mecánica cuántica. En este caso, la información que tendríamos sobre el sistema quedaría representada en la forma

$$|b_i^{(1)} \pm \Delta b_i^{(1)}, b_i^{(2)} \pm \Delta b_i^{(2)}, \dots, b_i^{(n)} \pm \Delta b_i^{(n)}, ?, ?, \dots, ?\rangle, \quad (4.12)$$

donde $\Delta b_i^{(n)}$ se refiere a la precisión de los datos experimentales.

- El espectro de algunos observables a medir es altamente denso, de tal manera que fluctuaciones o pequeñas interacciones con los cuerpos externos evitan que el sistema se encuentre en un único estado puro, bien definido.

Al no poder realizar un experimento completo no tenemos información suficiente para asignarle al sistema un estado puro y representarlo por un único vector $|\psi(t_0)\rangle$ en el espacio de Hilbert. En este caso, decimos que el sistema mecánico cuántico está en un *estado mezclado*, esto es, el estado del sistema se representa por \mathcal{N} vectores del espacio de Hilbert que son compatibles con la información que tenemos sobre el sistema (ver Figura 4.3). El número \mathcal{N} de estados puros que forman el estado mezclado se denomina el *número de estados accesibles al sistema*.

Ejemplo 1: Dos osciladores acoplados débilmente

Dos osciladores armónicos unidimensionales de masa m y frecuencia ω_0 están acoplados débilmente. El hamiltoniano del sistema es

$$\begin{aligned} \hat{H}(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{p}_1, \hat{p}_2; \omega_0) &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \\ \hat{H}_1(\hat{x}_1, \hat{p}_1; \omega_0) &= \frac{1}{2m} \hat{p}_1^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \hat{x}_1^2, \\ \hat{H}_2(\hat{x}_2, \hat{p}_2; \omega_0) &= \frac{1}{2m} \hat{p}_2^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \hat{x}_2^2. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Espacio de Hilbert

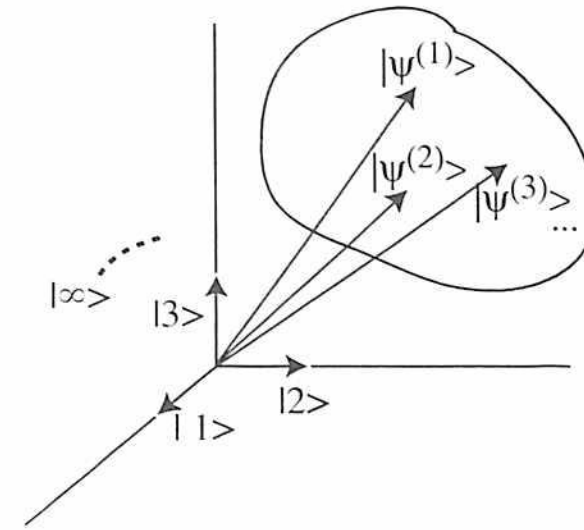


Figura 4.3. El estado mezclado de un sistema mecánico cuántico se representa en el espacio de Hilbert por todos los kets que son compatibles con la información que tenemos sobre el sistema; esto es, por un conjunto de kets $|\psi^{(1)}\rangle, |\psi^{(2)}\rangle, \dots, |\psi^{(\mathcal{N})}\rangle$. El número \mathcal{N} se denomina el *número de estados accesibles al sistema*. Los kets $|1\rangle, |2\rangle, \dots$ se refieren a una base en el espacio de Hilbert.

Los operadores \hat{H}_1 y \hat{H}_2 conmutan entre sí y constituyen un conjunto completo de observables compatibles. Las ecuaciones individuales de valores propios

$$\hat{H}_1 |n_1\rangle = \varepsilon_{n_1} |n_1\rangle, \quad \hat{H}_2 |n_2\rangle = \varepsilon_{n_2} |n_2\rangle, \quad (4.14)$$

se pueden combinar en la ecuación de valores propios

$$\hat{H} |n_1, n_2\rangle = E_{n_1, n_2} |n_1, n_2\rangle, \quad (4.15)$$

$$|n_1, n_2\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle, \quad (4.16)$$

$$E_{n_1, n_2} = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} = (n_1 + n_2 + 1)\hbar\omega_0, \quad (4.17)$$

donde n_1 y n_2 son enteros que pueden tomar valores $0, 1, 2, 3, \dots$. Un experimento completo consiste en medir con precisión, de manera simultánea, la energía de cada uno de los osciladores. Los resultados de las energías permiten a la vez la identificación del estado mecánico

Cuadro 4.1. Experimento incompleto en el que sólo se mide la energía total de un sistema de dos osciladores débilmente acoplados, dando como resultado la energía $E_{n_1, n_2} = 7\hbar\omega_0$. El estado mezclado está formado por 7 estados $|n_1, n_2\rangle$.

n_1	0	1	2	3	4	5	6
n_2	6	5	4	3	2	1	0
$ n_1, n_2\rangle$	$ 0, 6\rangle$	$ 1, 5\rangle$	$ 2, 4\rangle$	$ 3, 3\rangle$	$ 4, 2\rangle$	$ 5, 1\rangle$	$ 6, 0\rangle$

cuántico $|n_1, n_2\rangle$ en el que queda preparado el sistema inmediatamente después de la medición.

Supóngase ahora que por una u otra razón no hacemos el experimento completo (si se hiciera éste daría un estado puro) y que sólo medimos con precisión la energía total del sistema y encontramos como resultado de la medición la energía $E_{n_1, n_2} = 7\hbar\omega_0$. En este caso, con base en la expresión $E_{n_1, n_2} = (n_1 + n_2 + 1)\hbar\omega_0$, concluimos que el sistema se encuentra en un *estado mezclado* formado por los siete estados puros $|n_1, n_2\rangle$ que satisfacen la condición $n_1 + n_2 = 6$ (Cuadro 4.1), puesto que estos estados son los únicos que son compatibles con la información (incompleta) que tenemos sobre el sistema. Sin la medición de un segundo observable, no tenemos razón alguna para darle un carácter privilegiado a priori a uno de los siguientes siete estados: $|0, 6\rangle, |1, 5\rangle, |2, 4\rangle, |3, 3\rangle, |4, 2\rangle, |5, 1\rangle, |6, 0\rangle$. El conjunto de estos estados puros forman el estado mezclado del sistema.

Ejemplo 2: Átomo hidrogenoide

Considérese un átomo hidrogenoide con hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2 + \hat{p}_3^2) - \frac{Ze^2}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}}, \tag{4.18}$$

donde Ze es la carga del núcleo y el electrón tiene masa m , carga $-e$ y espín $s = 1/2$. Un experimento completo requiere la medición simultánea de los siguientes observables⁴:

⁴ La medición de \hat{s}^2 se puede omitir pues el electrón tiene espín $s = 1/2$.

$$\underbrace{\hat{H}}_{\text{energía}}, \quad \underbrace{\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_3}_{\text{momento angular orbital}}, \quad \underbrace{\hat{s}^2, \hat{s}_3}_{\text{espín}}. \tag{4.19}$$

Como estos operadores conmutan entre sí ellos admiten un conjunto común de kets propios:

$$\begin{aligned} \hat{H} |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle &= \varepsilon_n |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle \\ \hat{\ell}^2 |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle &= \ell(\ell + 1)\hbar^2 |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle \\ \hat{\ell}_3 |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle &= m_\ell \hbar |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle \\ \hat{s}^2 |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle &= s(s + 1)\hbar^2 |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle \\ \hat{s}_3 |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle &= m_s \hbar |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle, \end{aligned} \tag{4.20}$$

donde el hamiltoniano \hat{H} tiene espectro continuo (energía, $\varepsilon \geq 0$) y espectro discreto (energía, $\varepsilon \leq 0$), con valores propios

$$\begin{aligned} \varepsilon(\rho) &= \frac{p^2}{2m_e} = \frac{1}{2}\rho^2\varepsilon_0 > 0, \\ \varepsilon_n &= -\frac{1}{2}\left(\frac{Z}{n}\right)^2\varepsilon_0, \quad \varepsilon_0 = \frac{e^2}{a_0} = 27,211\text{eV}; \end{aligned} \tag{4.21}$$

la cantidad adimensional ρ surge de escribir $p = \rho p_0$, con la unidad de momento $p_0 = \sqrt{m_e \varepsilon_0}$. El número cuántico principal n , el momentum angular orbital ℓ , el número cuántico magnético orbital m_ℓ , el número cuántico de espín s y el número cuántico magnético de espín toman los valores:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \\ \ell &= 0, 1, 2, \dots, n - 1, \\ m_\ell &= \ell, \ell - 1, \dots, -\ell + 1, -\ell, \\ s &= \frac{1}{2}, \quad m_s = \frac{1}{2}(\uparrow), -\frac{1}{2}(\downarrow). \end{aligned} \tag{4.22}$$

Supóngase ahora que se hace un experimento (incompleto) en el que sólo se mide la energía y el número cuántico magnético orbital m_ℓ , dando como resultado:

$$\varepsilon_1 \leq \text{energía} \leq \varepsilon_2, \quad m_\ell = 0. \tag{4.23}$$

Entonces, el estado mezclado del sistema está formado por los siguientes estados puros, $|n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle$:

$$\begin{aligned} &|1, 0, 0, s, \uparrow\rangle, \quad |1, 0, 0, s, \downarrow\rangle, \\ &|2, 0, 0, s, \uparrow\rangle, \quad |2, 0, 0, s, \downarrow\rangle \\ &|2, 1, 0, s, \uparrow\rangle, \quad |2, 1, 0, s, \downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Cada uno de los estados $|n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle$ admite una representación de coordenadas-espín de la forma

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, \mu) &:= \langle \mathbf{r}, \mu_s | n, \ell, m_\ell, s, m_s \rangle \\ &= R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) Q_s(m_s), \end{aligned} \quad (4.25)$$

donde $R_{n\ell}(r)$ es una función radial, $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$ es un armónico esférico y $Q_s(m_s)$ es la función de espín, con valores

$$Q_s(\uparrow) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad Q_s(\downarrow) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (4.26)$$

4.4 El concepto de conjunto estadístico

Tal como se concluye de lo expuesto en las secciones anteriores, lo natural es que los sistemas mecánicos (clásicos o cuánticos) se encuentran en estados mezclados ya que, por no poder realizar un experimento completo, no podemos preparar el sistema en un estado puro. En otras palabras, por falta de información sólo sabemos que el sistema se encuentra en un *estado mezclado* el cual, por definición, está formado por un número finito (≥ 2) o infinito de estados puros⁵.

Para el estudio de sistemas mecánicos en estados mezclados se necesitan procedimientos estadísticos. El punto de partida es la introducción del siguiente concepto.

Considérese en el instante inicial t_0 un sistema mecánico en un estado mezclado y désignese el hamiltoniano del sistema como $\hat{H}(t, a)$

⁵ En los sistemas clásicos, el número de estados puros que forman un estado mezclado es infinito pues toda región finita del espacio de fase contiene un número infinito de puntos (q, p) . En la mecánica cuántica, el número de estados puros que forma un estado mezclado puede ser finito debido al proceso de cuantización.

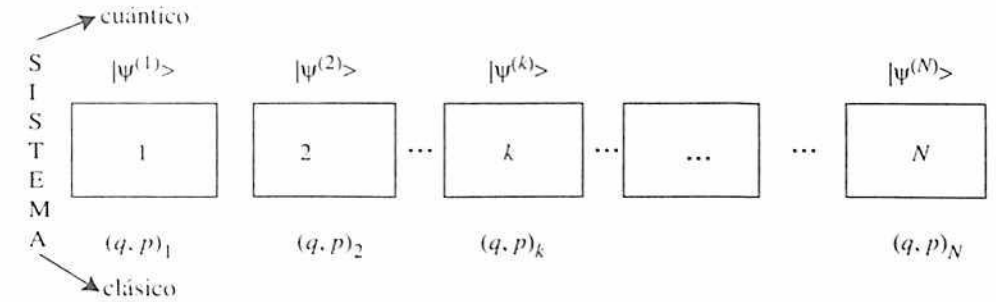


Figura 4.4. Construcción de un conjunto estadístico que representa un sistema físico en un estado mezclado, en el instante inicial t_0 . La construcción depende de si el sistema es cuántico o clásico.

en el caso cuántico y como $H(q, p, t, a)$ en el caso clásico. Se denomina *conjunto estadístico* a un conjunto de copias idénticas⁶ del sistema físico, en las que: (a) a cada copia del sistema físico le corresponde un único estado puro inicial y (b) a cada estado puro, que es elemento del estado mezclado inicial, se le asigna sólo una copia en el conjunto estadístico (ver Figura 4.4).

La Figura 4.5 sirve para explicar, a grandes rasgos, el método de la mecánica estadística, tanto clásica como cuántica:

- El sistema físico, que está en un estado mezclado, se substituye por un conjunto estadístico. Éste está formado por copias imaginarias (o mentales) del sistema físico.
- En el conjunto estadístico se hacen cálculos los cuales no tienen, en principio, relación directa con el sistema físico real.
- Se introducen hipótesis estadísticas que asignan un significado a los cálculos estadísticos, las que permiten reinterpretarlos como si fueran propiedades del sistema físico real.
- Todos los procesos de medición se hacen en el sistema físico real y éstos se comparan con las predicciones en el conjunto estadístico.

⁶ Las copias son idénticas si a cada copia se le asigna el mismo hamiltoniano: $\hat{H}(t, a) := H(\hat{q}, \hat{p}, t, a)$ en el caso cuántico o $H(t, a) := H(q, p, t, a)$ en el caso clásico.

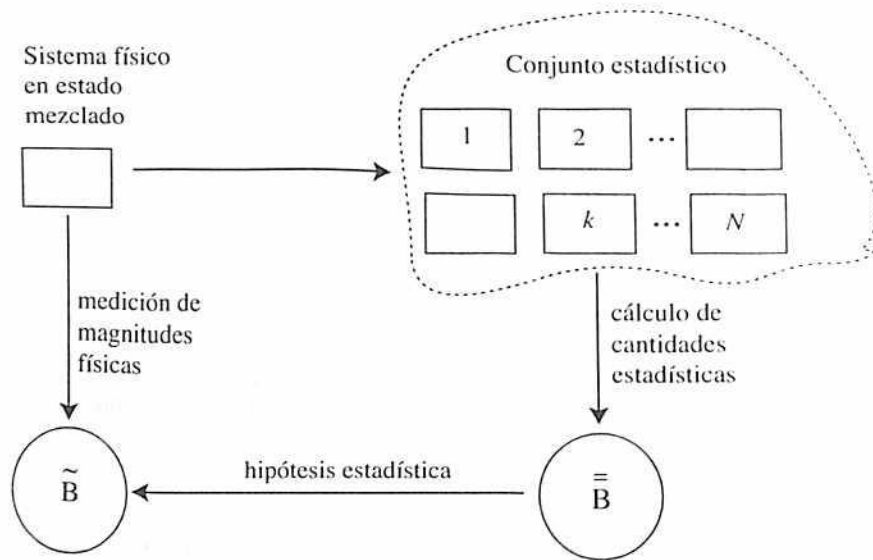


Figura 4.5. Esquema para explicar el método de la mecánica estadística.

4.5 Descripción clásica del conjunto estadístico

4.5.1 Ecuación de Liouville

En concordancia con lo expuesto en las secciones anteriores, considérese un sistema mecánico clásico cerrado:

1. En cada instante de tiempo t , el estado mezclado del sistema se representa en el espacio de fase por una región $R(t)$, que se denomina *espacio de fase accesible* al sistema.
2. En cada instante de tiempo t , el conjunto estadístico está constituido por los estados puros $(q(t), p(t))$ que forman parte de la región $R(t)$. En el espacio de fase, cada estado puro se representa por un punto $(q(t), p(t))$ que se denomina *punto representativo* del sistema.
3. La evolución en el tiempo de cada punto representativo es individual y está gobernada por las ecuaciones de Hamilton, con la respectiva condición inicial $(q(t_0), p(t_0))$.
4. Al ser el sistema cerrado, en el transcurso de la evolución temporal no hay creación o destrucción de puntos representativos.

Se introduce ahora una función $N(q, p, t)$ que describe la densidad de puntos representativos en el espacio de fase, como sigue:

$N(q, p, t)dqdp :=$ número de puntos representativos del sistema dentro de un elemento de volumen $dq dp$, que en el instante de tiempo t está centrado en el punto (q, p) .

En el instante t , el número total de puntos representativos en la región R accesible al sistema es dado por

$$\int_R N(q, p, t)dqdp. \tag{4.27}$$

Esta integral, al igual que $N(q, p, t)dqdp$, son en general cantidades infinitamente grandes, puesto que en cualquier región finita o infinitesimalmente pequeña hay infinito número de puntos representativos (puntos matemáticos).

Por la razón anterior es conveniente introducir una *densidad de probabilidad* $\rho(q, p, t) \geq 0$,

$$\rho(q, p, t)d\Gamma := \frac{N(q, p, t)dqdp}{\int_R N(q, p, t)dqdp}, \tag{4.28}$$

con el siguiente significado:

$\rho(q, p, t)d\Gamma$ es la probabilidad de encontrar en el instante t un punto representativo del sistema dentro del elemento de volumen $dq dp$, que está centrado en el punto (q, p) del espacio de fase.

El numerador y el denominador en (4.28) son infinitamente grandes pero la relación entre ellos permanece finita. Adicionalmente, en concordancia con la hipótesis de correspondencia y con la notación (3.83), la densidad $\rho(q, p, t)$ obedece la *condición de normalización*

$$\int_R \rho(q, p, t)d\Gamma = 1. \tag{4.29}$$

Tanto $d\Gamma$, definida en (3.83), como la densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ son cantidades adimensionales.

Estamos ahora en capacidad de deducir la ecuación de movimiento para $\rho(q, p, t)$, con base en el hecho de que los puntos representativos

del sistema físico no son creados ni destruidos. Cada punto en el espacio de fase evoluciona en el tiempo describiendo una trayectoria, que está gobernada por las ecuaciones de Hamilton. Los puntos representativos que en el instante t están dentro del elemento $dqdp$ se encuentran posteriormente en el instante t' en el elemento de volumen $dq'dp'$:

$$N(q, p, t)dqdp = N(q', p', t')dq'dp'. \quad (4.30)$$

Todo sistema hamiltoniano cumple el teorema de Liouville, el cual establece que $dqdp = dq'dp'$; esto es, un elemento de volumen en el espacio de fase puede deformarse pero su volumen no cambia con la evolución temporal. A propósito, la región inicial $R(t_0)$ también se deforma pero cambia su volumen en el espacio de fase.

Por lo anterior, (4.30) conduce a la relación $N(q, p, t) = N(q', p', t')$, o lo que es equivalente $\rho(q, p, t) = \rho(q', p', t')$, donde hemos usado la definición (4.28). Este resultado indica que la densidad de puntos representativos a lo largo de una trayectoria $(q(t), p(t))$ del espacio de fase permanece constante:

$$\frac{d}{dt}\rho(q(t), p(t), t) = 0. \quad (4.31)$$

Suponemos ahora que la densidad $\rho(q(t), p(t), t)$ es una función diferenciable, usamos la regla de la cadena y las ecuaciones de Hamilton, para reescribir (4.31) en la forma

$$\frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} = \{H, \rho\}. \quad (4.32)$$

$\{H, \rho\}$ designa el corchete de Poisson entre la densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ y el hamiltoniano $H(q, p, t)$:

$$\{H, \rho\} = \sum_{k=1}^f \left[\frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial \rho}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \right]. \quad (4.33)$$

La ecuación (4.32), o su equivalente (4.31), se denomina *ecuación de Liouville* clásica. Esta ecuación, que es válida para un sistema hamiltoniano cerrado, describe la evolución temporal en el espacio de fase de la densidad de probabilidad inicial $\rho(q, p, t_0)$.

Siguiendo a Ilya Prigogine, para tener un formalismo análogo al de la mecánica cuántica multiplíquese (4.32) por $i\hbar$ (con $i = \sqrt{-1}$) y reescribese la ecuación de movimiento en la forma

$$i\hbar \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} = \tilde{L}\rho(q, p, t), \quad (4.34)$$

donde

$$\tilde{L} := \sum_{k=1}^f i\hbar \left[\frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial q_k} \right] \quad (4.35)$$

se denomina *operador de Liouville*. Esta entidad es un operador diferencial lineal que actúa sobre funciones en el espacio de fase, es hermitico⁷, sus valores propios son reales, las funciones propias son ortogonales, la ecuación de Liouville (4.34) obedece el principio de superposición [56].

Si el hamiltoniano $H(q, p)$ no depende de manera explícita del tiempo, la solución de (4.34) se expresa formalmente en la forma

$$\rho(q, p, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\tilde{L}\right)\rho_0(q, p), \quad (4.36)$$

donde $\rho_0(q, p) := \rho_0(q_1, q_2, \dots, q_{3\nu}, p_1, p_2, \dots, p_{3\nu})$ es la densidad de probabilidad inicial, correspondiente al instante de tiempo t_0 . La expresión (4.36) es la base de procedimientos que permiten la integración numérica de la ecuación de Liouville clásica [57].

4.5.2 Sistemas no hamiltonianos

La dinámica de un sistema hamiltoniano se caracteriza por la conservación del volumen en el espacio de fase bajo la evolución temporal, por una estructura simpléctica de las ecuaciones de movimiento y por el hecho de que la evolución temporal de la función de distribución $\rho(q, p, t)$ en el espacio de fase está gobernada por la ecuación de Liouville.

Las propiedades físicas de sistemas no hamiltonianos cambian de manera significativa con respecto a los sistemas hamiltonianos, pero

⁷ Para la demostración de la hermiticidad considérese un conjunto completo de funciones $\phi_n(q, p)$ tales que se anulen en las fronteras del espacio de fase.

es posible considerar generalizaciones de la ecuación de Liouville para tales sistemas [58, 59, 60, 61, 62, 24], al igual que la generalización de la mecánica estadística a sistemas no-hamiltonianos y disipativos [46]. Con el propósito de presentar una breve ilustración, considérese un sistema dinámico (determinista) descrito por el sistema de g ecuaciones

$$\frac{dx_n(t)}{dt} = F_n(x, t; \mu), \quad n = 1, 2, \dots, g, \quad (4.37)$$

donde $x = (x_1, x_2, \dots, x_g)$ son las variables de estado, t el tiempo, $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_\sigma)$ un conjunto de σ parámetros y $F_n(x, t; \mu)$ funciones que determinan la evolución temporal.

Considérese una densidad de probabilidad $\rho(x, t; \mu) \geq 0$, bien comportada. Por la regla de la cadena se tiene:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{n=1}^g \frac{dx_n}{dt} \frac{\partial\rho}{\partial x_n} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{n=1}^g F_n \frac{\partial\rho}{\partial x_n}. \quad (4.38)$$

La combinación de esta relación con la identidad

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{F}) := \sum_{n=1}^g \frac{\partial}{\partial x_n} (\rho F_n) = \sum_{n=1}^g F_n \frac{\partial\rho}{\partial x_n} + \rho \sum_{n=1}^g \frac{\partial F_n}{\partial x_n} \quad (4.39)$$

conduce a la *ecuación de Liouville generalizada* [63, 59]

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{F} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{F}) = 0. \quad (4.40)$$

El término de la derecha (es decir, el 0) se introduce con el propósito de obtener una ecuación de continuidad que garantice la conservación local de la probabilidad $\rho(x, t; \mu)$ en el espacio de fase⁸. Como $\rho(x, t; \mu)$ se anula en los confines del espacio de fase, la ecuación (4.40) garantiza que la condición de normalización de $\rho(x, t; \mu)$ permanece invariante en el tiempo,

$$\int d^g \mathbf{x} \rho(x, t; \mu) = 1, \quad d^g \mathbf{x} := dx_1 dx_2 \dots dx_g. \quad (4.41)$$

En (4.40), la divergencia $\nabla \cdot \mathbf{F}$ del campo vectorial $\mathbf{F}(x, t; \mu)$ es la entidad que determina la compresibilidad local del flujo en el espacio de fase; en el caso de sistemas hamiltonianos, $\nabla \cdot \mathbf{F} = 0$.

⁸ Consúltense [60, 61] para la justificación técnica de la igualdad a cero.

4.5.3 Valores esperados

La densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ permite la determinación del valor promedio de cualquier variable dinámica $B(q, p, t, a)$, esto es, de una función arbitraria de las variables de estado (q, p) , del tiempo t y de los parámetros externos a . Como $\rho(q, p, t)$ es continua, el valor promedio de $B(q, p, t, a)$ es dado por

$$\bar{B}(t) = \langle B \rangle (t) = \int \rho(q, p, t) B(q, p, t) d\Gamma, \quad (4.42)$$

donde la integración es sobre el espacio de fase accesible al sistema.

El cálculo de la derivada total de $\langle B \rangle (t)$ con respecto al tiempo, en conjunto con (4.31) y con

$$\frac{dB}{dt} = \frac{\partial B}{\partial t} + \{B, H\}, \quad (4.43)$$

conduce a la relación

$$\frac{d\langle B \rangle}{dt} = \left\langle \frac{dB}{dt} \right\rangle. \quad (4.44)$$

Esto es, la velocidad de cambio del valor esperado de una variable dinámica B es lo mismo que el valor esperado de la velocidad de cambio de la función $B(q, p, t)$.

Fuerzas generalizadas y parámetros externos

Como consecuencia de las ecuaciones de Hamilton (3.79) se tiene

$$\frac{dH(q(t), p(t), t, a)}{dt} = \frac{\partial H(q, p, t, a)}{\partial t}, \quad (4.45)$$

donde la derivada de la derecha se realiza manteniendo fijas las coordenadas (q, p) del punto representativo del sistema en el espacio de fase.

Considérese ahora un proceso en el cual se modifican los parámetros externos $a := (a_1, a_2, \dots, a_g)$, de tal manera que, al depender

éstos del tiempo, el hamiltoniano sea de la forma $H(q, p, t, a) = H(q(t), p(t), a(t))$. Esto implica la relación

$$\frac{dH(q(t), p(t), a(t))}{dt} = \sum_{k=1}^g \frac{\partial H(q, p, t)}{\partial a_k} \frac{da_k}{dt}. \quad (4.46)$$

Durante un lapso dt , el cambio infinitesimal dH en la energía es

$$dH = - \sum_{i=1}^g A_i(q, p, a) da_i. \quad (4.47)$$

donde, por definición,

$$A_i(q, p, a) := - \frac{\partial H(q, p, a)}{\partial a_i}. \quad (4.48)$$

es una función en el espacio de fase que representa la *fuerza generalizada* asociada con el parámetro externo a_i .

Al calcular el valor promedio de (4.47) en el conjunto estadístico, se obtiene que el cambio en la energía interna del sistema es dado por $dU = -dW$, donde, en concordancia con (1.9),

$$dW = \sum_{i=1}^g \langle A_i \rangle da_i \quad (4.49)$$

representa el trabajo infinitesimal que deben hacer los cuerpos externos sobre el sistema con el propósito de cambiar el valor de los parámetros en $da := (da_1, da_2, \dots, da_g)$.

La aplicación de (4.42) a las funciones $A_i(q, p, a)$, definidas en (4.48), conduce a las fuerzas generalizadas de la termodinámica:

$$\langle A_i \rangle(t) = \int \rho(q, p, t) A_i(q, p, a) d\Gamma. \quad (4.50)$$

Si no hay ambigüedad en el significado, la *notación* se simplifica escribiendo A_i en lugar de $\langle A_i \rangle$. Por ejemplo, para la presión usaremos P en lugar de $\langle P \rangle$. Otros ejemplos en el Cuadro 1.2.

En conclusión, la definición de trabajo como fuerza por distancia se mantiene formalmente al considerar los parámetros $\{a_1, a_2, \dots, a_g\}$ como coordenadas externas al sistema y las cantidades promedio $\{A_1, A_2, \dots, A_g\}$ como las componentes de las fuerzas generalizadas correspondientes.

4.5.4 Ejemplos ilustrativos

Partícula en un campo eléctrico

Una partícula libre de masa m , carga e_0 , de un grado de libertad, se encuentra en el instante t_0 en el estado mezclado

$$\rho_0(q, p) = A_0(t_0) \exp(-\beta_0 p^2 - \alpha_0 q^2), \quad (4.51)$$

donde $\alpha_0, \beta_0, A_0(t_0)$ son parámetros positivos. Para $t > t_0$ se aplica un campo eléctrico $E_0 \cos(\omega t + \delta)$, donde δ es la fase del campo. Se quiere resolver la ecuación de Liouville clásica.

El hamiltoniano clásico del sistema es

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} p^2 - F(t)q, \quad (4.52)$$

donde $F(t) = e_0 E_0 \cos(\omega t + \delta)$. Las ecuaciones de Hamilton,

$$\dot{q} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q} = F(t), \quad (4.53)$$

se pueden integrar para dar

$$\begin{aligned} p(t) &= p(t_0) + \beta(t, t_0), \\ q(t) &= q(t_0) + \frac{p(t_0)}{m}(t - t_0) + \alpha(t, t_0), \end{aligned} \quad (4.54)$$

con las cantidades auxiliares

$$\begin{aligned} \beta(t, t_0) &:= \int_{t_0}^t dt' F(t'), \\ \alpha(t, t_0) &:= \frac{1}{m} \int_{t_0}^t dt'' \beta(t'', t_0) = \frac{1}{m} \int_{t_0}^t dt'' \int_{t_0}^{t''} dt' F(t'). \end{aligned} \quad (4.55)$$

Al invertir las ecuaciones (4.54) obtenemos

$$\begin{aligned} p(t_0) &= p(t) - \beta(t, t_0), \\ q(t_0) &= q(t) - \frac{p(t) - \beta(t, t_0)}{m}(t - t_0) - \alpha(t, t_0). \end{aligned} \quad (4.56)$$

En consecuencia, la solución de la ecuación de Liouville es

$$\rho(q, p, t) = \rho_0(q(t_0), p(t_0)), \quad (4.57)$$

donde a la derecha debemos substituir las ecuaciones (4.56).

En el caso particular de la fuerza $F(t) = e_0 E_0 \cos(\omega t + \delta)$, las integrales se pueden evaluar para dar

$$\begin{aligned} \beta(t, t_0) &= \frac{e_0 E_0}{\omega} [\sin(\omega t + \delta) - \sin(\omega t_0 + \delta)], \\ \alpha(t, t_0) &= \frac{e_0 E_0}{m\omega} \times \\ &\left[-\frac{1}{\omega} [\cos(\omega t + \delta) - \cos(\omega t_0 + \delta)] - (t - t_0) \sin(\omega t_0 + \delta) \right]. \end{aligned}$$

Oscilador armónico

Considérese un oscilador armónico unidimensional de un grado de libertad ($f = 1$), de masa m y frecuencia ω_0 , período $T_0 = 2\pi/\omega_0$, con hamiltoniano

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m\omega_0^2 q^2. \quad (4.58)$$

Si en el instante inicial t_0 el sistema estuviera en un *estado puro* $(q(t_0), p(t_0))$, la solución de las ecuaciones de Hamilton nos daría el estado $(q(t), p(t))$ del sistema en cualquier otro instante t :

$$\begin{aligned} q(t) &= q(t_0) \cos(\omega_0 \tau) + \frac{p(t_0)}{m\omega_0} \sin(\omega_0 \tau), \\ p(t) &= -q(t_0) m\omega_0 \sin(\omega_0 \tau) + p(t_0) \cos(\omega_0 \tau). \end{aligned} \quad (4.59)$$

La transformación inversa de (4.59) es dada por

$$\begin{aligned} q(t_0) &= q(t) \cos(\omega_0 \tau) - \frac{p(t)}{m\omega_0} \sin(\omega_0 \tau), \\ p(t_0) &= q(t) m\omega_0 \sin(\omega_0 \tau) + p(t) \cos(\omega_0 \tau). \end{aligned} \quad (4.60)$$

Supóngase ahora que, en el instante t_0 , el sistema está en un *estado mezclado* descrito por la densidad de probabilidad $\rho(q, p, t_0) = \rho_0(q, p)$. Por ejemplo,

$$\rho_0(q, p) = A_0(t_0) \exp(-\beta_0 p^2 - \alpha_0 q^2), \quad (4.61)$$

donde α_0, β_0 y $A_0(t_0) = 2\hbar\sqrt{\alpha_0\beta_0}$ son parámetros positivos. Este valor de $A_0(t_0)$ es compatible con la condición de normalización (4.29), lo cual se verifica con la ayuda de la integral (G.4).

El estado mezclado del sistema en cualquier otro instante t se obtiene resolviendo la ecuación de Liouville clásica (4.31), o su equivalente (4.32). La ecuación de Liouville (4.31), $d\rho(q, p, t)/dt = 0$, implica que, a lo largo de la trayectoria que pasa por los estados $(q(t_0), p(t_0))$ y (q, p) , la densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ no cambia con el transcurrir del tiempo; esto es:

$$\rho(q(t), p(t), t) = \rho_0(q(t_0), p(t_0)). \quad (4.62)$$

Es decir, en el caso de la distribución inicial (4.61), la densidad de probabilidad en el instante t es (figura 4.6)

$$\rho_0(q, p) = A_0(t_0) \exp(-\beta_0 p^2(t_0) - \alpha_0 q^2(t_0)), \quad (4.63)$$

donde, a la derecha, los estados $(q(t_0), p(t_0))$ se deben expresar en términos de los estados (q, p) mediante las ecuaciones (4.60).

Considérese ahora la ecuación de Liouville en la forma (4.32),

$$\frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial q} - m\omega_0^2 \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial p} = 0. \quad (4.64)$$

La *solución general* de esta ecuación diferencial parcial lineal se puede construir con ayuda de dos constantes de movimiento, $A(q, p, t)$ y $B(q, p, t)$, así:

$$\rho(q, p, t) = F(A(q, p, t), B(q, p, t)), \quad (4.65)$$

$$A(q, p, t) = 2mH(q, p) = p^2 + (m\omega_0 q)^2 = 2mE, \quad (4.66)$$

$$\begin{aligned} B(q, p, t) &= -p \sin(\omega_0 \tau) + m\omega_0 q \cos(\omega_0 \tau) \\ &= m\omega_0 q(t_0), \end{aligned} \quad (4.67)$$

donde $\tau := t - t_0$ y $F(A, B)$ es una función arbitraria. Las funciones $A(q(t), p(t), t) = 2mE$ y $B(q(t), p(t), t) = m\omega_0 q(t_0)$ se relacionan con la conservación de la energía y con la posición inicial.

La solución física $\rho(q, p, t) = F(A, B)$ es aquella que reproduce la distribución inicial (4.61), es decir:

$$F(A(q, p, t_0), B(q, p, t_0)) = F(p^2 + (m\omega_0 q)^2, m\omega_0 q) = \rho_0(q, p).$$

La forma específica de $\rho_0(q, p)$, (4.61), sugiere la elección

$$\rho(q, p, t) = A_0(t_0) \exp(-\beta_0 A(q, p, t) - \beta B^2(q, p, t)). \quad (4.68)$$

donde β es un parámetro por determinar. Como $B(q, p, t_0) = m\omega_0 q$, la comparación con la condición inicial (4.61) da

$$-\beta_0 p^2 - (\beta_0 + \beta)(m\omega_0)^2 q^2 = -\beta_0 p^2 - \alpha_0 q^2.$$

Esto es, el parámetro β en (4.68) es dado por

$$\beta = \frac{\alpha_0}{(m\omega_0)^2} - \beta_0. \quad (4.69)$$

Queda por verificar que, en general, la expresión (4.65) para $\rho(q, p, t)$ es efectivamente solución de la ecuación de Liouville. Hágase uso de $\partial A/\partial t = 0$ y de la regla de la cadena para obtener

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial F}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial t} \\ &= [-p\omega_0 \cos(\omega_0 \tau) - m\omega_0^2 q \sin(\omega_0 \tau)] \frac{\partial F}{\partial B}, \\ \frac{\partial \rho}{\partial q} &= \frac{\partial F}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial q} + \frac{\partial F}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial q} \\ &= 2(m\omega_0)^2 q \frac{\partial F}{\partial A} + m\omega_0 \cos(\omega_0 \tau) \frac{\partial F}{\partial B}, \\ \frac{\partial \rho}{\partial p} &= \frac{\partial F}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial p} + \frac{\partial F}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial p} = 2p \frac{\partial F}{\partial A} - \sin(\omega_0 \tau) \frac{\partial F}{\partial B}. \end{aligned}$$

La substitución de estas expresiones en (4.64) permite verificar que efectivamente (4.65) satisface la ecuación de Liouville (4.32).

Las soluciones (4.63) y (4.68) de la ecuación de Liouville son idénticas, no obstante que en apariencia tienen formas funcionales diferentes. Por otro lado, como los integrandos son impares, los valores esperados de la posición y del momento son cero,

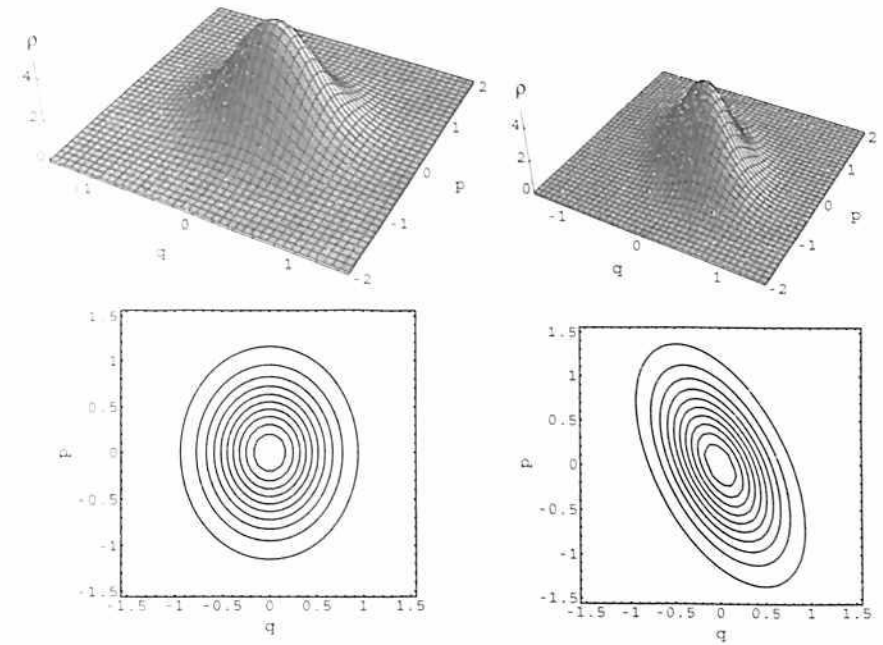


Figura 4.6. Oscilador armónico el estado mezclado inicial (4.61). Se muestra la densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ en el tiempo inicial y en un tiempo posterior, incluyendo curvas de nivel de densidades de probabilidad constantes.

$$\langle q \rangle = 0, \quad \langle p \rangle = 0. \quad (4.70)$$

Esto significa que la gaussiana inicial (4.61) se deforma con la evolución temporal pero que su centro permanece centrado en el punto (0, 0) del espacio de fase. Este comportamiento se explica debido a que el oscilador no está sujeto a fuerzas externas.

Sistema de ν partículas sin interacción

Considérese un sistema clásico de ν partículas libres, de masa m , que se mueven en el espacio tridimensional, con hamiltoniano

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^{3\nu} \frac{1}{2m} p_j^2. \quad (4.71)$$

La ecuación de Liouville clásica (4.34), se escribe en términos del operador de Liouville (4.35),

$$\check{L} := \sum_{k=1}^{3\nu} i\hbar \left[\frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial q_k} \right] = -i\hbar \sum_{k=1}^{3\nu} \frac{p_k}{m} \frac{\partial}{\partial q_k}. \quad (4.72)$$

Como \check{L} no depende de manera explícita del tiempo, la solución de la ecuación de Liouville se expresa en la forma (4.36), expresión simbólica que se puede evaluar al hacer uso del desarrollo de Taylor en la forma de la siguiente identidad:

$$\psi(q+a) = \exp\left(a \frac{\partial}{\partial q}\right) \psi(q). \quad (4.73)$$

Es decir, la densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ correspondiente al instante de tiempo t se obtiene del estado inicial $\rho_0(q, p)$, así:

$$\rho_0\left(q_1 - \frac{p_1}{m}\tau, q_2 - \frac{p_2}{m}\tau, \dots, q_{3\nu} - \frac{p_{3\nu}}{m}\tau, p_1, p_2, \dots, p_{3\nu}, t\right) = \rho(q_1, q_2, \dots, q_{3\nu}, p_1, p_2, \dots, p_{3\nu}, t) \quad (4.74)$$

donde $\tau := t - t_0$ es la diferencia de tiempos. Ahora, suponga que las partículas están dentro de una caja de volumen V . ¿Qué ocurre cuando ellas chocan con las paredes de la caja?. ¿Cómo cambia la densidad de probabilidad con el tiempo en un sistema de dos partículas dentro de una caja unidimensional?. Seleccione la densidad de probabilidad inicial que considere apropiada.

Acelerador atómico de Fermi

El acelerador de Fermi unidimensional consta de una partícula que se mueve bajo la influencia de un campo gravitacional, confinada entre dos paredes rígidas horizontales: una fija y otra con un movimiento periódico en el tiempo. En la óptica atómica, el acelerador de Fermi se describe mediante el hamiltoniano [64, 65]

$$H(Z, P_z, t) = \frac{1}{2m} P_z^2 + mgZ + \frac{1}{4} \hbar \Omega_{ef} \exp(-2KZ + \varepsilon \sin(\Omega t)), \quad (4.75)$$

que está asociado con el movimiento en la dirección Z del centro de masa de un átomo de masa m y momento P_z . Aquí g es la aceleración de la gravedad, Ω_{ef} una frecuencia efectiva, $1/K$ la longitud de decaimiento del espejo atómico; ε y Ω representan la amplitud y la frecuencia de la modulación espacial. El cambio

$$z(\tau) = \frac{1}{g} \Omega^2 Z(t), \quad p(\tau) = \frac{\Omega}{mg} P_z(t), \quad \tau = \Omega t, \quad (4.76)$$

conduce al hamiltoniano adimensional

$$\mathcal{H}(z, p, \tau) := \frac{\Omega^2}{mg^2} H = \frac{1}{2} p^2 + V(z, \tau). \quad (4.77)$$

La cantidad

$$V(z, \tau) := z + V_0 \exp(-\kappa[z - \lambda \sin \tau]) \quad (4.78)$$

designa la energía potencial de la partícula en la posición z y en el instante de tiempo τ (ver Figura 4.7); V_0 representa la intensidad, κ la pendiente y λ la amplitud de modulación:

$$V_0 = \frac{\Omega^2}{4mg^2} \hbar \Omega_{ef}, \quad \kappa = \frac{2Kg}{\Omega^2}, \quad \lambda = \frac{\Omega^2 \varepsilon}{2Kg}. \quad (4.79)$$

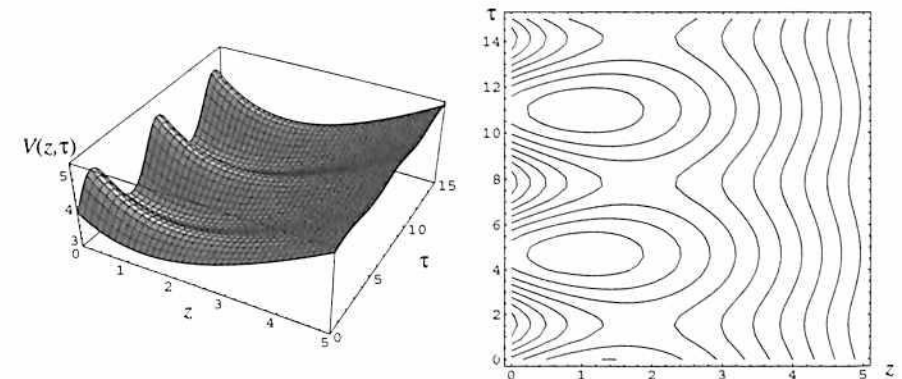


Figura 4.7. Energía potencial $V(z, \tau)$ de una partícula en un acelerador de Fermi; a la derecha curvas de nivel.

$\mathcal{H}(z, p, \tau)$ conduce a las ecuaciones de movimiento

$$\begin{aligned} \frac{dz}{d\tau} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = p \\ \frac{dp}{d\tau} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z} \\ &= -1 + \kappa V_0 \exp(-\kappa[z - \lambda \sin \tau]) := F(z, \tau). \end{aligned} \quad (4.80)$$

con la condición inicial $z(\tau_0) = z_0$ y $p(\tau_0) = p_0$; la función $F(z, \tau)$ designa la fuerza que actúa sobre la partícula en el acelerador de Fermi. En ausencia del campo ondulatorio ($\varepsilon = 0$), el sistema dinámico resultante es no lineal, pero el comportamiento es regular. En presencia del campo ondulatorio ($\varepsilon \neq 0$), la dependencia explícita del tiempo puede generar un comportamiento caótico. La Figura 4.8 muestra el comportamiento típico de una trayectoria en el espacio de fase y la sección de Poincaré correspondiente. Ésta se construye teniendo en cuenta la naturaleza periódica de la energía potencial (4.78), $V(z, \tau + 2\pi n) = V(z, \tau)$ para n entero, y pintando en el plano $z-p$ la colección de puntos $(z(\tau_0 + 2\pi n), p(\tau_0 + 2\pi n))$, para $n = 1, 2, 3, \dots$

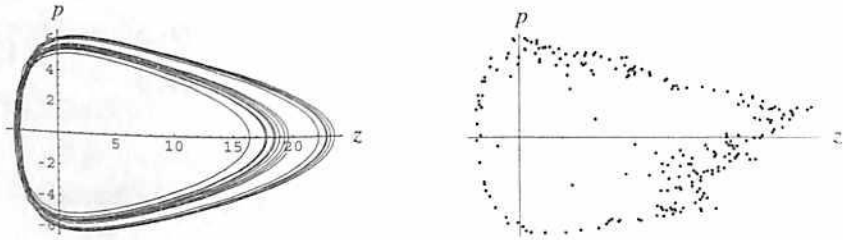


Figura 4.8. Trayectoria típica de una partícula en el acelerador de Fermi. Los parámetros elegidos son: $\lambda = 0,4$, $\kappa = 0,5$, $V_0 = 4,0$, $z_0 = 20$, $p_0 = 0$; el sistema (4.80) se integró entre $\tau_0 = 0$ y $\tau = 1500$. A la derecha la sección de Poincaré con puntos $(z(\tau_0 + 2\pi n), p(\tau_0 + 2\pi n))$, para $n = 1, 2, 3, \dots$

La ecuación de Liouville (4.34)-(4.35) adopta la forma

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \tau} + p \frac{\partial}{\partial z} + F(z, \tau) \frac{\partial}{\partial p} \right\} \rho(z, p, \tau) = 0, \quad (4.81)$$

con la condición inicial

$$\lim_{\tau \rightarrow \tau_0} \rho(z(\tau), p(\tau), \tau) = \rho_0(z_0, p_0). \quad (4.82)$$

La solución general de esta ecuación se expresa como

$$\begin{aligned} \rho(z, p, \tau) &= \int_0^L dz_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \\ &\delta(z - \mathcal{Z}(z_0, p_0, t)) \delta(p - \mathcal{P}(z_0, p_0, t)) \rho_0(z_0, p_0), \end{aligned} \quad (4.83)$$

donde $\mathcal{Z}(z_0, p_0, t)$ y $\mathcal{P}(z_0, p_0, t)$ designan las soluciones de las ecuaciones de Hamilton (4.80); las condiciones de frontera son periódicas, $\rho(z + L, p, \tau) = \rho(z, p, \tau)$, donde L es la distancia máxima que separa las paredes horizontales del acelerador. Como el sistema dinámico es no integrable, para resolver las ecuaciones (4.80) se debe hacer uso de métodos numéricos.

Finalmente, la expresión explícita (4.83) permite a su vez el cálculo de la distribución de momentos $P(p, \tau)$ y de los momentos $\langle p^n \rangle$ como función del tiempo τ :

$$P(p, \tau) := \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, p, \tau) dz, \quad \langle p^n \rangle := \int_{-\infty}^{\infty} p^n P(p, \tau) dp. \quad (4.84)$$

4.6 Descripción cuántica del conjunto estadístico

4.6.1 Ecuación de Liouville cuántica

Considérese el conjunto estadístico asociado con un sistema mecánico cuántico en un estado mezclado. Tal como se ilustra en la Figura 4.4 y en el Cuadro 4.2, el conjunto estadístico está formado por \mathcal{N} estados puros $|\psi^{(k)}\rangle$ ($k = 1, 2, \dots, \mathcal{N}$), donde el k -ésimo estado tiene un peso estadístico $W^{(k)}$. Los pesos estadísticos $\{W^{(1)}, W^{(2)}, \dots, W^{(\mathcal{N})}\}$ sólo dependen del experimento que condujo al estado mezclado inicial (en t_0); esto es, ellos son independientes del tiempo t . En todo lo que sigue se supone que cada uno de los estados $|\psi^{(k)}\rangle$ está normalizado a la unidad.

El peso estadístico $W^{(k)}$ representa la probabilidad de que al seleccionar al azar un elemento del conjunto estadístico, obtengamos

Cuadro 4.2. Peso estadístico de cada uno de los \mathcal{N} estados puros que forman el conjunto estadístico. Cada estado $|\psi^{(k)}\rangle$ está normalizado a la unidad.

Sistema	1	2	...	\mathcal{N}
Estado	$ \psi^{(1)}\rangle$	$ \psi^{(2)}\rangle$...	$ \psi^{(\mathcal{N})}\rangle$
Peso estadístico	$W^{(1)}$	$W^{(2)}$...	$W_{\mathcal{N}}$

como resultado el k -ésimo sistema, esto es, la copia del sistema físico descrita inicialmente por el estado puro $|\psi^{(k)}(t_0)\rangle$. Como las probabilidades están normalizadas a la unidad, entonces,

$$\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} W^{(k)} = 1. \quad (4.85)$$

El sistema k -ésimo del conjunto se encuentra, en el instante t , en el estado $|\psi^{(k)}(t)\rangle$. Éste satisface la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi^{(k)}\rangle = \hat{H}(\hat{q}, \hat{p}, t) |\psi^{(k)}\rangle, \quad (4.86)$$

la cual conduce en el espacio de los bras a la ecuación adjunta

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi^{(k)} | = \langle \psi^{(k)} | \hat{H}(\hat{q}, \hat{p}, t). \quad (4.87)$$

Se ha supuesto que: (i) el hamiltoniano del sistema físico es hermítico, esto es, $\hat{H}^+(\hat{q}, \hat{p}, t) = \hat{H}(\hat{q}, \hat{p}, t)$; (ii) que el estado $|\psi^{(k)}(t)\rangle$ permanece normalizado a la unidad para todo t .

Con el ket $|\psi^{(k)}\rangle$ y con el bra $\langle \psi^{(k)} |$ se construye un *proyector* $|\psi^{(k)}\rangle \langle \psi^{(k)} |$, esto es, un operador que actúa en el espacio de Hilbert del sistema. Definimos ahora el *operador densidad* [66, 67]

$$\hat{\rho}(t) := \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} W^{(k)} |\psi^{(k)}(t)\rangle \langle \psi^{(k)}(t)| \quad (4.88)$$

como un ente matemático que actúa en el espacio de Hilbert y que describe el *estado mezclado* del sistema físico.

La definición (4.88), en conjunto con (4.86) y (4.87), conlleva a que el operador densidad satisfaga la ecuación de movimiento

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (4.89)$$

donde $[\hat{H}, \hat{\rho}] := \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}$ es el conmutador entre el operador hamiltoniano y el operador densidad. La relación (4.89) se denomina *ecuación de Liouville cuántica* o *ecuación de von Neumann*⁹. Ella se aplica a un *sistema cerrado* con hamiltoniano $\hat{H}(t)$, cuando el sistema se prepara inicialmente en un estado mezclado $\hat{\rho}(t_0)$.

La ecuación (4.89) determina la evolución del estado mezclado del sistema físico, sujeta a la condición inicial $\hat{\rho}(t_0)$. En términos del operador evolución temporal $\hat{U}(t, t_0)$, que se definió en (3.34), la solución de (4.89) es dada por

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^{-1}(t, t_0). \quad (4.90)$$

Esta propiedad se verifica por sustitución de (4.90) en (4.89) y uso de (3.34), $-i\hbar(d/dt)\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0)\hat{H}(t)$. En el caso de sistemas con hamiltoniano hermítico, $\hat{H}(t) = \hat{H}^+(t)$, el inverso $\hat{U}^{-1}(t, t_0)$ se puede substituir por el adjunto $\hat{U}^+(t, t_0)$.

4.6.2 Ejemplos ilustrativos

Estado puro y estado mezclado

Considérense los kets $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ y

$$|\Psi(t)\rangle = a(t)|\phi_1\rangle + b(t)\exp(i\beta)|\phi_2\rangle,$$

que están normalizados a la unidad; los coeficientes $\{a(t), b(t)\}$ y la fase β son números reales conocidos. Bajo estas suposiciones, tanto el ket $|\Psi(t)\rangle$ como el operador densidad

⁹ J. von Neumann introdujo por primera vez el operador densidad en 1927. Desde entonces se ha usado en la estadística cuántica y en otros campos de la física.

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_\beta(t) &:= |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \\ &= |a(t)|^2 |\phi_1\rangle\langle\phi_1| + |b(t)|^2 |\phi_2\rangle\langle\phi_2| \\ &+ a(t)b^*(t) \exp(-i\beta) |\phi_1\rangle\langle\phi_2| + a^*(t)b(t) \exp(+i\beta) |\phi_2\rangle\langle\phi_1|\end{aligned}$$

representan el mismo estado puro (ver ecuación 4.118).

Supóngase ahora que el sistema se encuentra en un medio aleatorio, cuya acción se refleja únicamente en que la fase β adquiere en cada caso un valor al azar, distribuido uniformemente en $[0, 2\pi]$. Entonces, el promedio del operador densidad $\hat{\rho}_\beta(t)$ sobre la fase da origen al operador [68]

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \rho_\beta(t) d\beta \\ &= |a(t)|^2 |\phi_1\rangle\langle\phi_1| + |b(t)|^2 |\phi_2\rangle\langle\phi_2|,\end{aligned}$$

que describe un estado mezclado (ver ecuación 4.119).

Ejemplo

Considérese un sistema con hamiltoniano $H(\hat{q}, \hat{p}, t) = f(t)H_0(\hat{q}, \hat{p})$, donde $f(t)$ es una función bien comportada que depende del tiempo y $\hat{H}_0 = H_0(\hat{q}, \hat{p})$ es un operador independiente del tiempo que posee un conjunto completo ortonormal de kets propios [69]:

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle, \quad (4.91)$$

$$\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{nm}, \quad \hat{1} = \sum_{n=1}^N |\phi_n\rangle\langle\phi_n|. \quad (4.92)$$

Aquí, $\hat{1}$ es el operador unidad en el espacio de Hilbert, δ_{nm} es la delta de Kronecker y N es la dimensión de la base, la cual puede ser finita o infinita.

La ecuación de Liouville cuántica (4.89) se escribe en la forma

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = f(t)[\hat{H}_0, \hat{\rho}] = f(t) (\hat{H}_0 \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}_0). \quad (4.93)$$

A lado y lado de esta ecuación aplicamos por la izquierda un bra $\langle\phi_n|$ y por la derecha un ket $|\phi_m\rangle$, e introducimos el elemento matricial $\rho_{nm}(t) := \langle\phi_n|\hat{\rho}(t)|\phi_m\rangle$, para obtener

$$i\hbar \frac{d\rho_{nm}(t)}{dt} = f(t) (E_n - E_m) \rho_{nm}(t). \quad (4.94)$$

Para cada par de elementos (n, m) de la base, esto es, para cada par de kets propios de \hat{H}_0 , la ecuación anterior se resuelve así:

$$\rho_{nm}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \int_{t_0}^t f(t') dt'\right) \rho_{nm}(t_0), \quad (4.95)$$

donde $\rho_{nm}(t_0)$ designa el valor inicial a partir del cual ocurre la evolución temporal.

El ejemplo anterior es de carácter académico, pero tiene el mérito de mostrar que el operador densidad $\hat{\rho}(t)$ se puede representar por la *matriz densidad*, $\hat{\rho}(t) \rightarrow \rho(t)$,

$$\rho(t) := \begin{bmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{12}(t) & \dots & \rho_{1N}(t) \\ \rho_{21}(t) & \rho_{22}(t) & \dots & \rho_{2N}(t) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \rho_{N1}(t) & \rho_{N2}(t) & \dots & \rho_{NN}(t) \end{bmatrix}, \quad (4.96)$$

la cual es una matriz cuadrada de dimensión $N \times N$, finita o infinita dimensional, según sea la dimensión N de la base. La relación entre el operador $\hat{\rho}(t)$ y la matriz $\rho(t)$ se establece de manera fácil con ayuda de la relación de completitud, así:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(t) &= \hat{1} \hat{\rho}(t) \hat{1} = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N |\phi_n\rangle \langle\phi_n|\hat{\rho}(t)|\phi_m\rangle \langle\phi_m| \\ &= \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N |\phi_n\rangle \rho_{nm}(t) \langle\phi_m|, \\ \text{con } \rho_{nm}(t) &:= \langle\phi_n|\hat{\rho}(t)|\phi_m\rangle. \quad (4.97)\end{aligned}$$

Si el operador operador \hat{H}_0 tiene una base continua, en lugar de una discreta, las ecuaciones (4.92) se modifican así:

$$\hat{H}_0 |\varepsilon\rangle = E_n |\varepsilon\rangle, \quad (4.98)$$

$$\langle\varepsilon|\varepsilon'\rangle = \delta(\varepsilon - \varepsilon'), \quad \hat{1} = \int |\varepsilon\rangle\langle\varepsilon| d\varepsilon, \quad (4.99)$$

donde $\delta(\varepsilon - \varepsilon')$ es la delta de Dirac y la integración es sobre todos los estados del continuo de \hat{H}_0 . En este caso, en lugar de (4.97),

$$\hat{\rho}(t) = \int \int |\varepsilon\rangle \rho(\varepsilon, \varepsilon', t) \langle \varepsilon'| d\varepsilon d\varepsilon',$$

$$\text{con } \rho(\varepsilon, \varepsilon', t) := \langle \varepsilon | \hat{\rho}(t) | \varepsilon' \rangle, \quad (4.100)$$

lo que indica que el operador densidad $\hat{\rho}(t)$ se representa ahora por una función $\rho(\varepsilon, \varepsilon', t)$ de las variables ε y ε' que rotulan estados del continuo. Nótese que para $\rho(\varepsilon, \varepsilon', t)$ se cumplen relaciones análogas a (4.94) y (4.95).

La situación más general posible es cuando \hat{H}_0 tiene tanto kets propios como kets impropios, caso en el cual el operador densidad $\hat{\rho}(t)$ se representa por una matriz con elementos enumerables $\rho_{nm}(t)$ y por una función $\rho(\varepsilon, \varepsilon', t)$.

Ejemplo

Considérese un sistema mecánico cuántico cuyo hamiltoniano $\hat{H}(t)$ se representa por la matriz bidimensional

$$\mathbf{H}(t) := \begin{bmatrix} H_{11}(t) & H_{12}(t) \\ H_{21}(t) & H_{22}(t) \end{bmatrix}.$$

La ecuación de Liouville cuántica se expresa, entonces, en la forma

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{12}(t) \\ \rho_{21}(t) & \rho_{22}(t) \end{bmatrix} = \left[\begin{bmatrix} H_{11}(t) & H_{12}(t) \\ H_{21}(t) & H_{22}(t) \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{12}(t) \\ \rho_{21}(t) & \rho_{22}(t) \end{bmatrix} \right] \quad (4.101)$$

donde $[\dots, \dots]$ designa el conmutador. Es decir, la ecuación de Liouville cuántica se expresa mediante el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales lineales:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{11} = H_{12} \rho_{21} - H_{21} \rho_{12},$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{12} = (H_{11} - H_{22}) \rho_{12} + H_{12} (\rho_{22} - \rho_{11}),$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{21} = (H_{22} - H_{11}) \rho_{21} + H_{21} (\rho_{11} - \rho_{22}),$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{22} = H_{21} \rho_{12} - H_{12} \rho_{21}.$$

En un problema específico estas ecuaciones se resuelven para un estado inicial dado que se describe por la matriz densidad $\rho(t_0)$.

4.7 Promedio estadístico de observables

Considérese un observable \hat{B} de un sistema físico que suponemos en un estado mezclado. A éste le corresponde el conjunto estadístico que hemos ilustrado mediante la Figura 4.4 y el Cuadro 4.2. A la luz de la mecánica cuántica, el valor promedio (o valor esperado) de \hat{B} en la k -ésima copia del conjunto estadístico se determina mediante la relación

$$\bar{B}^{(k)}(t) = \langle \hat{B} \rangle^{(k)}(t) := \langle \psi^{(k)}(t) | \hat{B} | \psi^{(k)}(t) \rangle, \quad (4.102)$$

donde el ket está normalizado a la unidad, $\langle \psi^{(k)}(t) | \psi^{(k)}(t) \rangle = 1$. De

Cuadro 4.3. Valores esperados de un observable \hat{B} .

Sistema	1	2	...	\mathcal{N}
Estado	$ \psi^{(1)}\rangle$	$ \psi^{(2)}\rangle$...	$ \psi^{(\mathcal{N})}\rangle$
Peso estadístico	$W^{(1)}$	$W^{(2)}$...	$W^{(\mathcal{N})}$
Valor esperado de \hat{B}	$\langle \hat{B} \rangle^{(1)}$	$\langle \hat{B} \rangle^{(2)}$...	$\langle \hat{B} \rangle^{(\mathcal{N})}$

esta manera, el Cuadro 4.2 se complementa en la forma que se indica en el Cuadro 4.3, que a su vez sugiere el cálculo del *valor promedio* del observable \hat{B} en el conjunto estadístico:

$$\bar{\bar{B}}(t) = \langle \langle \hat{B} \rangle \rangle(t) := \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} W^{(k)} \langle \hat{B} \rangle^{(k)}(t). \quad (4.103)$$

Obsérvese que $\langle \langle \hat{B} \rangle \rangle(t)$ es un doble promedio, donde el corchete interior $\langle \dots \rangle$ representa el valor esperado mecánico cuántico y el corchete exterior $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ el promedio sobre el conjunto estadístico. Desde el punto de vista físico, lo que se busca es comparar el *promedio estadístico* $\langle \langle \hat{B} \rangle \rangle(t)$ con los resultados de las *mediciones experimentales* del observable \hat{B} .

Fuerzas generalizadas

En analogía con el tratamiento de la sección 4.5.3, considérese un sistema mecánico cuántico con hamiltoniano $\hat{H}(a) = H(\hat{q}, \hat{p}, \hat{s}; a)$ el cual, en general, es función de los operadores de posición \hat{q} , de momento \hat{p} , de espín \hat{s} y de los parámetros externos $a = (a_1, a_2, \dots, a_g)$. La ecuación de valores propios para \hat{H} es

$$\hat{H}(a) |E_n(a)\rangle = E_n(a) |E_n(a)\rangle. \quad (4.104)$$

Es de anotar que los valores propios $E_n(a)$ y los kets propios (e impropios) $|E_n(a)\rangle$ dependen de los parámetros externos a . Por ejemplo, estas entidades dependen del volumen del sistema, del campo eléctrico o del campo magnético que se aplique.

Considérese ahora uno de los parámetros externos, digamos el parámetro a_i . Al calcular la derivada parcial de la ecuación (4.104) con respecto a a_i se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{H}(a)}{\partial a_i} |E_n(a)\rangle + \hat{H}(a) \left| \frac{\partial E_n(a)}{\partial a_i} \right\rangle \\ = \frac{\partial E_n(a)}{\partial a_i} |E_n(a)\rangle + E_n(a) \left| \frac{\partial E_n(a)}{\partial a_i} \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.105)$$

Fórmese ahora el producto escalar de esta ecuación con el bra $\langle E_n(a)|$ y úsese la condición de normalización de este estado:

$$\frac{\partial E_n(a)}{\partial a_i} = \langle E_n(a) | \frac{\partial \hat{H}(a)}{\partial a_i} | E_n(a) \rangle. \quad (4.106)$$

En conclusión, con base en la relación anterior se tiene:

1. Asociado con cada parámetro a_i se puede definir el operador *fuerza generalizada*

$$\hat{A}_i = A_i(\hat{q}, \hat{p}, \hat{s}; a) := -\frac{\partial \hat{H}(a)}{\partial a_i}. \quad (4.107)$$

2. El valor esperado de la fuerza generalizada \hat{A}_i con respecto al estado mecánico cuántico $|E_n(a)\rangle$ es dado por

$$\langle E_n(a) | \hat{A}_i | E_n(a) \rangle = -\frac{\partial E_n(a)}{\partial a_i}. \quad (4.108)$$

4.8 Propiedades de la matriz densidad

Propiedad 1. El promedio estadístico de un observable se determina como la traza (tr) del producto del operador \hat{B} que representa el observable y el operador densidad $\hat{\rho}(t)$ que describe el estado mezclado del sistema:

$$\bar{B}(t) = \text{tr}(\rho(t) B(t)). \quad (4.109)$$

Demostración. Substitución de (4.102) en (4.103) conduce a

$$\begin{aligned} \bar{B}(t) &= \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} W^{(k)} \langle \psi^{(k)}(t) | \hat{B} | \psi^{(k)}(t) \rangle \\ &= \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \sum_{m=1}^{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} W^{(k)} \langle \psi^{(k)}(t) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{B} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi^{(k)}(t) \rangle \\ &= \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \sum_{m=1}^{\mathcal{N}} \langle \phi_m | \underbrace{\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} W^{(k)} \psi^{(k)}(t)}_{\hat{\rho}(t)} \rangle \langle \psi^{(k)}(t) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{B} | \phi_m \rangle \\ &= \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \sum_{m=1}^{\mathcal{N}} \rho_{mn}(t) B_{nm}(t) = \sum_{m=1}^{\mathcal{N}} \left(\hat{\rho}(t) \hat{B}(t) \right)_{mm} \end{aligned} \quad (4.110)$$

En la primera línea insertamos dos veces el operador unidad $\hat{1}$, en la segunda usamos la descomposición espectral de $\hat{1}$ en una base del espacio de Hilbert¹⁰, tal como se indicó en (4.92); \mathcal{N} designa la dimensión de la base. En la tercera línea se reorganizaron los productos escalares y se identificó el operador densidad $\hat{\rho}(t)$, en la cuarta se definieron los elementos matriciales¹¹

$$\rho_{nm}(t) := \langle \phi_n | \hat{\rho}(t) | \phi_m \rangle, \quad B_{nm}(t) := \langle \phi_n | \hat{B}(t) | \phi_m \rangle. \quad (4.111)$$

Finalmente, usamos la expresión para el producto de dos matrices y la definición de la *traza* de una matriz como la suma de sus elementos

¹⁰ La suma indica suma sobre el espectro discreto e integración sobre el continuo.

¹¹ En el caso de una base con elementos no enumerables como la que generan los kets (im)propios $|q\rangle$ del operador posición \hat{q} , $\hat{q}|q\rangle = q|q\rangle$, las definiciones (5.11) se reescriben en la forma $\rho(q, q', t) := \langle q | \hat{\rho}(t) | q' \rangle$, $B(q, q', t) := \langle q | \hat{B}(t) | q' \rangle$.

diagonales. Nótese que tanto el operador densidad $\hat{\rho}(t)$ como el operador $\hat{B}(t)$ se representan ahora por matrices cuadradas, tal como se explicó en (4.96): $\hat{\rho}(t) \rightarrow \rho(t)$, $\hat{B}(t) \rightarrow B(t)$.

De (4.109) se concluye que el promedio estadístico de un operador \hat{B} está determinado de manera exclusiva por el operador \hat{B} y por el operador densidad $\hat{\rho}(t)$. Esto significa que *el estado mezclado del sistema físico real se describe ahora por el operador densidad $\hat{\rho}(t)$, o por su equivalente la matriz densidad $\rho(t)$.*

A título de resumen, el Cuadro 4.4 incluye una comparación de la descripción del concepto de estado, en las mecánicas clásica y cuántica, dependiendo de si el estado es puro o mezclado.

Cuadro 4.4. El concepto de estado en la mecánica, clásica y cuántica.

Estado:	Clásico	Cuántico
puro	(q, p)	$ \psi(t)\rangle$
mezclado	$\rho(q, p, t)$	$\hat{\rho}(t)$

Propiedad 2. La ecuación de Liouville cuántica (4.89) adopta la forma matricial

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho], \quad (4.112)$$

donde $H(t)$ es la matriz que representa el hamiltoniano. Es decir,

$$i\hbar \frac{d\rho_{nm}}{dt} = \sum_{\ell} [H_{n\ell} \rho_{\ell m} - \rho_{n\ell} H_{\ell m}], \quad (4.113)$$

donde la suma es sobre todos los elementos de la base seleccionada.

Propiedad 3. Dada una base $|\phi_n\rangle$, $n = 1, 2, 3, \dots$, finita o infinita dimensional, los elementos diagonales de la matriz densidad tienen el siguiente significado¹²:

$$\rho_{nn}(t) := \langle \phi_n | \hat{\rho}(t) | \phi_n \rangle \quad (4.114)$$

= probabilidad de que al elegir al azar un sistema del conjunto estadístico, el sistema escogido se encuentre en el estado $|\phi_n\rangle$

¹² En el caso de una base no enumerable (ver pie de página de la ecuación (5.11)), $\rho(q, q, t) := \langle q | \hat{\rho}(t) | q \rangle$ se convierte en una densidad de probabilidad.

= probabilidad de que el sistema físico se encuentre en el estado $|\phi_n\rangle$.

Entonces, en cualquier representación los elementos diagonales de la matriz densidad son números reales comprendidos entre 0 y 1. En particular, esto se cumple si la matriz densidad está en una representación diagonal; es decir, dada una matriz arbitraria (digamos, Σ), ésta puede eventualmente ser una matriz densidad si sus valores propios son números reales en el intervalo $[0, 1]$.

Demostración. La sustitución de (4.88) en (4.114) conduce a

$$\rho_{nn}(t) := \sum_{k=1}^N W^{*(k)} |\langle \phi_n | \psi^{(k)}(t) \rangle|^2 \quad (4.115)$$

donde hemos usado la relación $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle^*$, válida para el producto escalar entre dos kets. La expresión $|\langle \phi_n | \psi^{(k)}(t) \rangle|^2$ es la probabilidad de encontrar la k -ésima copia del conjunto estadístico en el estado $|\phi_n\rangle$ y el lado derecho de (4.115) es el promedio estadístico de estas probabilidades.

Propiedad 4. La traza de la matriz densidad es igual a uno,

$$\text{tr}(\rho(t)) = \sum_{n=1}^N \rho_{nn} = 1, \quad (4.116)$$

donde N designa el número de elementos de la base.

Demostración. Aplicar (4.109) al operador unidad, $\hat{B} = \hat{1}$.

Propiedad 5. El operador densidad $\hat{\rho}(t)$ y la matriz densidad $\rho(t)$ son hermíticos, esto es,

$$\hat{\rho}^+(t) = \hat{\rho}(t), \quad \rho^+(t) = \rho(t), \quad \rho_{nm} = \rho_{mn}^*, \quad (4.117)$$

donde el supraíndice + designa la operación calcular el adjunto y * es la operación de complejo conjugado.

Propiedad 6. Considérese un sistema físico cuyo estado está descrito por el operador densidad $\hat{\rho}(t)$, o su equivalente la matriz densidad $\rho(t)$. Entonces, (a) si el sistema está en un *estado puro*

$$\hat{\rho}^2(t) = \hat{\rho}(t) \quad \text{ó} \quad \text{tr}(\rho^2(t)) = 1, \quad (4.118)$$

(b) si el sistema está en un *estado mezclado*

$$\hat{\rho}^2(t) \neq \hat{\rho}(t) \quad \text{ó} \quad \text{tr}(\hat{\rho}^2(t)) < 1. \quad (4.119)$$

Propiedad 7. El operador densidad $\hat{\rho}$ es positivo en el sentido de que para todo ket $|\phi\rangle$ del espacio de Hilbert se satisface

$$\langle \phi | \hat{\rho} | \phi \rangle \geq 0. \quad (4.120)$$

Esta característica significa que todos los valores propios de $\hat{\rho}$ son no negativos y que la suma de ellos es uno, por la propiedad de la traza. Similarmente, para cualquier observable representado por un operador hermítico \hat{B} , se cumple

$$\text{tr}(\hat{\rho} \hat{B}^2) \geq 0. \quad (4.121)$$

Como \hat{B} representa un observable, sus valores propios son reales y sus kets propios forman una base.

Propiedad 8. En el caso de un sistema cerrado, el operador densidad $\hat{\rho}(t)$ está ligado con el operador evolución temporal $\hat{U}(t, t_0)$, que se definió en (3.34), en la forma

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0). \quad (4.122)$$

Esta expresión resuelve la ecuación de Liouville cuántica (4.89).

Otras propiedades

Propiedad 1. Para un operador arbitrario \hat{B} y para estados arbitrarios $|\Psi\rangle$ y $|\Phi\rangle$, se cumple la siguiente identidad

$$\langle \Psi | \hat{B} | \Phi \rangle = \text{tr}(\hat{B} | \Phi \rangle \langle \Psi |). \quad (4.123)$$

Demostración. Hacer uso de la descomposición espectral del operador unidad $\hat{1}$ en una base dada, $\hat{1} = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$. Entonces,

$$\text{tr}(\hat{B} | \Phi \rangle \langle \Psi |) = \sum_n \langle \phi_n | \hat{B} | \Phi \rangle \langle \Psi | \phi_n \rangle = \langle \Psi | \hat{B} | \Phi \rangle, \quad (4.124)$$

donde hemos reordenado factores en el producto de los productos escalares y empleado la descomposición espectral del operador $\hat{1}$.

Propiedad 2. Considérese un observable representado por el operador hermítico \hat{B} , que satisface la ecuación de valores propios

$$\hat{B} |b_{nm}\rangle = b_n |b_{nm}\rangle, \quad \hat{B} |b\rangle = b |b\rangle, \quad (4.125)$$

donde $|b_{nm}\rangle$ son los estados del espectro discreto y $|b\rangle$ los del espectro continuo. En general, el valor propio discreto b_n es degenerado g_n veces, el índice m toma los estados $m = 1, 2, \dots, g_n$, y el operador unidad admite la resolución espectral

$$\hat{1} = \sum_n \sum_{m=1}^{g_n} |b_{nm}\rangle \langle b_{nm}| + \int |b\rangle \langle b| db. \quad (4.126)$$

Entonces, al elegir la base generada por \hat{B} el promedio estadístico de este operador se puede expresar en la forma

$$\bar{\hat{B}} = \sum_n b_n p_n + \int b p(b) db \quad (4.127)$$

donde la suma es sobre la parte discreta y la integración sobre la parte continua del espectro, y

$$p_n = \sum_{m=1}^{g_n} \langle b_{nm} | \hat{\rho}(t) | b_{nm} \rangle, \quad p(b) db = \langle b | \hat{\rho}(t) | b \rangle db. \quad (4.128)$$

La cantidad p_n representa la probabilidad de obtener como resultado de la medición del observable \hat{B} el valor propio b_n , mientras que $p(b) db$ es la probabilidad de obtener en esta medición un resultado entre b y $b + db$.

Con base en todo lo anterior se concluye que, dado el operador densidad $\hat{\rho}(t)$, a cada observable \hat{B} le podemos asociar una distribución de probabilidades $\{p_1, p_2, \dots, p(b) db, \dots\}$.

Demostración. Partir de la definición del promedio estadístico de $\bar{\hat{B}}$, combinando las relaciones (4.102) y (4.103); aplicar la identidad (4.123); seleccionar como base los estados propios e impropios de \hat{B} ; hacer uso de la definición (4.88) del operador densidad $\hat{\rho}(t)$; reagrupar términos para que aparezca (4.128).

4.9 Ejemplos

4.9.1 Propiedades de la matriz densidad

Considérese la matriz

$$\Sigma = \begin{bmatrix} 1/(1+b^2) & \exp(i\alpha) \\ \exp(-i\alpha) & b^2/(1+b^2) \end{bmatrix},$$

donde α y b son parámetros. Esta matriz tiene traza 1 y es hermítica para α y b reales, pero estas propiedades no son suficientes para que Σ sea una matriz densidad [68].

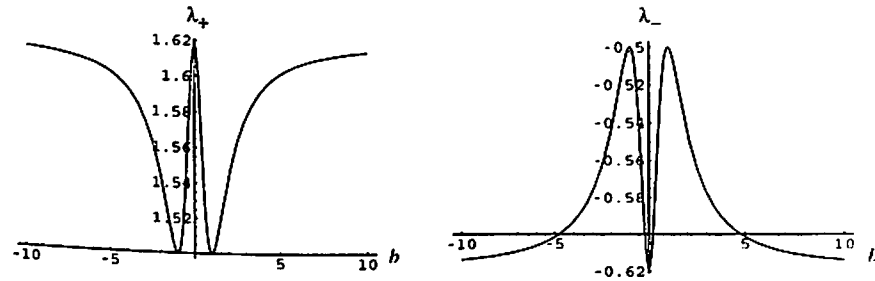


Figura 4.9. Los valores propios de la matriz Σ no están en el rango $[0, 1]$; es decir, Σ no representa una matriz densidad.

En efecto, tal como se comentó después de la ecuación (4.114), sus valores propios deben ser además números reales comprendidos en el intervalo $[0, 1]$. La ecuación característica de Σ ,

$$\left(\frac{1}{1+b^2} - \lambda\right) \left(\frac{b^2}{1+b^2} - \lambda\right) - 1 = 0,$$

adopta la forma $\lambda^2 - \lambda + \gamma = 0$, con $\gamma := -1 + b^2/(1+b^2)^2$. Es decir, $\lambda_{\pm}(b) = (1 \pm \sqrt{1-4\gamma})/2$, $\lambda_+ + \lambda_- = 1$. Entonces, para que Σ pueda representar una matriz densidad se requiere que el parámetro b satisfaga de manera simultánea las desigualdades $0 \leq \lambda_+(b) \leq 1$ y $0 \leq \lambda_-(b) \leq 1$. Ningún número real b satisface estas condiciones, como se concluye de la Figura 4.9. En conclusión, Σ no representa una matriz densidad.

4.9.2 Oscilador armónico

Considérese un oscilador armónico mecánico cuántico unidimensional, cuyo hamiltoniano $\hat{H} = \hat{p}^2/(2\mu) + (1/2)m\omega_0^2\hat{q}^2$ satisface la ecuación de valores propios

$$\hat{H} |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle, \quad \varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.129)$$

Supóngase que en t_0 el sistema se encuentra en un estado mezclado constituido por los estados $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$, de tal manera que el estado mezclado inicial se describe por el operador densidad

$$\hat{\rho}(t_0) = \frac{1}{4} (|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| + |3\rangle\langle 3|). \quad (4.130)$$

Los kets propios de \hat{H} constituyen un conjunto ortonormal completo, de carácter discreto, que nos permite representar el operador densidad $\hat{\rho}(t_0)$ como una matriz diagonal, con elementos

$$\rho_{nm}(t_0) := \langle n | \hat{\rho}(t_0) | m \rangle = \begin{cases} \frac{1}{4} \delta_{nm} & \text{si } 0 \leq n \leq 3 \text{ y } 0 \leq m \leq 3, \\ 0 & \text{si } n > 3 \text{ y } m > 3. \end{cases}$$

El promedio estadístico de la energía asociada con el estado mezclado $\rho_{nm}(t_0)$ se determina por la relación

$$\bar{E} = \text{tr}(\hat{\rho}(t_0)\hat{H}) = \sum_n \langle n | \hat{\rho}(t_0)\hat{H} | n \rangle = 2\hbar\omega_0. \quad (4.131)$$

Para ilustrar el hecho de que la base elegida puede ser continua, seleccionemos los kets (im)propios $|x\rangle$ del operador posición \hat{q} :

$$\hat{q}|x\rangle = x|x\rangle, \quad \hat{1} = \int |x\rangle\langle x| dx, \quad \phi_n(x) = \langle x | n \rangle. \quad (4.132)$$

La representación del operador densidad es, entonces, una función continua de dos variables,

$$\rho(x, x', t_0) := \langle x | \hat{\rho}(t_0) | x' \rangle = \frac{1}{4} \sum_{n=0}^3 \phi_n(x)\phi_n(x'). \quad (4.133)$$

De manera similar, la representación del operador \hat{H} es

$$H(x, x') := \langle x | \hat{H} | x' \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \phi_n(x) \phi_n(x'), \quad (4.134)$$

donde usamos la relación de completez de los kets propios de \hat{H} . El cálculo del promedio estadístico de la energía es, entonces,

$$\bar{E} = \text{tr}(\hat{\rho}(t_0)\hat{H}) = \int \langle x | \hat{\rho}(t_0) \hat{H} | x \rangle dx = 2\hbar\omega_0. \quad (4.135)$$

donde reemplazamos $\hat{1}$ por su descomposición espectral en términos de los kets de posición y empleamos la relación de ortonormalidad de las funciones $\phi_n(x)$.

Considérese ahora la ecuación de Liouville, cuya solución da el operador densidad $\hat{\rho}(t)$ en cualquier otro instante de tiempo t . Como el hamiltoniano del sistema no depende de manera explícita del tiempo, el operador evolución es dado por (ver (3.34))

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\tau\hat{H}\right), \quad \hat{U}^{-1}(t, t_0) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\tau\hat{H}\right), \\ \hat{H} = \hat{H}^+ = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2\hat{q}^2, \quad \tau := t - t_0. \quad (4.136)$$

Entonces, de las expresiones (4.90), (4.130) y (4.129) obtenemos

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0)\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{\rho}(t_0). \quad (4.137)$$

Es decir, el estado mezclado no cambia con el tiempo, lo cual se debe a que el oscilador no está sujeto a interacciones externas.

4.9.3 Electrón en un potencial periódico

Considérese un electrón de un grado de libertad en un campo periódico de energía potencial, con hamiltoniano

$$\hat{H} = H(\hat{q}, \hat{p}) := \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + V_0 \sin(k\hat{q}), \quad (4.138)$$

donde V_0 y k son constantes arbitrarias reales, \hat{q} y \hat{p} son operadores de posición y de momento canónicamente conjugados.

Con los kets (im)propios de posición como base,

$$\hat{q}|q\rangle = q|q\rangle, \quad -\infty < q < \infty, \quad \langle q|q'\rangle = \delta(q - q'), \quad (4.139)$$

la matriz densidad $\rho_{nm}(t) := \langle \phi_n | \hat{\rho}(t) | \phi_m \rangle$ se convierte en una función continua de dos variables

$$\rho(q, q', t) := \langle q | \hat{\rho}(t) | q' \rangle \quad (4.140)$$

la cual, en virtud de (4.113), satisface la ecuación de movimiento

$$i\hbar \frac{\partial \rho(q, q', t)}{\partial t} = \left[H\left(q, -i\hbar \frac{d}{dq}\right) - H\left(q', -i\hbar \frac{d}{dq'}\right) \right] \rho(q, q', t). \quad (4.141)$$

El operador diferencial

$$H\left(q, -i\hbar \frac{d}{dq}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + V_0 \sin(kq) \quad (4.142)$$

es el hamiltoniano en representación de coordenadas.

Se puede verificar por simple substitución que la ecuación de Liouville (4.141) admite una solución¹³ estacionaria $\partial \rho(q, q') / \partial t = 0$, exacta, dada por [70]:

$$\rho(q, q') = N_0 \exp\left(\mp c_0 \cos\left(\frac{k}{2}(q - q')\right)\right) \\ \times \exp\left(\pm s_0 \sin\left(\frac{k}{2}(q + q')\right)\right), \quad (4.143)$$

donde N_0 es una constante de normalización, α es un parámetro arbitrario y

$$c_0 := \frac{m}{\alpha} \left(\frac{2}{\hbar k}\right)^2, \quad s_0 := \alpha V_0. \quad (4.144)$$

¹³ Este resultado se verifica usando *Mathematica*. La expresión (4.143) difiere del artículo [70] en que allí el signo $-$ precede tanto a c_0 como a s_0 .

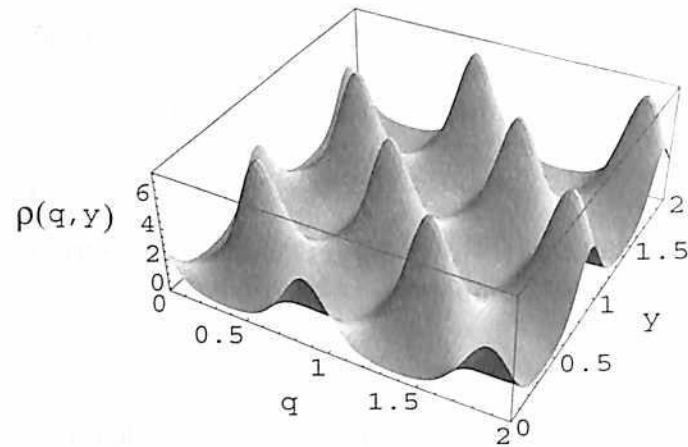


Figura 4.10. Matriz densidad $\rho(q, y)$ para un electrón en un potencial periódico. Hemos usado $c_0 = s_0 = n = 1$ y excluido el factor N_0 .

El electrón se mueve en un campo de energía potencial periódico. Considérese, entonces, el segmento $[0, L]$ y úsen las condiciones de periodicidad:

$$\rho(q + L, q') = \rho(q, q'), \quad \rho(q, q' + L) = \rho(q, q'). \quad (4.145)$$

La sustitución de (4.143) en (4.145) conlleva a que las condiciones de frontera se cumplen si el número de onda satisface

$$k = \frac{4\pi}{L}n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.146)$$

Es decir, sólo son permitidos como números de onda k aquellos que son múltiplos enteros de $4\pi/L$.

Para determinar la constante de normalización N_0 que interviene en (4.143), usamos el hecho de que $\text{tr}(\hat{\rho}) = 1$. Esta relación adopta en representación de coordenadas la forma

$$\int_0^L \rho(q, q) dq = 1. \quad (4.147)$$

De (4.143) se tiene

$$\rho(q, q) = N_0 \exp(\mp c_0) \exp(\pm s_0 \sin(kq)), \quad (4.148)$$

de tal manera que (4.147) implica que, en (4.143),

$$N_0 = \frac{\exp(\pm c_0)}{\int_0^L \exp(\mp s_0 \sin(kq)) dq}. \quad (4.149)$$

El comportamiento de $\rho(q, q')$ se ilustra en la Figura 4.10.

4.9.4 Partícula de espín 1/2

Considérese la matriz densidad [71]

$$\rho = \frac{1}{2} \left(\mathbf{1} + \sum_{i=1}^3 x_i \sigma_i \right) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + x_3 & x_1 - ix_2 \\ x_1 + ix_2 & 1 - x_3 \end{bmatrix}, \quad (4.150)$$

donde $\sigma := (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ son las matrices de Pauli (3.1) y $\mathbf{1}$ es la matriz unidad 2×2 . Obsérvese que las coordenadas (x_1, x_2, x_3) se pueden reconstruir por la relación

$$x_i := \text{tr}(\rho \sigma_i), \quad i = 1, 2, 3. \quad (4.151)$$

Queremos determinar si la matriz densidad ρ representa un estado puro o un estado mezclado, para lo cual aplicamos las relaciones (4.118) y (4.119):

$$\hat{\rho}^2(t) = \hat{\rho}(t), \quad \text{tr}(\rho^2(t)) = 1 \quad (\text{estado puro}), \quad (4.152)$$

$$\hat{\rho}^2(t) \neq \hat{\rho}(t), \quad \text{tr}(\rho^2(t)) < 1 \quad (\text{estado mezclado}). \quad (4.153)$$

El cuadrado de la matriz densidad es dado por

$$\rho^2 = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + 1 + 2x_3 & 2(x_1 - ix_2) \\ 2(x_1 + ix_2) & x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + 1 - 2x_3 \end{bmatrix}.$$

Es decir, si interpretamos (x_1, x_2, x_3) como las coordenadas de un punto en el espacio tridimensional, entonces, (a) ρ representa un estado puro si el punto (x_1, x_2, x_3) se encuentra sobre la superficie de la esfera $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1$; (b) ρ representa un estado mezclado si el punto (x_1, x_2, x_3) está en el interior de la esfera $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1$. Esta interpretación geométrica se ilustra en la Figura 4.11.

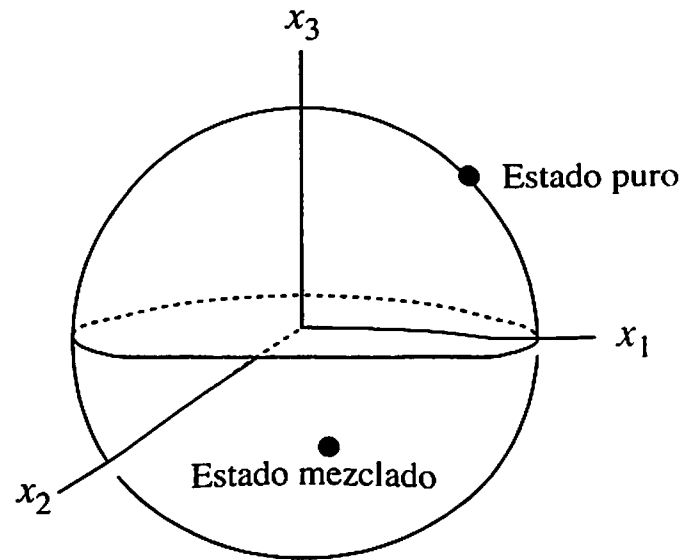


Figura 4.11. La matriz densidad (4.150) representa un estado puro si el punto (x_1, x_2, x_3) está sobre la superficie de una esfera de radio 1 y representa un estado mezclado si el punto (x_1, x_2, x_3) pertenece al interior de la esfera.

Como aplicación específica considérese un haz de electrones y suponga que \mathbf{n} es un vector de longitud 1 que sirve como eje de cuantización. Los ν electrones del haz se dividen en dos grupos, $\nu = \nu_\uparrow + \nu_\downarrow$, donde ν_\uparrow y ν_\downarrow representan, de manera respectiva, el número de electrones con espín hacia arriba (\uparrow) y con espín hacia abajo (\downarrow). La polarización de espín del haz de electrones con respecto al eje de cuantización \mathbf{n} se define como

$$P_n := \frac{\nu_\uparrow - \nu_\downarrow}{\nu_\uparrow + \nu_\downarrow}. \quad (4.154)$$

Un estado de polarización arbitraria se describe por una matriz densidad de la forma (4.150):

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1 - P_z \end{bmatrix}, \quad (4.155)$$

donde $P_{x,y,z}$ son ahora las componentes cartesianas del vector polarización de espín. Las componentes individuales se determinan por una relación análoga a (4.151).

4.9.5 Polarización de un haz de luz

La matriz densidad se usa también para describir la polarización de un haz de luz. El campo electromagnético se describe por un vector campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, un vector campo magnético $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ y una dirección de propagación \mathbf{n} ; el vector \mathbf{r} designa la posición de un punto arbitrario del espacio tridimensional y t es el tiempo. El campo electromagnético es transversal; esto es, en cada instante de tiempo t los vectores $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ y $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ son ortogonales entre sí y forman un plano cuya normal es el vector de propagación \mathbf{n} de la onda (ver sección 9.6.1).

A título de ejemplo, considérese una onda plana monocromática¹⁴ o una (quasi)-monocromática con velocidad de propagación c , longitud de onda λ , frecuencia $\tilde{\nu} = c/\lambda$, frecuencia angular $\omega = 2\pi\tilde{\nu} = 2\pi c/\lambda$, número de onda $k := 2\pi/\lambda = \omega/c$ y vector de onda $\mathbf{k} = k\mathbf{n}$. La onda se describe por el vector campo eléctrico

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t]), \quad (4.156)$$

donde la amplitud $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}'_0 + i\mathbf{E}''_0$ es un vector complejo ($i = \sqrt{-1}$) constante¹⁵. El campo magnético \mathbf{B} se obtiene de la integración de la tercera ecuación (9.48), $\partial\mathbf{B}/\partial t = -\nabla \times \mathbf{E}$:

$$\mathbf{B} = \frac{1}{\omega} (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) = \frac{1}{c} (\mathbf{n} \times \mathbf{E}). \quad (4.157)$$

En general, los vectores \mathbf{E} , \mathbf{B} y \mathbf{n} forman un sistema de coordenadas de mano derecha:

$$\mathbf{n} \times \mathbf{E} = c\mathbf{B}, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{E} = 0. \quad (4.158)$$

Por definición, la polarización de la onda en el punto \mathbf{r} y en el tiempo t es la dirección en la cual apunta el vector campo eléctrico

¹⁴ Una onda monocromática se caracteriza por una única frecuencia.

¹⁵ En una situación más realista, la amplitud $|\mathbf{E}_0|$ no es constante sino que tiene un perfil, digamos gaussiano [72]:

$$|\mathbf{E}_0| = |\mathbf{E}_0| \propto \frac{1}{\sqrt{\sigma}(2\pi)^{1/4}} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{4\sigma^2}\right),$$

donde σ es proporcional al ancho del haz y el plano x - y es transversal al haz.

$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$; dependiendo de la magnitud y de la dirección de los vectores reales \mathbf{E}'_0 y \mathbf{E}''_0 , la onda estará polarizada lineal, circular o elípticamente. Para la caracterización de la polarización introducimos el sistema de helicidad de los fotones como el siguiente sistema ortonormal de vectores unitarios $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$:

1. Elijase como eje \mathbf{e}_3 la dirección de observación \mathbf{n} , caracterizada por las coordenadas esféricas θ y ϕ ; es decir, por las coordenadas cartesianas (Figura 4.12)

$$\mathbf{e}_3 := \mathbf{n} = (x_3, y_3, z_3) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta). \quad (4.159)$$

2. Defínase el vector \mathbf{e}_1 como un vector perpendicular a \mathbf{n} , ubicado en el plano formado por el eje z y el vector \mathbf{n} , con ángulos esféricos¹⁶ $(\theta + \pi/2, \phi)$:

$$\mathbf{e}_1 = (x_1, y_1, z_1) = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, -\sin \theta). \quad (4.160)$$

3. Defínase $\mathbf{e}_2 := \mathbf{e}_3 \times \mathbf{e}_1$ como un vector perpendicular a los vectores \mathbf{n} y \mathbf{e}_1 , con ángulos esféricos $(\pi/2, \phi + \pi/2)$,

$$\mathbf{e}_2 = (x_2, y_2, z_2) = (-\sin \phi, \cos \phi, 0). \quad (4.161)$$

En el sistema de helicidad de los fotones, la *polarización* de la onda electromagnética se define en términos de la amplitud del campo eléctrico $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}'_0 + i\mathbf{E}''_0$, como sigue:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_k := \frac{\mathbf{E}_0}{|\mathbf{E}_0|} = \alpha \mathbf{e}_1 + \beta \mathbf{e}_2, \quad \text{con } |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1, \quad (4.162)$$

para números complejos apropiados α y β . La luz tiene *polarización elíptica* si $\boldsymbol{\varepsilon}_k$ se expresa en la forma (4.162), como una superposición (compleja) de los vectores \mathbf{e}_1 y \mathbf{e}_2 . Cuando

$$\boldsymbol{\varepsilon}_k = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_1 \pm \mathbf{e}_2), \quad (4.163)$$

la luz tiene *polarización circular*, con helicidad positiva (+) o negativa (-). Similarmente, si $(\alpha, \beta) = (1, 0)$ o $(\alpha, \beta) = (0, 1)$, se tiene *polarización lineal* en la dirección \mathbf{e}_1 o en la dirección \mathbf{e}_2 .

¹⁶ Usar $\sin(x + \pi/2) = \cos x$, $\cos(x + \pi/2) = -\sin x$, $\sin(\pi/2) = 1$ y $\cos(\pi/2) = 0$.

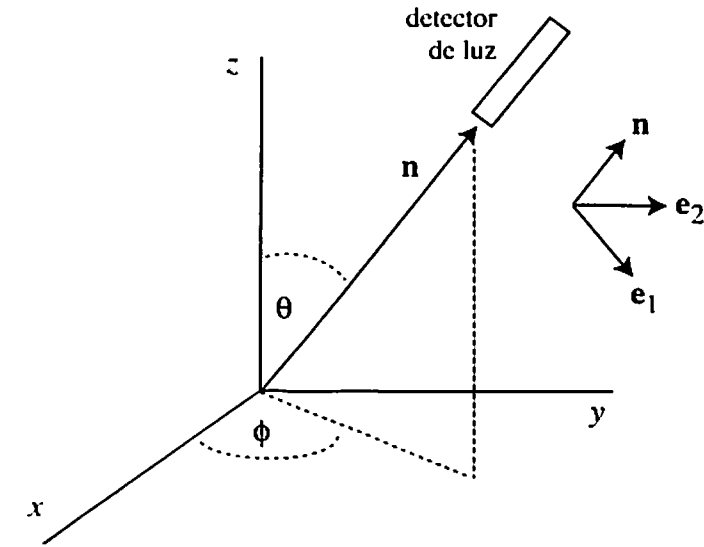


Figura 4.12. Los fotones se observan en una dirección \mathbf{n} que se caracteriza por los ángulos en coordenadas esféricas (θ, ϕ) . Los tres vectores unitarios $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{n})$ definen el sistema de helicidad de los fotones.

Con el propósito de descomponer el campo eléctrico en sus componentes \mathbf{e}_1 y \mathbf{e}_2 , combínense (4.156) y (4.162):

$$\mathbf{E} = |\mathbf{E}_0| (\alpha_1 \mathbf{e}_1 + \alpha_2 \mathbf{e}_2) \exp(i[kz - \omega t]), \quad (4.164)$$

donde $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kz$. Los coeficientes α_1 y α_2 son, en general, números complejos, que se pueden escribir en forma polar:

$$\alpha_1 = |\alpha_1| \exp(i\delta_1), \quad \alpha_2 = |\alpha_2| \exp(i\delta_2). \quad (4.165)$$

En consecuencia, el campo eléctrico se expresa en la forma

$$\mathbf{E} = \psi_1 \mathbf{e}_1 + \psi_2 \mathbf{e}_2, \quad (4.166)$$

donde hemos introducido las ondas

$$\begin{aligned} \psi_1 &:= \overbrace{|\mathbf{E}_0| |\alpha_1|}^{:=a_1} \exp(i[kz - \omega t + \delta_1]), \\ \psi_2 &:= \overbrace{|\mathbf{E}_0| |\alpha_2|}^{:=a_2} \exp(i[kz - \omega t + \delta_2]), \end{aligned} \quad (4.167)$$

con amplitudes a_1 y a_2 y con sus respectivas fases δ_1 y δ_2 .

Considérese ahora una onda $\psi := \psi_1 + \psi_2$ formada como una superposición lineal de ψ_1 y de ψ_2 . La intensidad de la onda resultante se expresa en la forma¹⁷

$$I := \langle |\psi_1 + \psi_2|^2 \rangle_t = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta_1 - \delta_2). \quad (4.168)$$

donde la última contribución es el *término de interferencia* y

$$\begin{aligned} I_1 &:= \langle |\psi_1|^2 \rangle_t = |\mathbf{E}_0|^2 |\alpha_1|^2 = a_1^2, \\ I_2 &:= \langle |\psi_2|^2 \rangle_t = |\mathbf{E}_0|^2 |\alpha_2|^2 = a_2^2. \end{aligned} \quad (4.169)$$

En 1852 George Gabriel Stokes introdujo los parámetros [73]

$$\begin{aligned} I_0 &:= \langle \psi_1 \psi_1^* + \psi_2 \psi_2^* \rangle_t = I_1 + I_2, \\ Q &:= \langle \psi_1 \psi_1^* - \psi_2 \psi_2^* \rangle_t = I_1 - I_2, \\ U &:= \langle \psi_1 \psi_2^* + \psi_1^* \psi_2 \rangle_t = 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta_1 - \delta_2), \\ V &:= -i \langle (\psi_1 \psi_2^* - \psi_1^* \psi_2) \rangle_t = 2\sqrt{I_1 I_2} \sin(\delta_1 - \delta_2). \end{aligned} \quad (4.170)$$

donde $*$ es el complejo conjugado. Con estos parámetros construimos el *vector polarización* (o vector de Stokes [74, 72]), así:

$$\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3), \quad P_1 := \frac{Q}{I_0}, \quad P_2 := \frac{U}{I_0}, \quad P_3 := \frac{V}{I_0}. \quad (4.171)$$

El parámetro I_0 es la intensidad del haz; P_1 representa el exceso de intensidad de la luz transmitida con polarización lineal a lo largo del eje e_1 con respecto a la luz transmitida a lo largo del eje e_2 . El parámetro P_2 tiene una interpretación similar a P_1 , excepto que es el grado de polarización lineal es con respecto a los ejes orientados a 45° y 135° , a la derecha de los ejes previos e_1 y e_2 : $P_2 = (I_{45} - I_{135})/I_0$. Finalmente, la componente P_3 es el grado de polarización circular [67, 72], es decir, si las intensidades para helicidad positiva (+) y para helicidad negativa (-) son I_+ e I_- , entonces, $P_3 = (I_+ - I_-)/I_0$.

¹⁷ El símbolo $\langle \dots \rangle_t$ indica un promedio temporal sobre un intervalo de tiempo suficientemente largo. En el caso del campo (4.156), cada cantidad A a promediar es independiente del tiempo, así que $\langle A \rangle_t = A$.

En *conclusión*, dada la dirección de observación \mathbf{n} , un estado general de polarización de la luz se determina midiendo una polarización circular P_3 y dos polarizaciones lineales independientes, P_1 y P_2 . Con base en (3.3), al vector polarización le podemos asociar una matriz densidad

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + P_3 & P_1 - iP_2 \\ P_1 + iP_2 & 1 - P_3 \end{bmatrix}. \quad (4.172)$$

A partir de la matriz densidad ρ se puede obtener la componente k -ésima del vector polarización por medio de la relación (3.4),

$$P_k = \text{tr}(\rho \sigma_k), \quad k = 1, 2, 3. \quad (4.173)$$

Es de anotar que el vector polarización se introdujo con base en un análisis clásico, pero se requiere de la cuantización del campo electromagnético para la introducción del concepto de estado (puro y mezclado) de la radiación electromagnética y para su descripción con una matriz densidad [67]. El estado mezclado aparece debido a que, en general, la *radiación es incoherente*; es decir, está formada por un gran número de ondas que son independientes las unas de las otras y tienen un amplio espectro de frecuencias.

Con el propósito de visualizar el estado de polarización de un haz de luz, escribimos el vector polarización \mathbf{P} en coordenadas esféricas (Figura 4.13). Es estándar el uso de los ángulos $\theta := \pi/2 - 2\beta$ y $\phi := 2\gamma$, con los cuales escribimos¹⁸:

$$\begin{aligned} P_1 &= I_0 \cos(2\beta) \cos(2\gamma), \\ P_2 &= I_0 \cos(2\beta) \sin(2\gamma), \\ P_3 &= I_0 \sin(2\beta). \end{aligned} \quad (4.174)$$

Es decir, la elipticidad β y el ángulo azimutal γ se definen por

$$\begin{aligned} \tan(2\gamma) &= \frac{P_2}{P_1}, \quad \sin(2\beta) = \frac{P_3}{P}, \\ \tan(2\beta) &= \frac{P_3}{\sqrt{P_1^2 + P_2^2}}. \end{aligned} \quad (4.175)$$

¹⁸ $\sin(\pi/2 - 2\beta) = \cos(2\beta)$, $\cos(\pi/2 - 2\beta) = \sin(2\beta)$.

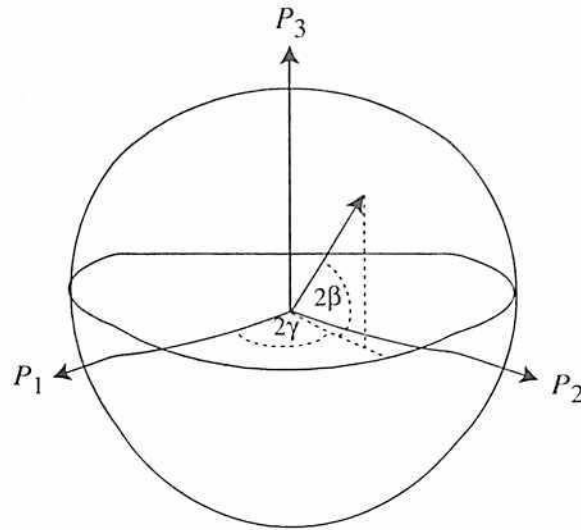


Figura 4.13. Esfera de Poincaré para representar la polarización de una onda monocromática.

La elipticidad β , que representa la razón de los ejes menor y mayor de la elipse, $\tan \beta = \pm b/a$, satisface $-\pi/4 < \beta \leq \pi/4$. Los valores positivos o negativos de β indican que la helicidad es positiva o negativa, respectivamente. En un haz polarizado linealmente $\beta = 0$ y en luz polarizada circularmente $\beta = \pi/4$.

El ángulo azimutal γ es el formado entre el eje mayor y el eje-x; él satisface $0 \leq \gamma < \pi$. Los valores negativos de este ángulo son equivalentes a los positivos después de añadir π al ángulo.

El grado de polarización total P , el grado de polarización lineal P_{lin} y el grado de polarización circular P_{cir} se definen como

$$P := \sqrt{P_1^2 + P_2^2 + P_3^2},$$

$$P_{lin} := \sqrt{P_1^2 + P_2^2}, \quad P_{cir} := P_3. \quad (4.176)$$

En el caso de luz monocromática (estado puro) se satisface $P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 = 1$. Si la luz es cuasi-monocromática (estado mezclado) $P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 < 1$. Si la luz es incoherente, $P = 0$.

4.10 Entrelazamiento

La teoría cuántica, con más de cien años de existencia, ha creado nuevas posibilidades para transmitir información mediante procedimientos que no se pueden explicar en términos de conceptos clásicos. Estas posibilidades se fundamentan en el fenómeno de entrelazamiento (*entanglement*) entre las partes de un sistema cuántico, que es una propiedad que se conoce desde los comienzos de la mecánica cuántica [75]: Schrödinger se refirió a este fenómeno con el nombre de *Verschränkung*, en un artículo de dos partes [76] en el que discutió el trabajo de Einstein, Podolsky y Rosen (EPR) [77].

Los estados entrelazados desempeñan hoy en día un papel importante por su posible aplicación en comunicaciones cuánticas, en procesos de información y computación cuántica, en especial en teleportación, en esquemas criptográficos y en decoherencia en computadores cuánticos [78]. Los conceptos básicos se relacionan con la descripción de estados mediante el operador densidad.

Considérese un sistema cuántico compuesto de dos subsistemas físicamente distintos (distinguidos o indistinguidos), digamos A y B . El espacio de Hilbert asociado con el sistema es el producto directo de los subespacios de Hilbert de las partes del sistema: $\mathcal{H}_{AB} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$. Por definición, un *estado puro separable* $|\Psi^{(AB)}\rangle$ es aquel que se puede expresar como el producto directo de los estados de los subsistemas:

$$|\Psi^{(AB)}\rangle = |\psi^{(A)}\rangle \otimes |\psi^{(B)}\rangle.$$

Es decir, el estado se escribe como un producto de 2 estados tales que cada uno de ellos describe uno de los subsistemas¹⁹. En términos del operador densidad, la definición se expresa así:

$$\hat{\rho}^{(AB)} = \underbrace{|\psi^{(A)}\rangle\langle\psi^{(A)}|}_{:=\hat{\rho}^{(A)}} \otimes \underbrace{|\psi^{(B)}\rangle\langle\psi^{(B)}|}_{:=\hat{\rho}^{(B)}} = \hat{\rho}^{(A)} \otimes \hat{\rho}^{(B)}.$$

¹⁹ Los conceptos se generalizan fácilmente a un sistema compuesto por p partes. En este caso, un estado puro se expresa como el producto

$$|\Psi\rangle = |\psi^{(1)}\rangle \otimes |\psi^{(2)}\rangle \otimes \dots \otimes \dots \otimes |\psi^{(p)}\rangle.$$

Por definición, un *estado separable* (puro o mezclado) es aquel que se describe por un operador densidad $\hat{\rho}$ de la forma

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^{(AB)} &= \sum_i W_i \overbrace{|\psi_i^{(A)}\rangle\langle\psi_i^{(A)}|} \otimes \overbrace{|\psi_i^{(B)}\rangle\langle\psi_i^{(B)}|} \\ &= \sum_i W_i \hat{\rho}_i^{(A)} \otimes \hat{\rho}_i^{(B)},\end{aligned}\quad (4.177)$$

con coeficientes positivos $\{W_1, W_2, \dots\}$ cuya suma es igual a uno,

$$\sum_i W_i = 1.$$

Por definición, un *estado entrelazado* (puro o mezclado) es aquel que no es separable; es decir, aquel que se describe por un operador densidad $\hat{\rho}$ que no admite la descomposición (4.177):

$$\hat{\rho}^{(AB)} \neq \sum_i W_i \hat{\rho}_i^{(A)} \otimes \hat{\rho}_i^{(B)}.\quad (4.178)$$

En general, en el caso de un estado entrelazado descrito por $\hat{\rho}^{(AB)}$:

- Los subsistemas entrelazados (A y B) no son independientes²⁰ el uno del otro y sus propiedades cuánticas están interrelacionadas de manera estrecha.
- Existen correlaciones cuánticas entre A y B que son de naturaleza diferente a las correlaciones entre dos sistemas clásicos.

En consecuencia conviene cuantificar el grado de correlación cuántica (“entanglement”) entre los subsistemas A y B mediante la introducción de una cantidad apropiada [78, 79, 80, 81], pero una definición universal de esta entidad no existe aún hoy en día. La importancia de encontrarla está, por ejemplo, en el hecho de que la teoría de información cuántica busca aplicar el entrelazamiento cuántico como un recurso tecnológico para la realización de operaciones sobre los estados cuánticos y para la futura construcción de nuevos dispositivos de comunicación.

²⁰ Si los subsistemas A y B fueran independientes el estado del sistema total se podría escribir como el producto del estado de A por el estado de B .

La *descomposición de Schmidt* es una de las principales herramientas para estudiar el entrelazamiento. Si se tiene un sistema cuántico que consta de dos subsistemas A y B , entonces, en general, el estado $|\Psi^{(AB)}\rangle$ se puede expresar en la forma

$$|\Psi^{(AB)}\rangle = \sum_{ij} a_{ij} |u_i^{(A)}\rangle \otimes |u_j^{(B)}\rangle,\quad (4.179)$$

donde

$$\begin{aligned}|u_i^{(A)}\rangle, & \quad i = 1, 2, \dots, N_A, \\ |u_j^{(B)}\rangle, & \quad j = 1, 2, \dots, N_B.\end{aligned}\quad (4.180)$$

son conjuntos completos de vectores base ortonormales en sus respectivos espacios de Hilbert, $\mathcal{H}^{(A)}$ y $\mathcal{H}^{(B)}$. Para facilitar la manipulación de los $N_A N_B$ términos que intervienen en el desarrollo anterior se puede hacer uso de la *descomposición de Schmidt*: Sea $|\Psi^{(AB)}\rangle$ un estado puro de un sistema compuesto, formado por dos partes A y B . Entonces, existen estados ortonormales para A y estados ortonormales para B tales que

$$|\Psi^{(AB)}\rangle = \sum_i^{N_A} \lambda_i |\psi_i^{(A)}\rangle \otimes |\psi_i^{(B)}\rangle,\quad (4.181)$$

donde $N_A \leq N_B$ y los coeficientes de Schmidt λ_i son números reales no negativos que satisfacen $\sum_i \lambda_i^2 = 1$. Los kets

$$\begin{aligned}|\psi_i^{(A)}\rangle, & \quad i = 1, 2, \dots, N_A, \\ |\psi_j^{(B)}\rangle, & \quad j = 1, 2, \dots, N_B,\end{aligned}\quad (4.182)$$

son conjuntos base ortonormales que pertenecen respectivamente a los espacios de Hilbert $\mathcal{H}^{(A)}$ y $\mathcal{H}^{(B)}$. Con la incorporación de las fases complejas en los conjuntos base los coeficientes λ_i de la expansión (4.181) son, entonces, reales positivos. El estado puro $|\Psi^{(AB)}\rangle$ describe entrelazamiento entre A y B si y sólo si hay más de un término en la expansión (4.181).

Ejemplo. El estado singlete de dos partículas de espín 1/2 es una combinación lineal de dos estados puros separables:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A \uparrow\rangle \otimes |B \downarrow\rangle - |A \downarrow\rangle \otimes |B \uparrow\rangle).$$

donde A y B identifican los subsistemas y las flechas se refieren a los valores del número cuántico magnético: \uparrow si $\mu = 1/2$ y \downarrow si $\mu = -1/2$. El operador densidad asociado con $|\Psi\rangle$ es:

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= |\Psi\rangle\langle\Psi| = \frac{1}{2} (|A \uparrow\rangle \otimes |B \downarrow\rangle - |A \downarrow\rangle \otimes |B \uparrow\rangle) \\ &\quad (\langle A \uparrow| \otimes \langle B \downarrow| - \langle A \downarrow| \otimes \langle B \uparrow|) \\ &= \frac{1}{2} |A \uparrow\rangle\langle A \uparrow| \otimes |B \downarrow\rangle\langle B \downarrow| - \frac{1}{2} |A \downarrow\rangle\langle A \uparrow| \otimes |B \uparrow\rangle\langle B \downarrow| \\ &\quad - \frac{1}{2} |A \uparrow\rangle\langle A \downarrow| \otimes |B \downarrow\rangle\langle B \uparrow| + \frac{1}{2} |A \downarrow\rangle\langle A \downarrow| \otimes |B \uparrow\rangle\langle B \uparrow|. \end{aligned}$$

Es decir, $\hat{\rho}$ se expresa en la forma

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \hat{\rho}_{\uparrow\uparrow}^{(A)} \otimes \hat{\rho}_{\downarrow\downarrow}^{(B)} - \frac{1}{2} \hat{\rho}_{\uparrow\downarrow}^{(A)} \otimes \hat{\rho}_{\downarrow\uparrow}^{(B)} - \frac{1}{2} \hat{\rho}_{\downarrow\uparrow}^{(A)} \otimes \hat{\rho}_{\uparrow\downarrow}^{(B)} + \frac{1}{2} \hat{\rho}_{\downarrow\downarrow}^{(A)} \otimes \hat{\rho}_{\uparrow\uparrow}^{(B)},$$

con $\hat{\rho}_{\uparrow\uparrow}^{(A)} := |A \downarrow\rangle\langle A \uparrow|$ y definiciones similares para los demás proyectores. El estado $\hat{\rho}$ es entrelazado como consecuencia de la presencia de los sumandos segundo y tercero, que son contribuciones que no tienen análogo clásico.

4.11 Problemas

1 Considérese el oscilador cuártico

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} p^2 + V(q), \quad V(q) := V_0 + V_2 q^2 + V_4 q^4, \quad (4.183)$$

donde V_0, V_2 y V_4 son parámetros reales. Para cada uno de los cuatro casos que se muestran en la Figura 4.14, suponga que en el instante $t = 0$ se hace una medición de la energía y que el resultado lo expresa en la forma $E_n - \Delta E \leq \text{energía} \leq E_n$, con $\Delta E \ll E_n$. (a) Asigne valores numéricos a estas cantidades y construya en el espacio de fase los estados mezclados correspondientes al instante $t = 0$. (b) Seleccione una densidad de probabilidad inicial $\rho(q, p, 0)$. (c) Escriba

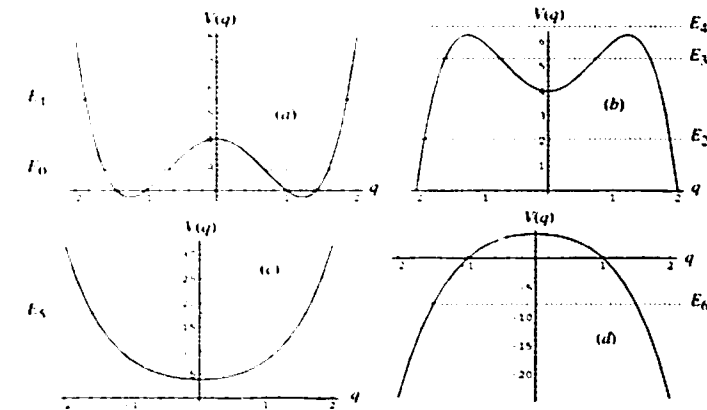


Figura 4.14. La forma del potencial cuártico depende de los signos de los parámetros V_2 y V_4 : (a) $V_2 < 0, V_4 > 0$; (b) $V_2 > 0, V_4 < 0$; (c) $V_2 > 0, V_4 > 0$; (d) $V_2 < 0, V_4 < 0$. Las Figuras se construyeron con $V_0 = 4, |V_2| = 3$ y $|V_4| = 1$. Las líneas horizontales punteadas representan la energía total de la partícula, cuyo valor está determinado por las condiciones iniciales $(q(t_0), p(t_0))$.

la ecuación que determina el estado mezclado en cualquier instante $t > 0$.

2. Considere el caso de una partícula en presencia de un campo eléctrico. (a) Estudie el comportamiento de la densidad de probabilidad (4.57) en el espacio de fase y (b) determine los promedios estadísticos de la posición y del momento.

3. Considere un oscilador armónico forzado, con hamiltoniano

$$H(q, p, t) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 q^2 - \theta(t - t_0) F(t) q, \quad (4.184)$$

donde $F(t)$ es una función real que representa una fuerza espacialmente uniforme y $\theta(t - t_0) = 0$ si $t < t_0$ y $\theta(t - t_0) = 1$ si $t > t_0$. Resuelva la ecuación de Liouville clásica y determine los promedios estadísticos de la posición y del momento.

4. Considere el oscilador armónico forzado del problema 4.2, excepto que el sistema es cuántico. Resolver la ecuación de Liouville cuántica [82].

5. Considere un átomo hidrogenoide con carga nuclear Ze . La energía electrónica en el estado base es

$$\varepsilon_1 = -\frac{1}{2} Z^2 \varepsilon_0, \quad \varepsilon_0 = 27,211 eV. \quad (4.185)$$

Suponga que en t_0 usted hace un experimento en el cual mide la energía electrónica y el número cuántico magnético orbital m_l , encontrando como resultado

$$\varepsilon_1 \leq \text{energía} \leq \varepsilon_2, \quad m_l = 0. \quad (4.186)$$

(a) ¿Qué estados puros conforman el estado mezclado? (b) Suponga que existe además evidencia experimental según la cual los estados con espín hacia arriba (\uparrow) son dos veces más probables que los estados con espín hacia abajo (\downarrow). Construya el operador densidad $\hat{\rho}(t_0)$ y la matriz densidad. (c) Determine el promedio estadístico de la energía.

6. Considere un péndulo de longitud ℓ y masa m , que se describe por el hamiltoniano [24]

$$H(\theta, p) = \frac{p^2}{2m\ell^2} + K \cos \theta \delta_D \left(\frac{t}{T} \right),$$

$$\delta_D \left(\frac{t}{T} \right) := \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta \left(\frac{t}{T} - n \right), \quad (4.187)$$

donde (θ, p) son variables canónicamente conjugadas, $K = -mg\ell$ es la intensidad del impulso y T el período con el cual es aplicado. Formule y resuelva la ecuación de Liouville [83]. Tal como se sugiere en la Figura 4.15 considere dos etapas: (a) la de forzamiento, (b) la evolución libre.

7. Demuestre las propiedades del operador densidad que se enuncian en la sección 4.8.

8. Considere un conjunto estadístico tal que, en el instante inicial t_0 , $(3/4)$ de los elementos del conjunto están en el estado puro $|A\rangle = 0,4|0\rangle + 0,3|1\rangle$ y $1/4$ de ellos en el estado puro $|B\rangle = 0,6|0\rangle - 0,8i|1\rangle$. Construya la matriz densidad para cualquier instante de tiempo $t \geq t_0$. Suponga que los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$ son ortonormales y forman parte de una base infinito-dimensional.

9. Un electrón (espín $s = 1/2$) se encuentra en un estado con número cuántico magnético de espín $1/2$, es decir, con espín hacia arriba (\uparrow). Escriba la matriz densidad en la base de los estados propios de espín: $\hat{s}^2 |s, \mu\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, \mu\rangle$, $\hat{s}_3 |s, \mu\rangle = \mu\hbar |s, \mu\rangle$.

10. (a) El problema anterior, excepto que el electrón está en un estado: (a) con espín hacia abajo (\downarrow), (b) descrito por la superposición

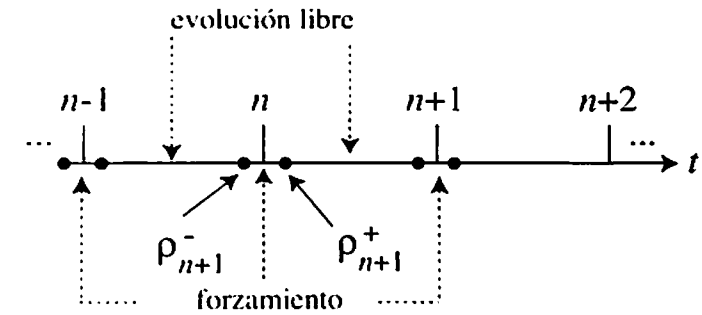


Figura 4.15. Péndulo forzado periódicamente. En cada período T el proceso consta de dos etapas: (a) un forzamiento en el lapso infinitesimal $nT - \varepsilon < t < nT + \varepsilon$ en el que el momento cambia de p_n a p_{n+1} y (b) una evolución libre en el intervalo $nT < t < (n+1)T$, en la cual el momento p_{n+1} se conserva pero el ángulo cambia de θ_n a θ_{n+1} . Estos procesos inducen un cambio en la densidad de probabilidad $\rho(\theta, p, t)$. Notación: $\rho_{n+1}^{\pm}(\theta, p) := \rho(\theta, p, nT \pm \varepsilon)$.

$|\psi\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle$, donde α y β son números complejos o reales que satisfacen $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. ¿Representa la matriz densidad resultante un estado puro o un estado mezclado?

11. Considere una partícula de masa m con un grado de libertad, en un estado descrito por el operador densidad $\hat{\rho}$. Seleccione como base los kets (im)propios del operador posición \hat{q} . (a) Escriba una expresión para: (a) el valor esperado de la posición, (b) el valor esperado del momento.

12. Considere un sistema mecánico cuántico de ν partículas con hamiltoniano \hat{H} independiente del tiempo, que satisface la ecuación de valores propios $\hat{H} |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle$. La probabilidad de encontrar el sistema en el estado $|E_n\rangle$, con energía E_n , es²¹

$$p_n = N_0 \exp(-\beta E_n), \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (4.188)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura del sistema y N_0 una constante de normalización. Demuestre que el operador densidad que representa este sistema es

$$\hat{\rho}(\beta) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H}),$$

²¹ La función de probabilidad p_n dada por (4.188) se conoce con el nombre de *distribución de Boltzmann*.

$$Z(\beta, a) := \frac{1}{N_0} = \text{tr} \left(\exp(-\beta \hat{H}) \right). \quad (4.189)$$

$Z(\beta, a)$ se conoce como función de partición canónica.

13. Aplique el resultado del problema anterior al caso de un oscilador armónico de un grado de libertad de masa m y frecuencia ω_0 . Demuestre que

$$Z(\beta, a) = \left[2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_0 \right) \right]^{-1}. \quad (4.190)$$

14. Sea \hat{B} un operador que representa una variable dinámica. Demostrar la relación

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{B} \rangle = \text{tr} \left(\frac{d\hat{B}}{dt} \hat{\rho} \right). \quad (4.191)$$

15. Considere una matriz densidad ρ finita, de dimensión $M \times M$. ¿Cuántos parámetros reales e independientes son necesarios para determinar ρ ? ¿Cuántos observables independientes se deben medir para determinarla?

16. Considere un haz de partículas con espín $s = 1/2$ (por ejemplo, un haz de electrones) e interécese sólo por la polarización o propiedades de orientación del espín. (a) Determine la matriz densidad ρ suponiendo que conoce el vector polarización \mathbf{P} . (b) ¿Qué le sucede a la polarización del haz cuando éste pasa a través de un campo magnético \mathbf{B} ?

17 Como generalización de (4.150), cualquier matrix densidad ρ de dimensión $N \times N$ se puede expandir en una base de matrices hermiticas, ortogonales, de traza nula [84]:

$$\rho = \frac{1}{N} \left(\mathbf{1} + \sqrt{\frac{N(N-1)}{2}} \mathbf{x} \cdot \boldsymbol{\lambda} \right),$$

donde \mathbf{x} es un vector de $N^2 - 1$ componentes. Analice esta afirmación en el caso de una matriz densidad de dimensión 3×3 , con ayuda de las matrices 3×3 de Gell-Mann [84, 85], que se construyen con ayuda de las matrices de Pauli y satisfacen el álgebra de Lie de $SU(3)$:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &:= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, & \lambda_2 &:= \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\ \lambda_3 &:= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, & \lambda_4 &:= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\ \lambda_5 &:= \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{bmatrix}, & \lambda_6 &:= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \\ \lambda_7 &:= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}, & \lambda_8 &:= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Las matrices anteriores son de traza nula y satisfacen

$$\text{tr}(\lambda_\alpha \lambda_\beta) = 2\delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 0, 1, 2, \dots, 8,$$

con la matriz adicional

$$\lambda_0 := \sqrt{\frac{2}{3}} \mathbf{1} = \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Parte II

**SISTEMAS EN
EQUILIBRIO ESTADÍSTICO**

5 Sistemas en equilibrio estadístico

Los propósitos del presente capítulo son los siguientes: (a) establecer las bases para el estudio de sistemas en equilibrio estadístico, (b) definir los conceptos de información y entropía estadística (o entropía de Shannon), (c) describir y aplicar el método de Jaynes para deducir la mecánica estadística, (d) introducir los conjuntos microcanónico, canónico y grancanónico, al igual que deducir las relaciones básicas que los caracterizan.

5.1 Conjuntos en equilibrio estadístico

La evolución temporal de un sistema mecánico en un estado mezclado está gobernada por la ecuación de Liouville, clásica (4.32) o cuántica (4.89):

$$\frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} = \{H(q, p, t), \rho(q, p, t)\}, \quad \text{sistema clásico, (5.1)}$$
$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)], \quad \text{sistema cuántico, (5.2)}$$

donde $H(q, p, t)$ y $\hat{H} = H(\hat{q}, \hat{p}, t)$ representan el hamiltoniano del sistema, clásico y cuántico respectivamente.

Definición. Considérese un sistema mecánico (clásico o cuántico) con un Hamiltoniano que no depende de manera explícita del tiempo. El sistema está en un *estado estacionario* o en un *estado de equilibrio estadístico* si:

$$\frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} = \{H(q, p), \rho(q, p, t)\} = 0, \quad \text{sistema clásico, (5.3)}$$
$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] = 0, \quad \text{sistema cuántico. (5.4)}$$

En el caso en que el sistema mecánico se encuentre en equilibrio estadístico, ni la densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ ni el operador densidad $\hat{\rho}(t)$ cambian con el tiempo.

5.1.1 Sistema clásico en equilibrio estadístico

En todo sistema hamiltoniano clásico de f grados de libertad la densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ es una constante de movimiento ya que satisface la ecuación de Liouville (4.31), $d\rho(q(t), p(t), t)/dt = 0$. En un sistema en equilibrio estadístico (5.3), tanto el hamiltoniano $H(q, p)$ como la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$ no dependen de manera explícita del tiempo y el corchete de Poisson entre ellos se anula, $\{H(q, p), \rho(q, p)\} = 0$.

La solución general $\rho(q, p)$ de la ecuación $\{H(q, p), \rho(q, p)\} = 0$ se construye como una función arbitraria, bien comportada, que depende de aquellas constantes de movimiento del sistema que no conlleven una dependencia explícita del tiempo:

$$\rho(q, p) = \rho(u_1(q, p), u_2(q, p), u_3(q, p), \dots), \quad (5.5)$$

$$u_n(q, p) := u_n(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) = c_n. \quad (5.6)$$

El parámetro c_n es una constante que da el valor numérico del observable en consideración, $u_n(q, p)$.

En concordancia con Josiah Willard Gibbs (1839–1903), padre de la mecánica estadística clásica [7], supondremos que en el estado de equilibrio sólo deben intervenir en (5.5) *constantes de movimiento aditivas* [49]; esto es, constantes de movimiento que en buena aproximación se construyan como la suma de constantes de movimiento asociadas con los subsistemas en que dividamos el sistema físico bajo estudio. Entre estas constantes está la energía $H(q, p) = E$, el momento lineal total \mathbf{P} y el momento angular orbital total \mathbf{L} del sistema. En otras palabras, para describir un sistema hamiltoniano, en un estado de equilibrio estadístico, elegimos la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$ en la forma

$$\rho(q, p) = \rho(H(q, p; a), \mathbf{P}, \mathbf{L}, \nu). \quad (5.7)$$

Las constantes de movimiento \mathbf{P} y \mathbf{L} sólo se necesitan si el sistema se traslada o rota como un todo en el espacio, respectivamente.

En (5.7) hemos incluido una dependencia del número de partículas $\nu = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$, con el propósito de estudiar así sistemas abiertos o sistemas en que se presentan reacciones químicas; N se refiere al número de especies químicas presentes en el sistema y ν_j al número de partículas de la especie j .

5.1.2 Sistema cuántico en equilibrio estadístico

En el caso de un sistema cuántico, la definición (5.4) implica que en un estado estacionario o de *equilibrio estadístico*: (a) el hamiltoniano \hat{H} y el operador densidad $\hat{\rho}$ no dependen de manera explícita del tiempo; (b) el conmutador entre \hat{H} y $\hat{\rho}$ se anula, $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$; (c) esto último implica que el operador densidad $\hat{\rho}$ es una constante de movimiento; (d) por razones similares a las enunciadas en (5.7) para el caso clásico, la descripción cuántica de un estado de equilibrio estadístico se hará con base en un operador densidad de la forma

$$\hat{\rho} = \rho(\hat{H}, \hat{P}, \hat{L}, \hat{S}, \hat{\nu}), \quad (5.8)$$

donde $\hat{H}, \hat{P}, \hat{L}, \hat{S}, \hat{\nu} = (\hat{\nu}_1, \hat{\nu}_2, \dots, \hat{\nu}_N)$ son operadores que representan la energía, el momento lineal total, el momentum angular orbital total, el espín total y el número de partículas del sistema, respectivamente. Los valores propios de un operador número $\hat{\nu}_n$ (de partículas) son los números enteros positivos: $0, 1, 2, 3, \dots$.

Como consecuencia de la relación $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$, se concluye que en el estado de equilibrio estadístico el hamiltoniano \hat{H} y el operador densidad $\hat{\rho}$ admiten un conjunto común de kets propios:

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle, \quad \hat{\rho}|\phi_n\rangle = p_n|\phi_n\rangle. \quad (5.9)$$

En la *base de energía* generada por estos kets, el operador unidad admite la descomposición espectral

$$\hat{1} = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|, \quad (5.10)$$

donde se suma sobre la parte discreta (kets propios) y se integra sobre la parte continua (kets impropios). Así, en el *estado de equilibrio*

estadístico la matriz densidad y la matriz hamiltoniano se pueden diagonalizar de manera simultánea en la base de energía:

$$\begin{aligned}\rho_{nm}(t) &:= \langle \phi_n | \hat{\rho}(t) | \phi_m \rangle = p_n \delta_{nm}, \\ H_{nm} &:= \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m \rangle = E_n \delta_{nm}.\end{aligned}\quad (5.11)$$

El símbolo $p_n := \rho_{nn}$ designa la probabilidad de encontrar el sistema físico en el estado $|\phi_n\rangle$.

Considérese ahora un observable arbitrario \hat{B} y su promedio estadístico $\bar{B}(t) = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{B})$, que calculamos en la base de energía

$$\bar{B}(t) = \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho} \hat{B} | \phi_n \rangle = \sum_n \sum_m \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \hat{B} | \phi_n \rangle.$$

Combinando con (5.11), se concluye que el promedio estadístico de un operador \hat{B} en un sistema en equilibrio estadístico es

$$\bar{B} = \sum_n p_n B_n, \quad \text{con } B_n := \langle \phi_n | \hat{B} | \phi_n \rangle, \quad (5.12)$$

donde, en general, \hat{B} no conmuta con $\hat{\rho}$ o con \hat{H} . En particular, si \hat{B} es una constante de movimiento que no depende explícitamente del tiempo, entonces, \hat{B} se puede diagonalizar de manera simultánea con el hamiltoniano \hat{H} , $[\hat{B}, \hat{H}] = 0$, y en este caso el valor esperado B_n coincide con un valor propio del operador \hat{B} .

5.2 Información y entropía estadística

5.2.1 Información y entropía de Shannon

Considérese un conjunto de \mathcal{N} eventos mutuamente excluyentes (ver (2.4)), con probabilidades $\{p_1, p_2, \dots, p_{\mathcal{N}}\}$, de los cuales se espera que en un ensayo ocurra uno de ellos. Sea k la constante de Boltzmann, $k = 1,38066 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$.

Definimos la *sorpresa* del evento n como el número

$$I(p_n) := -k \ln p_n, \quad (5.13)$$

que interpretamos en dos formas alternativas, equivalentes:

- $I(p_n)$ es la información que se gana si en un ensayo ocurre el evento n (conocimiento a posteriori, es decir, con posterioridad al ensayo).
- $I(p_n)$ es una medida de la falta de información que se tiene sobre la ocurrencia del evento n en el ensayo que se va a realizar (conocimiento a priori, es decir, con anterioridad al ensayo).

Entre más probable sea un evento menos información contiene y viceversa; es decir, la sorpresa disminuye a medida que aumenta la probabilidad del evento y ella es nula cuando el evento es cierto (ver Figura 5.1). La expresión (5.13) se conoce con el nombre de *fórmula de Hartley* [86].

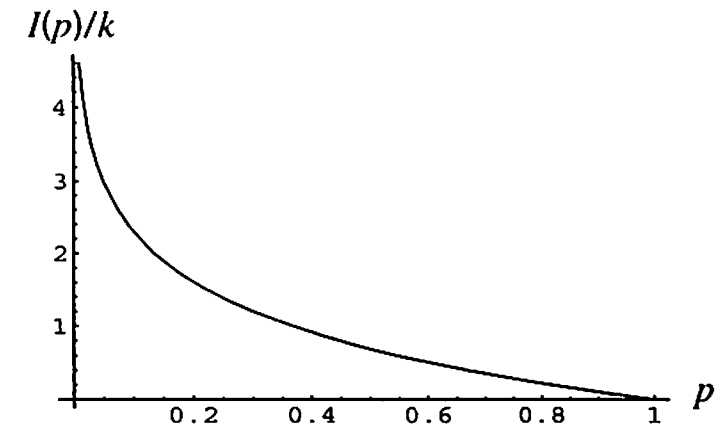


Figura 5.1. Sea p la probabilidad de que ocurra un evento. La *sorpresa* del evento se define como $I = -k \ln p$, donde k es la constante de Boltzmann. La sorpresa es una función monótona decreciente de p que se anula cuando el evento es completamente seguro ($p = 1$).

La propiedad característica de la sorpresa es la aditividad [87]. Considérese un evento $n = a \cap b$ formado por dos eventos independientes a y b , con probabilidades $p_n^{(a)}$ y $p_n^{(b)}$; de la relación (2.6) se tiene que la probabilidad de que el evento a y el evento b ocurran es $p_n = p(a \cap b) = p_n^{(a)} p_n^{(b)}$. Por lo tanto, la sorpresa asociada con el evento compuesto $n = a \cap b$ es $I(p_n^{(a)} p_n^{(b)}) = -k \ln (p_n^{(a)} p_n^{(b)}) = I(p_n^{(a)}) + I(p_n^{(b)})$. Esto es, la sorpresa asociada con la ocurrencia de dos eventos independientes es la suma de las sorpresas asociadas con cada evento.

En 1948 Claude Shannon publicó "A mathematical theory of communication" [8], trabajo que es la base de lo que se denomina hoy en día la *entropía estadística* o entropía de Shannon¹. Se denomina entropía estadística del conjunto de probabilidades $p := \{p_1, p_2, \dots, p_N\}$ a la cantidad

$$S(p) = S(p_1, p_2, \dots, p_N) := \sum_{n=1}^N p_n I(p_n) := -k \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n \quad (5.14)$$

que mide la sorpresa promedio; por convención, $\lim_{p \rightarrow 0} p \ln p = 0$. Se supone que todos los N estados son accesibles, de tal manera que la suma de probabilidades es igual a uno²:

$$\sum_{n=1}^N p_n = 1. \quad (5.15)$$

A la entropía $S(p_1, \dots, p_N)$ se le asigna el siguiente significado:

S = Cantidad promedio de información que se ganaría si ocurriera uno de los N eventos.

S = Cantidad promedio de información que falta por adquirir si se conocen sólo las probabilidades $\{p_1, p_2, \dots, p_N\}$.

¹ Se conoce con el nombre de *información de Shannon* [88] a la cantidad $I_s(p_1, p_2, \dots, p_N) := -S/k$ donde S es dada por (5.14); ver (5.16). La información I_s es una cantidad adimensional, pero en teoría de información o en la ciencia de computación se le asignan unidades que dependen del significado de logaritmo: \ln en base 2, el *bit* (el dígito binario es 0 o 1, verdadero o falso); logaritmo natural en base $e \approx 2.71828$, el *nat*; logaritmo en base 10, el *hartley*. En este libro \ln es logaritmo natural y k es la constante de Boltzmann.

² Algunos tratamientos modernos hacen uso de la *hipótesis de información incompleta* [86], en la cual se reemplaza (5.15) por la condición

$$\sum_{n=1}^M p_n = \Omega.$$

El número Ω , que puede ser diferente de 1, representa el grado de completitud del tratamiento estadístico. Es decir, de un total de N estados en consideración se supone que M son accesibles en los diferentes ensayos que se realicen. En general, M puede ser menor o mayor que N . El origen de la incompletitud se atribuye al conocimiento parcial que tenemos del sistema o a la existencia de estados inaccesibles (incalculables) del sistema.

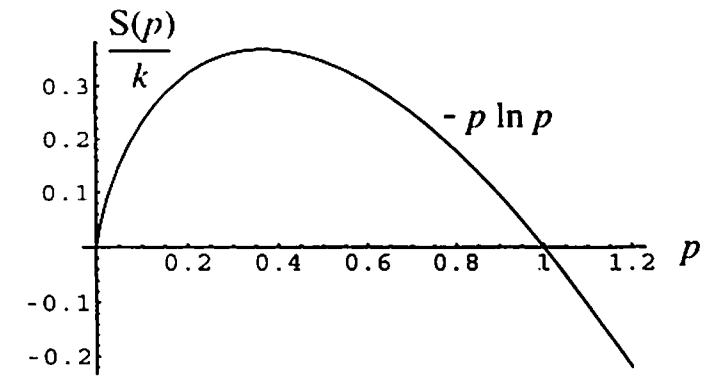


Figura 5.2. La función $g(p) := -p \ln p$ es positiva si $0 \leq p \leq 1$.

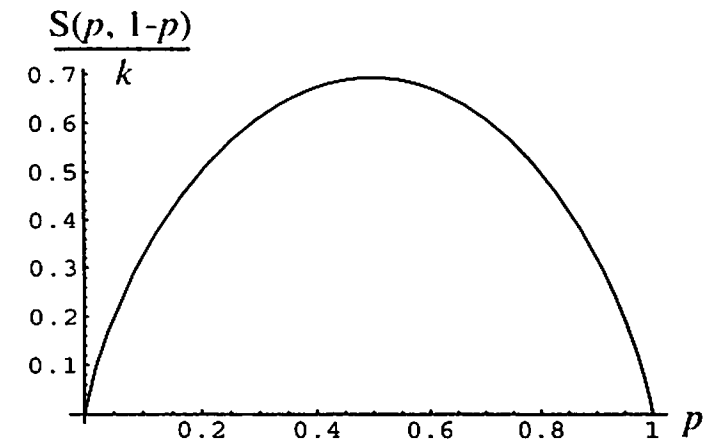


Figura 5.3. Entropía $S(p_1, p_2)/k$ en el caso de un ensayo de Bernoulli, en el que el evento tiene dos posibilidades, con probabilidades $p_1 = p$ y $p_2 = 1 - p$.

Por ejemplo, en el caso de un evento en que existen dos posibilidades con probabilidades $p_1 = p$ y $p_2 = 1 - p$, la entropía estadística es dada por (Figura 5.3).

$$S(p_1, p_2) = -k [p \ln p + (1 - p) \ln(1 - p)].$$

Similarmente, en el caso de un evento con tres posibilidades la entropía es (Figura 5.4)

$$S(p, q) = -k [p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2 + (1 - p_1 - p_2) \ln(1 - p_1 - p_2)].$$

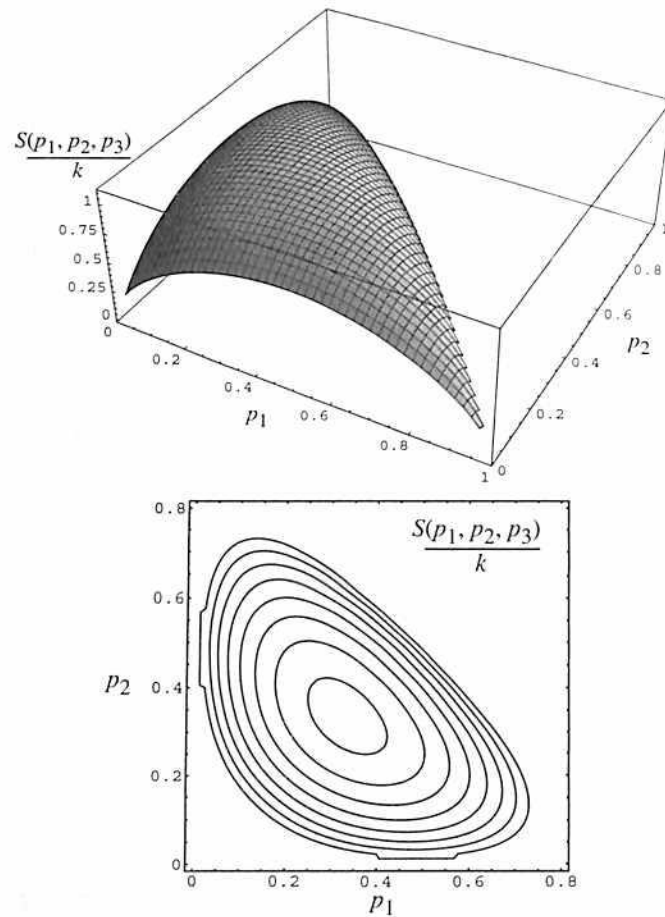


Figura 5.4. Entropía $S(p_1, p_2, p_3)/k$ en el caso de un evento con tres posibilidades, con probabilidades p_1, p_2 y $p_3 = 1 - p_1 - p_2$. En el gráfico inferior se muestran contornos en los que $S(p_1, p_2, p_3)/k$ toma valores constantes.

Como lo anota Shannon [8], la justificación real de la definición (5.14) reside en sus implicaciones. Como avance previo a la sección 5.2.4, el funcional (5.14) para la entropía $S(p)$ es el único que satisface las siguientes propiedades generales:

- $S(p)$ es una cantidad positiva ($S(p) \geq 0$), que toma el valor cero sólo en el caso de que exista certeza absoluta ($p_i = 0$ para todos los estados, excepto para un estado j para el cual $p_j = 1$). En efecto (ver Figura 5.2), la función $g(p) := -p \ln p$, que participa en la definición (5.14) de la entropía, es positiva si $0 \leq p \leq 1$.

- $S(p)$ aumenta de manera monótona cuando se incrementa la incertidumbre, es decir, el número de estados posibles \mathcal{N} .
- La entropía $S(p)$ es aditiva para fuentes independientes de incertidumbre. Esta propiedad se fundamenta en el hecho de que en el caso de dos eventos independientes, la probabilidad de ocurrencia simultánea de ellos es el producto de las probabilidades y, por lo tanto, la entropía es la suma de las entropías (ver propiedad 3 en la sección 5.2.4).
- La entropía $S(p)$ es cóncava³; es decir, [90]

$$S(xp^{(A)} + (1-x)p^{(B)}) \geq xS(p^{(A)}) + (1-x)S(p^{(B)}),$$

donde $p^{(A)}$ y $p^{(B)}$ designan dos probabilidades y x es un parámetro en el intervalo $(0, 1)$.

Las dos últimas propiedades son importantes para deducir la termodinámica a partir de los principios de la mecánica estadística y de la teoría de la información [90].

5.2.2 Otras definiciones de información

En la literatura existen otras medidas de información y de entropía, tanto para el caso discreto como para el caso continuo. En este texto no se hará uso de ellas, pero conviene relacionarlas con un propósito esencialmente informativo, pues son importantes en el estudio de diversos fenómenos y procesos⁴.

Entre aquellas de uso frecuente se tienen [91, 92, 90]:

- *Información de Shannon*

³ Una función $f(x)$ se dice que es *convexa* en un intervalo $[a, b]$ si para dos puntos cualquiera x_1 y x_2 en $[a, b]$,

$$f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \leq \frac{f(x_1) + f(x_2)}{2}.$$

Una función $f(x)$ se dice *cóncava* en un intervalo $[a, b]$ si para dos puntos cualquiera x_1 y x_2 en $[a, b]$ la función $-f(x)$ es convexa en ese intervalo [89].

⁴ La mecánica estadística de sistemas extensivos hace uso de manera predominante del concepto de información de Shannon. El estudio de sistemas no extensivos requiere el empleo de otros conceptos de información

$$I_S(p_1, p_2, \dots, p_N) = \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n, \quad (5.16)$$

$$I_S = \int p(x) \ln p(x) dx. \quad (5.17)$$

Por ejemplo, sea $\psi(\mathbf{r})$ un estado electrónico y $p(\mathbf{r}) := |\psi(\mathbf{r})|^2$ la densidad de probabilidad asociada con la posición \mathbf{r} de la partícula, entonces,

$$I_S = \int p(\mathbf{r}) \log p(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

es una medida de la concentración espacial de la nube electrónica.

■ *Información de Tsallis*

$$I_q(p_1, p_2, \dots, p_N) := \frac{1}{(1-q)} \left[\sum_{n=1}^N (p_n)^q - 1 \right], \quad q > 0. \quad (5.18)$$

donde \mathcal{N} es el número total de microestados del sistema, $\{p_n, n = 1, 2, \dots, \mathcal{N}\}$ son las probabilidades asociadas y q es un parámetro real arbitrario (positivo o negativo). La cantidad I_q es de especial interés para el estudio de *sistemas no extensivos* ya que para un q dado, $I_q(p_1, p_2, \dots, p_N)$ obedece la regla de no-extensividad [62]

$$I_q(A \cup B) = I_q(A) + I_q(B) + (1-q)I_q(A)I_q(B). \quad (5.19)$$

La información (5.18) se reduce a (5.17) en el límite $q \rightarrow 1$.

■ *Información de Rényi* [91]

$$I_q(p_1, p_2, \dots, p_N) := \frac{1}{(1-q)} \ln \left(\sum_{n=1}^N (p_n)^q \right), \quad q > 0, \quad (5.20)$$

donde q es un parámetro real arbitrario, positivo ($q \neq 1$).

■ *Información de Fisher* [92]

$$I_F = \left\langle \left[\frac{d}{dx} \ln p(x) \right]^2 \right\rangle = \int \frac{1}{p(x)} \left(\frac{dp(x)}{dx} \right)^2 dx, \quad (5.21)$$

la cual es el valor esperado $\langle \dots \rangle$ del cuadrado de la derivada de la densidad de probabilidad $p(x)$. Por ejemplo, sea $\psi(\mathbf{r})$ un estado electrónico y $p(\mathbf{r}) := |\psi(\mathbf{r})|^2$ la densidad de probabilidad asociada con la posición \mathbf{r} de la partícula, entonces,

$$I_F = \int \frac{1}{p(\mathbf{r})} [\nabla p(\mathbf{r})]^2 d^3\mathbf{r} = 4 \int \frac{1}{p(\mathbf{r})} \left[\nabla \sqrt{p(\mathbf{r})} \right]^2 d^3\mathbf{r}$$

es una medida de la concentración espacial de la nube electrónica. Entre más alta sea esta cantidad, más localizada es la función de onda $\psi(\mathbf{r})$, menor es la incertidumbre y más alta es la precisión en predecir la localización del electrón.

■ *Información de Kullback–Leibler*

$$K(p, p^0) := \sum_{n=1}^N p_n \ln \left(\frac{p_n}{p_n^0} \right),$$

$$K(p, p^0) = \int p(x) \ln \left(\frac{p(x)}{p^0(x)} \right) dx, \quad (5.22)$$

donde se supone que la distribución de probabilidad inicial $p^0 = (p_1^0, p_2^0, \dots, p_N^0)$, con $p_n^0 \neq 0$, es conocida y que el observador se ve obligado a cambiar a una nueva distribución de probabilidad $p = (p_1, p_2, \dots, p_N)$. Obsérvese que $K(p, p^0)$ no es simétrica ya que las p_n^0 sólo aparecen en el denominador.

■ *Información mutua* entre X y Y . Con el propósito de medir la *independencia estadística* de dos variables aleatorias X y Y , con distribuciones de probabilidad asociadas $p(x)$ y $p(y)$ respectivamente, se define la *información mutua* entre X y Y , así:

$$I(X; Y) := K(p(x, y), p(x)p(y)) \\ = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \sum_{m=1}^{\mathcal{N}} p(x_n, y_m) \ln \left(\frac{p(x_n, y_m)}{p(x_n)p(y_m)} \right),$$

$$I(X; Y) := \iint p(x, y) \ln \left(\frac{p(x, y)}{p(x)p(y)} \right) dx dy, \quad (5.23)$$

donde $p(x, y)$ designa la probabilidad conjunta. La información mutua tiene entre otras las siguientes propiedades: (i) $I(X; Y)$ es igual

a cero si y solo si X y Y son variables independientes; (ii) es una cantidad simétrica, $I(X; Y) = I(Y; X)$. La información mutua es una medida de la cantidad de información que Y contiene sobre X y viceversa; es decir, $I(X; Y)$ es una medida de la correlación estadística que existe entre X y Y .

5.2.3 Ejemplo: Átomo hidrogenoide

Supóngase que, como resultado de un proceso de medición, en el instante t_0 un átomo hidrogenoide quedó preparado en un estado mezclado conformado por los estados puros (4.24),

$$\begin{aligned} &|1, 0, 0, s, \uparrow\rangle, \quad |1, 0, 0, s, \downarrow\rangle, \quad |2, 0, 0, s, \uparrow\rangle, \\ &|2, 0, 0, s, \downarrow\rangle, \quad |2, 1, 0, s, \uparrow\rangle, \quad |2, 1, 0, s, \downarrow\rangle, \end{aligned} \quad (5.24)$$

los cuales bautizamos respectivamente como

$$\begin{aligned} &|\psi^{(1)}(t_0)\rangle \quad |\psi^{(2)}(t_0)\rangle \quad |\psi^{(3)}(t_0)\rangle \\ &|\psi^{(4)}(t_0)\rangle \quad |\psi^{(5)}(t_0)\rangle \quad |\psi^{(6)}(t_0)\rangle. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Supóngase igualmente que existe evidencia experimental según la cual los estados con espín hacia arriba (\uparrow) son dos veces más probables que los estados con espín hacia abajo (\downarrow).

A la luz de la información anterior, el estado mezclado en t_0 se representa por el operador densidad

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t_0) = \frac{1}{9} \times \\ \{ 2|1, 0, 0, s, \uparrow\rangle \langle 1, 0, 0, s, \uparrow| + |1, 0, 0, s, \downarrow\rangle \langle 1, 0, 0, s, \downarrow| \\ + 2|2, 0, 0, s, \uparrow\rangle \langle 2, 0, 0, s, \uparrow| + |2, 0, 0, s, \downarrow\rangle \langle 2, 0, 0, s, \downarrow| \\ + 2|2, 1, 0, s, \uparrow\rangle \langle 2, 1, 0, s, \uparrow| + |2, 1, 0, s, \downarrow\rangle \langle 2, 1, 0, s, \downarrow| \}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

En este ejemplo, los pesos estadísticos son:

$$W^{(1)} = W^{(3)} = W^{(5)} = 2/9, \quad W^{(2)} = W^{(4)} = W^{(6)} = 1/9.$$

Por lo tanto, el promedio estadístico de la energía es

$$\langle\langle E \rangle\rangle = \frac{3}{9}\varepsilon_1 + \frac{6}{9}\varepsilon_2 = -\frac{1}{4}Z^2\varepsilon_0, \quad (5.27)$$

donde hemos usado (4.21). Nótese que $\varepsilon_1 < \langle\langle E \rangle\rangle < \varepsilon_2$.

Los estados propios (4.20) del hamiltoniano forman una base ortonormal. En consecuencia, en esta base el operador densidad es diagonal y se representa por la matriz densidad

$$\rho(t_0) = \frac{1}{9} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, \quad (5.28)$$

donde todos los elementos marcados con \dots son cero. Nótese que la traza de la matriz $\rho(t_0)$ es igual a 1.

Con los elementos diagonales de la matriz densidad está asociado el conjunto de probabilidades

$$p_1 = p_3 = p_5 = \frac{2}{9}, \quad p_2 = p_4 = p_6 = \frac{1}{9}. \quad (5.29)$$

Esto implica que la entropía de Shannon está dada por

$$\begin{aligned} S(p_1, p_2, \dots, p_6) &= -k \left(3\frac{2}{9} \ln \frac{2}{9} + 3\frac{1}{9} \ln \frac{1}{9} \right) \\ &= k \ln \left(\frac{9}{2^{2/3}} \right) \approx 1,73513k, \end{aligned} \quad (5.30)$$

donde k es la constante de Boltzmann.

5.2.4 Entropía estadística para un sistema cuántico

Considérese un sistema cuántico con hamiltoniano \hat{H} , en un estado de equilibrio estadístico que se describe por el operador densidad $\hat{\rho}$. Este operador se puede diagonalizar de manera simultánea con el hamiltoniano y satisface la ecuación de valores propios (5.9),

Cuadro 5.1. En un estado de equilibrio estadístico los estados propios del hamiltoniano \hat{H} y del operador densidad $\hat{\rho}$ se comportan como eventos estadísticamente independientes. El Cuadro esquematiza el conocimiento que tenemos sobre el sistema inmediatamente antes del proceso de medición de la energía.

Estado	$ \phi_1\rangle$	$ \phi_2\rangle$	$ \phi_3\rangle$...	$ \phi_n\rangle$...
Probabilidad ($\hat{\rho}$)	p_1	p_2	p_3	...	p_n	...
Energía (\hat{H})	E_1	E_2	E_3	...	E_n	...

$\hat{\rho}|\phi_n\rangle = p_n|\phi_n\rangle$, donde $p_n = \rho_{nn} := \langle\phi_n|\hat{\rho}(t)|\phi_n\rangle$ es la probabilidad de encontrar el sistema físico en el estado $|\phi_n\rangle$. En general, los espectros del hamiltoniano \hat{H} y del operador densidad $\hat{\rho}$ tienen parte discreta y parte continua (ver sección 4.8).

En una medición, de \hat{H} y/o de $\hat{\rho}$, los estados propios $|\phi_n\rangle$ se comportan como eventos estadísticamente independientes (ver Cuadro 5.1). En consecuencia, y en concordancia con (5.14), al operador densidad $\hat{\rho}$ le podemos asociar una entropía estadística

$$S(p_1, p_2, \dots) := -k \sum_n p_n \ln p_n = -k \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}), \quad (5.31)$$

donde la última igualdad es consecuencia de la propiedad de completitud de los estados $|\phi_n\rangle$ y de la relación $p_n = \langle\phi_n|\hat{\rho}(t)|\phi_n\rangle$. En otras palabras, la definición (5.31) asocia con el operador densidad $\hat{\rho}$ una sorpresa promedio S , que recibe el nombre de *entropía de von Neumann*, entropía estadística o entropía de Shannon.

La mecánica cuántica distingue entre observables y estados, donde los primeros se describen por operadores hermíticos y los segundos por el operador densidad $\hat{\rho}$. No obstante que $\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger$ es un operador hermítico, la entropía S no es un observable sino una función del estado (mezclado) descrito por el operador $\hat{\rho}$ [93].

En concordancia con la interpretación de la entropía que sigue a la ecuación (5.15), al igual que con el conocimiento que tenemos sobre el sistema inmediatamente antes de un proceso de medición de la energía (ver Cuadro 5.1), en un sistema termodinámico que se encuentre en un estado de equilibrio estadístico la entropía $S(p_1, p_2, \dots)$ se interpreta como sigue:

S = Cantidad promedio de información que se gana cuando en el proceso de medición de la energía resulta uno de los valores propios $\{E_1, E_2, E_3, \dots\}$ del hamiltoniano \hat{H} .

S = Cantidad promedio de información que nos falta antes de efectuarse el proceso de medición de la energía, cuando sólo se conocen los resultados posibles $\{E_1, E_2, E_3, \dots\}$ y las probabilidades asociadas $\{p_1, p_2, p_3, \dots\}$.

Estas interpretaciones son consistentes con las propiedades de la entropía que consideraremos a continuación:

Propiedad 1. Si el sistema físico está en un *estado puro* de energía la entropía de von Neumann es nula, $S = 0$; esto es, no nos falta información alguna sobre el estado del sistema. En otras palabras, con el resultado del experimento de medición de la energía no se gana información adicional.

De (4.118) sabemos que el operador densidad que describe un estado puro es idempotente, $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$, lo que implica $p_n^2 = p_n$. Entonces, todos los valores propios p_n de la matriz densidad son iguales a cero excepto uno de ellos que toma el valor uno (certeza). La relación (5.31) conduce a la propiedad enunciada ya que $\ln 1 = 0$ y $\lim_{p \rightarrow 0}(p \ln p) = 0$.

Propiedad 2. Considérese un sistema en un *estado completamente mezclado*; esto es el estado está formado por \mathcal{N} elementos

$$\{|\psi^{(1)}\rangle, |\psi^{(2)}\rangle, \dots, |\psi^{(\mathcal{N})}\rangle\} \quad (5.32)$$

que son igualmente probables, $p_n = 1/\mathcal{N}$ para $n = 1, 2, \dots, \mathcal{N}$. En este caso, la entropía (5.31) es una función monótona creciente del número de estados puros que forman el estado mezclado:

$$S = k \ln \mathcal{N}. \quad (5.33)$$

Propiedad 3. Considérese un sistema formado por la unión de dos (sub)sistemas independientes, A y B . La entropía de von Neumann asociada con el sistema total es la suma de las entropías asociadas con cada uno de los subsistemas, $S_{AB} = S_A + S_B$; esto es, la entropía de Shannon es una cantidad *extensiva*.

Para verificar esta afirmación supóngase que los subsistemas A y B se caracterizan, de manera respectiva, por los conjuntos de probabilidades $\{p_1^A, p_2^A, \dots, p_N^A\}$ y $\{p_1^B, p_2^B, \dots, p_M^B\}$. Entonces, la entropía estadística de cada uno de los sistemas se forma como

$$S_A = -k \sum_{n=1}^N p_n^A \ln p_n^A, \quad S_B = -k \sum_{m=1}^M p_m^B \ln p_m^B, \quad (5.34)$$

con las condiciones de normalización

$$\sum_{n=1}^N p_n^A = 1, \quad \sum_{m=1}^M p_m^B = 1. \quad (5.35)$$

Si sumamos las entropías S_A y S_B obtenemos

$$\begin{aligned} S_A + S_B &= -k \left[\sum_{n=1}^N p_n^A \ln p_n^A + \sum_{m=1}^M p_m^B \ln p_m^B \right] \\ &= -k \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M (p_n^A p_m^B) \ln (p_n^A p_m^B) = S_{AB}, \end{aligned} \quad (5.36)$$

donde hemos empleado las condiciones de normalización (5.35) y S_{AB} designa la entropía del sistema total ($A \cup B$).

Propiedad 4. En un sistema mecánico cerrado en equilibrio estadístico la entropía de von Neumann no cambia con el tiempo.

La ecuación (4.122), $\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0)$, relaciona el operador densidad $\hat{\rho}(t)$ con el operador evolución temporal $\hat{U}(t, t_0)$. Como $\hat{U}(t, t_0)$ es unitario, $\hat{\rho}(t)$ tiene los mismos valores propios que el operador densidad inicial $\hat{\rho}(t_0)$. Como la expresión (5.14) para la entropía sólo involucra los valores propios del operador densidad, entonces, $S(t) = S(t_0)$.

Es de anotar que sería deseable que la entropía (5.14) aumentara de manera monótona con el tiempo, pues ésta es una de las características de la entropía termodinámica en el caso de un sistema aislado fuera del equilibrio [94].

Propiedad 5. La entropía de von Neumann (5.31) se relaciona con la función de Wigner en la forma, por aplicación de (12.55),

$$S = -k \operatorname{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k \int \rho_W(q, p) \tilde{\Lambda}(q, p) d\Gamma_{qp}, \quad (5.37)$$

donde $\tilde{\Lambda}(q, p)$ designa el símbolo de Wigner asociado con el operador $\ln \hat{\rho}$. Ver el capítulo 12.

5.2.5 Entropía estadística para un sistema clásico

El estado de un sistema hamiltoniano clásico se describe en el espacio de fase por la densidad de probabilidad $\rho(q, p, t) \geq 0$. En concordancia con (4.28), $\rho(q, p, t) d\Gamma$ representa la probabilidad de encontrar en el instante t un punto representativo del sistema dentro del elemento de volumen $dq dp$, centrado en el punto (q, p) , del espacio de fase.

La aplicación de la regla de correspondencia (3.85) a la expresión cuántica (5.31) sugiere *definir* la entropía asociada con la densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ en la forma

$$S := -k \int \ln(\rho(q, p, t)) \rho(q, p, t) d\Gamma. \quad (5.38)$$

La densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ y $d\Gamma$ (3.83) son cantidades adimensionales; k es la constante de Boltzmann.

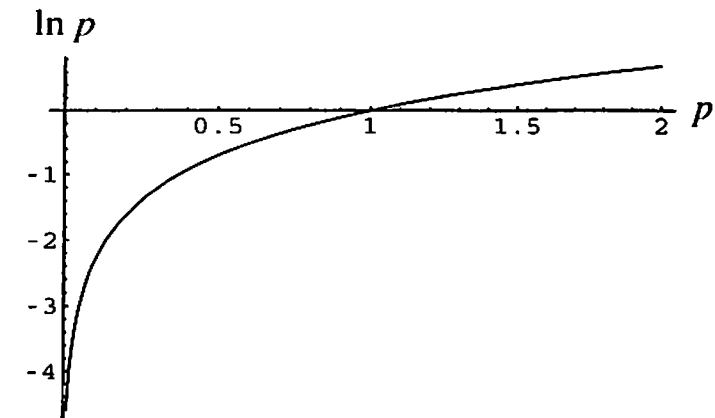


Figura 5.5. La función $\ln p$ es negativa si $0 < p < 1$ y positiva si $1 \leq p < \infty$.

Como veremos posteriormente, en el caso de un sistema aislado en un estado de equilibrio estadístico, (5.38) conduce a la entropía

$$S = k \ln \mathcal{N}, \quad (5.39)$$

donde \mathcal{N} es una constante adimensional que mide el volumen del espacio de fase accesible al sistema, en unidades de $\nu!(2\pi\hbar)^f$. El símbolo f designa el número de grados de libertad del sistema y ν es el número de partículas idénticas que lo conforman. De la Figura 5.5 se concluye que (5.39) toma valores positivos si $\mathcal{N} \geq 1$ mientras que toma valores negativos si $\mathcal{N} < 1$. Este último comportamiento marca una diferencia significativa con la entropía (cuántica) de von Neumann, ya que ésta sólo toma valores positivos. Esto sugiere que los valores negativos de la entropía clásica surgen al tratar de localizar las partículas en el espacio de fase en una región de volumen inferior a $(2\pi\hbar)^f$, requerimiento que violaría el principio de incertidumbre de Heisenberg.

La entropía clásica (5.38) tiene propiedades similares a las que se enunciaron en la sección 5.2.4 para la entropía de von Neumann:

1. Si el sistema físico está en un *estado puro* la entropía clásica es infinitamente negativa, $S \rightarrow -\infty$, lo que indica que el tratamiento clásico no es apropiado para esta situación. Los párrafos finales de la sección 6.2.1 ilustran la naturaleza de este comportamiento en el caso de un gas monoatómico clásico.
2. Si el sistema está en un *estado completamente mezclado*, la entropía (5.39) es una función monótona creciente del volumen \mathcal{N} del espacio de fase accesible al sistema,

$$\mathcal{N} = \int_R d\Gamma, \quad R \text{ es la región físicamente accesible.} \quad (5.40)$$

3. La entropía es una cantidad extensiva, es decir, $S_{AB} = S_A + S_B$.
4. La entropía puede tomar valores en el rango $-\infty < S < \infty$.
5. En un sistema mecánico cerrado, en equilibrio estadístico, la entropía no cambia con el tiempo.

5.2.6 Entropía de Boltzmann

Considérese un sistema de ν partículas que interactúan débilmente de tal manera que son estadísticamente independientes. La densidad de probabilidad $\rho(q, p, t)$ asociada con el sistema se escribe

$$\rho(q, p, t) = f(q_1, p_1, t) f(q_2, p_2, t) \dots f(q_\nu, p_\nu, t), \quad (5.41)$$

donde $f(q_\mu, p_\mu, t)$ designa la densidad de probabilidad asociada con una partícula típica (la μ -ésima). Esta densidad se debe normalizar de tal manera que $\rho(q, p, t)$ sea concordante con (4.29).

Escribese (3.83) en la forma $d\Gamma = (d\Gamma_1 d\Gamma_2 \dots d\Gamma_\nu)/\nu!$, donde $d\Gamma_\mu$ se refiere a la contribución de la partícula típica μ . Entonces, como todas las partículas contribuyen en la misma cantidad, (4.29) se expresa en la forma

$$\int_R \rho(q, p, t) d\Gamma = \frac{1}{\nu!} \left[\int f(q_\mu, p_\mu, t) d\Gamma_\mu \right]^\nu = 1.$$

Es decir, la densidad de probabilidad $f(q_\mu, p_\mu, t)$ se debe elegir con la condición de normalización

$$\int f(q_\mu, p_\mu, t) d\Gamma_\mu = (\nu!)^{1/\nu} \approx \frac{\nu}{e}, \quad (5.42)$$

donde la aproximación de la derecha es válida cuando ν es grande, en el sentido de tener validez la fórmula de Stirling: $\nu! \approx (\nu/e)^\nu$.

De (5.38) y (3.83) se obtiene para la entropía estadística

$$S = -\frac{k}{\nu!} \int d\Gamma_1 d\Gamma_2 \dots d\Gamma_\nu f(q_1, p_1, t) f(q_2, p_2, t) \dots f(q_\nu, p_\nu, t) [\ln f(q_1, p_1, t) + \ln f(q_2, p_2, t) + \dots + \ln f(q_\nu, p_\nu, t)],$$

donde $d\Gamma_\mu$ se refiere a la partícula típica μ . Obsérvese que los ν sumandos y la condición de normalización (5.41) permiten expresar la relación anterior como sigue:

$$S = -\frac{k}{\nu!} \nu (\nu!)^{(\nu-1)/\nu} \int d\Gamma_\mu f(q_\mu, p_\mu, t) \ln f(q_\mu, p_\mu, t),$$

donde el factor $\nu (\nu!)^{(\nu-1)/\nu}$ tiene los siguientes orígenes: (i) en la expresión para S existen ν sumandos iguales, (ii) en cada uno de estos sumandos existen $(\nu - 1)$ integrales que se pueden hacer como consecuencia de la condición de normalización (5.42).

Ahora bien, para valores suficientemente grandes de ν vale la aproximación $1 - 1/\nu \approx 1$. Se concluye, entonces, que la entropía asociada

con un sistema que se describe por la densidad de probabilidad (5.41) es dada por $S = \nu S_B$, con

$$S_B := -k \int d\Gamma_\mu f(q_\mu, p_\mu, t) \ln f(q_\mu, p_\mu, t). \quad (5.43)$$

Esta cantidad, que recibe el nombre de *entropía de Boltzmann*, la determina de manera exclusiva la densidad de probabilidad asociada con una partícula típica del sistema.

5.3 Postulados de la mecánica estadística

5.3.1 Un procedimiento de primeros principios

Considérese un observable⁵ B y recuérdese que la determinación del promedio estadístico es el propósito central del estudio de un sistema mecánico en equilibrio estadístico. Este promedio se expresa como (5.12) en el caso cuántico y como (4.42) en el caso clásico:

$$\langle\langle \hat{B} \rangle\rangle = \sum_n p_n B_n, \quad \text{sistema cuántico}, \quad (5.44)$$

$$\langle B \rangle = \int \rho(q, p) B(q, p) d\Gamma, \quad \text{sistema clásico}. \quad (5.45)$$

En el caso cuántico, $B_n := \langle \phi_n | \hat{B} | \phi_n \rangle$ designa el valor esperado del operador \hat{B} con respecto al ket propio $|\phi_n\rangle$ que diagonaliza de manera simultánea el hamiltoniano \hat{H} y el operador densidad $\hat{\rho}$. En el caso clásico, $B(q, p)$ es la función que representa el observable en el espacio de fase.

Las expresiones anteriores son útiles si conocemos la distribución de probabilidades $\{p_1, p_2, \dots\}$ y la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$. Por el momento desconocemos el valor de estas cantidades y de ellas sólo sabemos las *condiciones de normalización*:

⁵ Un observable B se describe así: (i) en mecánica cuántica por un operador \hat{B} que actúa sobre los kets del espacio de Hilbert asociado con el sistema físico, (ii) en mecánica clásica por una función $B(q, p)$ definida en el espacio de fase.

$$\text{tr} \hat{\rho} = \sum_n p_n = 1, \quad \text{sistema cuántico}. \quad (5.46)$$

$$\int \rho(q, p) d\Gamma = 1, \quad \text{sistema clásico}. \quad (5.47)$$

El conjunto de probabilidades $\{p_1, p_2, \dots\}$, o la densidad $\rho(q, p)$, representa la *información que tenemos sobre el sistema* y no el sistema en sí mismo. Para obtener información sobre el sistema tenemos que hacer experimentos o fijar condiciones experimentales que predeterminen el valor de ciertas magnitudes físicas. Por ejemplo, en un sistema cuántico con \mathcal{N} estados accesibles, la determinación de las probabilidades $\{p_1, p_2, \dots, p_{\mathcal{N}}\}$ requiere la medición de $(\mathcal{N} - 1)$ observables diferentes, representados por los operadores

$$\hat{B}^{(1)}, \hat{B}^{(2)}, \hat{B}^{(3)}, \dots, \hat{B}^{(\mathcal{N}-1)}. \quad (5.48)$$

En efecto, un sistema de \mathcal{N} ecuaciones con \mathcal{N} incógnitas surge cuando aplicamos (5.44) a los operadores antes enumerados y hacemos la identificación $\hat{B}^{(0)} := 1$ para reproducir la condición de normalización (5.46). De esta manera se obtiene un sistema de \mathcal{N} ecuaciones con \mathcal{N} incógnitas,

$$\langle\langle \hat{B}^{(k)} \rangle\rangle = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} p_n B_n^{(k)}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \mathcal{N} - 1, \quad (5.49)$$

cuya solución da el conjunto de probabilidades $\{p_1, p_2, \dots, p_{\mathcal{N}}\}$. Razonamientos análogos se cumplen en el caso clásico para $\rho(q, p)$.

El problema

En sistemas macroscópicos no es viable la aplicación del procedimiento antes esbozado debido a que, en general, la determinación de las probabilidades

$$\{p_1, p_2, p_3, \dots\} \quad (\text{caso cuántico}),$$

$$\rho(q, p) \quad (\text{caso clásico}),$$

requeriría la realización de un número gigantesco de experimentos simultáneos, lo que es imposible por razones prácticas. Sin embargo,

el conocimiento de estas entidades es indispensable para el cálculo de valores promedio de las cantidades de interés, tal como se infiere de las expresiones (5.44) y (5.45).

En lo que sigue, para resolver el problema, se introduce un procedimiento que complementa las leyes de la mecánica cuántica o las leyes que rigen la mecánica hamiltoniana. El procedimiento tiene como propósito la asignación de valores a las probabilidades $\{p_1, p_2, p_3, \dots, p_N\}$, o a la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$, respetando la información parcial que se tiene sobre el sistema; es decir, los valores que se asignen a estas entidades deben ser consistentes con la información cierta que se tiene sobre el sistema, como son los valores de los observables que se han medido.

El procedimiento, que se enuncia como el principio de máxima entropía o como el séptimo postulado, representa un algoritmo o herramienta estadística para construir funciones de probabilidad o densidades de probabilidad.

5.3.2 Principio de máxima entropía (séptimo postulado)

La distribución de probabilidades $\{p_1, p_2, \dots, p_n, \dots\}$, o la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$, que representa el sistema físico (cuántico o clásico) en un estado de equilibrio estadístico es aquella que hace de la entropía estadística un máximo y que es además consistente con la información que se tiene sobre el sistema [9].

Nos referimos a este enunciado como el principio de máxima entropía o como el séptimo postulado.

Como ya se sabe, la entropía se define por las relaciones

■ *Sistema cuántico,*

$$S(p_1, p_2, \dots, p_n, \dots) = -k \sum_n p_n \ln p_n. \quad (5.50)$$

■ *Sistema clásico,*

$$S[\rho(q, p)] = -k \int \ln \rho(q, p, t) \rho(q, p, t) d\Gamma. \quad (5.51)$$

Obsérvese que se integra sobre las coordenadas (q, p) del espacio de fase, así que la notación $S[\rho(q, p)]$ lo que significa es que la entropía es un funcional de la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$. Respetando este significado, algunas veces se escribirá $S(\rho(q, p))$ en lugar de $S[\rho(q, p)]$.

La información que se tiene sobre el sistema se expresa en la forma de los valores esperados de un conjunto de \mathcal{K} observables:

■ *Sistema cuántico* ($k = 1, 2, \dots, \mathcal{K}$),

$$\langle \langle \hat{B}^{(k)} \rangle \rangle = \sum_n p_n B_n^{(k)}. \quad (5.52)$$

■ *Sistema clásico* ($k = 1, 2, \dots, \mathcal{K}$),

$$\langle B^{(k)} \rangle = \int B^{(k)}(q, p) \rho(q, p) d\Gamma. \quad (5.53)$$

Se supone que el lado izquierdo de cada una de estas relaciones se conoce o está predeterminado por una situación experimental específica: por ejemplo, el contacto del sistema con un termostato predetermina la energía promedio del sistema; similarmente, en un sistema abierto, el contacto del sistema con un banco de partículas predetermina el número promedio de partículas. Con el propósito de incluir en estas relaciones las condiciones de normalización de las probabilidades (ver ecuaciones 5.46 y 5.47), se define: $\hat{B}^{(0)} := \hat{1}$, $B_n^{(0)} := 1$, $B^{(0)}(q, p) := 1$; lo que conlleva a $k = 0, 1, 2, \dots, \mathcal{K}$.

Como se muestra en las próximas secciones, el principio de máxima entropía permite la construcción explícita de las funciones de probabilidad $\{p_1, p_2, \dots, p_n, \dots\}$, o de la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$, usando para ello *sólo* la información disponible sobre el sistema. Para esto se hace uso de la técnica de multiplicadores de Lagrange que se describe en el apéndice B.

En el principio de máxima entropía subyace una filosofía:

■ Interpretar las funciones de probabilidad $\{p_1, p_2, \dots, p_n, \dots\}$, o la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$, como una medida del *grado de conocimiento* que se tiene sobre el mundo real (interpretación de Bayes) en lugar de considerarlas como propiedades inherente al mundo real (frecuencias de muestreo).

- Reconocer que al desconocer las $\{p_1, p_2, \dots, p_n, \dots\}$, si se quiere hacer alguna predicción, éstas se deben seleccionar de tal manera que hagan de la entropía un máximo sujeto a toda la información parcial de que se dispone, pues si se procediera de manera diferente se estaría suponiendo la existencia de un mayor nivel de información que el que realmente se dispone.

Un ejemplo

Con el propósito de ilustrar el procedimiento, considérese una variable aleatoria x , definida en el rango $-\infty < x < \infty$, sobre la cual se conoce su valor promedio μ y su varianza σ^2 . Se quiere determinar la densidad de probabilidad $\rho(x)$ que hace de la entropía estadística un máximo. El ejemplo se podría generalizar para estudiar el caso de un sistema mecánico clásico, reinterpretando x como la pareja $x = (q, p)$, donde q es la variable de posición y p la de momento.

En analogía con (5.51), la entropía asociada con la densidad de probabilidad $\rho(x)$ se define como

$$S[\rho(x)] = -k \int_{-\infty}^{\infty} \ln \rho(x) \rho(x) dx.$$

La información que se tiene sobre la variable x conduce a las siguientes tres relaciones:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx &= 1 \quad (\text{normalización}), \\ \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx &= \mu \quad (\text{valor promedio de } x), \\ \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 \rho(x) dx &= \sigma^2 \quad (\text{dispersión de } x). \end{aligned}$$

Para encontrar la densidad de probabilidad $\rho(x)$ que hace de la entropía un máximo, o de $S/(-k)$ un mínimo, se usa la técnica de los multiplicadores de Lagrange. Se construye la función auxiliar

$$\mathcal{F}[\rho(x)] := \frac{S[\rho(x)]}{-k} + (\alpha - 1)1 + \beta\mu + \gamma\sigma^2,$$

donde se introduce un multiplicador de Lagrange por cada ligadura; en el presente caso, $(\alpha - 1)$, β y γ son los multiplicadores de Lagrange.

Para encontrar la función $\rho(x)$ que hace de $\mathcal{F}[\rho(x)]$ un extremo, se procede en analogía a como se determina un extremo de una función ordinaria $F(x)$: Encontrar el punto x para el cual la primera derivada se hace igual a cero. Así, en el presente ejemplo, la densidad de probabilidad $\rho(x)$ es la solución de la ecuación

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \ln \rho(x) \rho(x) dx + (\alpha - 1) \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx + \beta \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx + \gamma \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 \rho(x) dx \right] = 0,$$

donde $\delta/\delta\rho$ es la derivada funcional con respecto a la función ρ . Al calcular la derivada se obtiene que $\rho(x)$ satisface

$$\ln \rho(x) + \alpha + \beta x + \gamma(x - \mu)^2 = 0.$$

Es decir,

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \exp(-\alpha - \beta x - \gamma(x - \mu)^2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \end{aligned}$$

donde los multiplicadores de Lagrange se eliminaron al hacer uso de las ligaduras arriba mencionadas. El resultado muestra que la densidad de probabilidad normal soluciona el problema planteado.

La entropía asociada con $\rho(x)$ es

$$\begin{aligned} S &= -k \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\ln(2\pi\sigma^2)}{2} - \frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right) \rho(x) dx \\ &= \frac{k}{2} \ln(2\pi\sigma^2) + \frac{k}{2\sigma^2} \sigma^2 = \frac{1}{2} k \ln(2\pi e\sigma^2). \end{aligned}$$

5.3.3 Octavo postulado

En el método de Jaynes para desarrollar la mecánica estadística [9], que se sigue en este libro, la teoría de la información y el principio de máxima entropía permiten para un sistema físico dado (cuántico o clásico):

- Asignar al sistema, en un estado de equilibrio estadístico, valores a las funciones de probabilidad $\{p_1, p_2, \dots, p_n, \dots\}$ (caso cuántico), o la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$ (caso clásico).
- Determinar el valor promedio $\langle\langle \hat{B} \rangle\rangle$ (caso cuántico), o $\langle B \rangle$ (caso clásico), para cualquier observable objeto de interés B .

Pero la teoría de la información no es una teoría física sino un método matemático que proporciona una estructura lógica apropiada para la mecánica estadística de sistemas en equilibrio estadístico. Surge, entonces, la siguiente pregunta:

¿Cuál es el significado físico de los promedios estadísticos $\langle\langle \hat{B} \rangle\rangle$ (caso cuántico) y $\langle B \rangle$ (caso clásico)?

La respuesta sólo es posible incorporando en la teoría un nuevo postulado que asigne significado físico los promedios estadísticos y que permita, en consecuencia, estudiar los fenómenos del mundo natural que se presentan en sistemas en equilibrio termodinámico.

Octavo postulado. Cada estado de equilibrio estadístico representa un estado de equilibrio termodinámico y viceversa. El promedio estadístico⁶ de una magnitud física coincide con el valor (B_{obs}) que se obtiene al hacer una medición del observable cuando el sistema está en el correspondiente estado de equilibrio termodinámico:

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{B} \rangle\rangle &= B_{obs} \quad (\text{sistema cuántico}), \\ \langle B \rangle &= B_{obs}, \quad (\text{sistema clásico}). \end{aligned} \quad (5.54)$$

El octavo postulado establece una relación entre los promedios estadísticos que se calculan en la teoría y los valores que resultan en las mediciones de las correspondientes cantidades físicas (Cuadro 5.2). Esta equivalencia se debe a que en el proceso de medición de un observable, tanto en el caso cuántico como en el clásico, existe una interacción entre el sistema físico objeto de estudio y el aparato de medición durante un tiempo suficientemente largo, de tal manera que el aparato de medición proporciona un resultado B_{obs} que es un promedio temporal del observable.

⁶ Es decir, el promedio que se calcula con el conjunto estadístico.

Cuadro 5.2. Interpretación de promedios estadísticos a la luz del octavo postulado. En el sistema termodinámico, T es la temperatura, a los parámetros externos, A las fuerzas generalizadas, ν el número de partículas.

Conjunto estadístico		Sistema termodinámico	
Cuántico	Clásico	Símbolo	Observable
$\langle\langle \hat{H} \rangle\rangle$	$\langle H(q, p) \rangle$	$U(T, a, \nu)$	energía interna
$\langle\langle \hat{A} \rangle\rangle$	$\langle A(q, p) \rangle$	$A(T, a, \nu)$	fuerza generalizada
$\langle\langle S(p_1, p_2, \dots) \rangle\rangle$	$\langle S(\rho(q, p)) \rangle$	$S(T, a, \nu)$	entropía
...

Comentarios históricos. El octavo postulado tiene sus orígenes en la hipótesis ergódica⁷ que Boltzmann formuló en las décadas de 1870 y 1880 con el propósito de caracterizar el equilibrio térmico de sistemas mecánicos (clásicos):

1. En un sistema mecánico cerrado, aislado adiabáticamente, formado por un número grande de partículas en interacción, que se deje evolucionar libremente, gran parte del espacio de fase consta de regiones donde las propiedades microscópicas coinciden en promedio con las propiedades macroscópicas del sistema en equilibrio termodinámico. Por ejemplo, el hamiltoniano $H(q, p) = E$ conduce en promedio a la energía interna del sistema $U(T, a, \nu)$, cuando el promedio se hace sobre todos los estados (q, p) de la superficie de energía E .
2. En el transcurso de un tiempo suficientemente largo, la trayectoria $(q(t), p(t))$ del sistema en el espacio de fase pasará a través de cada estado (q, p) que sea consistente con el valor de la energía total E del sistema⁸.
3. Cada propiedad macroscópica B del sistema es esencialmente constante en las región permitida del espacio de fase y su valor coincide con el *promedio temporal*,

⁷ Ergódica viene de las palabras griegas *ergon* (trabajo) y *odos* (trayectoria).

⁸ Esta afirmación contradice resultados de la teoría de los sistemas hamiltonianos: Una trayectoria sobre una superficie de energía está confinada a un toroide o a una región caótica. En general, el espacio de fase es mixto, es decir, tiene regiones de comportamiento regular y regiones de comportamiento caótico.

$$\tilde{B} := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} B(q(t), p(t)) dt, \quad (5.55)$$

de la correspondiente cantidad microscópica $B(q(t), p(t))$, cuando ésta se calcula a lo largo de la trayectoria $(q(t), p(t))$ del espacio de fase (trayectoria sobre la superficie de energía E).

La hipótesis ergódica de Boltzmann adquiere dentro de la mecánica estadística un papel importante con el libro de Gibbs de 1902 y la introducción del concepto de conjunto estadístico [7]. Sin embargo, durante muchos años ella y sus variantes, como la hipótesis cuasi-ergódica, fueron objeto de fuertes controversias.

En 1930, trabajos de John von Neumann (1903–1957), de George David Birkhoff (1884–1944) y B. O. Koopman [95], enfocan el problema de una manera completamente nueva y original: demostrar la igualdad del promedio sobre el conjunto estadístico con el promedio temporal, sin hacer uso de la hipótesis ergódica de Boltzmann y empleando sólo las propiedades dinámicas del sistema y suposiciones estadísticas. Se encuentra que en sistemas hamiltonianos generales la hipótesis (cuasi)ergódica se reemplaza por el concepto de transitividad métrica [95, 96]. Este es el punto de partida de la teoría ergódica actual, que es una rama de la matemática que tiene poca relación con la hipótesis ergódica inicial de Boltzmann. Para información adicional sobre estos temas consultar, por ejemplo, [97, 96, 98, 21, 99] y tener en cuenta que el significado del término “ergódico” no es único en la literatura.

Sistemas cuánticos. La hipótesis ergódica (5.54) también se estudia en el contexto de la mecánica cuántica [100, 101], especialmente en el caso de un sistema macroscópico que interactúe débilmente con sus alrededores (conjunto microcanónico). Si el sistema se encuentra en el estado mecánico cuántico $|\psi(t)\rangle$, el promedio temporal de un observable, que se representa por el operador $\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p})$, se determina como

$$\tilde{B} := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \langle \psi(t) | \hat{B} | \psi(t) \rangle dt. \quad (5.56)$$

Ergodicidad, hoy en día. En el marco de la teoría de los sistemas hamiltonianos, considérese en el espacio de fase un conjunto estadístico formado por N estados iniciales (en el instante t_0)

$$(q_0^{(1)}, p_0^{(1)}), (q_0^{(2)}, p_0^{(2)}), (q_0^{(3)}, p_0^{(3)}), \dots, (q_0^{(N)}, p_0^{(N)}),$$

donde el índice j en $((q_0^{(j)}, p_0^{(j)}))$ enumera los estados. Désígnese por $B(q^{(j)}(t), p^{(j)}(t))$ la función $B(q, p)$ evaluada a lo largo de la trayectoria j -ésima que parte del estado inicial $(q_0^{(j)}, p_0^{(j)})$. El *promedio estadístico* de $B(q, p)$ es

$$\begin{aligned} \langle B \rangle &:= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N B(q^{(j)}(t), p^{(j)}(t)) \\ &= \int B(q, p) \rho(q, p) d\Gamma, \end{aligned} \quad (5.57)$$

donde la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$ y el elemento de volumen adimensional $d\Gamma$ se definieron en la sección 4.5.1. La teoría ergódica establece que para sistemas hamiltonianos típicos con dinámica acotada, el espacio de fase Γ se puede descomponer en muchos subdominios Γ_k (posiblemente infinitos),

$$\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2 \cup \dots \cup \Gamma_M, \quad \Gamma_k \cap \Gamma_\ell = 0 \quad \text{para } (\ell \neq k), \quad (5.58)$$

tal que, en cada subdominio Γ_k , el promedio estadístico $\langle B \rangle$ coincide con el promedio temporal

$$\tilde{B} := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} B(q(t), p(t)) dt \quad \text{con } (q(t), p(t)) \in \Gamma_k. \quad (5.59)$$

Es decir, en un sistema dinámico que admite una descomposición ergódica, en cada subdominio Γ_k se cumple la igualdad [102]

$$\int_{\Gamma_k} B(q, p) \rho(q, p) d\Gamma = \underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} B(q(t), p(t)) dt}_{(q(t), p(t)) \in \Gamma_k}. \quad (5.60)$$

En un sistema ergódico el promedio temporal de cualquier propiedad estadística $B(q, p)$ es independiente de la trayectoria, es decir, no depende del punto inicial $x_0 = (q_0, p_0)$.

La demostración de la ergodicidad de un sistema es un problema técnico complicado que se debe estudiar por separado para cada sistema específico objeto de estudio. El análisis de la ergodicidad de un sistema dinámico se puede hacer con ayuda del concepto de *correlación*

entre variables A y B , que se definió en (2.45). Sea $x := (x, p)$ las variables de estado del sistema hamiltoniano en consideración, désignese por $x(t; x_0)$ la trayectoria en el espacio de fase que se inicia en el punto $x_0 := (x_0, p_0)$, sean $A(x, t)$ y $B(x, t)$ dos funciones arbitrarias, cuadráticamente integrables y supóngase que la dinámica del sistema es finita y ergódica. Defínase para las funciones $A(x)$ y $B(x)$ la *función de correlación*

$$\mathcal{C}(A, B; t) := \langle A(x(t + \tau; x_0)) B(x(\tau; x_0)) \rangle - \langle A(x) B(x) \rangle \quad (5.61)$$

que está asociada con las trayectorias $x(t + \tau; x_0)$ y $x(\tau; x_0)$; es decir, con trayectorias que comienzan en el mismo punto x_0 del espacio de fase, pero que están desfasadas en el tiempo. En particular, se tiene la *función de autocorrelación* de las trayectorias:

$$C_a(t) := \langle x(t + \tau; x_0)x(\tau; x_0) \rangle - \langle x^2 \rangle. \quad (5.62)$$

La función de correlación $\mathcal{C}(A, B; t)$ depende del tiempo t y de las funciones $A(x)$ y $B(x)$. Pero, debido a la ergodicidad del sistema, los valores promedios $\langle A(x) \rangle$ y $\langle B(x) \rangle$ no dependen del tiempo.

Por definición, el sistema tiene la propiedad de *mezclamiento* si hay *decaencia de correlaciones*, en el sentido de satisfacer

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{C}(A, B; t) = 0. \quad (5.63)$$

Esto significa que los estados del sistema que estén separados por un intervalo de tiempo suficientemente grande llegan a ser estadísticamente independientes. De la propiedad de mezclamiento se concluye que el sistema dinámico es ergódico [103].

5.3.4 Algunos conjuntos estadísticos

En las secciones siguientes se aplican los postulados séptimo y octavo al estudio de los principales sistemas físicos que son objeto de consideración en la mecánica estadística. Éstos se ilustran en la Figura 5.6 y se describen de manera esquemática en el Cuadro 5.3. A los conjuntos estadísticos los bautizamos con los nombres de microcanónico, canónico y grancanónico.

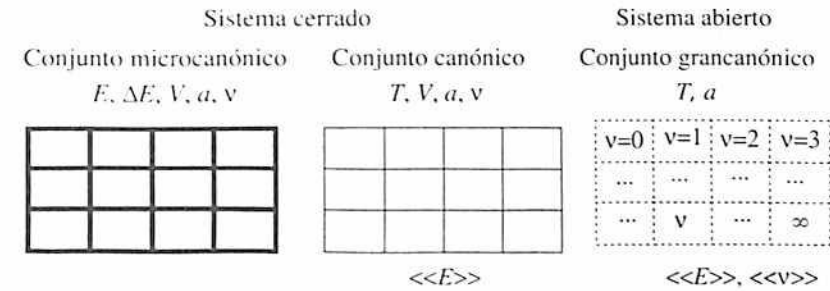


Figura 5.6. Los tres conjuntos estadísticos típicos de la mecánica estadística. Las líneas gruesas representan paredes adiabáticas; las delgadas continuas, paredes dia-térmicas; las punteadas, paredes que permiten el flujo de energía y de partículas. En la base de cada conjunto los observables medidos.

Cuadro 5.3. Caracterización de algunos sistemas físicos en equilibrio estadístico y los correspondientes conjuntos estadísticos. Para cada conjunto, la última columna se complementa con la condición de normalización de las probabilidades.

Sistema físico	Conjunto estadístico	Observables medidos
Sistema cerrado, aislado adiabáticamente	microcanónico	ninguno
Sistema cerrado en contacto con un termostato de temperatura T	canónico	energía $\langle\langle E \rangle\rangle$
Sistema abierto en contacto con un termostato de temperatura T y con un banco de partículas	grancanónico	energía $\langle\langle E \rangle\rangle$ número promedio de partículas $\langle\langle v \rangle\rangle$

Es decir, el propósito de las secciones siguientes es la determinación del conjunto de probabilidades $\{p_1, p_2, p_3, \dots\}$, en el caso cuántico, y de la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$, en el caso clásico, para los conjuntos estadísticos del Cuadro 5.3: microcanónico, canónico y grancanónico. Ésto se hará con base en el séptimo postulado, ya enunciado.

La aplicación de los conjuntos estadísticos a ejemplos específicos se pospone para los siguientes capítulos, pero este orden puede ser cambiado por el instructor o el lector, según sus preferencias.

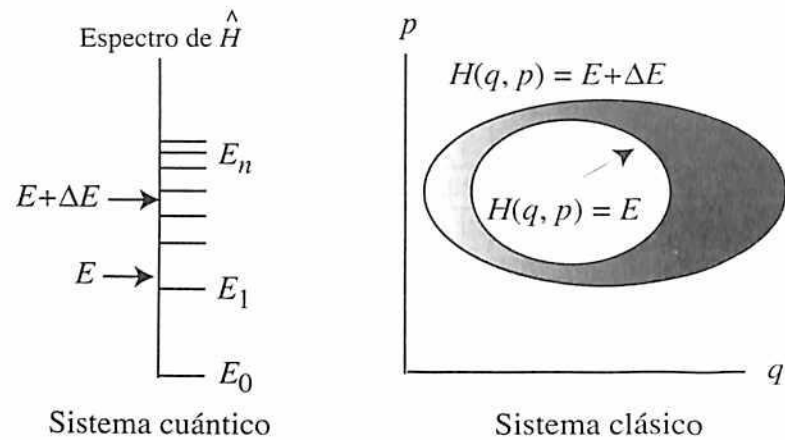


Figura 5.7. Un sistema físico (cuántico o clásico), aislado adiabáticamente, se describe por un conjunto estadístico microcanónico. La zona sombreada representa el espacio de fase físicamente accesible al sistema.

5.4 Conjunto microcanónico

Considérese un sistema físico de $\nu := (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$ partículas, con hamiltoniano \hat{H} (sistema cuántico) o $H(q, p)$ (sistema clásico), aislado adiabáticamente, encerrado dentro de una caja de volumen V , con parámetros externos a (que incluyen el volumen V).

El observador establece que la energía del sistema está en el rango (Figura 5.7)

$$E \leq E_n \leq E + \Delta E, \quad \text{sistema cuántico,} \quad (5.64)$$

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E, \quad \text{sistema clásico,} \quad (5.65)$$

donde E_n designa un valor propio del hamiltoniano \hat{H} , E es la energía del sistema y $\Delta E \ll E$ es su incertidumbre, que se origina porque las paredes no son perfectamente adiabáticas.

En principio, en un sistema físico aislado adiabáticamente no se puede hacer medición de observable alguno, pues todo proceso de medición conlleva una interacción entre el sistema y el aparato de medición, lo que contradice la hipótesis de que el sistema está aislado adiabáticamente. En consecuencia, en un conjunto microcanónico, no tenemos información adicional sobre el sistema que podamos expresar en la forma (5.52) o (5.53), con la excepción de la condición de

normalización de las probabilidades (caso cuántico) o de la densidad de probabilidad (caso clásico).

5.4.1 Conjunto microcanónico cuántico

A la luz del séptimo postulado, la distribución de probabilidades del conjunto microcanónico es aquella que maximiza la entropía (5.50) sujeta a la condición de normalización (5.46). La técnica para resolver este problema se describe en el apéndice B.

Desígnese por $\mathcal{N} := \mathcal{N}(E, \Delta E, a, \nu)$ el número de estados cuánticos que satisfacen la condición $E \leq E_n \leq E + \Delta E$, la cual describe la información que tenemos sobre el sistema. Entonces, para la entropía (5.50) y la normalización (5.46) se tiene:

$$S(p_1, p_2, \dots, p_{\mathcal{N}}) = -k \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} p_n \ln p_n, \quad \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} p_n = 1. \quad (5.66)$$

De las \mathcal{N} probabilidades $\{p_1, p_2, \dots, p_{\mathcal{N}}\}$ sólo $(\mathcal{N} - 1)$ son independientes pues existe una ligadura, que es la ecuación de la derecha. Con el propósito de poder trabajar todas las probabilidades como si fueran independientes hacemos uso del método de los multiplicadores de Lagrange. Construimos la función auxiliar

$$F(p_1, p_2, \dots, p_{\mathcal{N}}) := -\frac{1}{k} S(p_1, p_2, \dots, p_{\mathcal{N}}) + (\alpha - 1) 1 = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} p_n (\alpha - 1 + \ln p_n), \quad (5.67)$$

donde, en relación con la ligadura, incorporamos un parámetro α que recibe el nombre de *multiplicador de Lagrange*⁹. La primera variación de la función $F(p_1, \dots, p_{\mathcal{N}})$ es, entonces,

$$\delta F(p_1, p_2, \dots, p_{\mathcal{N}}) = \delta \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} p_n (\alpha - 1 + \ln p_n) = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \left[(\alpha - 1 + \ln p_n) \delta p_n + p_n \frac{1}{p_n} \delta p_n \right]$$

⁹ Usamos $(\alpha - 1)$ en lugar de α para garantizar la elegancia del resultado final.

$$= \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} (\alpha + \ln p_n) \delta p_n = 0. \quad (5.68)$$

donde la igualdad a cero es consecuencia del séptimo postulado. Como las variaciones $\{\delta p_1, \delta p_2, \dots, \delta p_{\mathcal{N}}\}$ son independientes, entonces, la relación anterior se cumple si el coeficiente de cada una de las δp_n se anula; esto es,

$$p_n = \exp(-\alpha) = \frac{1}{\mathcal{N}(E, \Delta E, a, \nu)}, \quad n = 1, 2, \dots, \mathcal{N}. \quad (5.69)$$

La relación final con \mathcal{N} es consecuencia de que todos los \mathcal{N} estados cuánticos son igualmente probables ($p_n = \exp(-\alpha)$) y del hecho de que la suma de las probabilidades es igual a 1. La función $\mathcal{N}(E, \Delta E, a, \nu)$ recibe el nombre de *función de partición microcanónica* o de *peso estadístico*, y ella constituye la cantidad fundamental del conjunto microcanónico.

Entropía. La substitución de (5.69) en (5.66) conduce a

$$S(E, \Delta E, a, \nu) = k \ln \mathcal{N}(E, \Delta E, a, \nu). \quad (5.70)$$

En virtud del octavo postulado, $S(E, \Delta E, a, \nu)$ es la entropía asociada con el estado de equilibrio termodinámico, cantidad que crece a medida que aumenta el número de estados cuánticos que son accesibles. Es de interés observar que el sistema se caracteriza por *cantidades mecánicas*: la energía E del sistema, los parámetros externos a y el número de partículas ν .

Número de estados

Para facilitar el cálculo de la entropía $S(E, \Delta E, a, \nu)$ conviene expresar el número de estados $\mathcal{N}(E, \Delta E, a, \nu)$ en una forma que es de utilidad en algunas aplicaciones.

La Figura 5.8 sugiere contar el número¹⁰ de estados cuánticos accesibles al sistema, es decir, el número de estados cuánticos cuyo valor propio de energía está en el rango $E \leq E_n \leq E + \Delta E$:

¹⁰ La suma que sigue resulta de enumerar los estados cuánticos, proceso que es análogo a la enumeración de los peldaños de una escalera, excepto que un nivel de energía puede contribuir con varios *estados*, según la degeneración del nivel.

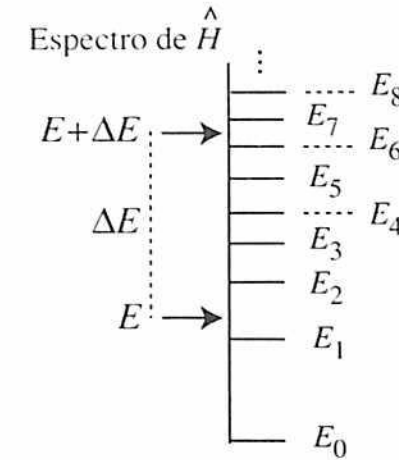


Figura 5.8. La fórmula (5.71) cuenta el número de *estados* con energía E_n en el rango $E \leq E_n \leq E + \Delta E$. Si el espectro es degenerado hay que tener en cuenta la degeneración del nivel de energía. En la Figura hay $[1 + 1 + 1 + 1 + 1] = 5$ estados.

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(E, \Delta E, a, \nu) &= \sum_{\substack{n \\ E \leq E_n \leq E + \Delta E}} 1 \\ &= \sum_n [\theta(E + \Delta E - E_n) - \theta(E - E_n)] \\ &= \Phi(E + \Delta E, a, \nu) - \Phi(E, a, \nu). \end{aligned} \quad (5.71)$$

En esta expresión se suma sobre los *estados* propios (e impropios) de \hat{H} para contar¹¹ sólo aquellos cuyo valor propio de energía está en el rango $E \leq E_n \leq E + \Delta E$.

En (5.71) se incorpora la cantidad auxiliar

$$\Phi(E, a, \nu) := \sum_n \theta(E - E_n) = \text{tr} \left[\theta(E - \hat{H}) \right], \quad (5.72)$$

donde tr designa la traza¹², es decir, la suma de los elementos diagonales de la matriz que representa el operador $\theta(E - \hat{H})$.

¹¹ Excepcionalmente puede ocurrir en (5.71) que intervenga el valor $\theta(0)$ y que se reemplace $1/2$ por 1. Pero este error es insignificante debido al gran número de estados \mathcal{N} que se presentan en un sistema macroscópico.

¹² La traza es un invariante ya que su valor es independiente de la base que se seleccione para determinar la representación matricial. En la última igualdad (5.72) se hizo uso de la relación (3.6) para los kets propios del hamiltoniano \hat{H} .

En el límite $\Delta E \rightarrow 0$, \mathcal{N} representa la degeneración del nivel de energía E_n . En este límite¹³, (5.71) se expresa en la forma

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(E, a, \nu) &= \varepsilon_0 \frac{\Phi(E + \Delta E, a, \nu) - \Phi(E, a, \nu)}{\Delta E} \times \frac{\Delta E}{\varepsilon_0} \\ &= \omega(E, a, \nu) \times \frac{\Delta E}{\varepsilon_0}, \quad \text{en el límite } \Delta E \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (5.73)$$

con la *densidad de estados*

$$\omega(E, a, \nu) := \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi(E, a, \nu)}{\partial E} = \varepsilon_0 \operatorname{tr} \delta(E - \hat{H}). \quad (5.74)$$

En lo anterior, $\varepsilon_0 > 0$ es una constante apropiada de energía que se introduce para que \mathcal{N} sea adimensional, pues $\delta(x/a) = |a|\delta(x)$.

5.4.2 Conjunto microcanónico clásico

A la luz del séptimo postulado, en el caso clásico la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$ es aquella que maximiza la entropía (5.51) sujeta a la condición (5.47).

El procedimiento es análogo al proceso descrito en la sección anterior, cambiando la suma sobre estados cuánticos por integrales en el espacio de fase. Este procedimiento es concordante con el principio de correspondencia (3.85). El punto de partida es la construcción de la función auxiliar

$$F(\rho(q, p)) = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} \rho(q, p) [\alpha - 1 + \ln \rho(q, p, t)] d\Gamma,$$

donde la integración es sobre el *espacio de fase accesible* al sistema: $E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E$. La primera variación de $F(\rho(q, p))$ con respecto a cambios en la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$ es

$$\delta F(\rho(q, p)) = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} [\alpha + \ln \rho(q, p)] \delta \rho(q, p) d\Gamma = 0.$$

¹³ A la luz del principio de incertidumbre de Heisenberg, $\Delta E \Delta t \geq h$. Es decir, éste relaciona la precisión Δt en el tiempo de medición con la precisión ΔE en la medición de la energía. En general, el límite $\Delta E \rightarrow 0$ es imposible pues requiere un tiempo de observación infinito.

Por razones idénticas a las expuestas en el caso del conjunto microcanónico cuántico

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \exp(-\alpha) = \frac{1}{\mathcal{N}(E, \Delta E, a, \nu)}, \quad \text{si } E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E, \\ \rho(q, p) &= 0, \quad \text{en cualquier otra parte del espacio de fase.} \end{aligned}$$

El resultado anterior y la condición de normalización de $\rho(q, p)$ implican que la función de partición microcanónica es dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(E, \Delta E, a, \nu) &= \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d\Gamma \\ &= \Phi(E + \Delta E, a, \nu) - \Phi(E, a, \nu). \end{aligned} \quad (5.75)$$

La cantidad

$$\begin{aligned} \Phi(E, a, \nu) &:= \int_{H(q, p) \leq E} d\Gamma \\ &= \int \theta(E - H(q, p)) d\Gamma \end{aligned} \quad (5.76)$$

es proporcional al *volumen* en el espacio de fase encerrado por la superficie $H(q, p) = E$, donde $H(q, p)$ es el hamiltoniano del sistema clásico. A la luz de la interpretación (3.83), $\mathcal{N}(E, \Delta E, a, \nu)$ es el *número de estados cuánticos* que están asociados en el límite clásico con el elemento de volumen $dqdp$.

El límite $\Delta E \rightarrow 0$. Desde un punto de vista geométrico, la cantidad $\mathcal{N}(E, \Delta E, V, a, \nu)$ representa el *volumen* del espacio de fase comprendido entre las hipersuperficies $H(q, p) = E$ y $H(q, p) = E + \Delta E$, medido en unidades de $(2\pi\hbar)^f \nu!$. En el límite $\Delta E \rightarrow 0$, nos ubicamos sobre la hipersuperficie $H(q, p) = E$ para obtener

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\mathcal{N}(E, a, \nu)} \delta\left(\frac{H(q, p) - E}{\varepsilon_0}\right), \quad (5.77)$$

$$\mathcal{N}(E, a, \nu) = \varepsilon_0 \int \delta(H(q, p) - E) d\Gamma, \quad (5.78)$$

donde $\varepsilon_0 > 0$ es una unidad de energía y $\delta(x)$ es la función delta de Dirac, con la propiedad $\delta(x/a) = |a|\delta(x)$. En este límite, \mathcal{N} es el

número de estados cuánticos asociados con la superficie de energía constante $H(q, p) = E$, la cual describe un sistema cerrado aislado adiabáticamente de manera perfecta; es decir, el sistema no interactúa con el resto del universo.

La relación (5.75), reescrita en la forma

$$\begin{aligned}\mathcal{N}(E, a, \nu) &= \Phi(E + \Delta E, a, \nu) - \Phi(E, a, \nu) \\ &= \varepsilon_0 \frac{\Phi(E + \Delta E, a, \nu) - \Phi(E, a, \nu)}{\Delta E} \times \frac{\Delta E}{\varepsilon_0} \\ &= \omega(E, a, \nu) \frac{\Delta E}{\varepsilon_0}, \quad \text{en el límite } \Delta E \rightarrow 0, \quad (5.79)\end{aligned}$$

sugiere definir la *densidad de estados*

$$\begin{aligned}\omega(E, a, \nu) &:= \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi(E, V, a, \nu)}{\partial E} \\ &= \varepsilon_0 \int \delta(E - H(q, p)) d\Gamma. \quad (5.80)\end{aligned}$$

La última igualdad surge del cálculo de la derivada con respecto a E de la expresión (5.76) y de la aplicación de la siguiente relación entre la derivada de la función de Heaviside y la delta de Dirac:

$$\delta(E - E') = \frac{\partial \theta(E - E')}{\partial E}. \quad (5.81)$$

Nótese que en el límite $\Delta E \rightarrow 0$, se cumple la aproximación

$$\mathcal{N}(E, a, \nu) = \omega(E, a, \nu) \frac{\Delta E}{\varepsilon_0}, \quad \text{en el límite } \Delta E \rightarrow 0; \quad (5.82)$$

es decir, el número de estados¹⁴ en el intervalo de energía comprendido entre E y $E + \Delta E$ es proporcional a la densidad de estados y al intervalo ΔE de energía. Compárese los casos cuántico y clásico: (5.73) con (5.82) y (5.74) con (5.80).

¹⁴ Número de celdas de volumen $\nu!(2\pi\hbar)^f$ en el espacio de fase.

5.4.3 Redefinición de la entropía

En un sistema aislado adiabáticamente (clásico o cuántico), con $\Delta E \rightarrow 0$, la entropía del sistema se expresa como

$$S(E, a, \nu) = k \ln(\mathcal{N}(E, a, \nu)). \quad (5.83)$$

Como a una energía arbitraria $E_0 < E$ le corresponde una entropía $S(E_0, a, \nu) = k \ln(\mathcal{N}(E_0, a, \nu))$, se tiene

$$\begin{aligned}S(E, a, \nu) - S(E_0, a, \nu) &= k \ln \left(\frac{\mathcal{N}(E, a, \nu)}{\mathcal{N}(E_0, a, \nu)} \right) \\ &= k \ln \left(\frac{\omega(E, a, \nu)}{\omega(E_0, a, \nu)} \right). \quad (5.84)\end{aligned}$$

Elíjase ahora la energía de referencia E_0 de tal manera que $\omega(E_0, a, \nu) = 1$, lo que permite simplificar (5.83), así:

$$\underbrace{S(E, a, \nu) - S(E_0, a, \nu)}_{:=\Delta S} = k \ln(\omega(E, a, \nu)). \quad (5.85)$$

Como la termodinámica sólo trata con diferencias ΔS de entropías, en la literatura se redefine con frecuencia la entropía como

$$S(E, a, \nu) := \Delta S = k \ln(\omega(E, a, \nu)), \quad (5.86)$$

donde k es la constante de Boltzmann. Este resultado muestra que en un sistema aislado adiabáticamente (con $\Delta E \rightarrow 0$) la entropía es esencialmente independiente de ΔE .

Por otro lado, la expresión (5.86) se puede invertir para expresar la densidad de estados $\omega(E, a, \nu)$ en términos de la entropía:

$$\omega(E, a, \nu) = \exp \left(\frac{1}{k} S(E, a, \nu) \right). \quad (5.87)$$

5.4.4 Conexión con la termodinámica

A la luz de lo expuesto en la sección anterior, en un sistema aislado adiabáticamente (con $\Delta E \rightarrow 0$) la entropía estadística depende esencialmente de E , a y ν . Considérese ahora una pequeña modificación

en las variables de estado (E, a, ν) , lo que induce en la entropía un cambio

$$dS = k \frac{\partial \ln \mathcal{N}}{\partial E} dE + k \frac{\partial \ln \mathcal{N}}{\partial a} da + k \frac{\partial \ln \mathcal{N}}{\partial \nu} d\nu. \quad (5.88)$$

En sistemas cuyo centro de masa permanece en reposo, en virtud del octavo postulado se puede identificar E con la energía interna U del sistema termodinámico correspondiente: $E = U$. Entonces, por la comparación de (5.88) con (1.21),

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^g A_i da_i - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j, \quad (5.89)$$

al conjunto microcanónico se le asocian las cantidades estadísticas

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= k \frac{\partial \ln \mathcal{N}(E, a, \nu)}{\partial E} = \frac{\partial S(E, a, \nu)}{\partial E}, \\ \frac{A_i}{T} &= k \frac{\partial \ln \mathcal{N}(E, a, \nu)}{\partial a_i} = \frac{\partial S(E, a, \nu)}{\partial a_i}, \\ -\frac{\mu_j}{T} &= k \frac{\partial \ln \mathcal{N}(E, a, \nu)}{\partial \nu_j} = \frac{\partial S(E, a, \nu)}{\partial \nu_j}. \end{aligned} \quad (5.90)$$

El octavo postulado permite la siguiente interpretación: T es la *temperatura* (en grados Kelvin), (A_1, A_2, \dots, A_g) son las *fuerzas generalizadas* asociadas con los parámetros externos (a_1, a_2, \dots, a_g) y $(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N)$ son los *potenciales químicos* asociados con las N clases de partículas $(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$ que conforman el sistema. En particular, si el volumen $a = V$ es un parámetro externo, la fuerza generalizada $A = P$ está asociada con la presión P .

Comentarios adicionales. A la luz de los resultados del conjunto microcanónico, un sistema mecánico en equilibrio estadístico se caracteriza por unas pocas cantidades macroscópicas:

1. La energía E , el número de partículas ν , los parámetros externos a (por ejemplo, el volumen V).
2. La entropía $S(E, a, \nu)$, o $\mathcal{S}(E, a, \nu)$
3. La temperatura T , las fuerzas generalizadas A (por ejemplo, la presión P) y el potencial químico μ .

Todas las cantidades del primer grupo son cantidades que tienen un significado mecánico preciso, con la característica común de que sus valores son compartidos por *cada estado* del espacio de Hilbert (sistema cuántico) o cada estado (q, p) del espacio de fase (sistema clásico). Por su parte, la entropía no se asocia con un estado sino con el conjunto de *estados accesibles* al sistema; es decir, se refiere al conjunto estadístico como un todo. El tercer grupo de cantidades (T, A, μ) no tienen un significado mecánico directo, sino que son unas cantidades secundarias que se *definen* con base en las derivadas de la entropía con respecto a las cantidades mecánicas conservadas (E, ν, a) .

Finalmente, obsérvese que si la entropía se redefine con base en la ecuación (5.86), entonces, las expresiones (5.90) son válidas, excepto que se requieren las sustituciones

$$\mathcal{N}(E, a, \nu) \rightarrow \omega(E, a, \nu), \quad S(E, a, \nu) \rightarrow \mathcal{S}(E, a, \nu). \quad (5.91)$$

5.5 Conjunto canónico

Considérese un sistema físico cerrado, dentro de una caja de volumen V de paredes diatérmicas, que está en contacto con un termostato de temperatura T (Figura 5.6, Cuadro 5.3). El sistema está formado por $\nu := (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$ partículas, tiene hamiltoniano \hat{H} o $H(q, p)$ y se caracteriza por los parámetros externos a (incluyen el volumen V). Como el sistema en equilibrio estadístico está en contacto con el termostato de temperatura T , el sistema está condicionado a tener una energía promedio predeterminada: $\langle\langle E \rangle\rangle$ en el caso cuántico y $\langle E \rangle$ en el caso clásico.

5.5.1 Conjunto canónico cuántico

A la luz del séptimo postulado, la distribución de probabilidades del conjunto canónico es aquella que maximiza la entropía (5.50) sujeta a la condición de normalización (5.46) y a la ligadura impuesta por $\langle\langle E \rangle\rangle$:

$$1 = \sum_n p_n, \quad \langle\langle E \rangle\rangle = \sum_n p_n E_n. \quad (5.92)$$

En lo que sigue sólo describimos las etapas principales, pues el procedimiento es completamente análogo al que empleamos con el conjunto microcanónico. Con la entropía y con las ligaduras se construye la función auxiliar

$$\mathcal{F}(p_1, p_2, \dots) = \sum_n p_n (\alpha - 1 + \beta E_n + \ln p_n), \quad (5.93)$$

donde α y β son multiplicadores de Lagrange. Calculamos la primera variación δF y la igualamos a cero (séptimo postulado),

$$\delta \mathcal{F}(p_1, p_2, \dots) = \sum_n (\alpha + \beta E_n + \ln p_n) \delta p_n = 0. \quad (5.94)$$

Esto implica que la probabilidad de encontrar el sistema físico de ν partículas en el estado cuántico $|\phi_n(a, \nu)\rangle$, con energía $E_n(a, \nu)$, depende del multiplicador β y es dada por¹⁵

$$p_n(\beta, a, \nu) = \exp(-\alpha - \beta E_n), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.95)$$

Los estados físicamente accesibles no son igualmente probables.

Substitución de (5.95) en la condición de normalización (5.92) sugiere introducir la *función de partición canónica* cuántica

$$\begin{aligned} Z(\beta, a, \nu) &:= \exp(\alpha) \\ &= \sum_n \exp(-\beta E_n) = \text{tr} \left(\exp(-\beta \hat{H}) \right), \end{aligned} \quad (5.96)$$

que *suma sobre los estados* del espectro discreto e integra sobre los estados del espectro continuo. La suma sobre estados se puede substituir por una *suma sobre niveles* si se incorpora la degeneración¹⁶ $\mathcal{N}(E_n, a, \nu)$ de cada nivel:

$$Z(\beta, a, \nu) := \exp(\alpha) = \sum_n \mathcal{N}(E_n, a, \nu) \exp(-\beta E_n). \quad (5.97)$$

¹⁵ Designese por $\hat{H}(a, \nu)$ el hamiltoniano que describe un sistema físico de ν partículas, caracterizado por los parámetros externos a . El estado $|\phi_n(a, \nu)\rangle$ es un ket propio del hamiltoniano $\hat{H}(a, \nu)$ y del operador densidad $\hat{\rho}$; es decir, $\hat{H}(a, \nu) |\phi_n(a, \nu)\rangle = E_n(a, \nu) |\phi_n(a, \nu)\rangle$, $\hat{\rho}(\beta, a, \nu) |\phi_n(a, \nu)\rangle = p_n(\beta, a, \nu) |\phi_n(a, \nu)\rangle$.

¹⁶ Tal como se anotó después de (3.26), en el límite $\Delta E \rightarrow 0$, $\mathcal{N}(E_n, a, \nu)$ es la *degeneración* del valor propio E_n del hamiltoniano \hat{H} , para un sistema de ν partículas y parámetros externos a .

La combinación de (5.95) y (5.96) permite escribir

$$p_n(\beta, a, \nu) = \frac{1}{Z(\beta, a, \nu)} \exp(-\beta E_n), \quad (5.98)$$

la cual representa la probabilidad de encontrar el sistema físico con energía E_n , cuando el sistema está en equilibrio estadístico a temperatura $T = 1/(k\beta)$. De (5.98) se concluye que el operador densidad para el conjunto canónico adopta la forma

$$\hat{\rho}(\beta, a, \nu) = \frac{1}{Z(\beta, a, \nu)} \exp(-\beta \hat{H}(a, \nu)), \quad (5.99)$$

donde $\hat{H}(a, \nu)$ designa el hamiltoniano del sistema de ν partículas.

5.5.2 Conjunto canónico clásico

A la luz del séptimo postulado, la densidad de probabilidad $\rho(q, p)$ del conjunto canónico clásico es aquella que maximiza la entropía (5.51) sujeta a la condición de normalización (5.47) y a la ligadura impuesta por $\langle E \rangle$:

$$1 = \int \rho(q, p) d\Gamma, \quad \langle E \rangle = \int \rho(q, p) H(q, p) d\Gamma. \quad (5.100)$$

En analogía con (5.93), se construye la función auxiliar

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\rho(q, p)) &:= \\ &\int \rho(q, p) [\alpha - 1 + \beta H(q, p) + \ln \rho(q, p)] d\Gamma. \end{aligned}$$

Cálculo de $\delta \mathcal{F}(\rho(q, p))$ y aplicación del séptimo postulado, en la forma $\delta \mathcal{F}(\rho(q, p)) = 0$, conduce a la densidad de probabilidad

$$\rho(q, p) = \exp(-\alpha - \beta H(q, p)) \quad (5.101)$$

para el sistema de ν partículas con hamiltoniano $H(q, p)$. Esta expresión es el análogo clásico de (5.95).

Substitución de (5.101) en la condición de normalización (5.100) conlleva a la *función de partición canónica clásica*

$$Z(\beta, a, \nu) := \exp(\alpha) = \int \exp(-\beta H(q, p)) d\Gamma. \quad (5.102)$$

que es el análogo clásico de (5.96). La fórmula (5.101), es decir

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z(\beta, a, \nu)} \exp(-\beta H(q, p)), \quad (5.103)$$

es el análogo clásico de (5.98). La expresión (5.103) es la *densidad de probabilidad canónica clásica*.

Conexión con las ecuaciones de Hamilton

Considérese un sistema hamiltoniano en equilibrio estadístico a temperatura T , descrito por la densidad de probabilidad canónica (5.103). Es fácil verificar que las ecuaciones de Hamilton (3.79) se pueden expresar en la forma

$$\begin{aligned} \frac{dq_n}{dt} &= -kT \frac{\partial \ln(\rho(q, p))}{\partial p_n}, \\ \frac{dp_n}{dt} &= +kT \frac{\partial \ln(\rho(q, p))}{\partial q_n}, \end{aligned} \quad (5.104)$$

donde n rotula los grados de libertad del sistema ($n = 1, 2, 3, \dots, f$).

Escríbase ahora la información de Fisher (5.21) para la densidad de probabilidad canónica (5.103),

$$\begin{aligned} I_F &:= \sum_{n=1}^f \int \frac{1}{\rho(q, p)} \left[r_n \left(\frac{\partial \rho(q, p)}{\partial q_n} \right)^2 + s_n \left(\frac{\partial \rho(q, p)}{\partial p_n} \right)^2 \right] d\Gamma \\ &= \beta^2 \sum_{n=1}^f \int \rho(q, p) \left[r_n \left(\frac{dq_n}{dt} \right)^2 + s_n \left(\frac{dp_n}{dt} \right)^2 \right], \end{aligned}$$

donde r_n y s_n son cantidades apropiadas que se introducen para garantizar el carácter adimensional de los sumandos. En conclusión, la entropía de Fisher adopta la forma del promedio

$$I_F = \beta^2 \sum_{n=1}^f \left[r_n \left\langle \left(\frac{dq_n}{dt} \right)^2 \right\rangle + s_n \left\langle \left(\frac{dp_n}{dt} \right)^2 \right\rangle \right]. \quad (5.105)$$

Como el sistema está en equilibrio termodinámico, la información de Fisher I_F no depende del tiempo. En lo anterior, $\beta = 1/(kT)$.

5.5.3 Conexión con la termodinámica

Los conjuntos canónicos, cuántico y clásico, difieren en la forma de calcular la función de partición $Z(\beta, a, \nu)$: (5.96) en el caso cuántico y (5.102) en el caso clásico. En ambos casos, la relación entre el multiplicador de Lagrange α y la función de partición canónica $Z(\beta, a, \nu)$ es:

$$\alpha(\beta, a, \nu) := \alpha = \ln Z(\beta, a, \nu). \quad (5.106)$$

La substitución de (5.95) en (5.92) conduce a la conexión con la energía interna $U(T, a, \nu) = \langle\langle E \rangle\rangle(\beta, a, \nu)$,

$$\langle\langle E \rangle\rangle(\beta, a, \nu) = \exp(-\alpha) \sum_n E_n \exp(-\beta E_n) \quad (5.107)$$

Esto es,

$$\langle\langle E \rangle\rangle(\beta, a, \nu) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z(\beta, a, \nu)}{\partial \beta}. \quad (5.108)$$

En general, el promedio estadístico de la η -ésima potencia de la energía se obtiene por medio de la relación ($\eta = 1, 2, 3, \dots$)

$$\langle E^\eta \rangle := \sum_n E_n^\eta p_n = \frac{(-1)^\eta}{Z(\beta, a, \nu)} \frac{\partial^\eta Z(\beta, a, \nu)}{\partial \beta^\eta}. \quad (5.109)$$

El reemplazo de (5.95) en (5.50) conlleva a una relación entre la entropía, la energía interna y los multiplicadores de Lagrange:

$$S(\beta, a, \nu) = k [\alpha(\beta, a, \nu) + \beta \langle\langle E \rangle\rangle(\beta, a, \nu)]. \quad (5.110)$$

Relaciones similares a (5.108) y (5.110) se cumplen en el caso clásico, excepto por el cambio $\langle\langle E \rangle\rangle(\beta, a, \nu) \rightarrow \langle E \rangle(\beta, a, \nu)$, y por la substitución $E_n \rightarrow H(q, p)$.

Hacemos uso ahora de la definición de la energía libre de Helmholtz (1.53), $F(T, a, \nu) := U - ST$, que reescribimos como

$$S(T, a, \nu) = -\frac{1}{T}F(T, a, \nu) + \frac{1}{T}U(T, a, \nu). \quad (5.111)$$

El segundo postulado identifica $\langle\langle E \rangle\rangle$ con la energía interna U y la entropía estadística con la entropía termodinámica. Entonces, la comparación de (5.110) con (5.111) implica:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha(\beta, a, \nu) = -\beta F(T, a, \nu). \quad (5.112)$$

Esto es, el multiplicador de Lagrange β está relacionado con el inverso de la temperatura T del sistema termodinámico, mientras que el multiplicador de Lagrange $-\alpha$ es la energía de Helmholtz $F(T, a, \nu)$ dividida entre kT . Como $F(T, a, \nu)$ es una función de estado, todas las relaciones termodinámicas (1.54)-(1.56) se aplican en el caso del conjunto canónico, tanto cuántico como clásico:

$$F(T, a, \nu) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, a, \nu), \quad \frac{1}{\beta} = kT, \quad (5.113)$$

$$U(T, a, \nu) = F(T, a, \nu) - T \frac{\partial F(T, a, \nu)}{\partial T}, \quad (5.114)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a, \nu}, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a, \nu}, \quad (5.115)$$

$$A_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{T, \nu}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial \nu_j} \right)_{T, a}. \quad (5.116)$$

La expresión de la energía interna $U(T, a, \nu)$ se deduce de (5.108).

Comentario adicional. Iníciase con la energía interna (5.92),

$$U := \langle\langle E \rangle\rangle = \sum_n p_n(\beta, a, \nu) E_n(a, \nu).$$

Escribese el cambio de la energía interna en la forma

$$\begin{aligned} dU &= \sum_n [dp_n E_n + p_n dE_n] \\ &= \sum_n \left[dp_n E_n + p_n \left(\sum_{i=1}^g \frac{\partial E_n}{\partial a_i} da_i + \sum_{j=1}^N \frac{\partial E_n}{\partial \nu_j} d\nu_j \right) \right] \end{aligned}$$

En virtud de (5.98) se tiene $\beta E_n = -\ln p_n - \ln Z$ y, como consecuencia de la condición de normalización de las probabilidades, se cumple $\sum_n dp_n = 0$; es decir,

$$dU = -\frac{1}{\beta} \sum_n dp_n \ln p_n - \sum_{i=1}^g \langle\langle -\frac{\partial E_n}{\partial a_i} \rangle\rangle da_i + \sum_{j=1}^N \langle\langle \frac{\partial E_n}{\partial \nu_j} \rangle\rangle d\nu_j.$$

De esta manera se recupera la expresión termodinámica (1.36), $dU = TdS - \sum_{i=1}^g A_i da_i + \sum_{j=1}^N \mu_j d\nu_j$. El resultado indica que existen tres maneras de modificar la energía promedio (energía interna) de un sistema termodinámico:

- Cambiar la probabilidad de ocupación p_n , lo que induce un cambio en la entropía del sistema (transferencia de calor).
- Cambiar los niveles de energía $E_n(a, \nu)$ mediante la modificación de uno o más parámetros externos a , lo que corresponde al trabajo mecánico que hace el sistema sobre los cuerpos externos.
- Cambiar los niveles de energía $E_n(a, \nu)$ mediante la modificación del número ν de partículas que lo conforman, lo que corresponde al trabajo químico que se hace sobre el sistema.

5.6 Conjunto gran-canónico

Considérese un sistema físico abierto formado por N especies de partículas, dentro de una caja de volumen V cuyas paredes permiten el flujo de energía y de partículas (paredes permeables). El sistema en equilibrio termodinámico está en contacto con un termostato de temperatura T y con un banco de partículas (Figura 5.6, cuadro 5.3), de tal manera que el número promedio de partículas que conforman el sistema en equilibrio termodinámico está precondicionado a tomar los valores:

$$\langle\langle \nu \rangle\rangle = \{\langle\langle \nu_1 \rangle\rangle, \langle\langle \nu_2 \rangle\rangle, \dots, \langle\langle \nu_N \rangle\rangle\}.$$

Similarmente, el contacto con el termostato precondiciona la energía promedio del sistema a tomar los valores:

$$\langle\langle E \rangle\rangle \quad \text{caso cuántico}, \quad \langle E \rangle \quad \text{caso clásico}.$$

El sistema se caracteriza además por los parámetros externos a (que incluyen el volumen V) y por los potenciales químicos $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N)$ asociados con las diferentes especies químicas.

Si bien el sistema está en equilibrio termodinámico, el número de partículas del sistema cambia experimentando fluctuaciones alrededor del valor promedio $\langle\langle\nu\rangle\rangle$, hecho que es consecuencia del intercambio de partículas con los alrededores o de posibles reacciones químicas. Esta situación se representa en el conjunto estadístico incluyendo copias del sistema que se distinguen entre sí por el número de partículas que lo conforman:

$$\nu = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N), \quad \sum_{j=1}^N \nu_j = \nu.$$

Aquí ν es un multi-índice¹⁷ que toma todos los valores posibles: $0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ (Figura 5.6).

5.6.1 Conjunto grancanónico cuántico

Dentro del conjunto estadístico, un sistema de ν partículas se describe mediante el operador número de partículas $\hat{\nu}$ con valor propio ν , el hamiltoniano $\hat{H}(a, \nu)$ y el operador densidad $\hat{\rho}$. En un estado de equilibrio estadístico estos operadores conmutan entre sí y admiten un conjunto común de kets propios:

$$\begin{aligned} \hat{\nu} |\phi_n(a, \nu)\rangle &= \nu |\phi_n(a, \nu)\rangle, \\ \hat{H}(a, \nu) |\phi_n(a, \nu)\rangle &= E_n(a, \nu) |\phi_n(a, \nu)\rangle, \\ \hat{\rho} |\phi_n(a, \nu)\rangle &= P_n(\nu) |\phi_n(a, \nu)\rangle. \end{aligned} \quad (5.117)$$

El valor propio ν ($= 0, 1, 2, \dots$) es el número de partículas; $E_n(a, \nu)$ es la energía de un sistema de ν partículas que se encuentra en el estado mecánico cuántico n ; $P_n(\nu)$ designa la probabilidad de encontrar el sistema físico (o un sistema en el conjunto estadístico) con ν partículas en el estado mecánico cuántico $|\phi_n(a, \nu)\rangle$.

¹⁷ El multi-índice $\nu = 0$ significa $(0, 0, \dots, 0)$; $\nu = 1$ corresponde a N posibilidades: $(1, 0, 0, \dots, 0), (0, 1, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, 0, \dots, 1)$. El multi-índice $\nu = 2$, conlleva a diversas opciones: $(2, 0, 0, \dots, 0), (0, 2, 0, \dots, 0), (1, 1, 0, \dots, 0), \dots$

A la luz del séptimo postulado, la distribución de probabilidades del conjunto grancanónico es el conjunto de probabilidades $\{P_n(\nu), \nu = 0, 1, 2, \dots\}$ que maximiza la entropía

$$S(P_1(\nu), P_2(\nu), \dots) = -k \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_n P_n(\nu) \ln P_n(\nu), \quad (5.118)$$

sujeta a las ligaduras

$$1 = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_n P_n(\nu), \quad (5.119)$$

$$\langle\langle E \rangle\rangle = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_n P_n(\nu) E_n(\nu), \quad (5.120)$$

$$\langle\langle \nu \rangle\rangle = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_n P_n(\nu) \nu. \quad (5.121)$$

El problema se resuelve de manera similar a los casos de los conjuntos microcanónico y canónico. Constrúyase la función

$$\begin{aligned} &\mathcal{F}(p_1(\nu), p_2(\nu), \dots) \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_n P_n(\nu) [\alpha - 1 + \beta E_n(\nu) + \gamma \nu + \ln P_n(\nu)], \end{aligned} \quad (5.122)$$

donde α, β y γ son multiplicadores de Lagrange asociados con las ligaduras (5.119)-(5.121). Como consecuencia del séptimo postulado, la primera variación de $\mathcal{F}(p_1(\nu), p_2(\nu), \dots)$ debe anularse:

$$\begin{aligned} &\delta \mathcal{F}(p_1(\nu), p_2(\nu), \dots) = \\ &\sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_n [\alpha + \beta E_n(a, \nu) + \gamma \nu + \ln P_n(\nu)] \delta P_n(\nu) = 0. \end{aligned} \quad (5.123)$$

Esto implica que la probabilidad de encontrar en el conjunto estadístico un sistema con ν partículas, en el estado cuántico $|\phi_n(a, \nu)\rangle$, con energía $E_n(a, \nu)$, es dada por¹⁸

¹⁸ Una notación más completa para $P_n(\nu)$ es $P_n(\beta, a, \nu)$.

$$P_n(\nu) = \exp(-\gamma\nu) \underbrace{\exp(-\alpha - \beta E_n(\nu))}_{:=p_n(\nu)} = \exp(-\gamma\nu)p_n(\nu). \quad (5.124)$$

donde $p_n(\nu) := p_n(\beta, a, \nu)$ es la probabilidad (5.95) del conjunto canónico, que está asociada con un sistema cerrado de ν partículas que están en el estado mecánico cuántico n .

En un estado de equilibrio termodinámico, el número promedio de partículas de cada especie está predeterminado, lo que conlleva a asociar un multiplicador de Lagrange por cada una de las N especies químicas presentes en el sistema físico; esto es,

$$\gamma\nu := \gamma_1\nu_1 + \gamma_2\nu_2 + \dots + \gamma_N\nu_N.$$

Substitución de (5.124) en (5.119) sugiere introducir la *función de partición grancanónica cuántica*

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta, a, \nu) &:= \exp(\alpha) \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\gamma\nu) \underbrace{\sum_n \exp(-\beta E_n(a, \nu))}_{:=Z(\beta, a, \nu)} \end{aligned} \quad (5.125)$$

es decir,

$$\mathcal{Z}(\beta, a, \nu) := \exp(\alpha) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\gamma\nu) Z(\beta, a, \nu), \quad (5.126)$$

donde $Z(\beta, a, \nu)$ es la función de partición canónica cuántica (5.96), que corresponde a un sistema cerrado de ν partículas. Se denomina *fugacidad* a la cantidad $\xi := \exp(-\gamma)$.

La función de partición grancanónica $\mathcal{Z}(\beta, a, \nu)$ se asocia con un sistema mecánico cuántico abierto en equilibrio estadístico, cuyo conjunto estadístico se construye con sistemas cerrados conformados por diferentes números de partículas. Cada sistema participa con un factor de peso $\exp(-\gamma\nu)$, donde $\gamma = (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_N)$ son multiplicadores de Lagrange.

La combinación de las (5.124) y (5.126) permite escribir

$$P_n(\nu) = \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta, a, \nu)} \exp(-\gamma\nu - \beta E_n(a, \nu)). \quad (5.127)$$

El conjunto gran canónico se describe por el operador densidad

$$\hat{\rho}(\nu) = \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta, a, \nu)} \exp(-\gamma\nu - \beta \hat{H}(a, \nu)). \quad (5.128)$$

Compárese (5.128) con el operador densidad (5.99) del conjunto canónico. La presencia del factor $\exp(-\gamma\nu)$ implica que en el conjunto grancanónico los sistemas de gran número de partículas son poco probables (para $\gamma > 0$).

5.6.2 Conjunto grancanónico clásico

A la luz del séptimo postulado, la densidad de probabilidad $\rho_{cl}(q, p, \nu)$ del conjunto grancanónico clásico es aquella que hace de la entropía (5.51) un máximo,

$$\begin{aligned} &S(\rho_{gc}(q, p, \nu)) \\ &= -k \sum_{\nu=0}^{\infty} \int \ln \rho_{gc}(q, p, \nu) \rho_{gc}(q, p, \nu) d\Gamma_{\nu}, \end{aligned} \quad (5.129)$$

sujeta a la condición de normalización (5.47) y a las ligaduras impuestas por la energía $\langle E \rangle$ y por el número promedio de partículas:

$$1 = \sum_{\nu=0}^{\infty} \int \rho_{gc}(q, p, \nu) d\Gamma_{\nu}, \quad (5.130)$$

$$\langle E \rangle = \sum_{\nu=0}^{\infty} \int H(q, p, \nu) \rho_{gc}(q, p, \nu) d\Gamma_{\nu}, \quad (5.131)$$

$$\langle \nu \rangle = \sum_{\nu=0}^{\infty} \int \rho_{gc}(q, p, \nu) \nu d\Gamma_{\nu}. \quad (5.132)$$

El subíndice gc en $\rho_{gc}(q, p, \nu)$ se refiere a la densidad de probabilidad del conjunto grancanónico clásico, la cual no se debe confundir con la densidad $\rho(q, p, \nu)$ del conjunto canónico clásico. La primera se aplica en el caso de un sistema abierto mientras que la segunda se usa en el caso de un sistema cerrado.

En analogía con (5.93), se construye la función auxiliar

$$\mathcal{F}(\rho_{gr}(q, p)) := \sum_{\nu=0}^{\infty} \int \rho_{gr}(q, p, \nu) \times \quad (5.133)$$

$$[\alpha - 1 + \beta H(q, p, \nu) + \gamma \nu + \ln \rho_{gr}(q, p, \nu)] d\Gamma.$$

Cálculo de $\delta \mathcal{F}(\rho_{gc}(q, p, \nu))$ y aplicación del primer postulado, $\delta \mathcal{F}(\rho_{gc}(q, p, \nu)) = 0$, conduce a la densidad de probabilidad

$$\rho_{gc}(q, p) = \exp(-\alpha - \beta H(q, p, \nu) - \gamma \nu)$$

$$= \exp(-\gamma \nu) \rho(q, p, \nu) \quad (5.134)$$

donde $H(q, p, \nu) := H(q, p; a, \nu)$ designa el hamiltoniano de un sistema cerrado de ν partículas y $\rho(q, p, \nu)$ es la densidad de probabilidad canónica correspondiente. Esta expresión es el análogo clásico de (5.124).

Substitución de (5.134) en la condición de normalización (5.130) conlleva a la función de partición grancanónica clásica

$$\mathcal{Z}(\beta, a, \nu) := \exp(\alpha)$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\gamma \nu) \underbrace{\int \exp(-\beta H(q, p, \nu)) d\Gamma_{\nu}}_{Z(\beta, a, \nu)}$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\gamma \nu) Z(\beta, a, \nu), \quad (5.135)$$

donde $\xi := \exp(-\gamma)$ es la fugacidad. La ecuación (5.135) es idéntica en forma a la expresión (5.126), excepto que $Z(\beta, a, \nu)$ es la función de partición canónica clásica (5.102), asociada con un sistema cerrado de ν partículas:

$$Z(\beta, a, \nu) = \int \exp(-\beta H(q, p, \nu)) d\Gamma_{\nu}. \quad (5.136)$$

5.6.3 Conexión con la termodinámica

Los conjuntos grancanónicos, cuántico y clásico, difieren en la forma de calcular la función de partición $\mathcal{Z}(\beta, a, \nu)$: (5.126) en el caso

cuántico y (5.135) en el caso clásico. En ambos casos, la relación entre el multiplicador de Lagrange α y la función de partición grancanónica $\mathcal{Z}(\beta, a, \nu)$ es:

$$\alpha(\beta, a, \nu) := \alpha = \ln \mathcal{Z}(\beta, a, \nu). \quad (5.137)$$

La substitución de (5.124) en (5.120) y en (5.121) permite la obtención de expresiones para los promedios estadísticos de la energía $\langle\langle E \rangle\rangle$ y del número de partículas $\langle\langle \nu \rangle\rangle$. Las expresiones resultantes se pueden emplear para reorganizar el cálculo de la entropía, el cual se inicia substituyendo (5.124) en (5.118):

$$S(\beta, a, \nu) = -k \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_n P_n(\nu) \ln P_n(\nu)$$

$$= -k \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_n P_n(\nu) [-\alpha - \beta E_n(\nu) - \gamma \nu]$$

$$= k [\alpha(\beta, a, \nu) + \beta \langle\langle E \rangle\rangle(\beta, a, \nu) + \gamma \langle\langle \nu \rangle\rangle(\beta, a, \nu)]. \quad (5.138)$$

El multiplicador de Lagrange $\alpha(\beta, a, \nu)$ se determina por medio de (5.137) que conecta α con la función de partición grancanónica, es decir, con la estructura microscópica del sistema.

De (1.58) y (1.63) tenemos la energía libre de Gibbs

$$G(T, A, \nu) := \sum_{i=1}^g a_i A_i + F = \sum_{i=1}^g a_i A_i + U - TS$$

$$= \sum_{j=1}^N \mu_j \nu_j, \quad (T, A \text{ constantes}), \quad (5.139)$$

donde $\nu = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$ es el número de partículas, N es el número de especies químicas y $F(T, a, \nu)$ es la energía libre de Helmholtz. La expresión anterior se reescribe como

$$S(T, a, \nu) = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^g a_i A_i + \frac{1}{T} U - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N \mu_j \nu_j. \quad (5.140)$$

El séptimo postulado identifica la entropía estadística con la entropía termodinámica, $\langle\langle E \rangle\rangle$ con la energía interna U , $\langle\langle \nu \rangle\rangle$ con el número

promedio de partículas. Entonces, comparando (5.138) con (5.140), se obtienen los multiplicadores de Lagrange:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \gamma_j = -\beta\mu_j, \\ \alpha(\beta, a, \nu) = \beta \sum_{i=1}^g a_i A_i = \ln \mathcal{Z}(\beta, a, \nu), \quad (5.141)$$

donde usamos (5.137) en la última línea. El multiplicador de Lagrange β está relacionado con el inverso de la temperatura T del sistema termodinámico, los multiplicadores γ_j ($j = 1, 2, \dots, N$) están determinados por los potenciales químicos μ_j ($j = 1, 2, \dots, N$) de las N especies químicas que conforman el sistema físico.

Como el multiplicador $\alpha(\beta, a, \nu)$ depende exclusivamente de la función de partición grancanónica $\mathcal{Z}(\beta, a, \nu)$, en analogía con (5.112) definimos el potencial termodinámico grancanónico

$$\Omega(T, a, \mu) := -kT\alpha(\beta, a, \nu) \\ = -\sum_{i=1}^g a_i A_i = -kT \ln \mathcal{Z}(\beta, a, \nu). \quad (5.142)$$

A_i es la fuerza generalizada que corresponde a la coordenada generalizada a_i . En particular, si $a_i = V$ es el volumen, $A_i = P$ es la presión y , en ausencia de otros modos de interacción no térmicos:

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT\alpha(\beta, V, \nu) \\ = -PV = -kT \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \nu). \quad (5.143)$$

De (5.142) y (5.138), con ayuda de (5.141), obtenemos

$$S(\beta, a, \nu) = k[-\beta\Omega + \beta\langle\langle E \rangle\rangle(\beta, a, \nu) - \beta\mu\langle\langle \nu \rangle\rangle(\beta, a, \nu)].$$

Esta expresión se puede reescribir en la forma

$$\Omega = \langle\langle E \rangle\rangle - TS - \mu\langle\langle \nu \rangle\rangle = F(T, a, \nu) - \mu\langle\langle \nu \rangle\rangle, \quad (5.144)$$

donde $F(T, a, \nu) := \langle\langle E \rangle\rangle - TS$ es el análogo estadístico de la energía libre de Helmholtz. A la luz del segundo postulado, y por comparación de (5.144) con (1.66), se concluye que a la cantidad estadística $\Omega(T, a, \mu)$ (5.144) le corresponde el potencial termodinámico

$\Omega(T, a, \mu)$ que se definió en (1.66). Por lo tanto, se cumplen las relaciones (1.68) y ((1.69)):

$$\mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial \nu_j} \right)_{T,a}, \quad \nu_j = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} \right)_{T,a}, \quad (5.145)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{a,\mu}, \quad A_i = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial a_i} \right)_{T,\mu}. \quad (5.146)$$

La relación (5.144) la podemos reorganizar para dar la energía interna del sistema, en la forma

$$U = \langle\langle E \rangle\rangle = \Omega + TS + \mu\langle\langle \nu \rangle\rangle \quad (5.147)$$

Como $\Omega(T, a, \mu)$ es una función de estado, todas las relaciones termodinámicas anteriores se aplican en el caso del conjunto grancanónico, tanto cuántico como clásico. La única diferencia está en la manera de calcular la función de partición grancanónica $\mathcal{Z}(\beta, a, \nu)$: (5.126) en el caso cuántico y (5.135) en el caso clásico. El conocimiento de $\mathcal{Z}(\beta, a, \nu)$, en conjunto con la relación (5.142), $\Omega(T, a, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}(\beta, a, \nu)$, permite explicar las propiedades termodinámicas del sistema a la luz de su estructura microscópica.

5.7 Problemas

1. Demuestre las propiedades que se enunciaron en la sección 5.2.5 sobre la entropía (5.38) de un sistema clásico.
2. Considere las funciones de probabilidad (discretas) y las densidades de probabilidad (continuas) que se definieron en el capítulo 2. Para cada una de ellas determine la información de Shannon. Calcule también para ellas otras medidas de información.
3. Considere la distribución de Boltzmann unidimensional

$$p(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{m}{2kT}v^2\right), \quad (5.148)$$

donde m es la masa de una partícula de velocidad v y T es la temperatura. Determine las informaciones de Shannon y de Fisher.

4. Determine las informaciones de Shannon y de Fisher para los estados de los niveles $n = 1$ y $n = 2$ de: (i) un átomo hidrogenoide. (ii) un oscilador armónico isotrópico bidimensional.

5. Considere la matriz

$$\rho := \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{bmatrix}. \quad (5.149)$$

¿Representa ρ un estado puro o un estado mezclado?. Determine las informaciones de Shannon y de Fisher asociadas con ρ .

6. Construya ejemplos hipotéticos con: (a) un conjunto discreto de probabilidades, (b) una función densidad de probabilidad. En cada caso, realice una comparación gráfica de las diferentes medidas de información que se definieron en la sección 5.2.2.

7. Sean los conjuntos $A = \{a, b, c, d\}$ y $B = \{1, 2, 3, 4\}$. Calcular la entropía de Shannon $S(A)$, $S(B)$, $S(A \cup B)$, $S(A \cap B)$ con base en la situación que se muestra en el siguiente cuadro:

Cuadro 5.4. Un juego para practicar.

	1	2	3	4
a	x	x	x	x
b	x		x	
c		x		
d			x	x

8. Demuestre que la información de Tsallis satisface la relación (5.19), la cual es la base para el estudio de sistemas termodinámicos no extensivos.

9. Demuestre que la información de Tsallis se reduce a la información de Shannon en el límite $q \rightarrow 1$.

10. Considérese un sistema formado por una cadena unidimensional de ν partículas independientes (no interactuantes) en presencia de un campo magnético $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_3$. Supóngase que el sistema se describe por el hamiltoniano [104]

$$\hat{H} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \hat{M}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{B}, \quad (5.150)$$

donde

$$\hat{M}^{(\alpha)} = \frac{q}{mc} \hat{s}^{(\alpha)}, \quad (5.151)$$

es el operador momento magnético asociado con una partícula (digamos, α) de masa m , carga q y espín $s = 1/2$; c es la velocidad de la luz y $\hat{s}^{(\alpha)} = \{\hat{s}_{\alpha,1}, \hat{s}_{\alpha,2}, \hat{s}_{\alpha,3}\}$ son los operadores de espín [53].

Designe por $p_{\uparrow}^{(\alpha)}$ y $p_{\downarrow}^{(\alpha)}$ las probabilidades de encontrar la partícula α con espín hacia arriba ($\mu_{\alpha} = 1/2$) o con espín hacia abajo ($\mu_{\alpha} = -1/2$), respectivamente. Suponga además que esta partícula tiene una magnetización promedio $M^{(\alpha)}$, predeterminada. (a) Haga uso de la técnica de los multiplicadores de Lagrange para determinar $p_{\uparrow}^{(\alpha)}$ y $p_{\downarrow}^{(\alpha)}$. (b) A partir del resultado anterior, determine la función de partición canónica asociada con la partícula α . (c) Determine las probabilidades conjuntas para el sistema como un todo (ν partículas). (d) Haga uso de las relaciones termodinámicas del conjunto canónico para determinar la magnetización del sistema y para explicar el significado del potencial termodinámico $F(T, a, \nu)$ que interviene en (5.113).

11. Considere la entropía de Shannon (5.14),

$$S(p_1, p_2, \dots, p_N) := -k \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n, \quad (5.152)$$

sujeta a $(1 + L)$ ligaduras

$$\sum_{n=1}^N p_n = 1, \quad \sum_{n=1}^N B_{\ell n} p_n = \bar{B}_{\ell}, \quad \ell = 1, 2, \dots, L. \quad (5.153)$$

Suponga que las cantidades $B_{\ell n}$ y \bar{B}_{ℓ} son dadas, introduzca los multiplicadores de Lagrange $(\alpha_0 - 1), \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_L$ y construya la función auxiliar $\mathcal{L}(p_1, p_2, \dots, p_N)$ mediante la definición

$$\mathcal{L}(p_1, p_2, \dots, p_N) := \frac{1}{k} S(p_1, p_2, \dots, p_N) - (\alpha_0 - 1) \left[\sum_{n=1}^N p_n - 1 \right] - \sum_{\ell=1}^L \alpha_{\ell} \left[\sum_{n=1}^N B_{\ell n} p_n - \bar{B}_{\ell} \right]. \quad (5.154)$$

Demuestre que el conjunto de probabilidades que hace de la entropía un máximo y que es compatible con las ligaduras, es [9]

$$p_n = \exp\left(-\alpha_0 - \sum_{\ell=1}^L \alpha_\ell B_{\ell n}\right), \quad n = 1, 2, \dots, \mathcal{N}. \quad (5.155)$$

Determine los multiplicadores de Lagrange haciendo uso del anterior resultado y de las ligaduras [105].

12. El *conjunto estadístico isobárico* (presión constante). Considere un sistema mecánico cuántico cerrado de ν partículas en equilibrio estadístico, en contacto con un termostato de temperatura T y con presión constante P (gráfico de la derecha de la Figura 1.6). (a) Describa cualitativamente la física del problema, el propósito y la manera de construir el conjunto estadístico. Seleccione las constantes de movimiento que necesita para la descripción estadística. Introduzca un operador \hat{V} que represente el volumen. (b) Determine la distribución de probabilidades que caracteriza al sistema. (c) Construya la función de partición para este sistema y establezca la conexión con la función de partición canónica. (d) Determine las relaciones termodinámicas que se aplican en este conjunto estadístico. *Ayuda:* Considere e interprete las siguientes ecuaciones de valores propios:

$$\begin{aligned} \hat{V} |\phi_n(V, \nu)\rangle &= V |\phi_n(V, \nu)\rangle, \\ \hat{H}(V, \nu) |\phi_n(V, \nu)\rangle &= E_n(a, V, \nu) |\phi_n(V, \nu)\rangle, \\ \hat{\rho} |\phi_n(V, \nu)\rangle &= P_n(V, \nu) |\phi_n(V, \nu)\rangle. \end{aligned} \quad (5.156)$$

13. Considere la función de partición canónica, cuántica, (5.96). Demostre que la transformada inversa de Laplace de la función de partición $Z(\beta, a, \nu)$ da la *densidad de estados*; es decir:

$$\begin{aligned} Z(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} \exp(\beta E) Z(\beta, a, \nu) d\beta \\ &= \sum_n \delta(E - E_n), \end{aligned} \quad (5.157)$$

donde $i = \sqrt{-1}$, E_n son los valores propios del hamiltoniano del sistema y $\delta(E - E')$ es la delta de Dirac.

APLICACIONES BÁSICAS

6 Aplicaciones básicas

El propósito de este capítulo es presentar ejemplos básicos del uso de los conjuntos microcanónico y canónico, tanto clásicos como cuánticos. Se estudian en detalle un sistema de partículas con espín $1/2$, un gas ideal monoatómico, un gas ideal en un campo gravitacional, un gas de moléculas diatómicas, el fenómeno de paramagnetismo y un gas autogravitante. Estos ejemplos sirven de prototipos que ilustran la aplicación de la teoría descrita en el capítulo anterior. Muchos otros ejemplos se pueden consultar en libros estándar sobre problemas [17, 106, 107]. En el apéndice C se relacionan expresiones matemáticas útiles para el desarrollo de aplicaciones del conjunto microcanónico clásico.

6.1 Sistema de partículas con espín $\frac{1}{2}$

Considérese un sistema de ν partículas de espín $\frac{1}{2}$ que interactúan muy débilmente. Supóngase que el sistema está aislado adiabáticamente, se somete a un campo magnético constante $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_3$ en la dirección z y se encuentra en equilibrio termodinámico.

Para obtener las propiedades termodinámicas del sistema hacemos uso del conjunto microcanónico que estudiamos en la sección 5.4, en especial haremos uso de los resultados consignados en (5.90). La cantidad fundamental que debemos determinar es la función de partición microcanónica $\mathcal{N}(E, a = B, \nu)$, es decir, el número de estados mecánico cuánticos accesibles al sistema.

Una partícula de masa m , carga q y espín $s = 1/2$ tiene asociado un operador momento magnético [53]

$$\hat{M}_s = \frac{q\hbar}{mc} \hat{s} \quad (6.1)$$

donde c es la velocidad de la luz y el operador de espín $\hat{s} = (\hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{s}_3)$ tiene componentes especificadas por las matrices

$$\hat{s}_1 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{s}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{s}_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (6.2)$$

La interacción entre el campo magnético \mathbf{B} y el momento magnético intrínseco de la partícula se describe mediante el hamiltoniano

$$\hat{H}_s = -\hat{M}_s \cdot \mathbf{B} = -\frac{q\hbar}{mc} B \hat{s}_3. \quad (6.3)$$

Como las partículas tienen espín s , los estados posibles de espín de una partícula son kets propios de los operadores de espín \hat{s}^2 y de \hat{s}_3 , que satisfacen las ecuaciones de valores propios

$$\hat{s}^2 |s, \mu\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, \mu\rangle, \quad \hat{s}_3 |s, \mu\rangle = \mu\hbar |s, \mu\rangle. \quad (6.4)$$

El número cuántico magnético de espín μ toma valores entre s y $-s$ en saltos de una unidad; es decir, para $s = \frac{1}{2}$ se tiene $\mu = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Por lo anterior, y con la notación $|s, \pm\rangle = |s, \pm\frac{1}{2}\rangle$, se concluye que el hamiltoniano \hat{H}_s satisface la ecuación de valores propios

$$\hat{H}_s |s, \pm\rangle = \varepsilon_{\pm} |s, \pm\rangle, \quad \varepsilon_{\pm} = \mp\varepsilon_0, \quad (6.5)$$

con las cantidades auxiliares

$$\varepsilon_0 := \frac{q\hbar^2 B}{2mc}, \quad x := \frac{\varepsilon_0}{kT}. \quad (6.6)$$

La aplicación del campo magnético $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_3$ orienta el espín en la dirección del campo o en dirección contraria, lo que conlleva a que la partícula tenga una y solamente una de las dos siguientes energías: $-\varepsilon_0$ si el espín está hacia arriba (\uparrow) o $+\varepsilon_0$ si el espín está hacia abajo (\downarrow); la diferencia de energía entre estos dos niveles es dada por $\varepsilon_- - \varepsilon_+ = 2\varepsilon_0$. La variable x compara la energía ε_0 con la energía térmica kT , donde k es la constante de Boltzmann.

Considérese ahora el conjunto de ν partículas y supóngase que hay M partículas con espín hacia abajo y $(\nu - M)$ partículas con espín hacia arriba. Entonces, para un valor dado de M , la energía del sistema es dada por

$$E := E_M = M\varepsilon_0 - (\nu - M)\varepsilon_0 = (2M - \nu)\varepsilon_0. \quad (6.7)$$

La función de partición microcanónica $\mathcal{N}(E, a = B, \nu)$, es decir, el número de estados mecánico cuánticos accesibles al sistema coincide, entonces, con la degeneración del nivel de energía E_M . Esta degeneración es equivalente al número de maneras como podemos dividir ν partículas en dos grupos, un grupo de M partículas y otro de $(\nu - M)$ partículas [106]:

$$\mathcal{N}(E, B, \nu) = \frac{\nu!}{M!(\nu - M)!}. \quad (6.8)$$

A partir de la extensión anterior podemos determinar las propiedades del sistema en equilibrio estadístico. En concordancia con (5.83) la entropía es dada por

$$\begin{aligned} S(E, a, \nu) &:= k \ln \mathcal{N}(E, a, \nu) \\ &= -k\nu \left[\ln \frac{\nu - M}{\nu} - \frac{M}{\nu} \ln \frac{\nu - M}{M} \right], \end{aligned} \quad (6.9)$$

donde hemos empleado la aproximación de Stirling¹ para $n!$,

$$n! \approx n^n \exp(-n), \quad \ln n! \approx n \ln n - n, \quad (6.10)$$

la cual es válida para grandes n .

Las cantidades $p_{\downarrow} := M/\nu$ y $p_{\uparrow} := 1 - p_{\downarrow} = (\nu - M)/\nu$ representan la probabilidad de encontrar una partícula con espín hacia abajo o una partícula con espín hacia arriba, respectivamente. Con su ayuda podemos reescribir (6.9) en la forma (Figura 6.1)

$$\begin{aligned} S(E, a, \nu) &= -k\nu \left[\ln(1 - p_{\downarrow}) - p_{\downarrow} \ln \left(\frac{1 - p_{\downarrow}}{p_{\downarrow}} \right) \right] \\ &= -k\nu \left[\ln(p_{\uparrow}) - (1 - p_{\uparrow}) \ln \left(\frac{p_{\uparrow}}{1 - p_{\uparrow}} \right) \right] \\ &= -k\nu [p_{\uparrow} \ln p_{\uparrow} + p_{\downarrow} \ln p_{\downarrow}], \end{aligned} \quad (6.11)$$

donde $p_{\downarrow} = 1 - p_{\uparrow}$. Obsérvese que la entropía $S(E, a, \nu)$ es ν veces la entropía asignada a los dos posibles estados de la partícula; es decir, $S(E, a, \nu)$ describe ν partículas sin interacción.

¹ Una mejor aproximación a $n!$ es $n! \approx \sqrt{(2n + \frac{1}{3})\pi} n^n \exp(-n)$. Mientras que la fórmula de Stirling da $0! \approx 0$, esta última fórmula genera una mejor aproximación, ya que $0! \approx \sqrt{\pi/3} = 1,02333$. Ver: <http://mathworld.wolfram.com/StirlingsApproximation.html>.

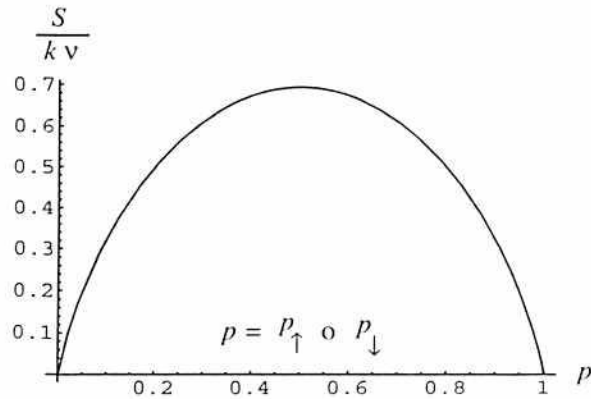


Figura 6.1. Entropía como función de la probabilidad p , donde p puede ser $p_1 := M/\nu$ o $p_1 := 1 - p_1 = (\nu - M)/\nu$. La energía satisface $E/(2\nu) = (p_1 - 1/2)\varepsilon_0 = (1/2 - p_1)\varepsilon_0$. El signo de la carga q determina si $\varepsilon_0 > 0$ o si $\varepsilon_0 < 0$.

Con base en la primera ecuación (5.90) le asignamos al sistema una temperatura absoluta T , tal que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, a, \nu)}{\partial E} = \frac{\partial M}{\partial E} \frac{\partial S(E, a, \nu)}{\partial M} = \frac{k}{2\varepsilon_0} \ln\left(\frac{\nu - M}{M}\right) = \frac{k}{2\varepsilon_0} \ln\left(\frac{\nu\varepsilon_0 - E}{\nu\varepsilon_0 + E}\right), \quad (6.12)$$

donde la última igualdad se obtuvo por aplicación de (6.7). Es de recordar que $\varepsilon_0 = q\hbar^2 B/(2mc)$ puede ser positivo o negativo, dependiendo del signo de la carga q . Es decir, a la luz de (6.12), existe la posibilidad de tener temperaturas positivas ($T > 0$) o temperaturas negativas ($T < 0$), según el signo de la carga y según el número de partículas que se hayan orientado en la dirección del campo B , o en dirección contraria². Para más información sobre sistemas con $T < 0$ consúltese [128].

La expresión (6.13) se puede reescribir en la forma

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\varepsilon_0} \ln\left(\frac{1 - p_1}{p_1}\right) = \frac{k}{2\varepsilon_0} \ln\left(\frac{p_1}{1 - p_1}\right), \quad (6.13)$$

² La función $\ln u$ es negativa si $u < 1$, se anula cuando $u = 1$ y es positiva cuando $u > 1$. Entonces, como $\ln(1) = 0$, en (6.12) el logaritmo cambia de signo cuando $M = \nu/2$ o, lo que es equivalente, cuando $E = 0$.

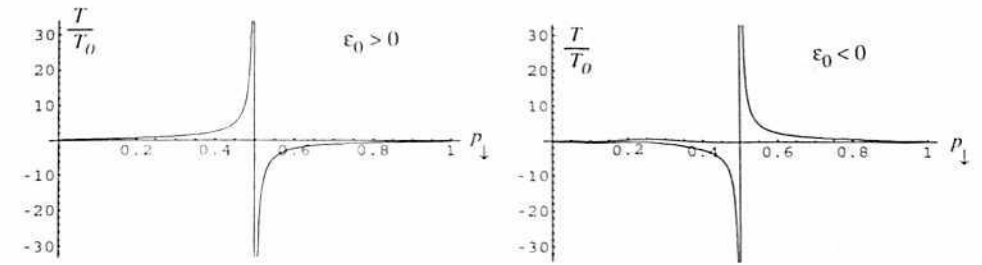


Figura 6.2. Temperatura T como función de la probabilidad $p_1 := M/\nu = 1 - p_1$, con $T_0 := 2|\varepsilon_0|/k$. El signo de la carga q determina si $\varepsilon_0 > 0$ o si $\varepsilon_0 < 0$.

cuyo comportamiento se muestra en la Figura 6.2. De ésta obtenemos las condiciones para que la temperatura T sea positiva o negativa. En este último caso el sistema no se comporta de manera normal (en el sentido termodinámico). En lo que sigue nos limitaremos a considerar el caso de temperaturas positivas, $T > 0$, las cuales se presentan: (a) si $\varepsilon_0 > 0$ y $p_1 < 1/2$ o si $\varepsilon_0 < 0$ y $p_1 > 1/2$.

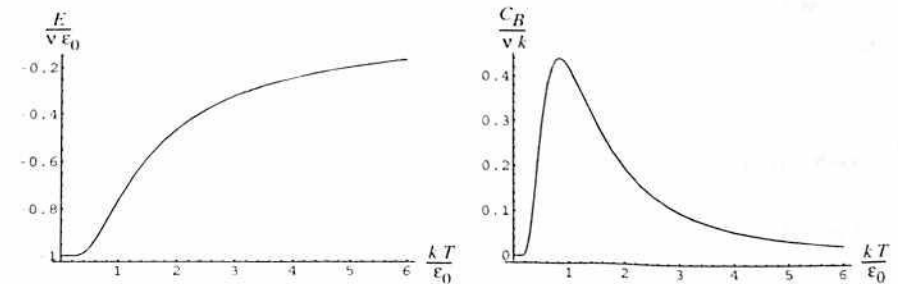


Figura 6.3. Comportamiento de la energía y de la capacidad calorífica para temperaturas positivas.

De (6.12), con ayuda de la cantidad auxiliar $x := \varepsilon_0/(kT)$, obtenemos las relaciones

$$\begin{aligned} \frac{\nu - M}{M} &= \exp(2x), \\ p_1 := \frac{M}{\nu} &= \frac{1}{1 + \exp(2x)} = \frac{\exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)} \\ p_1 := \frac{\nu - M}{\nu} &= \frac{\exp(x)}{\exp(x) + \exp(-x)} = 1 - p_1. \end{aligned} \quad (6.14)$$

La combinación de (6.7) con la segunda ecuación (6.14) permite expresar la energía E del sistema en la forma

$$E = -\nu\varepsilon_0 \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)} = -\nu\varepsilon_0 \tanh(x). \quad (6.15)$$

De esta expresión obtenemos para la capacidad calorífica (1.28)

$$C_B := \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_B = \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} = \nu k \frac{x^2}{\cosh^2(x)}, \quad (6.16)$$

donde $\cosh(x) = (\exp(x) + \exp(-x))/2$. Esta expresión se puede reescribir en la forma

$$C_B = \nu k \frac{(2x)^2 \exp(2x)}{(1 + \exp(2x))^2}, \quad (6.17)$$

donde $2x = (\varepsilon_- - \varepsilon_+)/kT = 2\varepsilon_0/kT$ compara la diferencia de energía de los niveles ε_- y ε_+ con la energía térmica kT . El comportamiento de la energía E y de la capacidad calorífica C_B como funciones de la temperatura T se muestra en la Figura 6.3.

6.2 Gas ideal vía el conjunto microcanónico

6.2.1 Gas ideal monoatómico clásico

Considérese un gas ideal de ν partículas de masa m , dentro de una caja tridimensional de volumen V , aislada adiabáticamente y en equilibrio estadístico. El hamiltoniano del sistema es

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^{3\nu} \frac{1}{2m} p_i^2 = E, \quad (6.18)$$

donde hemos tenido en cuenta que cada partícula contribuye con tres grados de libertad y que la energía total del sistema es E . Como las partículas están obligadas a estar dentro de la caja, el parámetro externo es el volumen, $a = V$.

La descripción del gas ideal mediante el conjunto microcanónico requiere la determinación de la cantidad auxiliar (5.76),

$$\begin{aligned} \Phi(E, V, \nu) &= \frac{1}{\nu!(2\pi\hbar)^{3\nu}} \int_{H(q,p) \leq E} dqdp \\ &= \frac{V^\nu}{\nu!(2\pi\hbar)^{3\nu}} \int_{\sum_{i=1}^{3\nu} p_i^2 = (\sqrt{2mE})^2} dp \\ &= \frac{V^\nu}{\nu!(2\pi\hbar)^{3\nu}} V_{3\nu}(\sqrt{2mE}) \\ &= \frac{V^\nu (2\pi m E)^{3\nu/2}}{\nu!(2\pi\hbar)^{3\nu} \Gamma(\frac{3\nu}{2} + 1)}, \end{aligned} \quad (6.19)$$

donde hemos hecho uso de la primera fórmula (C.8).

Es de recordar que la presencia de $\nu!$ en el denominador de la expresión (6.19) tiene su origen en la relación (3.83),

$$d\Gamma := \frac{1}{\nu!} \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^\nu},$$

donde se incluyó con el argumento de tener en cuenta, dentro de la mecánica clásica, los efectos mecánico-cuánticos de la indistinguibilidad de partículas idénticas. Se quiere explorar ahora lo que ocurriría con la entropía si no se incluyera el factor $\nu!$ en $d\Gamma$.

Escribese (6.19) en la forma

$$\Phi(E, V, \nu) = \frac{1}{\nu!} \Phi_0(E, V, \nu), \quad (6.20)$$

donde

$$\Phi_0(E, V, \nu) = \frac{V^\nu (2\pi m E)^{3\nu/2}}{(2\pi\hbar)^{3\nu} \Gamma(\frac{3\nu}{2} + 1)} \quad (6.21)$$

designa el volumen en el espacio de fase sin tener en cuenta la existencia de $\nu!$ permutaciones entre ν partículas idénticas.

Por comodidad se puede suponer que ν es un número par, de tal manera que $\Gamma(3\nu/2 + 1) = (3\nu/2)! \approx (3\nu/2)^{3\nu/2} \exp(-3\nu/2)$, donde la aproximación es consecuencia de la fórmula de Stirling, $\nu! \approx \nu^\nu \exp(-\nu)$. De esta manera, (6.19) y (6.21) adoptan formas más sencillas, a saber (con $e = \exp(1) \approx 2,71828$):

$$\Phi(E, V, \nu) = \left[\left(\frac{4}{3} \frac{\pi m e}{(2\pi\hbar)^2} \frac{E}{\nu} \right)^{3/2} \frac{V}{\nu} e \right]^\nu, \quad (6.22)$$

$$\Phi_0(E, V, \nu) = \left[\left(\frac{4}{3} \frac{\pi m e}{(2\pi\hbar)^2} \frac{E}{\nu} \right)^{3/2} V \right]^\nu. \quad (6.23)$$

Mientras que en la primera expresión interviene el volumen por partícula, en la segunda sólo participa el volumen V del sistema.

El número de estados cuánticos $\mathcal{N}(E, V, \nu)$, que corresponden en el límite clásico al elemento de volumen $dqdp$, se determina con excelente aproximación por la fórmula (5.79),

$$\mathcal{N}(E, V, \nu) \approx \omega(E, V, \nu) \frac{dE}{\varepsilon_0},$$

$$\omega(E, V, \nu) := \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi(E, V, \nu)}{\partial E} = \Phi(E, V, \nu) \frac{3\nu \varepsilon_0}{2E}, \quad (6.24)$$

donde $\omega(E, V, \nu)$ es la densidad de estados. Ahora bien, con base en lo expuesto en el párrafo siguiente a la fórmula (C.11), en sistemas de alta dimensionalidad el volumen de un casquete muy delgado en el interior de la esfera de radio $r = \sqrt{2mE}$, es esencialmente igual al volumen $\Phi(E, V, \nu)$ de la esfera de radio r . De este hecho y de (5.75) se concluye que el número de estados cuánticos $\mathcal{N}(E, V, \nu)$ se puede determinar con excelente aproximación por la expresión $\mathcal{N}(E, V, \nu) \approx \Phi(E, V, \nu)$.

Las propiedades termodinámicas del sistema se determinan ahora a partir del conocimiento de la entropía estadística (5.83),

$$S(E, V, \nu) := k \ln \mathcal{N}(E, V, \nu)$$

$$= k\nu \ln \left[\left(\frac{4}{3} \frac{\pi m e}{(2\pi\hbar)^2} \frac{E}{\nu} \right)^{3/2} \frac{V}{\nu} e \right]. \quad (6.25)$$

Es fácil de ver que $S(E, V, \nu)$ es una cantidad extensiva pues depende de la energía E y del volumen V en la forma E/ν y V/ν .

Si el cálculo de la entropía se hubiera hecho con base en $\Phi_0(E, V, \nu)$, en lugar de (6.25) se habría obtenido una entropía

$$S_0(E, V, \nu) = k\nu \ln \left[\left(\frac{4}{3} \frac{\pi m e}{(2\pi\hbar)^2} \frac{E}{\nu} \right)^{3/2} V \right]. \quad (6.26)$$

Es decir, la entropía resultante habría sido no extensiva, en contradicción con una propiedad básica de la entropía termodinámica. Esta discrepancia se conoce como *paradoja de Gibbs*; para su eliminación se requirió la incorporación del factor $\nu!$ en (3.83).

De las relaciones (5.90), con $u = V$ (volumen) y $A = P$ (presión), se obtienen las demás propiedades termodinámicas:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, V, \nu)}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{k\nu}{E},$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S(E, V, \nu)}{\partial V} = \frac{k\nu}{V},$$

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S(E, V, \nu)}{\partial \nu}$$

$$= -k + k \ln \left[\left(\frac{4}{3} \frac{\pi m e}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \frac{V}{\nu^{5/2}} e \right]. \quad (6.27)$$

Es decir, el gas ideal monoatómico tiene una energía interna E y satisface una ecuación de estado, que se rigen por las ecuaciones

$$E = \frac{3}{2} \nu kT, \quad PV = \nu kT. \quad (6.28)$$

Combinando estas relaciones con (6.25) obtenemos la fórmula de *Sackur-Tetrode* para la entropía:

$$S(T, V, \nu) := S((3/2)\nu kT, V, \nu)$$

$$= k\nu \ln \left[\left(\frac{2\pi m kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \frac{V}{\nu} e^{5/2} \right]. \quad (6.29)$$

En mecánica cuántica es posible determinar la posición de una partícula de momento p dentro de una distancia dada por la longitud de onda de de Broglie, $\lambda = 2\pi\hbar/p$. Como la energía por partícula es $E/\nu = (3/2)kT = p^2/(2m)$, la longitud de onda de de Broglie asociada con una partícula típica de un gas ideal de temperatura T es

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE/\nu}} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (6.30)$$

A título de ejemplo, para una partícula con velocidad $v = c/100$, la longitud de onda de de Broglie es $2,43 \times 10^{-10}$ m (electrón), $1,32 \times 10^{-13}$ m (protón), $2,21 \times 10^{-38}$ m (masa de 10^{-2} kg).

En consecuencia, (6.29) se puede reescribir en la forma

$$S(T, V, \nu) = k\nu \ln \left[\frac{1}{\sigma} \frac{V/\nu}{\lambda^3} \right], \quad \frac{1}{\sigma} := e^{5/2} (2\pi/3)^{3/2}, \quad (6.31)$$

donde $\sigma \approx 0,0270817$. Entonces, la entropía se anula cuando

$$\text{volumen por partícula} = \frac{V}{\nu} = \sigma\lambda^3. \quad (6.32)$$

Si $V/\nu > \sigma\lambda^3$ la entropía es positiva, comportamiento que está en concordancia con la definición de entropía en la mecánica estadística cuántica. Es decir, en los límites de altas temperaturas y bajas densidades (partículas por unidad de volumen) la condición $V/\nu \gg \sigma\lambda^3$ se satisface y la mecánica estadística clásica es suficiente para predecir el comportamiento correcto de la entropía.

En el caso $V/\nu < \sigma\lambda^3$, la fórmula de Sackur-Tetrode conlleva a una entropía negativa, la cual tiende a $-\infty$ a medida que la temperatura absoluta tiende a cero ($T \rightarrow 0$). En este caso el tratamiento clásico no es apropiado para la descripción del gas ideal y se hace necesario un tratamiento cuántico para la descripción correcta del sistema.

6.2.2 Gas ideal monoatómico cuántico

Considérese un gas ideal de ν partículas de masa m , sin espín, dentro de una caja tridimensional de volumen V , aislado adiabáticamente, en equilibrio termodinámico (compárese con la sección 6.2.1). El gas ideal está confinado dentro de una caja de aristas

$$0 \leq q_1 \leq a_1, \quad 0 \leq q_2 \leq a_2, \quad 0 \leq q_3 \leq a_3. \quad (6.33)$$

Una partícula típica, sin estructura interna, que se rige por las leyes de la mecánica cuántica, se caracteriza por el hamiltoniano (energía cinética)

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_3^2} \right). \quad (6.34)$$

Las funciones propias de \hat{T} se construyen como los productos

$$\varphi_{n_1, n_2, n_3}(q_1, q_2, q_3) = \sqrt{\frac{8}{a_1 a_2 a_3}} \times \sin\left(\frac{n_1 \pi q_1}{a_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi q_2}{a_2}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi q_3}{a_3}\right), \quad (6.35)$$

donde los números cuánticos (n_1, n_2, n_3) toman valores enteros positivos³ ($= 1, 2, 3, \dots$). A la función de onda $\varphi_{n_1, n_2, n_3}(q_1, q_2, q_3)$ le corresponde el valor propio de energía

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = \varepsilon_* V^{2/3} \left[\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right], \quad (6.36)$$

con la unidad de energía

$$\varepsilon_* := \left[\frac{\pi\hbar}{\sqrt{2m} V^{1/3}} \right]^2 := \pi^2 kT_{tr}. \quad (6.37)$$

Obsérvese que $V := a_1 a_2 a_3$ es el volumen de la caja y que se introduce una longitud $V^{1/3}$ para que ε_* tenga unidades de energía; adicionalmente, para uso posterior se define una temperatura característica T_{tr} asociada con los grados de libertad de traslación (por conveniencia se incluye el factor π^2).

En lo que sigue se supone que la caja es cúbica, $a_1 = a_2 = a_3 := a$, lo que implica $V^{1/3} = a$. Bajo esta condición, la energía E del gas ideal satisface la relación [109]

$$n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_{3\nu}^2 = r^2, \quad r := \sqrt{\frac{E}{\varepsilon_*}}, \quad (6.38)$$

donde r es el radio de una esfera en un espacio de $n = 3\nu$ dimensiones y los números cuánticos $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3\nu})$ son enteros positivos (Figura 6.4).

³ El valor $n_i = 0$ se excluye debido a que la función de onda se anula y no es normalizable. Es decir, $(n_1, n_2, n_3) = (1, 1, 1)$ es el estado base de la partícula.

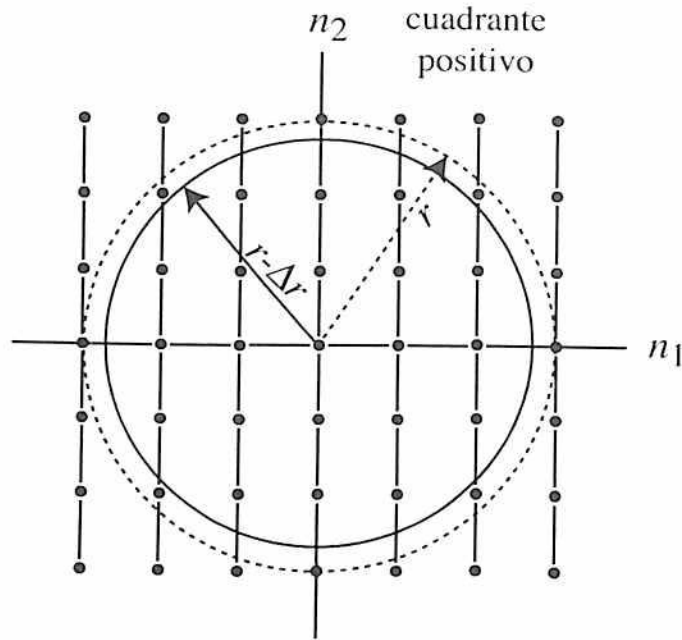


Figura 6.4. Los números cuánticos permitidos son los enteros $(n_1, n_2, \dots, n_{3\nu})$ que están en el octante positivo de la superficie de una esfera 3ν -dimensional.

Para la determinación del número de estados cuánticos accesibles $\mathcal{N}(E, V, \nu)$, podemos considerar dos situaciones: (a) suponer que la energía E se determina con absoluta precisión o (b) suponer que hay cierta incertidumbre, $E - \Delta E \leq \text{energía} \leq E$. En el primer caso, los números cuánticos $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3\nu})$ compatibles con la energía E están sobre la superficie de la esfera de radio r , en el cuadrante positivo. En el segundo caso, los puntos $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3\nu})$ compatibles con el rango dado de energía están en el cuadrante positivo dentro de los casquetes esféricos de radio $(r - \Delta r)$ y r .

En el caso (a), $\mathcal{N}(E, V, \nu)$ es proporcional al área de la superficie de la esfera de radio r dividida entre $2^{3\nu}$. En el caso (b), $\mathcal{N}(E, V, \nu) - \mathcal{N}(E - \Delta E, V, \nu)$ es proporcional al volumen del casquete esférico comprendido entre los radios r y $(r - \Delta r)$, dividido también entre $2^{3\nu}$. La división entre $2^{3\nu}$ se debe a que la esfera tiene $2^{3\nu}$ octantes, pero en

(6.38) sólo contribuyen los números cuánticos que están en el octante positivo.

Además de las consideraciones anteriores debemos tener en cuenta la indistinguibilidad de las ν partículas idénticas que forman el sistema. Es decir, podemos realizar $\nu!$ permutaciones de las partículas, sin que la permutación genere efectos físicos observables. En consecuencia, los números cuánticos $(n_1, n_2, \dots, n_{3\nu})$ se pueden asignar a las ν partículas de $\nu!$ maneras diferentes. Esto conlleva a que el área de la esfera (6.38), al igual que el volumen del casquete esférico $r - \Delta r \leq \text{radio} \leq r$, hay que reducirlo por un factor $\nu!$ con el propósito de determinar el número de estados mecánico cuánticos accesibles al sistema.

En un espacio de alta dimensionalidad (n muy grande), el volumen de un casquete esférico coincide en buena aproximación con el volumen de la esfera de radio r (apéndice C). Entonces,

$$\mathcal{N}(E, V, \nu) \approx \frac{1}{\nu! 2^{3\nu}} \frac{V_{n=3\nu}(r)}{V_0}, \quad (6.39)$$

donde r se definió en (6.38) y V_0 es una unidad de volumen en el espacio de $n = 3\nu$ dimensiones. Como a cada punto $(n_1, n_2, \dots, n_{3\nu})$ le podemos asociar un volumen 1, debido a que los números cuánticos $(n_1, n_2, \dots, n_{3\nu})$ sólo cambian en saltos de una unidad, elegimos $V_0 = 1$ para que $V_{n=3\nu}(r)/V_0$ sea el número de puntos $(n_1, n_2, \dots, n_{3\nu})$ contenidos dentro de la esfera de radio r .

Por lo anterior, y teniendo en cuenta (C.8), se concluye que el número de estados cuánticos accesibles al sistema con energía entre $E - \Delta E$ y E , con $\Delta E \rightarrow 0$, es dado por

$$\mathcal{N}(E, V, \nu) = \frac{1}{\nu! 2^{3\nu}} \frac{\pi^{3\nu/2}}{\Gamma(\frac{3\nu}{2} + 1)} \left[\frac{E}{\varepsilon_*} \right]^{3\nu/2},$$

$$\varepsilon_* := \left[\frac{2\pi\hbar}{2\sqrt{2m} V^{1/3}} \right]^2.$$

Es decir, en esta aproximación

$$\mathcal{N}(E, V, \nu) = \frac{1}{\nu! 2^{3\nu}} \frac{\pi^{3\nu/2}}{\Gamma(\frac{3\nu}{2} + 1)} \left(\left[\frac{2\sqrt{2m} V^{1/3}}{2\pi\hbar} \right]^2 E \right)^{3\nu/2}$$

$$= \frac{V^\nu (2\pi m E)^{3\nu/2}}{\nu! (2\pi\hbar)^{3\nu} \Gamma\left(\frac{3\nu}{2} + 1\right)} = \Phi(E, V, \nu), \quad (6.40)$$

resultado que coincide con (6.19).

6.3 Columna de gas en un campo gravitacional

Considérese una columna de un gas ideal clásico, de partículas de masa m y f grados de libertad ($f = 1, 2, 3$), en presencia de un campo gravitacional g en la dirección del eje z [110]. El gas se encuentra aislado adiabáticamente, dentro de una caja de altura H (eje- z), con aristas transversales de longitudes a_1, \dots, a_{f-1} ; es decir, el área transversal de la caja es

$$A = \prod_{i=1}^{f-1} a_i;$$

por ejemplo, en el caso de una caja tridimensional, $A = a_1 a_2$.

Las ν partículas tienen coordenadas cartesianas de posición

$$q = \left(\underbrace{q_1, \dots, q_f}_1, \underbrace{q_{f+1}, \dots, q_{2f}}_2, \dots, \underbrace{q_{(\nu-1)f+1}, \dots, q_{\nu f}}_\nu \right)$$

y una expresión análoga para los momentos p . El hamiltoniano del sistema se expresa en la forma

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^{f\nu} \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_{j=1}^{\nu} m g z_j = E, \quad (6.41)$$

donde $z_j := q_{jf}$ es la coordenada z de la j -ésima partícula.

En el conjunto microcanónico las cantidades básicas son el volumen del espacio de fase (5.76) y la densidad de estados (5.74):

$$\begin{aligned} & \Phi(E, V, \nu) \\ &= \frac{1}{\nu! (2\pi\hbar)^{f\nu}} \int \theta(E - H(q, p)) dq_1 \dots dq_{f\nu} dp_1 \dots dp_{f\nu}. \\ & \omega(E, V, \nu) := \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi(E, V, \nu)}{\partial E}. \end{aligned} \quad (6.42)$$

El cálculo de $\Phi(E, V, \nu)$ es como sigue: (i) como $H(q, p)$ sólo depende de las coordenadas (z_1, z_2, \dots, z_ν) de las partículas, se integra sobre la sección transversal de la caja para dar un factor A^ν ; (ii) se integra sobre los momentos $p_1 \dots p_{f\nu}$, empleando (C.8), para obtener el volumen de una esfera $(f\nu)$ -dimensional de radio

$$r = \left[2m \left(E - \sum_{j=1}^{\nu} m g z_j \right) \right]^{1/2}.$$

De esta manera se obtiene

$$\begin{aligned} \Phi(E, V, \nu) &= \frac{A^\nu}{\nu! (2\pi\hbar)^{f\nu}} \frac{(2\pi m)^{f\nu/2}}{\Gamma\left(\frac{f\nu}{2} + 1\right)} \int_0^H \dots \int_0^H dz_1 dz_2 \dots dz_\nu \times \\ & \left(E - \sum_{j=1}^{\nu} m g z_j \right)^{f\nu/2} \theta \left(E - \sum_{j=1}^{\nu} m g z_j \right). \end{aligned} \quad (6.43)$$

Ahora, hágase el cambio de variables $u_j := m g z_j$, que conduce a una integral de la forma (C.20)-(C.22), de tal manera que con las identificaciones $n = \nu$, $\ell = m g H$, $a = E$, $\gamma = f\nu/2$, se obtiene

$$\begin{aligned} \Phi(E, V, \nu) &= \frac{(AH)^\nu}{\nu! (2\pi\hbar)^{f\nu}} \frac{(2\pi m E)^{f\nu/2}}{\Gamma\left(\frac{f\nu}{2} + 1\right)} \frac{E^\nu}{(m g H)^\nu} \frac{\Gamma\left(\frac{f\nu}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(n + \frac{f\nu}{2} + 1\right)} \times \\ & \frac{1}{E^{(f\nu/2)+\nu}} \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{\nu}{k} \times (E - k m g H)^{(f\nu/2)+\nu} \theta(E - k m g H), \end{aligned}$$

donde hemos multiplicado por $1 = E^{(f\nu/2)+\nu} / E^{(f\nu/2)+\nu}$.

Téngase en cuenta que $V = AH$ es el volumen de la caja y, para parámetros arbitrarios $\{a, b, \nu, \chi\}$, defínase la cantidad auxiliar

$$\begin{aligned} & \mathcal{I}_f(a, b, \nu, \chi) \\ & := \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{\nu}{k} (a - kb)^{(f\nu/2)+\nu-\chi} \theta(a - kb), \end{aligned} \quad (6.44)$$

al igual que

$$y := \frac{m g H}{E}. \quad (6.45)$$

Entonces, $\Phi(E, V, \nu)$ se escribe finalmente en la forma

$$\Phi(E, V, \nu) = \frac{V^\nu}{\nu!(2\pi\hbar)^{f\nu}} \frac{(2\pi m E)^{f\nu/2}}{\Gamma(n + \frac{f\nu}{2} + 1)} \frac{1}{y^\nu} \mathcal{I}_f(1, y, \nu, 0). \quad (6.46)$$

De (6.46) y (6.42) se obtiene la densidad de estados

$$\omega(E, V, \nu) = \varepsilon_0 \frac{V^\nu}{\nu!(2\pi\hbar)^{f\nu}} \frac{(2\pi m)^{f\nu/2} E^{(f\nu/2)-1}}{\Gamma(n + \frac{f\nu}{2})} \frac{1}{y^\nu} \mathcal{I}_f(1, y, \nu, 1). \quad (6.47)$$

Por aplicación de (5.86) se consigue la entropía del sistema,

$$S(E, V, \nu) = k \ln(\omega(E, V, \nu)), \quad (6.48)$$

la que se simplifica con ayuda de la fórmula de Stirling. La expresión (6.48) y las relaciones (5.90) permiten la determinación del comportamiento termodinámico del sistema.

6.4 Gas ideal vía el conjunto canónico

El gas ideal clásico se puede describir de manera fácil aplicando el conjunto canónico. El punto de partida es la determinación de la función de partición canónica (5.102):

$$Z(\beta, a, \nu) := \exp(\alpha) = \int \exp(-\beta H(q, p)) d\Gamma. \quad (6.49)$$

Considérese en general un gas ideal formado por ν partículas (átomos o moléculas) que numeramos como $1, 2, \dots, \mu, \dots, \nu$. Una partícula típica (digamos la μ -ésima) tiene g grados de libertad, se caracteriza por las coordenadas generalizadas $q_\mu := (q_{\mu,1}, q_{\mu,2}, \dots, q_{\mu,g})$, por los momentos $p_\mu := (p_{\mu,1}, p_{\mu,2}, \dots, p_{\mu,g})$ y por el hamiltoniano $H_\mu := H_\mu(q_\mu, p_\mu)$. El hamiltoniano del sistema se forma como la suma de las contribuciones de las ν partículas,

$$H(q, p) = \sum_{\mu=1}^{\nu} H_\mu(q_\mu, p_\mu), \quad (6.50)$$

donde $(q, p) = (q_1, q_2, \dots, q_\nu, p_1, p_2, \dots, p_\nu)$. El número total de grados de libertad del gas ideal es $f = \nu g$.

La medida $d\Gamma$ para ν partículas idénticas⁴ se forma como

$$d\Gamma = \frac{1}{\nu!(2\pi\hbar)^{\nu g}} dq dp = \frac{1}{\nu!} \prod_{n=1}^{\nu} d\Gamma_n, \quad d\Gamma_\mu := \frac{1}{(2\pi\hbar)^g} dq_\mu dp_\mu, \quad (6.51)$$

donde $d\Gamma_\mu$ se refiere a la contribución de la μ -ésima partícula.

En el caso de un *gas ideal clásico* de partículas indistinguibles, mediante substitución de (6.50) y (6.51) en (6.49), es fácil concluir que la función de partición canónica $Z(\beta, a, \nu)$ se construye como

$$Z(\beta, a, \nu) = \frac{1}{\nu!} [Z_\mu(\beta, a)]^\nu, \quad (6.52)$$

donde $Z_\mu(\beta, a)$ designa la función de partición canónica para una partícula clásica típica (digamos, la μ -ésima):

$$Z_\mu(\beta, a) := \int \exp(-\beta H_\mu(q_\mu, p_\mu)) d\Gamma_\mu, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (6.53)$$

Gas ideal cuántico. Considérese un gas ideal cuántico de ν partículas idénticas. Désígnese con n el colectivo de todos los números cuánticos $n := (n_1, n_2, \dots, n_\nu)$, donde n_μ se refiere al conjunto de números cuánticos que se requieren para describir el estado de la partícula μ ($= 1, 2, \dots, \nu$). Como las partículas interactúan débilmente, los valores propios de energía del sistema se escriben en la forma

$$E_n = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_\nu}. \quad (6.54)$$

Al substituir la expresión anterior en la función de partición canónica (5.96) se obtiene:

$$Z(\beta, a, \nu) = \sum_n \exp(-\beta E_n) = \left[\sum_{n_\mu} \exp(-\beta \varepsilon_{n_\mu}) \right]^\nu. \quad (6.55)$$

⁴ Si las partículas son *distinguibles*, el factor $1/\nu!$ no se debe incluir en la primera ecuación (6.51) ni en la función de partición (6.52).

Es decir, la función de partición canónica para un *gas ideal cuántico* de ν partículas idénticas se construye en la forma

$$Z(\beta, a, \nu) = [Z_\mu(\beta, a)]^\nu, \\ Z_\mu(\beta, a) := \sum_{n_\mu} \exp(-\beta \varepsilon_{n_\mu}), \quad (6.56)$$

donde $Z_\mu(\beta, a)$ es la función de partición canónica para una partícula típica del sistema (digamos la μ -ésima). Compárese el caso clásico (6.52) con el caso cuántico (6.56): El factor $1/\nu!$ sólo está presente en la primera expresión.

6.4.1 Gas ideal monoatómico clásico

El hamiltoniano de una partícula típica de masa M (digamos, la μ -ésima) se expresa en la forma

$$H_\mu(q_\mu, p_\mu) \rightarrow H_{tr}(q_\mu, p_\mu) := \frac{1}{2M} (p_{\mu,1}^2 + p_{\mu,2}^2 + p_{\mu,3}^2), \quad (6.57)$$

donde tr se refiere a los grados de libertad de *traslación*. La posición y el momento de la partícula los designamos como $q_\mu := (q_{\mu,1}, q_{\mu,2}, q_{\mu,3})$ y $p_\mu := (p_{\mu,1}, p_{\mu,2}, p_{\mu,3})$. El hamiltoniano H_{tr} no depende de las coordenadas espaciales q_μ , pero ésta está obligada a permanecer dentro de una caja de volumen V . Entonces, en (6.53), la integración sobre las coordenadas ($dq_{\mu,1}dq_{\mu,2}dq_{\mu,3}$) genera un factor V , mientras que la integración sobre los momentos ($dp_{\mu,1}dp_{\mu,2}dp_{\mu,3}$) se realiza por aplicación de la integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{p^2}{a}\right) = (\pi a)^{1/2}. \quad (6.58)$$

Como el gas ideal monoatómico sólo tiene grados de libertad de traslación (3ν), la función de partición (6.53) es dada por

$$Z_{tr}(\beta, V) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2\pi M}{\beta}\right)^{3/2}, \quad \frac{1}{\beta} = kT. \quad (6.59)$$

En consecuencia, de (6.52) y por aplicación de la fórmula de Stirling $\nu! = \nu^\nu \exp(-\nu)$, encontramos que el gas ideal monoatómico se caracteriza por la función de partición canónica

$$Z_{tr}(\beta, V, \nu) = \left(\left(\frac{eV}{\nu} \right)^{2/3} \frac{2\pi M}{(2\pi\hbar)^2} \frac{1}{\beta} \right)^{3\nu/2}, \quad \frac{1}{\beta} = kT, \quad (6.60)$$

donde V/ν es el volumen típico disponible por partícula. Nótese que $Z_{tr}(\beta, V, \nu)$ se reescribe en la forma

$$Z_{tr}(\beta, V, \nu) = \left(\frac{e}{\nu}\right)^\nu \left(\frac{1}{4\pi} \frac{T}{T_{tr}}\right)^{3\nu/2}, \quad (6.61)$$

donde T_{tr} es la *temperatura característica* asociada con los grados de libertad de traslación del sistema, que se definió en (6.37):

$$T_{tr} := \frac{\varepsilon_*}{\pi^2 k} = \frac{1}{k} \left[\frac{\hbar}{\sqrt{2M} V^{1/3}} \right]^2. \quad (6.62)$$

Esto es, dos gases ideales que sólo difieren en la masa de las partículas, la temperatura T_{tr} es menor en el sistema con partículas de mayor masa. Para tener una idea del orden de magnitud de T_{tr} considérese un caja cúbica de arista $a = 0,1$ metros:

$$T_{tr} = 8,723 \times 10^{-12} \text{ Kelvin (para electrones)}, \\ T_{tr} = 9,506 \times 10^{-16} \text{ Kelvin (para protones)}. \quad (6.63)$$

Estas temperaturas extremadamente bajas conllevan a que, en gases ideales (de átomos o moléculas), los niveles de energía de una partícula en una caja estén muy próximos entre sí, de tal manera que ellos forman prácticamente un continuo. Este resultado explica la coincidencia entre los procedimientos clásico y cuántico que condujo a la igualdad de resultados entre (6.40) y (6.19). Permite igualmente sacar la siguiente conclusión:

Los grados de libertad de traslación de un sistema termodinámico de partículas mecánico cuánticas se puede tratar como si fueran grados de libertad clásicos.

Las relaciones (5.106) y (5.112) permiten la determinación de la energía libre de Helmholtz $F_{tr}(T, a, \nu)$:

$$F_{tr}(T, V, \nu) = -\frac{1}{\beta} \alpha(\beta, a, \nu) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{tr}(\beta, V, \nu) \\ = -\nu kT \ln \left[\left(\frac{2\pi M kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} e \frac{V}{\nu} \right]. \quad (6.64)$$

La entropía S_{tr} , la energía interna $U_{tr} = F_{tr} + S_{tr}T$ y la ecuación de estado se deducen de las relaciones (5.115) y (5.116):

$$S_{tr}(T, V, \nu) = - \left(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T} \right)_{V, \nu} = k\nu \ln \left[\left(\frac{2\pi M kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \frac{V}{\nu} e^{5/2} \right],$$

$$PV = \nu kT, \quad U_{tr} = \frac{3}{2} \nu kT. \quad (6.65)$$

6.4.2 Gas ideal cuántico de átomos hidrogenoides

Considérese un gas ideal de ν átomos hidrogenoides, dentro de una caja tridimensional de volumen V , en contacto térmico con un termostato de temperatura T , en equilibrio termodinámico (compárese con la sección 6.2.2). Por las condiciones del problema, la función de partición canónica para el sistema se calcula por la relación (6.56), que a su vez exige determinar la función de partición $Z_\mu(\beta, V)$ asociada con una partícula típica del sistema: un átomo hidrogenoide.

Un átomo hidrogenoide consta de un núcleo (masa m_n , carga Ze) y de un electrón (masa m_e , carga $-e$). El hamiltoniano del átomo en el sistema de laboratorio se puede expresar en términos de variables del centro de masa:

$$H_\mu(\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{p}}) = \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M}}_{tr} + \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\hat{\mathbf{r}}|}}_{el} = \hat{H}_{tr} + \hat{H}_{el}, \quad (6.66)$$

donde $M = (m_n + m_e)$ es la masa total del sistema y $m = m_n m_e / (m_n + m_e)$ es la masa reducida de las dos partículas; el hamiltoniano \hat{H}_{tr} describe el movimiento de traslación del centro de masa y \hat{H}_{el} la estructura electrónica del átomo (referida al centro de masa).

En ausencia de campos externos, los operadores \hat{H}_{tr} y \hat{H}_{el} conmutan y admiten un conjunto común de kets propios; es decir, cada estado del átomo se caracteriza por los números cuánticos (sin considerar el espín del electrón)

$$\underbrace{n_1, n_2, n_3}_{tr} \quad \underbrace{n, \ell, m_\ell}_{el}. \quad (6.67)$$

La energía del átomo se expresa en la forma

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3, n, \ell, m_\ell} = \varepsilon_{n_1, n_2, n_3}^{(tr)} + \varepsilon_{n, \ell, m_\ell}^{(el)}, \quad (6.68)$$

donde el primer término se refiere a los valores propios (6.36) y el segundo a los valores propios (4.21). Como consecuencia de esta relación, la función de partición (6.56) para el átomo se descompone como un producto:

$$Z_\mu(\beta, V) := Z_{tr}(\beta, V) Z_{el}(\beta), \quad (6.69)$$

con las funciones de partición

$$Z_{tr}(\beta, V) = \sum_{n_1, n_2, n_3} \exp(-\beta \varepsilon_{n_1, n_2, n_3}^{(tr)})$$

$$= \left(\sum_{n_*=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_{n_*}^{(tr)}) \right)^3, \quad (6.70)$$

$$Z_{el}(\beta) = \sum_{n, \ell, m_\ell} \exp(-\beta \varepsilon_{n, \ell, m_\ell}^{(el)}). \quad (6.71)$$

La función de partición $Z_{tr}(\beta, V)$ se calcula en la sección 10.4, para dar como resultado la expresión (10.41),

$$Z_{tr}(\beta, V) = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta \varepsilon_*}} \right)^3 = \left(\frac{2\pi M}{(2\pi\hbar)^2} \frac{1}{\beta} \right)^{3/2} V, \quad (6.72)$$

con la definición (6.37) de ε_* , excepto por el cambio $m \rightarrow M$.

La función de partición (6.71) asociada con la estructura electrónica del átomo representa, en principio, una suma sobre el espectro discreto y una integración sobre el espectro continuo del átomo hidrogenoide. Como aproximación acéptese que la principal contribución proviene del espectro discreto así que, con (4.21),

$$Z_{el}(\beta) = \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1)}_{=n^2-1} \exp\left(\frac{\beta\gamma}{n^2}\right)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} (n^2 - 1) \exp\left(\frac{\beta\gamma}{n^2}\right), \quad (6.73)$$

con el parámetro auxiliar

$$\gamma := \frac{1}{2} Z^2 \varepsilon_0, \quad \varepsilon_0 = \frac{e^2}{a_0} = 27.211 \text{ eV}. \quad (6.74)$$

La suma (6.73) no admite solución analítica, pero su cálculo se puede aproximar tomando sólo N sumandos ($n = 1, 2, \dots, N$).

Finalmente, para estudiar la contribución de la estructura electrónica a las propiedades termodinámicas de un gas ideal de ν átomos hidrogenoides, se aplica la expresión (6.56),

$$Z_{cl}(\beta, \nu) = [Z_{cl}(\beta)]^\nu \quad (6.75)$$

y las relaciones pertinentes del conjunto canónico.

6.4.3 Gas ideal de moléculas diatómicas clásicas

La descripción mecánico-cuántica de moléculas diatómicas hace uso de la aproximación de Born-Oppenheimer [53, ver, por ejemplo, capítulos 10 a 13]. Así, en general, la energía de una molécula incluye las siguientes contribuciones:

- Energía *electrónica*.
- Energía debida al *movimiento de traslación* de la molécula.
- Energía debida al *movimiento vibracional* de la molécula.
- Energía debida al *movimiento rotacional* de la molécula.
- Energía debida al *acoplamiento* entre los diferentes tipos de movimientos.
- Interacción de la molécula con campos externos, por ejemplo, con un campo eléctrico o con un campo magnético.

Por ejemplo, una aproximación para la energía de una molécula diatómica descrita por un oscilador de Morse rotante, en ausencia de campos externos, es dada por [53, pg. 435]

$$E_{v,N} = -D + \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \hbar B_e N(N+1) - \hbar \alpha_e N(N+1) \left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar D_e N^2 (N+1)^2, \quad (6.76)$$

donde $v (= 0, 1, 2, \dots)$ y $N (= 0, 1, 2, \dots)$ son los números cuánticos vibracional y rotacional, respectivamente, y las constantes que intervienen en esta expresión son parámetros que caracterizan la molécula.

En virtud de la complejidad de una expresión como (6.76) conviene desarrollar modelos simplificados que permitan ganar información cuantitativa y cualitativa sobre el comportamiento estadístico de un gas de moléculas diatómicas. A continuación se hace uso de un modelo clásico, en el cual sólo se involucra los movimientos de traslación y rotacional de la molécula.

Un modelo clásico. Considérese un gas ideal de moléculas diatómicas heteronucleares [106], en presencia de un campo eléctrico externo $\mathcal{E} = \mathcal{E} e_3$, en la dirección del eje unitario e_3 . En una molécula heteronuclear los centros de las distribuciones de carga positiva y negativa no coinciden y, en consecuencia, la molécula tiene un momento de dipolo eléctrico permanente d_0 .

Para describir la molécula usamos como modelo el de dos masas puntuales (masas m_1 y m_2) unidas por una varilla rígida de longitud R_e . La molécula, que tiene cinco grados de libertad ($g = 5$), se describe por el hamiltoniano

$$H_\mu(q_\mu, \theta, \phi, p_\mu, p_\theta, p_\phi) = H_{tr}(q_\mu, p_\mu) + H_{ro}(\theta, \phi, p_\theta, p_\phi),$$

$$H_{tr}(q_\mu, p_\mu) := \frac{1}{2M} (p_{\mu,1}^2 + p_{\mu,2}^2 + p_{\mu,3}^2)$$

$$H_{ro}(\theta, \phi, p_\theta, p_\phi) := \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} - d_0 \mathcal{E} \cos \theta, \quad (6.77)$$

donde $M = (m_1 + m_2)$ y $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ son la masa total y la masa reducida de la molécula, $I := m R_e^2$ su momento de inercia y $V = -d_0 \cdot \mathcal{E} = -d_0 \mathcal{E} \cos \theta$ es la energía potencial debida a la interacción del dipolo de la molécula con el campo eléctrico. Los hamiltonianos $H_{tr}(q_\mu, p_\mu)$ y $H_{ro}(\theta, \phi, p_\theta, p_\phi)$ describen, de manera respectiva, la traslación y la rotación de la molécula.

La medida en el espacio de fase de una molécula es

$$d\Gamma_\mu = \frac{1}{(2\pi\hbar)^5} \underbrace{dq_{\mu,1} dq_{\mu,2} dq_{\mu,3} dp_{\mu,1} dp_{\mu,2} dp_{\mu,3}}_{\text{traslación}} \times \underbrace{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}_{\text{rotación}}.$$

Por lo tanto, la función de partición (6.53) es dada por

$$Z_{\mu}(\beta, V, \mathcal{E}, \nu) = Z_{tr}(\beta, V, \nu) Z_{ro}(\beta, \mathcal{E}, \nu) \quad (6.78)$$

donde $Z_{tr}(\beta, V, \nu)$ es la función de partición (6.59) para una partícula de masa M ,

$$Z_{tr}(\beta, V) = V \left(\frac{2\pi M}{(2\pi\hbar)^2 \beta} \right)^{3/2}, \quad \frac{1}{\beta} = kT. \quad (6.79)$$

Por su lado, la función $Z_{ro}(\beta, \mathcal{E})$ se define como

$$Z_{ro}(\beta, \mathcal{E}) := \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \times \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\phi} \exp(-\beta H_{ro}(\theta, \phi, p_{\theta}, p_{\phi})) \\ = \frac{4\pi^2 I}{(2\pi\hbar)^2} \frac{1}{\beta} \int_0^{\pi} \exp(u \cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (6.80)$$

En esta expresión u es el parámetro

$$u := \frac{d_0 \mathcal{E}}{kT} \quad (6.81)$$

que compara la energía de interacción del dipolo y el campo eléctrico con la energía térmica kT . En conclusión, la función de partición debida a la rotación de una molécula es

$$Z_{ro}(\beta, \mathcal{E}) = \frac{8\pi^2 I}{(2\pi\hbar)^2} \frac{1}{\beta} \frac{\sinh(u)}{u}, \quad \frac{1}{\beta} = kT. \quad (6.82)$$

La combinación de los resultados anteriores conduce a que la función de partición canónica (6.52) se exprese en la forma

$$Z(\beta, V, \mathcal{E}, \nu) = \frac{1}{\nu!} [Z_{\mu}(\beta, V, \mathcal{E})]^{\nu} = \left(\frac{e Z_{tr} Z_{ro}}{\nu} \right)^{\nu}, \quad (6.83)$$

donde la última igualdad surge con el uso de la fórmula de Stirling.

De (5.106) y (5.112) obtenemos la energía libre de Helmholtz:

$$F(T, V, \mathcal{E}, \nu) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, V, \mathcal{E}, \nu). \quad (6.84)$$

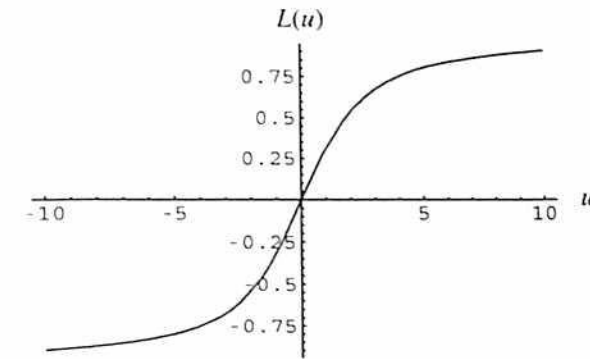


Figura 6.5. Función de Langevin.

La aplicación de (5.116) conduce a la ecuación de estado

$$A = - \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_{T, \nu}, \quad a = \mathcal{E}, \quad A = -\mathcal{P}V, \quad (6.85)$$

donde el parámetro externo a es el campo eléctrico y la fuerza generalizada A es el momento eléctrico total del gas. La cantidad \mathcal{P} designa la polarización del sistema, es decir, el momento de dipolo eléctrico por unidad de volumen. Esto es,

$$\mathcal{P}(V, \mathcal{E}) = \frac{\nu D}{V} L(u), \quad L(u) := \coth(u) - \frac{1}{u}, \quad (6.86)$$

donde $L(u)$ es la función de Langevin (Figura 6.5).

Para $|u| < \pi$ la expansión de la función $\coth(u)$ conduce a

$$L(u) = \frac{1}{3}u - \frac{1}{45}u^3 + \frac{2}{945}u^5 + \dots \quad (6.87)$$

Por lo tanto, si u es suficientemente pequeño, $L(u)$ se puede aproximar por $u/3$. En este caso, la polarización depende de manera lineal del campo eléctrico:

$$\mathcal{P}(V, \mathcal{E}) \approx \frac{\nu d_0^2}{3kTV} \mathcal{E}, \quad u := \frac{d_0 \mathcal{E}}{kT} \ll 1. \quad (6.88)$$

En este caso hablamos de un sistema ideal.

El desplazamiento eléctrico D y la constante dieléctrica ϵ están relacionados con el campo eléctrico \mathcal{E} en la forma

$$D = \epsilon \mathcal{E} = \mathcal{E} + 4\pi \mathcal{P}. \quad (6.89)$$

Esto implica que en sistemas ideales la constante dieléctrica de un gas de moléculas diatómicas obedece la relación

$$\epsilon = 1 + \frac{a}{T}, \quad a := \frac{4}{3} \pi d_0^2 \frac{\nu}{V}. \quad (6.90)$$

6.4.4 Gas ideal de moléculas diatómicas cuánticas

Volvamos a la molécula diatómica descrita por el hamiltoniano clásico (6.77), pero supóngase ahora que los grados de libertad rotacionales necesitan un tratamiento mecánico cuántico. Las moléculas heteronucleares tienen, por lo general, un momento de dipolo $d(r)$ que podemos expandir en términos de la distancia internuclear r , en la forma $d(r) = d_0 + (r - R_e)d_1 + \dots$, donde d_0 es un momento de dipolo eléctrico permanente.

La rotación de la molécula en presencia del campo eléctrico se describe, entonces, aproximadamente por el hamiltoniano [53]

$$\hat{H}_{ro} = \frac{1}{2I} \hat{N}^2 - \hat{d}_0 \cdot \mathcal{E}. \quad (6.91)$$

\hat{N}^2 es el cuadrado del momento angular orbital de la palanqueta que forman los dos átomos (grados de libertad vibracionales congelados), I es su momento de inercia y \hat{d}_0 es el operador que representa el momento de dipolo eléctrico permanente de la molécula. Para un campo $\mathcal{E} = \mathcal{E} e_3$, entonces, $\hat{d}_0 \cdot \mathcal{E} = d_0 \mathcal{E} \cos \theta$.

Los operadores momento angular conmutan y satisfacen las ecuaciones de valores propios

$$\begin{aligned} \hat{N}^2 |NM\rangle &= N(N+1)\hbar^2 |NM\rangle, \\ \hat{N}_3 |NM\rangle &= M\hbar |NM\rangle, \end{aligned} \quad (6.92)$$

donde los números cuánticos N y M toman valores $N = 0, 1, 2, \dots$ y $M = N, (N-1), \dots, 0, -1, -2, \dots, -N$. Los estados $|NM\rangle$ se representan en coordenadas por los armónicos esféricos $Y_{N,M}(\theta, \phi)$.

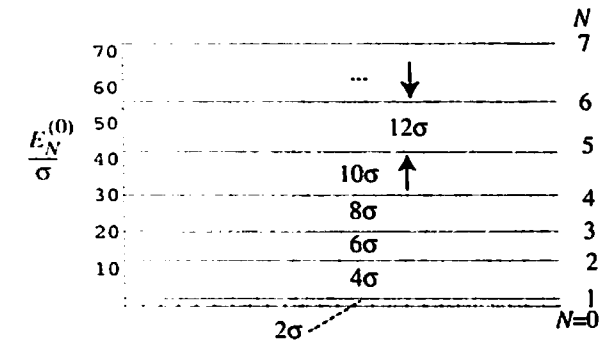


Figura 6.6. Niveles de energía para un rotador que representa la rotación de una molécula diatómica.

El hamiltoniano de la molécula no perturbada satisface

$$\frac{1}{2I} \hat{N}^2 |NM\rangle = E_N^{(0)} |NM\rangle, \quad (6.93)$$

donde los valores propios están dados por (Figura 6.6)

$$E_N^{(0)} := \frac{\hbar^2}{2I} N(N+1) = \sigma N(N+1); \quad (6.94)$$

El nivel de energía $E_N^{(0)}$, que corresponde al momentum angular orbital N , es $(2N+1)$ veces degenerado. Nótese además que el parámetro $\sigma := \hbar^2/(2I) = 2\pi\hbar B_e$ se relaciona con la constante rotacional de la molécula lineal, $B_e = \hbar/(4\pi I)$, donde I es el momento de inercia alrededor de un eje perpendicular a la línea interatómica. El Cuadro 6.1 incluye algunos ejemplos de moléculas lineales y de sus parámetros [111].

La determinación de los niveles de energía del hamiltoniano perturbado (6.91) requiere la aplicación de la teoría de perturbaciones degenerada. Como en general, el campo eléctrico aplicado a la molécula cambia su energía e induce una transición de un estado rotacional $|NM\rangle$ a un estado $|N'M'\rangle$, entonces, se necesita determinar el elemento matricial

$$\begin{aligned} \langle N'M' | \hat{d}_0 \cdot \mathcal{E} | NM \rangle &= d_0 \mathcal{E} \langle N'M' | \cos \theta | NM \rangle \\ &= d_0 \mathcal{E} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{N',M'}^*(\theta, \phi) \cos \theta Y_{N,M}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

Cuadro 6.1. Constantes rotacionales y estructura molecular de algunas moléculas lineales. La constante B_r está en MHz, las distancias de equilibrio R_r en angstrom (Å) y el momento de dipolo eléctrico d_0 en unidades de 10^{-18} SC.cm, donde SC significa statcoulomb. Un electrón tiene una carga negativa de $4,803242 \times 10^{-10}$ SC.

Molécula	B_r (MHz)	R_r (Å)	d_0
$^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$	57897,5	1,128	0,10
$^6\text{Li}-^{127}\text{I}$	15381,5	2,392	6,25
$^{133}\text{Cs}-^{35}\text{Cl}$	2161,2	2,906	10,40
$^{19}\text{F}-^{12}\text{C}-^{14}\text{N}$	10554,8	1,262, 1,159	2,17

$$\left[\left(\frac{N^2 - M^2}{4N^2 - 1} \right)^{1/2} \delta_{N',N-1} + \left(\frac{(N+1)^2 - M^2}{4(N+1)^2 - 1} \right)^{1/2} \delta_{N',N+1} \right] \times d_0 \mathcal{E} \delta_{M',M} \quad (6.95)$$

Para ésto se hizo uso de $Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{3/(4\pi)} \cos \theta$, se empleó la ortonormalidad de los armónicos esféricos y una expresión para la integral del producto de tres armónicos esféricos. La expresión anterior indica la existencia de reglas de selección, $M' - M = 0$ y $N' - N = \pm 1$.

La aproximación de primer orden no permite el levantamiento de la degeneración de los niveles de energía $E_N^{(0)}$, con respecto al número cuántico magnético M . Un cálculo de mayor precisión requiere el uso de la teoría de perturbaciones de segundo orden y conlleva a que la energía rotacional⁵ de una molécula lineal en un campo eléctrico estático \mathcal{E} esté dada por [111, 112]

$$E_{N,M} = \sigma N(N+1) + \frac{d_0^2 \mathcal{E}^2}{2\sigma} \frac{N(N+1) - 3M^2}{N(N+1)(2N-1)(2N+3)} \quad (6.96)$$

Cuando $N = 0$ y $M = 0$, el segundo término del lado derecho de la ecuación anterior se debe reemplazar por $-d_0^2 \mathcal{E}^2 / (6\sigma)$. La expresión

⁵ Compárese con el efecto Zeeman: si un átomo o molécula se coloca en un campo magnético, entonces, la corrección de primer orden predice el desdoblamiento de los niveles de energía, según la fórmula $E_{NM} = E_N^0 + (g_N \mu_B B / h) M$, donde E_N^0 es la energía del estado en ausencia del campo y g_N es el factor de Landé.

(6.96) describe el efecto Stark cuadrático, en la que el desdoblamiento de los niveles de energía depende de M^2 .

La función de partición para una partícula típica es ($Z_\mu \rightarrow Z_{ro}$)

$$Z_{ro}(\beta, \mathcal{E}) := \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\sum_{M=-N}^N}_{\text{estados}} \exp(-\beta E_{NM}). \quad (6.97)$$

En lo que sigue nos limitamos a estudiar el gas ideal de ν moléculas diatómicas en ausencia de un campo eléctrico aplicado ($\mathcal{E} = 0$). A la luz de la teoría del conjunto canónico, la relación (6.56) nos dice que en el caso de un gas ideal cuántico debemos determinar la función de partición canónica

$$\begin{aligned} Z(\beta, a, \nu) &= [Z_{ro}(\beta)]^\nu, \\ Z_{ro}(\beta) &:= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\sum_{M=-N}^N}_{\text{estados}} \exp(-\beta E_N^{(0)}) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{(2N+1)}_{\text{niveles}} \exp(-\beta E_N^{(0)}), \end{aligned}$$

donde el factor $(2N+1)$ tiene su origen en la degeneración del nivel de energía $E_N^{(0)} = \sigma N(N+1)$. Entonces, la función de partición canónica para una partícula es dada por

$$Z_{ro}(\beta) := \sum_{N=0}^{\infty} (2N+1) \exp[-\beta \sigma N(N+1)]; \quad (6.98)$$

la identidad $(2N+1)^2 = 4N(N+1) + 1$ puede ser útil para expresar $N(N+1)$ en una forma más conveniente. Definimos ahora

$$T_{ro} := \frac{\sigma}{k}, \quad \beta \sigma = \frac{T_{ro}}{T} := \frac{1}{u}, \quad (6.99)$$

donde T_{ro} es una temperatura característica de la estructura rotacional de la molécula y $u := T/T_{ro}$ es una variable adimensional. El Cuadro 6.2 incluye algunos valores típicos.

Cuadro 6.2. Temperaturas rotacionales de algunas moléculas diatómicas

Molécula	T_{ro} °K	Molécula	T_{ro} °K
H_2	85,4	N_2	2,86
O_2	2,07	CO	2,77
HCl	15,2	Br_2	0,116

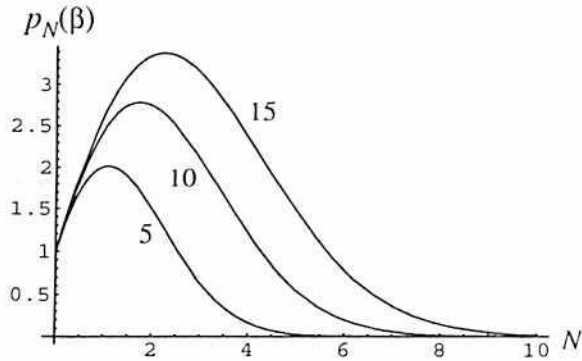


Figura 6.7. Probabilidad de ocupación de los niveles rotacionales en moléculas diatómicas. Los números en las curvas se refieren al valor de $u = T/T_{ro}$.

El conocimiento de $Z_{ro}(\beta)$, en conjunto con (5.98), permite determinar la probabilidad de encontrar en el sistema físico una molécula con energía $E_N^{(0)} = \sigma N(N + 1)$:

$$p_N(\nu) := \frac{\nu_N}{\nu} = \frac{(2N + 1)}{Z_{ro}(\beta)} \exp[-\beta\sigma N(N + 1)], \quad (6.100)$$

donde ν_N es el número de moléculas con número cuántico rotacional N . La Figura 6.7 muestra la población de los niveles rotacionales como función de N para varias temperaturas.

Similarmente, de (5.108) deducimos la contribución de la estructura rotacional de las moléculas a la energía interna del sistema:

$$\langle\langle E \rangle\rangle_{ro}(\beta, a, \nu) = -\nu \frac{1}{Z_{ro}(\beta)} \frac{\partial Z_{ro}(\beta)}{\partial \beta} = \nu k T_{ro} \frac{1}{Z_{ro}(\beta)} \times \sum_{N=0}^{\infty} (2N + 1) N(N + 1) \exp(-\beta\sigma N(N + 1)). \quad (6.101)$$

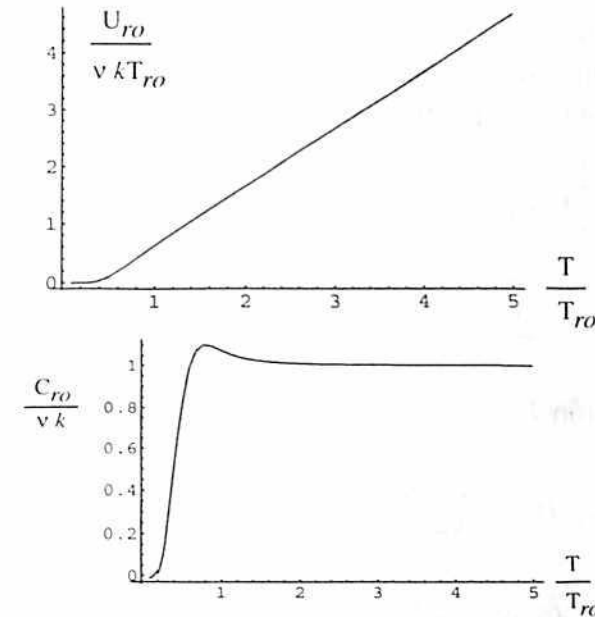


Figura 6.8. Energía interna $U_{ro} := \langle\langle E \rangle\rangle_{ro}$ y capacidad calorífica del gas de moléculas diatómicas como funciones de la temperatura.

La capacidad calorífica se determina de (1.28), con $U_{ro} := \langle\langle E \rangle\rangle_{ro}$:

$$C_{ro}(\beta) := \frac{\partial \beta}{\partial T} \left(\frac{\partial U_{ro}}{\partial \beta} \right)_{a,\nu}. \quad (6.102)$$

El comportamiento de estas cantidades termodinámicas se muestra en la Figura 6.8 como función de la temperatura.

Para una evaluación analítica de la función de partición rotacional (6.98), se deben considerar varios casos particulares. En el *límite de bajas temperaturas*, $\beta\sigma \gg 1$, sólo los primeros términos son importantes (p. ej. $N = 0, 1, 2$):

$$Z_{ro}(\beta) \approx 1 + 3 \exp(-2\beta\sigma) + 5 \exp(-6\beta\sigma), \quad \beta\sigma \gg 1 \quad (6.103)$$

En el *límite de altas temperaturas*, $\beta\sigma \ll 1$, la suma sobre N se puede reemplazar por una integral:

$$Z_{ro}(\beta) \approx \int_0^{\infty} (2x + 1) \exp[-\beta\sigma x(x + 1)] dx = \frac{1}{\sigma\beta}, \quad \text{con } \frac{1}{\beta} = kT, \quad \beta\sigma \ll 1. \quad (6.104)$$

En el caso de *temperaturas intermedias*, se puede usar la fórmula de suma de Euler-Maclaurin [113], [32, fórmulas 3.6.28 y 23.1.30], la cual se justifica en el apéndice F:

$$\sum_{k=1}^{n-1} F(k) = \int_0^n F(x) dx - \frac{1}{2} [F(0) + F(n)] + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_{2k}}{(2k)!} [F^{(2k-1)}(n) - F^{(2k-1)}(0)]. \quad (6.105)$$

En esta expresión B_k son los números de Bernoulli⁶,

$$B_n = \sum_{k=0}^n \sum_{r=0}^k \frac{1}{k+1} (-1)^r \binom{k}{r} r^n; \quad (6.106)$$

donde $\binom{k}{r}$ es el coeficiente binomial. El Cuadro 6.3 relaciona el valor de los primeros coeficientes que intervienen en la fórmula (6.105). Al

Cuadro 6.3. Coeficientes para la fórmula de suma de Euler-Maclaurin, (6.105).

k	$B_{2k}/(2k)!$	k	$B_{2k}/(2k)!$
1	1/12	2	-1/720
3	1/30240	4	-1/1209600
5	1/47900160	6	-691/1307674368000

aplicar la fórmula (6.105) para evaluar (6.101) se obtiene

$$Z_{ro}(\beta) \approx \frac{T}{T_{ro}} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{T_{ro}}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{T_{ro}}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{T_{ro}}{T} \right)^3 + \dots \right], \quad (6.107)$$

donde $T_{ro} := \sigma/k$ es la temperatura característica del movimiento rotacional de la molécula. El valor de T_{ro} depende de la molécula: H_2 , 85,4⁰K; N_2 , 2,86⁰K; O_2 , 2,07⁰K; HCl , 15,2⁰K.

⁶ En *Mathematica* el número de Bernoulli B_k se calcula con el comando **BernoulliB[k]** y la fórmula de suma de Euler-Maclaurin está implementada como el comando **NSum** con la opción **Method** → **Integrate**.

6.5 Paramagnetismo

6.5.1 Descripción del fenómeno macroscópico

Considérese un material que se somete a la acción de un campo magnético aplicado, H . La relación entre la inducción magnética⁷ B dentro del material y la magnetización M inducida dentro de la muestra por el campo aplicado H , se definen como [114, 115]

$$\begin{aligned} B &= H + 4\pi M && \text{(unidades cgs)} \\ B &= H + M && \text{(cgs Heaviside-Lorentz)} \\ B &= \mu_0 (H + M) && \text{(unidades SI),} \end{aligned} \quad (6.108)$$

donde μ_0 es la de permeabilidad del vacío. Para otros sistemas de unidades ver el apéndice D.

La magnetización⁸ M , que tiene su origen en los momentos magnéticos individuales m que existen dentro de la muestra (por ejemplo, momentos magnéticos electrónicos o atómicos), se define como el momento magnético por unidad de volumen V :

$$M := \frac{1}{V} \sum_{\mu} m^{(\mu)}. \quad (6.109)$$

Los materiales se clasifican en tres grupos, dependiendo del comportamiento de M con relación al campo aplicado H :

1. En un *material diamagnético*, la magnetización M está en dirección opuesta al campo aplicado H ,

$$M = \chi H, \quad \chi < 0. \quad (6.110)$$

2. En un *material paramagnético*, la magnetización M está en la misma dirección que el campo aplicado H ,

$$M = \chi H, \quad \chi > 0. \quad (6.111)$$

⁷ B se denomina intensidad del campo magnético o inducción magnética.

⁸ M se denomina la intensidad de la magnetización o la magnetización.

3. En un *material ferromagnético*, la magnetización M es una función no lineal del campo aplicado H :

$$M = f(H). \quad (6.112)$$

En los materiales diamagnéticos y paramagnéticos, la constante de proporcionalidad χ entre la magnetización M y el campo aplicado H se denomina la *susceptibilidad magnética* del material.

Ejemplos. Materiales diamagnéticos: carbón, mercurio, oro, plata, cobre, zinc, fósforo, antimonio, bismuto, cloruro de sodio (NaCl), los gases inertes, el agua, el aceite, la madera, el mármol, el vidrio. Materiales paramagnéticos: oxígeno molecular, uranio, platino, aluminio, sodio, los elementos de las tierras raras. Materiales ferromagnéticos: hierro, níquel, cobalto.

6.5.2 Consideraciones microscópicas

Desde el punto de vista atómico, los fenómenos magnéticos se explican como sigue. Cada partícula fundamental (electrón, protón, neutrón) tiene un momento angular orbital $\hat{\ell} = (\hat{\ell}_1, \hat{\ell}_2, \hat{\ell}_3)$ y un momento angular de espín $\hat{s} = (\hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{s}_3)$, los que conllevan a que la partícula tenga un *momento de dipolo magnético* asociado:

$$\hat{m} := \frac{\mu}{\hbar} (g_\ell \hat{\ell} + 2g_s \hat{s}), \quad (6.113)$$

donde los parámetros (g_ℓ, g_s, μ) son constantes que dependen de la partícula. En el caso de un electrón [53, pg. 162],

$$\hat{m} := -\frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\ell} + 2\hat{s}), \quad \mu_B := \frac{e\hbar}{2m_e c}, \quad (6.114)$$

donde la constante μ_B se denomina magnetón de Bohr.

En el caso de un *átomo* de varios electrones, las reglas de adición de los operadores momento angular permiten asignarle al átomo o a la molécula un operador de momento angular orbital \hat{L} , un operador de momentum angular de espín \hat{S} y un operador momento angular total $\hat{J} := \hat{L} + \hat{S}$:

$$\hat{L} = (\hat{L}_1, \hat{L}_2, \hat{L}_3), \quad \hat{S} = (\hat{S}_1, \hat{S}_2, \hat{S}_3), \quad \hat{J} = (\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3).$$

En consecuencia, el átomo tiene un momento magnético asociado, el cual suponemos proporcional al momento angular total \hat{J} :

$$\hat{m} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \hat{J}, \quad (6.115)$$

donde g es el factor de Landé dado por [116]:

$$g = g_\ell \frac{J(J+1) - S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)} + g_s \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (6.116)$$

donde $g_s = 2.002319304386 \approx 2$ tiene en cuenta el momento magnético anómalo del electrón y $g_\ell = 1 - m_e/M \approx 1$ son correcciones debidas a la razón entre la masa m_e del electrón y la masa M del núcleo del átomo. En la expresión anterior, S es el espín electrónico total, L el momento angular orbital total y J el momento angular total del átomo. En el caso de un átomo de un electrón (despreciando las correcciones de g_ℓ y g_s),

$$g \approx \frac{j + 1/2}{\ell + 1/2},$$

lo cual indica que el desdoblamiento de los niveles de energía para $j = \ell + 1/2$ es mayor que para $j = \ell - 1/2$.

6.5.3 Magnetización

El paramagnetismo ocurre en aquellas sustancias que están constituidas por átomos individuales, iones o moléculas, que poseen un momento de dipolo magnético permanente. En la ausencia de un campo magnético externo H , los dipolos atómicos se orientan al azar en virtud de la agitación térmica de la materia y, en consecuencia, la sustancia no tiene una magnetización resultante.

Con la aplicación del campo externo H , los dipolos atómicos tienden a orientarse en dirección paralela al campo, contrarrestándose así el desordenamiento aleatorio debido a la agitación térmica. Como

consecuencia, se genera una magnetización neta paralela al campo y una susceptibilidad positiva ($\chi > 0$).

Considérese ahora un material formado por ν partículas no interactuantes y que cada partícula tiene un momento magnético \hat{m} . Supóngase que el sistema está a temperatura T y que se coloca en presencia de un campo magnético \mathbf{H} , de tal manera que se genera una intensidad de campo magnético $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_3$, donde \mathbf{e}_3 es un vector unitario en la dirección z . El hamiltoniano de una partícula típica (digamos, μ) en presencia de \mathbf{B} es

$$\begin{aligned}\hat{H}_\mu &= \hat{h}_0 + \hat{U}, \\ \hat{U} &= -\hat{m} \cdot \mathbf{B} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \hat{J} \cdot \mathbf{B} = -\frac{g\mu_B B}{\hbar} \hat{J}_3,\end{aligned}\quad (6.117)$$

donde \hat{h}_0 es el hamiltoniano de la partícula en ausencia del campo magnético y \hat{J}_3 es el operador que representa la tercera componente del momento angular total de la partícula.

Los operadores \hat{J}^2 y \hat{J}_3 conmutan y admiten un conjunto común de kets propios:

$$\begin{aligned}\hat{J}^2|J, M_J\rangle &= J(J+1)\hbar^2|J, M_J\rangle, \\ \hat{J}_3|J, M_J\rangle &= M_J\hbar|J, M_J\rangle.\end{aligned}\quad (6.118)$$

Para un J dado, los únicos valores permitidos del número cuántico magnético M_J son los valores comprendidos entre J y $-J$ en saltos de una unidad: $J, J-1, \dots, -(J-1), -J$. Es decir, los valores propios del hamiltoniano \hat{H}_μ son dados por

$$\varepsilon_{N,J,M_J} = \varepsilon_{N,J}^{(0)} - (g\mu_B B)M_J, \quad (6.119)$$

donde, con excepción del momentum angular J , el símbolo N designa el conjunto de todos los demás números cuánticos que se requieren para describir el estado de la partícula μ en ausencia del campo magnético.

Como hemos supuesto que las ν partículas que forman el material no interactúan entre sí, hacemos uso de las relaciones (6.56) para determinar la función de partición canónica del sistema:

$$\begin{aligned}Z(\beta, B, \nu) &= [Z_\mu(\beta, B)]^\nu, \\ Z_\mu(\beta, B) &:= \sum_{N,J} \sum_{M_J=-J}^J \exp(-\beta \varepsilon_{N,J,M_J}).\end{aligned}\quad (6.120)$$

La substitución de (6.119) en (6.120) permite escribir la función de partición de una partícula típica μ , en la forma⁹

$$Z_\mu(\beta, B) := \sum_{N,J} \exp(-\beta \varepsilon_{N,J}^{(0)}) \underbrace{\sum_{M_J=-J}^J \exp((\beta g\mu_B B)M_J)}_{:=Z_J(\beta, B)}.$$

La función de partición $Z_\mu(\beta, B)$ se expresa, entonces, en la forma

$$Z_\mu(\beta, B) := \sum_{N,J} \exp(-\beta \varepsilon_{N,J}^{(0)}) Z_J(\beta, B), \quad (6.121)$$

con la función auxiliar

$$Z_J(\beta, B) := \sum_{M_J=-J}^J \exp((\beta g\mu_B B)M_J). \quad (6.122)$$

$Z_J(\beta, B)$ se puede interpretar como la función de partición de una partícula típica que tiene momento angular J , que se encuentra en presencia de un campo magnético B . Este campo es responsable por los desdoblamiento de los niveles de energía de la partícula; es decir, por el efecto Zeeman.

Para el cálculo de $Z_J(\beta, B)$ introducimos las cantidades

$$x := \beta g\mu_B B = \frac{T_B}{T}, \quad T_B := \frac{g\mu_B B}{k} J, \quad u := \frac{1}{2J}, \quad (6.123)$$

donde T_B es una *temperatura característica* del sistema, la cual depende de la intensidad del campo magnético aplicado. La función de partición $Z_\mu(\beta, B)$ adopta, entonces, la forma

⁹ En la suma sobre el momento angular total J sólo se incluyen los valores de J compatibles con los átomos o moléculas que forman el sistema de ν partículas. Por ejemplo, si todos los átomos tienen un espín electrónico resultante de $J = S = 1/2$, entonces, sólo este valor de J participa en la suma.

$$\begin{aligned}
 Z_\mu(\beta, B) &:= \sum_{M_J=-J}^J \exp\left(\frac{x}{J} M_J\right) \\
 &= \frac{\exp((1+u)x) - \exp(-(1+u)x)}{\exp(xu) - \exp(-xu)} \\
 &= \frac{\sinh((1+u)x)}{\sinh(ux)}, \quad (6.124)
 \end{aligned}$$

donde, en la segunda igualdad, hicimos uso de la relación

$$\sum_{m=-j}^j y^m = \frac{y^{(j+1/2)} - y^{-(j+1/2)}}{y^{(1/2)} - y^{-(1/2)}}. \quad (6.125)$$

En concordancia con (6.120), para el cálculo de las propiedades termodinámicas necesitamos determinar la función de partición asociada con el sistema de ν partículas:

$$Z(\beta, B, \nu) := \left[\sum_{N,J} \exp\left(-\beta \varepsilon_{N,J}^{(0)}\right) Z_J(\beta, B) \right]^\nu. \quad (6.126)$$

La magnetización \mathcal{M} del sistema, es decir, el momento de dipolo magnético promedio por unidad de volumen, se determina mediante la relación (5.116):

$$\begin{aligned}
 V\mathcal{M} &= kT \frac{\partial}{\partial B} \ln(Z(\beta, B, \nu)) \\
 &= \nu kT \frac{\partial}{\partial B} \ln\left(\sum_{N,J} \exp\left(-\beta \varepsilon_{N,J}^{(0)}\right) Z_J(\beta, B)\right) \\
 &= \frac{\nu kT}{Z(\beta, B, \nu)} \sum_{N,J} \exp\left(-\beta \varepsilon_{N,J}^{(0)}\right) \frac{\partial Z_J(\beta, B)}{\partial B}, \quad (6.127)
 \end{aligned}$$

donde

$$kT \frac{\partial Z_J(\beta, B)}{\partial B} = kT \frac{\partial x}{\partial B} \frac{\partial Z_J(\beta, B)}{\partial x} = g\mu_B J \frac{\partial Z_J(\beta, B)}{\partial x}.$$

Las expresiones anteriores sugieren definir la cantidad auxiliar

$$\mathcal{M}_J(x) := \frac{\nu}{V} g\mu_B J B_J(x), \quad (6.128)$$

donde $B_J(x)$ es la función de Brillouin

$$\begin{aligned}
 B_J(x) &:= \frac{\partial Z_J(\beta, B)}{\partial x} \\
 &= \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth\left(\left(1 + \frac{1}{2J}\right)x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right). \quad (6.129)
 \end{aligned}$$

La gráfica 6.9 ilustra el comportamiento de esta función para varios valores de J .

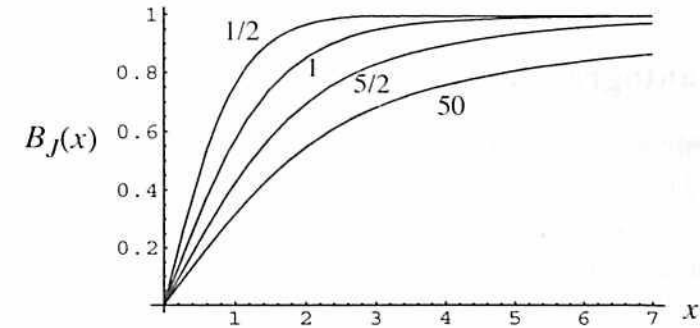


Figura 6.9. Dependencia de la función de Brillouin $B_J(x)$ con respecto a x para varios valores de $J (= 1/2, 1, 5/2, 50)$.

Finalmente, la magnetización del sistema se expresa como

$$\mathcal{M}(\beta, B, \nu) = \sum_{N,J} P_{N,J}(\beta, B) \mathcal{M}_J(x), \quad (6.130)$$

donde

$$P_{N,J}(\beta, B) := \frac{\exp\left(-\beta \varepsilon_{N,J}^{(0)}\right)}{Z(\beta, B, \nu)} \quad (6.131)$$

se interpreta como la probabilidad de encontrar una partícula con números cuánticos (N, J) , en presencia del campo magnético B .

Los siguientes casos particulares son de interés con la función de Brillouin $B_J(x)$:

1. Si $x \ll 1$,

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J}x, \quad \mathcal{M} \approx \frac{\nu}{V} \frac{J(J+1)g^2 \mu_B^2}{3kT} B. \quad (6.132)$$

2. En el límite clásico, $J \rightarrow \infty$, la función de Brillouin $B_J(x)$ se convierte en la *función de Langevin*, $L(x)$:

$$B_J(x) \approx \coth(x) - \frac{1}{x} := L(x). \quad (6.133)$$

Otras propiedades termodinámicas se deducen mediante aplicación de las relaciones (5.113)- (5.116) a la función de partición $Z(\beta, B, \nu)$, dada por (6.126).

6.6 Gas autogravitante

El medio interestelar es esencialmente un gas formado por hidrógeno atómico (H) e hidrógeno molecular (H_2), distribuidos en nubes que tienen temperatura T entre 5 y 10 grados Kelvin. Para describir sistemas de estas características [117], considérese un gas clásico formado por ν partículas de masa m que interactúan gravitacionalmente, que se encuentran en equilibrio estadístico a temperatura T , y supóngase que el gas está dentro de una caja cúbica de volumen $V = a^3$.

El hamiltoniano del gas es dado por

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{\nu} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta>\alpha}^{\nu} \frac{Gm^2}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|}, \quad (6.134)$$

donde $G = 6,67259 \times 10^{-11} \text{ N m}^2/\text{kg}^2$ es la constante gravitacional. Recordando que $\beta = 1/(kT)$, la función de partición canónica (5.102), o (6.49), se expresa en la forma:

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, \nu) &= \int \exp(-\beta H(\mathbf{r}', \mathbf{p}')) \frac{1}{\nu!} \prod_{\alpha=1}^{\nu} \frac{d^3 \mathbf{r}'_\alpha d^3 \mathbf{p}'_\alpha}{(2\pi\hbar)^3} \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{3\nu/2}}{\nu! (2\pi\hbar)^{3\nu}} \times \\ &\int_0^a \dots \int_0^a \exp\left(\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta>\alpha}^{\nu} \frac{\beta Gm^2}{|\mathbf{r}'_\alpha - \mathbf{r}'_\beta|}\right) d^3 \mathbf{r}'_1 \dots d^3 \mathbf{r}'_\nu, \end{aligned}$$

donde (6.58) permitió realizar las integrales sobre los momentos.

Con el propósito de hacer explícita la dependencia del volumen hacemos el cambio de variables de integración

$$\mathbf{r}_\alpha := \frac{\mathbf{r}'_\alpha}{a}, \quad \mathbf{r}_\alpha = (x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha), \quad 0 \leq x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha \leq 1.$$

En complemento a la transformación anterior hacemos uso de la fórmula de Stirling, $\nu! = \nu^\nu \exp(-\nu)$, para escribir

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, \nu) &= \left(\frac{2\pi mkT}{(2\pi\hbar)^2} \left(e \frac{V}{\nu} \right)^{2/3} \right)^{3\nu/2} \times \\ &\int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(\eta u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu)) d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_\nu, \quad (6.135) \end{aligned}$$

donde $V = a^3$, y η y u son las siguientes cantidades auxiliares:

$$\begin{aligned} \eta &:= \frac{\nu}{kT} \frac{Gm^2}{V^{1/3}}, \\ u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu) &:= \frac{1}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta>\alpha}^{\nu} \frac{1}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|}. \quad (6.136) \end{aligned}$$

El parámetro η/ν compara la energía potencial gravitacional cuando las masas están a una distancia a con la energía térmica.

En el marco del conjunto canónico, la energía libre de Helmholtz se determina por la relación

$$\begin{aligned} F(T, V, \nu) &= -kT \ln Z(\beta, V, \nu) \\ &= -\nu kT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \frac{V}{\nu} \right] - kT \Phi(\eta), \quad (6.137) \end{aligned}$$

donde $\Phi(\eta)$ designa la expresión

$$\Phi(\eta) := \ln \left(\int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(\eta u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu)) d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_\nu \right). \quad (6.138)$$

Nótese que $\Phi(\eta)$ crece con el valor de η ; es decir, $\Phi'(\eta) > 0$.

Para lo que sigue es útil el cálculo de la siguiente cantidad:

$$\begin{aligned} \Phi'(\eta) &:= \frac{\int_0^1 \cdots \int_0^1 u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu) \exp(\eta u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu)) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_\nu}{\int_0^1 \cdots \int_0^1 \exp(\eta u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu)) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_\nu} \\ &= \frac{\frac{1}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta>\alpha}^{\nu} \int_0^1 \cdots \int_0^1 \frac{1}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} \exp(\eta u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu)) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_\nu}{\int_0^1 \cdots \int_0^1 \exp(\eta u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu)) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_\nu}. \end{aligned}$$

En el numerador intervienen $\nu(\nu - 1)/2$ integrales que sólo difieren en el nombre de las variables de integración. Es decir,

$$\begin{aligned} \Phi'(\eta) &= \frac{\nu - 1}{2} \times \\ &\frac{\int_0^1 \cdots \int_0^1 \frac{1}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} \exp(\eta u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu)) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_\nu}{\int_0^1 \cdots \int_0^1 \exp(\eta u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu)) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_\nu}. \end{aligned}$$

Las propiedades termodinámicas del gas se determinan por las relaciones usuales. La *presión* es dada por

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\nu kT}{V} - \frac{1}{3} \frac{kT\eta}{V} \Phi'(\eta), \quad (6.139)$$

donde el segundo término al lado derecho de (6.139) indica la existencia de una corrección negativa a la presión del gas ideal (ver también el problema 7 de la sección 6.7). La expresión (6.139) se puede reescribir en la forma

$$\frac{PV}{\nu kT} = f(\eta) := 1 - \frac{1}{3} \frac{\eta}{\nu} \Phi'(\eta). \quad (6.140)$$

La función $f(\eta)$ se introduce por conveniencia, ya que en términos de ella podemos escribir (6.138) en la forma

$$\Phi(\eta) = 3\nu \int_0^\eta \frac{1 - f(\eta')}{\eta'} d\eta'. \quad (6.141)$$

Para el cálculo de la *energía interna* $U(T, V)$ del sistema hacemos uso de (6.136) y reescribimos el hamiltoniano (6.134), así

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{\nu} \frac{p_{\alpha}^2}{2m} - kT\eta u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu) \quad (6.142)$$

Es decir, el valor promedio del hamiltoniano es dado por

$$\begin{aligned} U(T, V) &:= \langle H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^{\nu} \left\langle \frac{p_{\alpha}^2}{2m} \right\rangle - kT\eta \langle u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu) \rangle \\ &= 3\nu \frac{kT}{2} - kT\eta \Phi'(\eta) \\ &= -3\nu kT \left(\frac{1}{2} - f(\eta) \right). \end{aligned} \quad (6.143)$$

En la penúltima línea hemos tenido en cuenta: (a) el teorema de equipartición de la energía cinética, (b) la expresión (5.103) para la densidad de probabilidad $\rho(q, p) = \exp(-\beta H(q, p))/Z(\beta, V, \nu)$ del conjunto canónico, (c) la definición (6.138) de la función $\Phi(\eta)$.

Para obtener el *potencial químico* combínesse (6.137) y (6.141) y escríbase la energía libre de Helmholtz en la forma

$$F(T, V, \nu) = -\nu kT \ln \left[\left(\frac{2\pi m kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} e^{\frac{V}{\nu}} \right] - 3kT\nu \int_0^\eta \frac{1 - f(\eta')}{\eta'} d\eta'.$$

Entonces, como $\partial\eta/\partial\nu = \eta/\nu$, el potencial químico es dado por

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial \nu} \right)_{T, V} = -kT \ln \left[\left(\frac{2\pi m kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} e^{\frac{V}{\nu}} \right] \\ &+ kT - 3kT \int_0^\eta \frac{1 - f(\eta')}{\eta'} d\eta' - 3kT [1 - f(\eta)]. \end{aligned} \quad (6.144)$$

6.7 Problemas

1. Deduzca la aproximación de Stirling para el cálculo de $\nu!$.
2. Describa la elasticidad de una banda de caucho por el siguiente modelo [17, 106]: (i) La banda de caucho se representa por una cadena

unidimensional de ν varillitas de longitud a , unidas por sus extremos y puestas una a continuación de la otra. (ii) Cada varillita se orienta con relación al eje de la cadena formando un ángulo de cero grados (\rightarrow) o uno de 180 grados (\leftarrow). Suponga que la banda de caucho tiene longitud x y que hay ν_+ varillitas \rightarrow y ν_- varillitas \leftarrow , de tal manera que $(\nu_+ - \nu_-)a = x$ y $\nu_+ + \nu_- = \nu$. Haga uso del conjunto microcanónico para determinar la entropía y la tensión de la banda de caucho.

3. Un gas ideal de ν partículas está dentro de una caja unidimensional, $0 < q \leq L$. Suponga que el hamiltoniano de una partícula típica es $H(p_\mu) = c|p_\mu|$, donde p_μ es el momento y c es una constante. Haga uso del conjunto microcanónico clásico para determinar las propiedades termodinámicas del sistema [118].

4. Considere un sistema clásico formado por la mezcla de dos gases ideales de ν_1 y ν_2 partículas, respectivamente. Haga uso del conjunto microcanónico para determinar las propiedades termodinámicas del sistema [118].

5. Considere un sistema clásico de ν osciladores armónicos, unidimensionales, de frecuencia ω_0 . Haga uso del conjunto microcanónico para determinar las propiedades termodinámicas del sistema.

6. Determínese las propiedades termodinámicas de un gas ideal en presencia de un campo gravitacional [110], a partir de la entropía (6.48) que se obtuvo en la sección 6.3. Analícense además casos particulares: (i) Sistema de una partícula ($\nu = 1$), (ii) ausencia de gravedad ($g \rightarrow 0$), (iii) columna de altura infinita, ($H \rightarrow \infty$).

7. Deducir las contribuciones termodinámicas que conlleva la expresión (6.75), que está asociada con la estructura electrónica de un gas ideal de ν átomos hidrogenoides.

8. A partir del teorema del virial deduzca la ecuación de estado para un gas ideal dentro de una caja de volumen V .

9. Considere un gas real de ν partículas que interactúan entre sí, donde las fuerzas intermoleculares se describen por la energía potencial $\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_\nu)$. Haga uso del teorema del virial para demostrar la relación

$$PV = \nu kT - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{\nu} \langle \mathbf{r}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V} \rangle. \quad (6.145)$$

Es decir, para demostrar que la desviación de la ecuación de estado de un gas real respecto a un gas ideal se debe a la existencia de potenciales intermoleculares.

10. Haga uso del conjunto canónico clásico para deducir las propiedades termodinámicas de una columna de gas en un campo gravitacional, cuando el gas se encuentra dentro de una caja de volumen V de paredes diatérmicas (ver sección 6.3).

11. Considere un sistema clásico de ν partículas, en presencia de un campo eléctrico y de un campo magnético; es decir, el sistema se describe por el hamiltoniano

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{\mu=1}^{\nu} \left[\frac{1}{2m_\mu} \left(\mathbf{p}_\mu - \frac{q_\mu}{c} \mathbf{A}_\mu \right)^2 + q_\mu \phi_\mu + V \right], \quad (6.146)$$

donde ϕ_μ y \mathbf{A}_μ son los potenciales escalar y vectorial, V designa los potenciales de interacción entre las partículas de masa m_μ y carga q_μ . Demostrar el *teorema de Bohr-van-Leeuwen*, según el cual no existe diamagnetismo en sistemas clásicos [106]. Ayuda: Haga uso del conjunto canónico.

12. Considere un sistema de ν dipolos magnéticos, no interactuantes, que están dentro de una caja de volumen V y se encuentran en equilibrio estadístico a temperatura T . Haga uso del conjunto canónico clásico para determinar la magnetización del sistema, cuando éste se somete a un campo magnético $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_3$.

13. Haga uso de la función de partición (6.126) para deducir la contribución del campo magnético B a la entropía y a la energía interna del sistema.

14. Considérese el gas autogravitante de la sección 6.6. Determínese [117]: (a) la entropía, (b) la capacidad calorífica a volumen constante, (c) la capacidad calorífica a presión constante.

7 Equipartición y fluctuaciones

Los propósitos de este capítulo son los siguientes: (a) Aplicar el conjunto canónico clásico para deducir el teorema de equipartición de la energía y sus condiciones de validez, (b) establecer relaciones básicas entre los conjuntos estadísticos (microcanónico, canónico y gran canónico), (c) hacer plausible el límite termodinámico y (d) explicar el concepto de fluctuaciones de un sistema alrededor del estado de equilibrio termodinámico.

7.1 Equipartición clásica de la energía

7.1.1 Teorema general de equipartición

Considérese un sistema clásico de $\nu = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$ partículas en equilibrio termodinámico, con f grados de libertad, descrito por el hamiltoniano $H(q, p)$ y por la densidad de probabilidad canónica clásica (5.101),

$$\rho(q, p) = \exp(-\alpha - \beta H(q, p)). \quad (7.1)$$

Para el proceso subsiguiente cámbiese de variables,

$$x_k := q_k, \quad x_{f+k} = p_k, \quad \text{para } k = 1, 2, \dots, f, \quad (7.2)$$

de tal manera que $x = (x_1, x_2, \dots, x_{2f})$ designa las f coordenadas generalizadas y los f momentos canónicamente conjugados. Mediante el producto $\psi_{k\ell}(x) := x_k [\partial H(x) / \partial x_\ell]$ constrúyase una función en el espacio de fase y calcúlese su valor promedio

$$\begin{aligned} \left\langle x_k \frac{\partial H(x)}{\partial x_\ell} \right\rangle &= \frac{1}{\nu!(2\pi\hbar)^f} \times \\ &\int \dots \int x_k \frac{\partial H(x)}{\partial x_\ell} \exp(-\alpha - \beta H(x)) dx_1 dx_2 \dots dx_\ell \dots dx_{2f} \\ &= \frac{1}{\nu!(2\pi\hbar)^f} \left(-\frac{1}{\beta} \right) \times \\ &\int \dots \int x_k \frac{\partial \exp(-\alpha - \beta H(x))}{\partial x_\ell} dx_1 dx_2 \dots dx_\ell \dots dx_{2f}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

La integral sobre la variable x_ℓ la integramos por partes, para dar

$$\begin{aligned} \int x_k \frac{\partial \exp(-\alpha - \beta H(x))}{\partial x_\ell} dx_\ell &= x_k \exp(-\alpha - \beta H(x)) \Big|_{x_\ell=a}^b \\ &\quad - \int \frac{\partial x_k}{\partial x_\ell} \exp(-\alpha - \beta H(x)) dx_\ell, \end{aligned} \quad (7.4)$$

donde los límites a y b especifican el dominio de la variable x_ℓ . Si el primer término de la derecha se anula (por ejemplo, cuando $a \rightarrow -\infty$ y $b \rightarrow \infty$), la identidad $\partial x_k / \partial x_\ell = \delta_{k\ell}$, la substitución de (7.4) en (7.3) y la aplicación de la condición de normalización de la densidad de probabilidad $\rho(x)$, conducen a la expresión

$$\left\langle x_k \frac{\partial H(x)}{\partial x_\ell} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \delta_{k\ell} = kT \delta_{k\ell}, \quad (7.5)$$

donde $\delta_{k\ell}$ es la delta de Kronecker. Este resultado se conoce como el *principio general de equipartición* [119] o como *teorema del virial*, el cual es válido si la variable x_ℓ (coordenada q_ℓ o momento p_ℓ) tiene la propiedad

$$x_k \exp(-\alpha - \beta H(x_1, \dots, x_\ell, \dots, x_{2f})) \Big|_{x_\ell=a}^b = 0. \quad (7.6)$$

En conclusión, si el principio general de equipartición se cumple, el uso de las ecuaciones de Hamilton conduce a los siguientes valores promedios en un sistema en equilibrio estadístico:

$$\begin{aligned} -\langle q_\ell \dot{p}_\ell \rangle &= \left\langle q_\ell \frac{\partial H(q, p)}{\partial q_\ell} \right\rangle = kT, \\ +\langle p_\ell \dot{q}_\ell \rangle &= \left\langle p_\ell \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_\ell} \right\rangle = kT. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Estos resultados se conocen como *teorema del virial* de Clausius¹.

En virtud del octavo postulado, en equilibrio estadístico los promedios estadísticos $\langle \dots \rangle$ se pueden interpretar como promedios temporales (5.55), es decir, como aquellos que se calculan a lo largo de la trayectoria dinámica del sistema. Entonces, en el caso de un sistema hamiltoniano de f grados de libertad se cumple

$$\sum_{\ell=1}^f p_\ell \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_\ell} = \sum_{\ell=1}^f q_\ell \frac{\partial H(q, p)}{\partial q_\ell} = f kT, \quad (7.8)$$

el cual relaciona promedios temporales de cantidades dinámicas que están asociadas con la energía cinética y con la energía potencial (ver ecuación (7.10)).

7.1.2 Equipartición de la energía cinética

Considérese un *sistema mecánico natural* de f grados de libertad con las siguientes condiciones específicas: (i) las ecuaciones de transformación entre las coordenadas cartesianas y las coordenadas generalizadas q no dependen de manera explícita del tiempo, (ii) la energía potencial ordinaria $V(q)$ no depende explícitamente del tiempo, (iii) no existen contribuciones de energías potenciales generalizadas (debidas a efectos no inerciales o a campos electromagnéticos). En este caso, el hamiltoniano del sistema se expresa en la forma [24, p. 347]

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \frac{p_i p_j}{\mu_{ij}(q)} + V(q), \quad (7.9)$$

donde $\mu_{ij}(q)$ son masas reducidas (si $i = j$) o masas de polarización (si $i \neq j$) que dependen de las coordenadas generalizadas $q := (q_1, q_2, \dots, q_f)$; las variables $p = (p_1, p_2, \dots, p_f)$ son los momentos canónicamente conjugados a las variables q .

En virtud de la relación $\partial p_i / \partial p_\ell = \delta_{i\ell}$, se tiene la identidad

$$\frac{\partial H(q, p)}{\partial p_\ell} = \sum_{i=1}^f \frac{p_i}{\mu_{i\ell}(q)}, \quad (\ell = 1, 2, \dots, f),$$

¹ Rudolf Clausius (1822-1888) es un físico alemán que estableció la equivalencia entre trabajo y calor y desarrolló el concepto de entropía. Su teorema del virial es de 1870.

que permite reescribir (7.9) como sigue:

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^f p_j \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_j} + V(q). \quad (7.10)$$

El principio de equipartición (7.7) implica que el promedio estadístico de la energía de un sistema en equilibrio termodinámico, es decir, que la energía interna del sistema, es

$$U(T, a) := \langle H(q, p) \rangle = f \frac{kT}{2} + \langle V(q) \rangle. \quad (7.11)$$

La energía cinética del sistema contribuye a la energía interna del sistema con un valor $kT/2$ por cada grado de libertad. En lo anterior, f es el número de grados de libertad del sistema, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y $a := (a_1, a_2, \dots, a_g)$ los parámetros externos.

7.1.3 Energía potencial y energía interna

Considérese un sistema con hamiltoniano (7.10) y supóngase que las variables de posición las dividimos en dos grupos apropiados,

$$q := \underbrace{(q_1, q_2, \dots, q_r)}_{q'} \underbrace{(q_{r+1}, \dots, q_f)}_{q''}, \quad (7.12)$$

de tal manera que se cumplen las siguientes condiciones:

1. Las masas reducidas y las masas de polarización μ_{ij} sólo dependen del subconjunto q'' , es decir,

$$\mu_{ij}(q'') := \mu_{ij}(q_{r+1}, \dots, q_f). \quad (7.13)$$

2. La energía potencial $V(q)$ se forma de contribuciones cuadráticas en las variables q' y de contribuciones en las variables q'' ,

$$V(q) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r b_i(q'') q_i^2 + \mathcal{V}(q''), \quad (7.14)$$

$$b_i(q'') := b_i(q_{r+1}, \dots, q_f).$$

Bajo las condiciones anotadas, el hamiltoniano (7.10) se puede reescribir en la forma

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^f p_j \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_j} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^r q_j \frac{\partial H(q, p)}{\partial q_j} + \mathcal{V}(q''). \quad (7.15)$$

En consecuencia, (7.11) y el teorema general de equipartición conducen a la siguiente expresión para la energía interna del sistema en equilibrio termodinámico:

$$U(T) := \langle H(q, p) \rangle = (f + r) \frac{kT}{2} + \langle \mathcal{V}(q_{r+1}, \dots, q_f) \rangle. \quad (7.16)$$

Es decir, cada término cuadrático en el hamiltoniano contribuye a la energía interna con un valor $kT/2$. Este resultado se conoce como *teorema de equipartición de la energía*, el cual es válido para un sistema mecánico clásico en equilibrio estadístico. Las contribuciones de los términos no cuadráticos de la energía potencial requieren la evaluación explícita del valor promedio

$$\langle \mathcal{V}(q_{r+1}, \dots, q_f) \rangle = \int \mathcal{V}(q_{r+1}, \dots, q_f) \rho(q, p) d\Gamma, \quad (7.17)$$

donde $\rho(q, p)$ es la densidad de probabilidad canónica (7.1).

7.2 Ejemplos

7.2.1 Molécula diatómica

Considere que una molécula diatómica está formada por dos átomos, de masas m_1 y m_2 , unidos por un resorte de constante k_e (Figura 7.1). La lagrangiana del sistema es dada por

$$\mathcal{L}(x, y, z, r, \theta, \phi, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, \dot{r}, \dot{\theta}, \dot{\phi}) = \frac{1}{2} M (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) - \frac{1}{2} k_e (r - r_e)^2, \quad (7.18)$$

donde $M = (m_1 + m_2)$, $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ y r_e es la distancia de equilibrio de los dos átomos que forman la molécula.

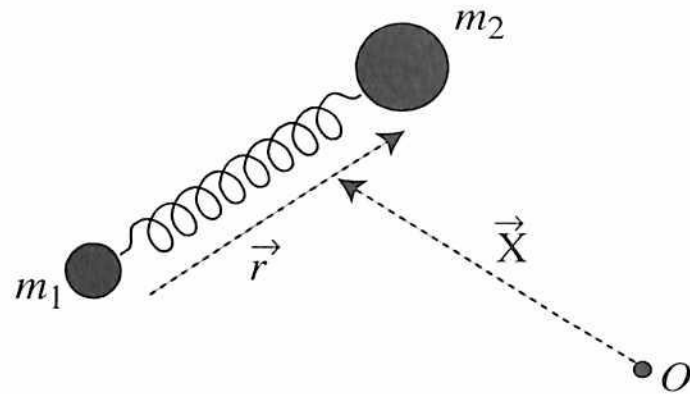


Figura 7.1. Oscilador armónico rotante: modelo de una molécula diatómica. Los vectores \mathbf{X} y \mathbf{r} especifican la posición del centro de masa y la posición relativa de los átomos, respectivamente.

Los momentos asociados con las coordenadas generalizadas se definen en la forma usual $p_\ell := \partial\mathcal{L}/\partial\dot{q}_\ell$. En consecuencia, después de introducir una nueva coordenada $R := r - r_e$ que mide las desviaciones de los átomos en relación con la posición de equilibrio, encontramos que el hamiltoniano de la molécula se expresa como

$$H_\mu(x, y, z, R, \theta, \phi, p_x, p_y, p_z, p_R, p_\theta, p_\phi) = H_{tr}(x, y, z, p_x, p_y, p_z) + \frac{1}{2m} p_R^2 + \frac{1}{2m(r_e + R)^2} p_\theta^2 + \frac{1}{2m(r_e + R)^2 \sin^2 \theta} p_\phi^2 + \frac{1}{2} k_e R^2, \quad (7.19)$$

donde $H_{tr}(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2M)$ designa el hamiltoniano translacional de la molécula.

La comparación de (7.19) y (??), con $a_0(q, t) = 0$, permite la identificación de las masas reducidas

$$\mu_x = \mu_y = \mu_z = M, \quad \mu_R = m, \quad \mu_\theta(R) = m(r_e + R)^2, \quad \mu_\phi(R) = m(r_e + R)^2 \sin^2 \theta. \quad (7.20)$$

La energía potencial $(k_e/2)R^2$ es cuadrática en R , pero no podemos aplicar el teorema (7.16) al hamiltoniano (7.19), debido a que las masas reducidas μ_θ y μ_ϕ dependen de la variable R ; es decir, las condiciones de la sección 7.1.3 para el cumplimiento del teorema de equipartición de la energía no se satisfacen.

Con el propósito de eliminar la dificultad anterior considérese ahora la expansión

$$\frac{1}{(r_e + R)^2} = \frac{1}{r_e^2} \times \frac{1}{(1 + u)^2} = \frac{1}{r_e^2} \times (1 - 2u + 3u^2 - 4u^3 + 5u^4 - \dots), \quad (7.21)$$

donde empleamos la abreviación $u := R/r_e$. Si las masas efectúan movimientos vibratoriales muy pequeños, entonces, $|u| := |R/r_e| \ll 1$ y la principal contribución proviene del primer término de la serie anterior, es decir, del 1 en $(1 - \dots)$. En el marco de esta aproximación, el hamiltoniano que describe la molécula es

$$H'_\mu(x, y, z, R, \theta, \phi, p_x, p_y, p_z, p_R, p_\theta, p_\phi) := \underbrace{\frac{1}{2M} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}_{tr} + \underbrace{\frac{1}{2mr_e^2} p_\theta^2 + \frac{1}{2mr_e^2 \sin^2 \theta} p_\phi^2}_{ro} + \underbrace{\frac{1}{2m} p_R^2 + \frac{1}{2} k_e R^2}_{vi}, \quad (7.22)$$

donde tr , ro y vi se refieren a los grados de libertad translacionales, rotacionales y vibratoriales. Esta aproximación es mejor en la medida en que el resorte sea suficientemente rígido, ya que de esta manera se desacoplan los diferentes grados de libertad.

El hamiltoniano anterior satisface todas las condiciones que se requieren para la aplicación del teorema de equipartición de la energía, (7.16). Como H'_μ sólo consta de términos cuadráticos, entonces, cada molécula contribuye a la energía interna del sistema termodinámico en la cantidad

$$\langle H'_\mu \rangle = \underbrace{3 \frac{kT}{2}}_{tr} + \underbrace{2 \frac{kT}{2}}_{ro} + \underbrace{2 \frac{kT}{2}}_{vi} = \frac{7}{2} kT. \quad (7.23)$$

7.2.2 Sistema de f grados de libertad

Sistema de f grados de libertad con hamiltoniano

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^f (A_j p_j^a + B_j q_j^b). \quad (7.24)$$

donde q_j y p_j designan coordenadas y momentos canónicamente conjugados. Los parámetros A_j , B_j , a y b , que son independientes de $q = (q_1, \dots, q_f)$ y de $p = (p_1, \dots, p_f)$, caracterizan un sistema físico específico (partícula libre, partícula libre en un campo gravitacional, oscilador armónico, ...). Al escribir

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^f \left(\frac{1}{a} p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} + \frac{1}{b} q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right). \quad (7.25)$$

el teorema general de equipartición de la energía garantiza que en equilibrio termodinámico la energía promedio del sistema es

$$\langle H(q, p) \rangle = \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) f kT. \quad (7.26)$$

Así, por ejemplo, un oscilador armónico bidimensional,

$$H(q_1, q_2, p_1, p_2) = \frac{1}{2m} (q_1^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} m \omega_0^2 (p_1^2 + p_2^2). \quad (7.27)$$

contribuye con una energía promedio

$$U = \langle H(q_1, q_2, p_1, p_2) \rangle = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) 2kT = 2kT. \quad (7.28)$$

7.3 Relaciones entre conjuntos estadísticos

7.3.1 Conjuntos microcanónico y canónico

Considérese la transformada de Laplace de una función $f(x)$, denominada $F(s)$, definida por la integral [89, sección 17.11]

$$F(s) = \mathcal{L}[f(x), s] := \int_0^{\infty} \exp(-sx) f(x) dx. \quad (7.29)$$

Las funciones $f(x)$ y $F(s)$ forman un par de transformadas de Laplace y el conocimiento de una de ellas permite la determinación de la otra.

Considérese la relación (5.80) del conjunto microcanónico:

$$\begin{aligned} \omega(E, a, \nu) &:= \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi(E, V, a, \nu)}{\partial E} \\ &= \varepsilon_0 \int \delta(E - H(q, p)) d\Gamma. \end{aligned} \quad (7.30)$$

La transformada de Laplace de esta ecuación permite escribir

$$\begin{aligned} &\int_0^{\infty} \exp(-\beta E) \omega(E, a, \nu) dE \\ &= \int \left[\varepsilon_0 \int_0^{\infty} \exp(-\beta E) \delta(H(q, p) - E) dE \right] d\Gamma \\ &= \varepsilon_0 \int \exp(-\beta H(q, p)) d\Gamma, \end{aligned} \quad (7.31)$$

donde la última igualdad es consecuencia de las propiedades de la función delta de Dirac. Es decir, la función de partición canónica no es otra cosa que la transformada de Laplace de la densidad de estados del conjunto microcanónico (ver también (5.79)):

$$\begin{aligned} Z(\beta, a, \nu) &:= \int \exp(-\beta H(q, p)) d\Gamma \\ &= \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^{\infty} \exp(-\beta E) \omega(E, a, \nu) dE. \end{aligned} \quad (7.32)$$

La substitución de la densidad de estados (7.30) en (7.32) e integración por partes $\int u dv = uv - \int v du$, con $u = \exp(-\beta E)$, $dv = \varepsilon_0 \partial \Phi / \partial E$ y $v = \varepsilon_0 \Phi$, conducen a la relación

$$Z(\beta, a, \nu) = \beta \int_0^{\infty} \exp(-\beta E) \Phi(E, a, \nu) dE, \quad (7.33)$$

donde el término $uv = \varepsilon_0 \Phi(E, a, \nu) \exp(-\beta E)$ dió una contribución nula tanto en $E = 0$ como en $E \rightarrow \infty$. En conclusión, en el caso de un sistema clásico, la expresión (7.33) establece una conexión entre la función de partición canónica $Z(\beta, a, \nu)$ y el volumen $\Phi(E, a, \nu)$ del espacio de fase encerrado por la hipersuperficie $H(q, p) = E$ (ver ecuación (5.76)).

Al substituir (5.87) en (7.32), se obtiene adicionalmente

$$\begin{aligned} Z(\beta, a, \nu) &:= \int \exp(-\beta H(q, p)) d\Gamma \\ &= \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^\infty \exp(-\beta E) \exp\left(\frac{1}{k} S(E, a, \nu)\right) dE. \end{aligned} \quad (7.34)$$

7.3.2 Conjuntos microcanónico y grancanónico

La función de partición grancanónica (5.135) y la función de partición canónica (5.136) están relacionadas como sigue:

$$\mathcal{Z}(\beta, a, \nu) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\gamma \nu) Z(\beta, a, \nu). \quad (7.35)$$

Es decir, la relación entre los conjuntos grancanónico y microcanónico se puede expresar en la forma

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta, a, \nu) &= \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\gamma \nu) \times \\ &\int_0^\infty \exp(-\beta E) \exp\left(\frac{1}{k} S(E, a, \nu)\right) dE. \end{aligned} \quad (7.36)$$

Es decir, si aproximamos la suma sobre ν por una integral,

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} g(\nu) \approx \int_0^\infty g(\nu') d\nu', \quad (7.37)$$

entonces, la función de partición grancanónica se relaciona con la entropía del conjunto microcanónico por una doble transformada de Laplace:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta, a, \nu) &\approx \int_0^\infty d\nu \exp(-\gamma \nu) \times \\ &\frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^\infty dE \exp(-\beta E) \exp\left(\frac{1}{k} S(E, a, \nu)\right), \end{aligned} \quad (7.38)$$

donde, la relación con la temperatura T y con el potencial químico μ se establece por las ecuaciones $\beta = 1/(kT)$ y $\gamma = -\beta\mu$.

La relación (7.38) es el punto de partida para un tratamiento moderno de transiciones de fase. En una transición de fase el sistema termodinámico se convierte en un sistema inhomogéneo ya que se divide en dos regiones diferentes con diferentes estructuras. En la teoría tradicional las transiciones de fase se relacionan con los ceros de la función de partición grancanónica, es decir con aquellas situaciones donde el formalismo grancanónico pierde su validez debido a la aparición de singularidades en algunos potenciales termodinámicos² y al cambio súbito en una o más propiedades termodinámicas [121, 122, 21]. Algunos ejemplos de transiciones de fase son los siguientes: transición sólido-líquido, fases ferromagnética-paramagnética, emergencia de la superconductividad por debajo de una temperatura crítica, condensación de Bose-Einstein.

7.3.3 El límite termodinámico

Los sistemas termodinámicos típicos están compuestos por un gran número de moléculas que interactúan entre sí (digamos, $\nu \approx 10^{23}$). Los centros de masa de las moléculas sólo se aproximan unos pocos Ångstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), como consecuencia del carácter repulsivo de las fuerzas de interacción a cortas distancias. Es decir, en un sistema termodinámico típico

$$\nu \approx 10^{23}, \quad V = \nu v, \quad v = \frac{V}{\nu} = \text{volumen por molécula,}$$

donde $v^{1/3}$ es del orden de unos pocos Åmstrongs.

En el límite termodinámico de la mecánica estadística se considera que cada una de las cantidades extensivas (ν, V, U, S) tiende a ∞ pero que sus razones permanecen finitas y se aproximan a valores constantes. Así, en este límite es útil trabajar con la densidad de energía e , la densidad de partículas n , la densidad de entropía s , que se definen como sigue:

² Desde el punto de vista experimental se distinguen dos tipos de transiciones de fase [120]: cambios súbitos en la primera derivada de la energía libre (transiciones de fase de primer orden) y cambios súbitos en las derivadas de orden superior de la energía libre (transiciones de fase continuas). Estas últimas son fenómenos emergentes colectivos que se originan en la presencia de correlaciones o grandes fluctuaciones de algunas variables del sistema.

$$e = \frac{E}{V}, \quad n = \frac{1}{v} = \frac{\nu}{V}, \quad s = \frac{S}{V}, \quad \dots \quad (7.39)$$

La expresión (7.38) adopta, entonces, la forma

$$\mathcal{Z}(\beta, a, \nu) = \frac{V^2}{\varepsilon_0} \int_0^\infty \int_0^\infty dn \, de \exp(-V\beta [e - \mu n - Ts(e, a, n)]) \quad (7.40)$$

En el límite termodinámico ($V \rightarrow \infty, \mu$ constante) esta cantidad se calcula por medio de métodos asintóticos³. La cantidad central en este proceso es el determinante de las curvaturas de $s(e, a, n)$, que se define como sigue:

$$d(e, n) := \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{vmatrix}, \quad (7.41)$$

con

$$\begin{aligned} d_{11}(e, d) &= \frac{\partial^2 s}{\partial e^2}, & d_{12}(e, d) &= \frac{\partial^2 s}{\partial n \partial e}, \\ d_{21}(e, d) &= \frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n}, & d_{22}(e, d) &= \frac{\partial^2 s}{\partial n^2}. \end{aligned} \quad (7.42)$$

En general, en el límite termodinámico todos los conjuntos estadísticos dan resultados equivalentes. En consecuencia, cualquiera de los conjuntos estadísticos se puede usar en el estudio de las propiedades de equilibrio de un sistema macroscópico. Esta característica se explica en mayor detalle en la siguiente sección.

³ Por ejemplo, considérese una función continua $f(x)$ con un máximo en el punto x . Una expansión de Taylor que incluya sólo términos de orden cuadrático, $f(x) = f(\bar{x}) + f''(\bar{x})(x - \bar{x})^2/2$, permite la evaluación de la integral

$$I_V := \int_{-\infty}^{\infty} \exp(Vf(x)) \, dx \approx \exp(Vf(\bar{x})) \sqrt{\frac{2\pi}{-Vf''(\bar{x})}}$$

Entonces,

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln(I_V) = f(\bar{x}).$$

7.4 Fluctuaciones

En la sección 2.5 se definen cantidades estadísticas asociadas con una variable aleatoria, digamos B . La *incertidumbre, desviación estándar* o *fluctuación* de B es la raíz cuadrada de la variancia (2.44) y la relación de esa cantidad con el valor promedio es la *fluctuación relativa* de B :

$$\begin{aligned} \text{fluctuación de } B = \Delta B &:= \sqrt{\langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle}, \\ \text{fluctuación relativa de } B &:= \frac{\Delta B}{\langle B \rangle}. \end{aligned} \quad (7.43)$$

Los valores promedio $\langle \dots \rangle$ involucrados en estas definiciones se interpretan como promedios estadísticos (clásico \bar{B} , cuántico $\bar{\bar{B}}$), según la naturaleza del sistema que se esté estudiando: el observable B se describe por una función $B(q, p)$ definida en el espacio de fase (sistema clásico) o por un operador hermitico \hat{B} (sistema cuántico).

En un sistema en equilibrio estadístico el observable B tiene una *fluctuación normal* si satisface la condición [123]

$$0 < \frac{(\Delta B)^2}{\bar{\nu}} < \infty, \quad (7.44)$$

para toda temperatura finita T y para todo número promedio de partículas $\bar{\nu} = \langle \nu \rangle$, incluyendo el límite $\langle \nu \rangle \rightarrow \infty$; la cantidad $(\Delta B)^2/\bar{\nu}$ puede anularse sólo si $T \rightarrow 0$. En una fluctuación normal, $(\Delta B)^2 \sim \bar{\nu}$, mientras que en una *fluctuación anormal*, $(\Delta B)^2 \sim \bar{\nu}^n$, con $n > 1$; es decir, no se cumple la condición (7.44). Se dice que el sistema está en un *estado de equilibrio estable* si las fluctuaciones de los observables son normales; en caso contrario el estado de equilibrio es inestable⁴.

7.4.1 Lemas de Gibbs

Considérese un sistema cerrado, en equilibrio termodinámico, a temperatura T , que se describe por el conjunto canónico (clásico o cuántico). La ecuación (5.112) establece la relación entre el parámetro

⁴ Un condensado de Bose-Einstein es un ejemplo de un sistema inestable. En general, los puntos de transiciones de fase son puntos de inestabilidad en los que algunas cantidades termodinámicas son divergentes.

$\alpha(\beta, a, \nu)$ y la energía libre de Helmholtz $F(T, a, \nu)$,

$$\alpha(\beta, a, \nu) = -\beta F(T, a, \nu), \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad \theta := kT; \quad (7.45)$$

por su lado la ecuación de Helmholtz (5.114) se expresa en la forma

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta} (F - \bar{H}), \quad U(T, a, \nu) = \bar{H}. \quad (7.46)$$

A partir de (5.12), con $B_n := \langle \phi_n | \hat{B} | \phi_n \rangle$, el promedio estadístico de un observable \hat{B} en el conjunto canónico cuántico es:

$$\bar{B}(T, a, \nu) = \sum_n B_n \underbrace{\exp(\beta[F - E_n])}_{=p_n}. \quad (7.47)$$

En el conjunto canónico clásico, la expresión del valor promedio adopta la forma

$$\bar{B}(T, a, \nu) = \int B(q, p) \underbrace{\exp(\beta[F - H(q, p)])}_{=p(q,p)} d\Gamma, \quad (7.48)$$

donde $B(q, p)$ es la función que representa el observable en el espacio de fase. El promedio estadístico $\bar{B} = \langle\langle B \rangle\rangle$, o $\bar{B} = \langle B \rangle$, se trata como función de la temperatura T , de los parámetros externos a y del número de partículas ν del sistema.

Primer Lema de Gibbs

Al calcular la derivada de (7.47) con respecto a $\theta := kT = 1/\beta$, se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{B}}{\partial \theta} &= \sum_n p_n B_n \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial F}{\partial \theta} - \frac{1}{\theta^2} (F - E_n) \right] \\ &= \bar{B} \frac{1}{\theta^2} (F - \bar{H}) - \frac{1}{\theta^2} \langle\langle (F - \hat{H}) \hat{B} \rangle\rangle \\ &= \frac{1}{\theta^2} \left[\langle\langle \hat{H} \hat{B} \rangle\rangle - \bar{B} \bar{H} \right], \end{aligned} \quad (7.49)$$

donde en la segunda línea se empleó (7.46). La expresión anterior se reordena en la forma del *primer lema de Gibbs*,

$$\langle\langle (\hat{B} - \bar{B})(\hat{H} - \bar{H}) \rangle\rangle = \theta^2 \frac{\partial \bar{B}}{\partial \theta}, \quad (7.50)$$

que permite calcular la correlación (1, 1) entre el hamiltoniano \hat{H} y un observable arbitrario \hat{B} .

En el caso del conjunto canónico clásico, se tiene una expresión similar:

$$\langle\langle (B(q, p) - \bar{B})(H(q, p) - \bar{H}) \rangle\rangle = \theta^2 \frac{\partial \bar{B}}{\partial \theta}. \quad (7.51)$$

Igualmente, este lema permite calcular la correlación (1, 1) entre el hamiltoniano $H(q, p)$ y un observable arbitrario $B(q, p)$.

Segundo lema de Gibbs

En el caso de un sistema cuántico o de un sistema clásico, al parámetro externo a_i se le asocia el operador fuerza generalizada (4.107) y la fuerza generalizada (4.48), respectivamente. En el marco del conjunto canónico⁵, los promedios estadísticos de estas cantidades se expresan en términos de la energía libre de Helmholtz $F(T, a, \nu)$:

$$\begin{aligned} \bar{A}_i &= \langle\langle -\frac{\partial \hat{H}(a)}{\partial a_i} \rangle\rangle = -\frac{\partial F(T, a, \nu)}{\partial a_i} \quad (\text{caso cuántico}), \\ \bar{A}_i &:= \left\langle -\frac{\partial H(q, p, a)}{\partial a_i} \right\rangle = -\frac{\partial F(T, a, \nu)}{\partial a_i} \quad (\text{caso clásico}). \end{aligned} \quad (7.52)$$

En general tanto el operador hamiltoniano $\hat{H}(a)$ como el observable en consideración $\hat{B}(a)$ dependen de los parámetros externos. Entonces, al calcular la derivada de (7.47) con respecto a un parámetro externo a_i , se tiene

⁵ En gran parte del texto se ha escrito A_i para designar los promedios estadísticos, \bar{A}_i y \bar{A}_i , como es el caso de la ecuación (5.116). En esta sección conviene usar la notación explícita de los promedios.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{B}}{\partial a_i} &= \sum_n p_n \left[\frac{\partial B_n}{\partial a_i} + \beta B_n \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} - \frac{\partial E_n}{\partial a_i} \right) \right] \\ &= \left\langle \left\langle \frac{\partial \hat{B}}{\partial a_i} \right\rangle \right\rangle - \beta \left[\bar{B} \bar{A}_i - \left\langle \left\langle \hat{B} \hat{A}_i \right\rangle \right\rangle \right] \\ &= \left\langle \left\langle \frac{\partial \hat{B}}{\partial a_i} \right\rangle \right\rangle + \frac{1}{\theta} \left\langle \left\langle (\hat{B} - \bar{B})(\hat{A}_i - \bar{A}_i) \right\rangle \right\rangle. \end{aligned} \quad (7.53)$$

donde $\hat{A}_i := -(\partial \hat{H} / \partial a_i)$ es el operador fuerza generalizada. De esta expresión obtenemos el *segundo lema de Gibbs*, que permite determinar la correlación entre un observable arbitrario \hat{B} y el operador fuerza generalizada \hat{A}_i :

$$\left\langle \left\langle (\hat{B} - \bar{B})(\hat{A}_i - \bar{A}_i) \right\rangle \right\rangle = \theta \left[\frac{\partial \bar{B}}{\partial a_i} - \left\langle \left\langle \frac{\partial \hat{B}}{\partial a_i} \right\rangle \right\rangle \right]. \quad (7.54)$$

En el caso clásico la expresión correspondiente es

$$\left\langle \left\langle (B(q, p) - \bar{B})(A_i(q, p) - \bar{A}_i) \right\rangle \right\rangle = \theta \left[\frac{\partial \bar{B}}{\partial a_i} - \left\langle \frac{\partial B(q, p)}{\partial a_i} \right\rangle \right]. \quad (7.55)$$

7.4.2 Fluctuaciones de la energía

En el conjunto canónico la temperatura T del sistema la determina la temperatura del termostato, pero existen fluctuaciones de la energía del sistema debido a la interacción térmica entre éste y el termostato. La fluctuación de la energía se determina con ayuda del primer lema de Gibbs (7.50), eligiendo \hat{B} como el operador hamiltoniano \hat{H} :

$$(\Delta E)^2 := \left\langle \left\langle (\hat{H} - \bar{H})^2 \right\rangle \right\rangle = \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta}, \quad (7.56)$$

donde $U(T, a, \nu) = \bar{H}$ es la energía interna del sistema y $\theta = kT = 1/\beta$. Si se tiene en cuenta la definición (1.28), omitiendo el subíndice ν por tratarse de un sistema cerrado, se concluye que la capacidad calorífica del sistema es una medida de las fluctuaciones de la energía,

$$C_a := \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a = \frac{(\Delta E)^2}{kT^2}. \quad (7.57)$$

Así, la fluctuación relativa de la energía se expresa en la forma

$$\frac{\Delta E}{U} = \frac{kT}{U} \sqrt{\frac{C_a}{k}}, \quad (7.58)$$

donde $U := \bar{H}$ es el valor promedio de la energía o, lo que es equivalente, la energía interna del sistema. Estas expresiones indican que, en cualquier sistema en equilibrio estadístico, la fluctuación de la energía está relacionada con la capacidad calorífica C_a del sistema; es decir, la fluctuación de la energía es una cantidad físicamente observable. Expresiones completamente similares se deducen en el caso del conjunto canónico clásico.

Cuadro 7.1. Calor específico en unidades de J/(gr K) para varias sustancias a 20⁰ C. La capacidad calorífica de una sustancia se obtiene multiplicando el calor específico por la masa de la sustancia.

Sustancia	Calor específico
agua	4,1868
aluminio	0,900
cobre	0,386
plata	0,233
mercurio	0,140
hielo (-10 ⁰ C)	2,05

En complemento, defínase la *capacidad calorífica específica* (llamada también *calor específico* c_a) como la cantidad de calor que se requiere para cambiar en un grado una unidad de masa de una sustancia. Entonces, de (7.57) se concluye que

$$c_a := \frac{C_a}{\bar{\nu}} = \frac{(\Delta E)^2}{\bar{\nu} kT^2}. \quad (7.59)$$

El calor específico del agua es 1 caloría por gramo por grado Celcius, 1 cal/(gr °C); 1 caloría (internacional) es igual a 4,1868 J, el factor

4,1868 es exacto y no está sujeto a cambio. El calor específico de otras sustancias se relaciona en el cuadro 7.1 [124].

Ejemplo Sea $a = V$ el parámetro externo y considérese un sistema a altas temperaturas, que se cumple el teorema de equipartición de la energía: $U = f(kT/2)$, donde f es el número de grados de libertad del sistema. La fluctuación relativa de la energía es, entonces, $(\Delta E)/U = \sqrt{2/f}$. Este resultado muestra que la fluctuación relativa de la energía tiende a cero a medida que el número de grados de libertad f aumenta. Para un gas ideal de $\nu \approx 10^{22}$ partículas sin estructura, $f \approx 3 \times 10^{22}$ y $(\Delta E)/U \approx 10^{-11}$. En otras palabras, la fluctuación relativa de la energía es extremadamente pequeña en comparación con la unidad.

El ejemplo anterior muestra el comportamiento típico de un sistema macroscópico compuesto de una sola fase: La fluctuación relativa de la energía es extremadamente pequeña y, en consecuencia, la probabilidad canónica $p(E)$ de encontrar el sistema físico con energía E se concentra fuertemente alrededor de la energía media $U = \bar{H}$.

Del ejemplo anterior y, en general, de la ecuación (7.58), se concluye:

En sistemas macroscópicos en equilibrio termodiámico existe equivalencia entre los conjuntos canónico y microcanónico, debido a que la fluctuación relativa de la energía en el conjunto caónico es extremadamente pequeña.

7.4.3 Distribución de probabilidad para la energía

Considérese la densidad de probabilidad canónica (5.103),

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z(\beta, a, \nu)} \exp(-\beta H(q, p)), \quad (7.60)$$

la función de partición canónica $Z(\beta, a, \nu)$ escrita en la forma (7.32) y el número de estados $\mathcal{N}(E, a, \nu) = \omega(E, a, \nu)dE/\varepsilon_0$ con energía entre E y $E + dE$, con $dE \rightarrow 0$ (ver ecuación (5.82)). Entonces, como $H(q, p) = E$, la probabilidad de que el sistema físico tenga energía entre E y $E + dE$ es dada por

$$p(E)dE = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\omega(E, a, \nu)}{Z(\beta, a, \nu)} \exp(-\beta E)dE; \quad (7.61)$$

$p(E)$ está normalizada a la unidad,

$$\int_0^\infty p(E)dE = 1. \quad (7.62)$$

En general, el *valor más probable de la energía* (E_m) es el valor de E para el cual $p(E)$ adquiere el valor máximo:

$$\left. \frac{dp(E)}{dE} \right|_{E=E_m} = 0, \quad \frac{d^2p(E)}{dE^2} < 0. \quad (7.63)$$

Considérese ahora una función arbitraria $F(E)$ de la energía. Naturalmente, su valor promedio se determina en la forma usual:

$$\langle F \rangle := \int_0^\infty F(E)p(E)dE. \quad (7.64)$$

Podemos hacer uso también de la teoría de las funciones características de la sección 2.7. Por comodidad hacemos en (2.61) el cambio $k \rightarrow it$ y modificamos el límite de integración, ya que $0 \leq E < \infty$. De esta manera, la función característica se obtiene mediante la transformada de Laplace

$$\mathcal{G}(t) := G(it) = \langle \exp(-tE) \rangle = \int_0^\infty \exp(-tE)p(E)dE. \quad (7.65)$$

Finalmente, la substitución de (7.61) en (7.65) conduce a

$$\mathcal{G}(t) = \frac{Z(t + \beta, a, \nu)}{Z(\beta, a, \nu)}, \quad (7.66)$$

donde hemos usado (7.32).

De la relación (2.67) y con el cambio $k \rightarrow it$, el valor esperado de la η -ésima potencia de la energía se relaciona con la η -ésima derivada de la función de partición,

$$\langle E^\eta \rangle = \frac{(-1)^\eta}{Z(\beta, a, \nu)} \frac{\partial^\eta Z(\beta, a, \nu)}{\partial \beta^\eta}, \quad \eta = 1, 2, 3, \dots, \quad (7.67)$$

resultado que coincide con la expresión (5.109).

Ejemplo. Gas ideal monoatómico formado por ν partículas. La función de partición asociada con el movimiento translacional es dada por (6.61),

$$Z_{tr}(\beta, V, \nu) = D\beta^{-3\nu/2}, \quad D := \left(\frac{e}{\nu}\right)^\nu \left(\frac{1}{4\pi kT_{tr}}\right)^{3\nu/2}, \quad (7.68)$$

donde D es independiente de $\beta = 1/(kT)$. Entonces,

$$\frac{\partial^\eta Z_{tr}(\beta, a, \nu)}{\partial \beta^\eta} = (-1)^\eta \left[\prod_{j=0}^{\eta-1} \left(\frac{3}{2}\nu + j\right) \right] D \beta^{-(\frac{3}{2}\nu + \eta)}. \quad (7.69)$$

Por lo tanto, el valor esperado de E^η es

$$\langle E^\eta \rangle = \left[\prod_{j=0}^{\eta-1} \left(\frac{3}{2}\nu + j\right) \right] \beta^{-\eta}. \quad (7.70)$$

En particular, $\langle E \rangle = (3\nu/2)kT$ y $\langle E^2 \rangle = (3\nu/2)(1 + 3\nu/2)(kT)^2$.

Con el propósito de tener una expresión explícita para la densidad de probabilidad $p(E)$, hacemos uso de (7.61). De (6.23) y (6.24) tenemos la densidad de estados

$$\omega(E, V, \nu) := \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi(E, V, \nu)}{\partial E} = \frac{3\nu}{2} \varepsilon_0 B E^{(3\nu/2)-1}, \quad (7.71)$$

con la constante

$$B := \left[\left(\frac{4}{3} \frac{\pi m e}{(2\pi \hbar)^2} \frac{1}{\nu}\right)^{3/2} \frac{V}{\nu} e \right]^\nu. \quad (7.72)$$

En consecuencia, combinando (7.61) y (7.71) tenemos

$$p(E) = N_0 E^{(3\nu/2)-1} \exp(-\beta E), \quad N_0 := \frac{3\nu}{2} \frac{B}{Z_{tr}(\beta, a, \nu)}. \quad (7.73)$$

La energía más probable se obtiene por aplicación de (7.63):

$$E_m = \left(\frac{3}{2}\nu - 1\right) kT. \quad (7.74)$$

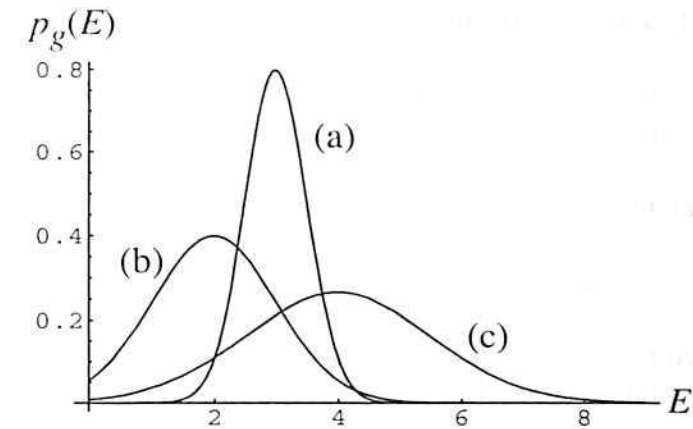


Figura 7.2. Densidad de probabilidad gaussiana (7.78) para varios valores de los parámetros (E_m, σ) : (a) (3, 0.5), (b) (2, 1), (c) (4, 1.5).

Como el número de partículas ν es muy grande, conviene hacer un desarrollo de Taylor de la función $\ln p(E)$, alrededor de E_m :

$$\ln p(E) = \ln p(E_m) - \frac{1}{\sigma^2} (E - E_m)^2 + \dots, \quad (7.75)$$

donde definimos el coeficiente

$$\frac{1}{\sigma^2} := - \left. \frac{\partial^2 p(E)}{\partial E^2} \right|_{E=E_m} = \left[\left(\frac{3}{2}\nu - 1\right) (kT)^2 \right]^{-1}. \quad (7.76)$$

Entonces, podemos finalmente escribir

$$p(E) = \sqrt{2\pi\sigma^2} p(E_m) p_g(E), \quad (7.77)$$

donde

$$p_g(E) := \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E - E_m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.78)$$

es una densidad de probabilidad normal con valor medio E_m y desviación estándar σ . En la Figura 7.2 se ilustra el comportamiento de esta función para varios valores de los parámetros (E_m, σ) .

La desviación estándar σ es muy grande debido al gran número de partículas que forman el sistema. Se concluye que la distribución canónica $p(E)$ es prácticamente cero para cualquier valor de E , excepto para $E = E_m$. Este resultado indica, de nuevo, la equivalencia entre los conjuntos microcanónico y canónico.

7.4.4 Fluctuación del número de partículas

Considérese un sistema abierto, en equilibrio termodinámico, a temperatura T , de volumen V , presión P , con un número promedio de partículas $\bar{\nu} = \langle \nu \rangle$ y potencial químico μ . En el conjunto grancanónico, la dispersión del número de partículas es

$$(\Delta\nu)^2 = \langle \nu^2 \rangle - \langle \nu \rangle^2 = \langle (\hat{\nu} - \bar{\nu})^2 \rangle. \quad (7.79)$$

Con base en (5.126) y en (5.135), tanto en el caso cuántico como en el clásico, la función de partición grancanónica se expresa en la forma ($\alpha \rightarrow V$)

$$\mathcal{Z}(\beta, V, \nu) := \exp(\alpha) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \xi^{\nu} Z(\beta, V, \nu), \quad (7.80)$$

donde ξ es la fugacidad, que en términos del potencial químico μ es:

$$\xi := \exp(-\gamma) = \exp(\beta\mu). \quad (7.81)$$

La transformación $\mu \leftrightarrow \xi$ implica

$$\frac{\partial}{\partial \mu} = \frac{\partial \xi}{\partial \mu} \frac{\partial}{\partial \xi} = \beta \xi \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad (7.82)$$

lo que permite reescribir el número promedio de partículas (5.145), así:

$$\bar{\nu} = \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \nu) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \nu \xi^{\nu} Z(\beta, V, \nu). \quad (7.83)$$

Entonces,

$$\begin{aligned} \xi \frac{\partial \bar{\nu}}{\partial \xi} &= \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \nu) \right] \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \nu^2 \xi^{\nu} Z(\beta, V, \nu) - \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \nu \xi^{\nu} Z(\beta, V, \nu) \right]^2 \\ &= \langle \hat{\nu}^2 \rangle - \langle \hat{\nu} \rangle^2 = (\Delta\nu)^2, \end{aligned} \quad (7.84)$$

donde la última igualdad proviene de (7.79). Al usar $\xi \partial/\partial \xi = kT \partial/\partial \mu$, se obtiene

$$(\Delta\nu)^2 = kT \frac{\partial \bar{\nu}}{\partial \mu} = (kT)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z} = kTV \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \right)_{V,T}, \quad (7.85)$$

donde la última igualdad es consecuencia de (5.143), $PV = kT \ln \mathcal{Z}$.

Con el propósito de calcular $\partial^2 P/\partial \mu^2$, introducimos la energía de Helmholtz por partícula $f(T, v)$, el volumen por partícula v y la densidad de partículas n :

$$f(T, v) := \frac{F(T, V, \bar{\nu})}{\bar{\nu}}, \quad v := \frac{V}{\bar{\nu}} = \frac{1}{n}. \quad (7.86)$$

Las relaciones (5.116) establecen que la presión P y el potencial químico μ están dados por

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \bar{\nu}}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{\nu}} \right)_{T, V}. \quad (7.87)$$

Éstas se pueden escribir en la forma

$$\begin{aligned} P &= - \frac{\partial(\bar{\nu} f)}{\partial V} = -\bar{\nu} \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial V} = -\frac{\partial f}{\partial v}, \\ \mu &= \frac{\partial(\bar{\nu} f)}{\partial \bar{\nu}} = f(T, v) + \bar{\nu} \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \bar{\nu}} = f(T, v) - \bar{\nu} \frac{\partial f}{\partial v}. \end{aligned} \quad (7.88)$$

Por su lado, de la expresión (7.87) para μ se tiene

$$\mu = \frac{\partial(\bar{\nu} f)}{\partial \bar{\nu}} = -v \frac{\partial f}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial v} = -v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}. \quad (7.89)$$

Calcúsen ahora las siguientes derivadas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial \mu} &= \frac{\partial P}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \mu} = -\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \left[-v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right]^{-1} = \frac{1}{v}, \\ \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{v} = \frac{\partial v}{\partial \mu} \frac{\partial}{\partial v} \frac{1}{v} = \frac{1}{v^3} \frac{1}{\partial^2 f / \partial v^2} = -\frac{1}{v^3 (\partial P / \partial v)}. \end{aligned} \quad (7.90)$$

Es decir, la cantidad que se quería calcular es dada por

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = \frac{1}{v^2} \kappa_T, \quad (7.91)$$

con la definición del coeficiente de *compresibilidad isotérmica*,

$$\kappa_T := -\frac{1}{v(\partial P/\partial v)} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}. \quad (7.92)$$

Al substituir (7.91) en (7.85) se obtiene que el cuadrado de las fluctuaciones del número de partículas y la fluctuación relativa se expresan en la forma

$$(\Delta \nu)^2 = \bar{\nu} kT n \kappa_T, \quad \frac{\Delta \nu}{\bar{\nu}} = \frac{\sqrt{kT n \kappa_T}}{\sqrt{\bar{\nu}}}. \quad (7.93)$$

Las ecuaciones (7.93) son importantes por varias razones:

- Establecen que en un sistema en equilibrio termodinámico las fluctuaciones del número de partículas son cantidades observables, que dependen de la densidad de partículas $n = \bar{\nu}/v$, de la temperatura T y de la compresibilidad isotérmica κ_T del sistema.
- La fluctuación relativa $(\Delta \nu)/\bar{\nu}$ tiende a cero cuando el número promedio de partículas tiende a infinito, $\bar{\nu} \rightarrow \infty$.
- Por lo anterior, en el límite termodinámico, la fluctuación del número de partículas se anula y, en consecuencia, el conjunto grancanónico es equivalente al conjunto canónico (número de partículas fijo).
- La dispersión $(\Delta \nu)^2$ se relaciona también con la velocidad isotérmica del sonido s por medio de la ecuación [123]

$$s^2 := \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T = \frac{1}{mn\kappa_T} = \frac{\bar{\nu} kT}{m(\Delta \nu)^2}, \quad (7.94)$$

donde m es la masa de la partícula.

7.5 Problemas

1. Considérese un oscilador armónico tridimensional, no isotrópico, en equilibrio termodinámico a temperatura T . Determine la energía media.

2. Considérese una partícula de masa m en equilibrio termodinámico a temperatura T . La energía de la partícula se expresa en coordenadas polares (r, θ) en la forma

$$E = \frac{m}{2} \dot{r}^2 + \frac{m}{2} r^2 \dot{\theta}^2 + \frac{\alpha}{2} r^2, \quad (7.95)$$

donde α es una constante. Calcule la energía media.

3. Demuestre la relación, con $\theta = 1/\beta$,

$$\langle \langle (\hat{A}_i - \bar{A}_i)(\hat{H} - \bar{H}) \rangle \rangle = \theta^2 \frac{\partial \bar{A}_i}{\partial \theta}, \quad (7.96)$$

4. Demuestre la relación

$$\langle \langle (\hat{A}_j - \bar{A}_j)(\hat{A}_i - \bar{A}_i) \rangle \rangle = \theta \left[\langle \langle \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial a_i \partial a_j} \rangle \rangle + \frac{\partial \bar{A}_j}{\partial a_i} \right]. \quad (7.97)$$

donde a_i y a_j son parámetros externos y F es la energía de Helmholtz.

5. Haga uso del problema anterior para demostrar que, en el caso $a_i = a_j$,

$$\langle \langle (\hat{A}_i - \bar{A}_i)^2 \rangle \rangle = \theta \left[\frac{\partial \bar{A}_i}{\partial a_i} - \langle \langle \frac{\partial \hat{A}_i}{\partial a_i} \rangle \rangle \right]. \quad (7.98)$$

Concluya que las fluctuaciones relativas de las fuerzas generalizadas A_i se pueden expresar en la forma

$$\frac{\Delta A_i}{\bar{A}_i} = \frac{\sqrt{kT}}{\bar{A}_i} \sqrt{\frac{\partial \bar{A}_i}{\partial a_i} - \langle \langle \frac{\partial \hat{A}_i}{\partial a_i} \rangle \rangle}. \quad (7.99)$$

Aplice esta expresión al caso de un gas ideal monoatómico.

6. Considérese el circuito de la Figura 7.3 bajo la suposición de que él está en equilibrio con el medio ambiente, a temperatura T . (a) Haga uso de la estadística clásica para encontrar el valor $I_{rms} := \sqrt{\langle I^2 \rangle}$ asociado con las fluctuaciones de la corriente a través de la inductancia L [17, problema 2020]. (b) Describa el dispositivo mecánico equivalente usando la analogía entre cantidades eléctricas y mecánicas [24, pg. 67].

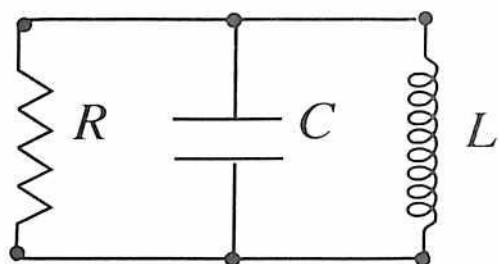


Figura 7.3. Circuito en equilibrio térmico con el medio ambiente, temperatura T .

7. Analizar la formulación de la mecánica estadística que se presenta en [125], trabajo que combina el principio de máxima entropía con las funciones de Massieu – Planck. Estudiar la teoría general de fluctuaciones.

8. Considérese un observable \hat{B} que se representa por una suma de operadores linealmente independientes [123],

$$\hat{B} = \sum_i \hat{B}_i.$$

Demostrar que la dispersión de \hat{B} es

$$(\Delta \hat{B})^2 = \sum_i (\Delta \hat{B}_i)^2 + 2 \sum_{i < j} \text{cov}(\hat{B}_i, \hat{B}_j),$$

con la covariancia

$$\sigma_{ij} = \text{cov}(\hat{B}_i, \hat{B}_j) := \frac{1}{2} \langle \langle \hat{B}_i \hat{B}_j + \hat{B}_j \hat{B}_i \rangle \rangle - \langle \langle \hat{B}_i \rangle \rangle \langle \langle \hat{B}_j \rangle \rangle.$$

En el caso de dos operadores verificar la relación

$$\left(\Delta(\hat{B}_i + \hat{B}_j) \right)^2 = \sigma_{ii} + \sigma_{jj} + 2\lambda_{ij} \sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}, \quad \lambda_{ij} := \frac{\sigma_{ij}}{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}},$$

donde λ_{ij} se denomina el coeficiente de correlación. Éste tiene la propiedad $\lambda_{ij}^2 \leq 1$; la igualdad se cumple si y sólo si los dos operadores son linealmente dependientes. Verificar que la fluctuación total es normal si y sólo si las fluctuaciones parciales son normales.

8 Distribución de Maxwell-Boltzmann

Los propósitos del presente capítulo son los siguientes: (a) Hacer uso del conjunto canónico clásico para deducir la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann para un gas ideal en equilibrio termodinámico, (b) deducir las propiedades básicas de esta distribución de velocidades.

8.1 Densidad de probabilidad $\mathcal{P}(r, p)$

Considérese un gas ideal formado por ν moléculas idénticas (o átomos) encerradas dentro de una caja de volumen V que está en contacto diatérmico con un termostato de temperatura T ; el sistema se encuentra en equilibrio estadístico [126, 127].

Una molécula típica del gas (digamos, la μ -ésima) tiene f grados de libertad que dividimos en dos grupos, tal como se sugiere en el Cuadro 8.1: (a) los tres grados de libertad debidos al movimiento de translación del centro de masa de la molécula y (b) los $(f - 3)$ grados de libertad asociados con su estructura interna (vibraciones, rotaciones, estructura electrónica). Suponemos que la molécula se describe clásicamente, aunque la estructura interna puede requerir un tratamiento cuántico. Para ser más específicos expresamos el hamiltoniano que describe la molécula μ en la forma –ver, por ejemplo, la ecuación (6.77)–

$$H_\mu = \underbrace{\frac{1}{2M}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}_{tr} + \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) + \underbrace{H_{in}(q_{in}, p_{in})}_{vi, ro, el}, \quad (8.1)$$

Cuadro 8.1. Variables hamiltonianas de posición y momento para caracterizar los grados de libertad de una molécula típica de masa M que forma parte de un gas ideal. Los vectores \mathbf{r} y $\mathbf{p} = M\mathbf{v}$ designan la posición y el momento del centro de masa de la molécula; \mathbf{v} es la velocidad del centro de masa. La estructura interna de la molécula se describe por las variables (q_{in}, p_{in}) .

	translación	vibración, rotación, electrónicos
Posiciones	$\mathbf{r} := (x, y, z)$	$q_{in} := (q_4, q_5, \dots, q_f)$
Momentos	$\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = M\mathbf{v}$	$p_{in} := (p_4, p_5, \dots, p_f)$
Descripción	clásica	clásica y/o cuántica

donde $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ representa la energía potencial¹ de la molécula debida a campos externos; por ejemplo, un campo gravitacional o un campo eléctrico. $H_{in}(q_{in}, p_{in})$ designa las contribuciones debidas a la estructura interna de la molécula².

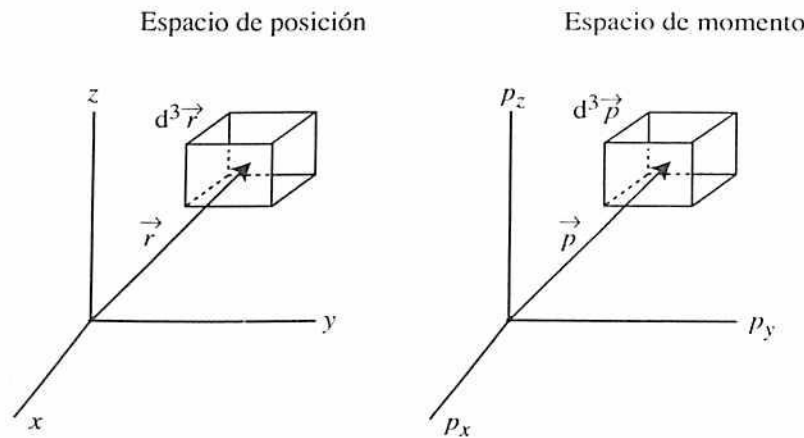


Figura 8.1. Elementos de volumen $d^3\mathbf{r} = dx dy dz$ y $d^3\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z$ en los espacios tridimensionales de posición y de momento.

En lo que sigue escribiremos $d^3\mathbf{r} = dx dy dz$ y $d^3\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z$ para referirnos a elementos de volumen en los espacios tridimensionales de posición y de momento del centro de masa de la molécula.

¹ La energía potencial ordinaria sólo depende de la posición \mathbf{r} de la partícula pero la energía potencial generalizada puede depender también de la velocidad \mathbf{v} . Este es el caso de una partícula en un campo electromagnético o de las fuerzas de inercia [24, sección 5.3].

² Estas contribuciones pueden requerir eventualmente un tratamiento cuántico.

la (ver figura 8.1). Similarmente, $dq_{in} := dq_4 dq_5 \dots dq_f$ y $dp_{in} := dp_4 dp_5 \dots dp_f$ se refieren a elementos de volumen (coordenadas y momentos generalizados) asociados con la estructura interna de la molécula. Esto es, las variables hamiltonianas las agrupamos en la forma $(q, p) = (\mathbf{r}, q_{in}, \mathbf{p}, p_{in})$.

Considérese ahora la expresión (5.103) aplicada al caso de una molécula típica (la μ -ésima) del gas ideal. Definimos la cantidad

$$\rho_\mu(q, p) d\Gamma_\mu = \frac{1}{Z_\mu(\beta, a)} \exp(-\beta H_\mu(\mathbf{r}, q_{in}, \mathbf{p}, p_{in})) \times \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \underbrace{d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}}_{tr} \underbrace{dq_{in} dp_{in}}_{vi, ro, el} \quad (8.2)$$

que representa la probabilidad de encontrar una molécula del gas tal que sus coordenadas y momentos estén en los intervalos

$$\underbrace{\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}}_{tr}; \underbrace{\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}}_{tr}; \underbrace{q_{in}, q_{in} + dq_{in}}_{vi, ro, el}; \underbrace{p_{in}, p_{in} + dp_{in}}_{vi, ro, el}.$$

En (8.2), Z_μ es la función de partición para una partícula típica μ del gas ideal; es decir,

$$Z_\mu(\beta, V) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \exp(-\beta H_\mu(q, p)) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} dq_{in} dp_{in}. \quad (8.3)$$

A partir de (8.2), defínase ahora la siguiente cantidad:

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} := \underbrace{\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{f-3}} \int \dots \int \rho_\mu(\mathbf{r}, q_{in}, \mathbf{p}, p_{in}) dq_{in} dp_{in} \right]}_{\text{estructura interna}} \frac{d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}; \quad (8.4)$$

es decir, la probabilidad de encontrar una molécula del gas ideal tal que su centro de masa tenga posición entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, y momento lineal entre \mathbf{p} y $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ (ver Figura 8.1). La integración sobre las $2(f-3)$ variables (q_{in}, p_{in}) conlleva a que $\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}$ caracterice la distribución de los centros de masa de la moléculas, sin importar la estructura interna de la mismas.

Al tener en cuenta (8.1) y substituir (8.2) en (8.4), observamos que la integral $\int \exp(-\beta H_{in}(q_{in}, p_{in})) dq_{in} dp_{in}$ aparece tanto en el numerador como en el denominador (debido a la presencia de Z_μ). En consecuencia, (8.4) se reduce a la siguiente expresión³

$$= B \exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2MkT} \right] \exp \left[-\frac{\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{kT} \right] d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}, \quad (8.5)$$

donde (evalúese Z_μ teniendo en cuenta (8.3) y (8.1))

$$\frac{1}{B} := \int \exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2MkT} \right] \exp \left[-\frac{\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{kT} \right] d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}. \quad (8.6)$$

Si $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ no depende de $\mathbf{v} = \mathbf{p}/M$, la identidad

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ap^2) dp = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a > 0 \quad (8.7)$$

permite efectuar la integración sobre los momentos $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$:

$$\frac{1}{B} := (2\pi MkT)^{3/2} \int \exp \left[-\frac{\Phi(\mathbf{r})}{kT} \right] d^3\mathbf{r}. \quad (8.8)$$

Nótese que la expresión (8.5) para la densidad de probabilidad $\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ proporciona información detallada sobre las moléculas del gas, en lo que se refiere a la distribución en posición y momento del centro de masa de las moléculas.

8.2 Función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$

Procedemos ahora a la reformulación de la expresión (8.5) en términos de velocidades \mathbf{v} , ya que el tratamiento estándar prefiere usar esta cantidad en lugar del momento $\mathbf{p} = M\mathbf{v}$.

Definimos $P(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}$ como la probabilidad de encontrar una molécula del gas ideal cuyo centro de masa tenga posición entre \mathbf{r} y

³ Boltzmann utilizó el nombre de *espacio- μ* para referirse al espacio de seis dimensiones formado por las variables (\mathbf{r}, \mathbf{v}) .

$\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, y velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Como el número de moléculas no cambia por la transformación $\mathbf{p} = M\mathbf{v}$, entonces,

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} &:= M^3 \mathcal{P}(\mathbf{r}, M\mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \\ &= M^3 B \exp \left[-\frac{M}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] \exp \left[-\frac{\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{kT} \right] d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \\ &:= \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}}{\nu}, \end{aligned} \quad (8.9)$$

donde $d^3\mathbf{r} := dx dy dz$ y $d^3\mathbf{v} := dv_x dv_y dv_z$ son elementos de volumen⁴ en los espacios de posición y de velocidad, respectivamente; ν es el número total de partículas que conforman el gas ideal.

La expresión (8.9) constituye la definición de la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ con el siguiente significado:

$$\begin{aligned} &f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \\ &= \nu M^3 B \exp \left[-\frac{M}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] \times \\ &\quad \exp \left[-\frac{\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{kT} \right] d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \end{aligned} \quad (8.10)$$

= número probable de moléculas cuyos centros de masa tienen posición entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, y velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$.

Por conveniencia reescribimos (8.6) en la forma

$$\frac{1}{M^3 B} = \int \exp \left[-\frac{M}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] \exp \left[-\frac{\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{kT} \right] d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}, \quad (8.11)$$

lo que implica, con ayuda de (8.10), que

$$\nu = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = \int \underbrace{\left[\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \right]}_{:=n(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}. \quad (8.12)$$

⁴ Un elemento de volumen se puede expresar también en coordenadas diferentes a las cartesianas. Por ejemplo, la transformación de coordenadas cartesianas a esféricas, $v_x = v \sin \theta \cos \varphi$, $v_y = v \sin \theta \sin \varphi$, $v_z = v \cos \theta$, conduce al elemento de volumen $d^3\mathbf{v} = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$.

Este resultado también se puede obtener usando el hecho de que la densidad de probabilidad $P(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ está normalizada a 1.

Como se sugiere en (8.12), la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ conduce a la *densidad de partículas* en el espacio de posición, es decir, al número de partículas por unidad de volumen:

$$n(\mathbf{r}) := \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = \frac{n_0 V}{\int N(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}} N(\mathbf{r}), \quad (8.13)$$

donde hemos introducido la cantidad auxiliar

$$N(\mathbf{r}) := \int \exp\left[-\frac{M}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] \exp\left[-\frac{\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{kT}\right] d^3\mathbf{v}. \quad (8.14)$$

En (8.13) hemos multiplicado por $V/V = 1$ para introducir

$$n_0 := \frac{\nu}{V}, \quad (8.15)$$

cantidad que representa la densidad de partículas en ausencia de potenciales externos (las partículas se distribuyen uniformemente cuando $\Phi(\mathbf{r}) = 0$). En concordancia con (8.12), $n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ es el número de partículas dentro de un elemento de volumen $d^3\mathbf{r}$ centrado en \mathbf{r} ; es decir, el número de partículas dentro de un elemento de volumen comprendido entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ (ver Figura 8.2).

Partículas con energía potencial ordinaria

En el caso en que $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ no dependa de la velocidad \mathbf{v} , $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \rightarrow \Phi(\mathbf{r})$, la expresión (8.13) se simplifica, para dar

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \frac{V}{\int \exp\left(-\frac{\Phi(\mathbf{r})}{kT}\right) d^3\mathbf{r}} \exp\left(-\frac{\Phi(\mathbf{r})}{kT}\right). \quad (8.16)$$

En este caso, la combinación de (8.10) y (8.16) permite expresar la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ en la forma

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{M}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right]. \quad (8.17)$$

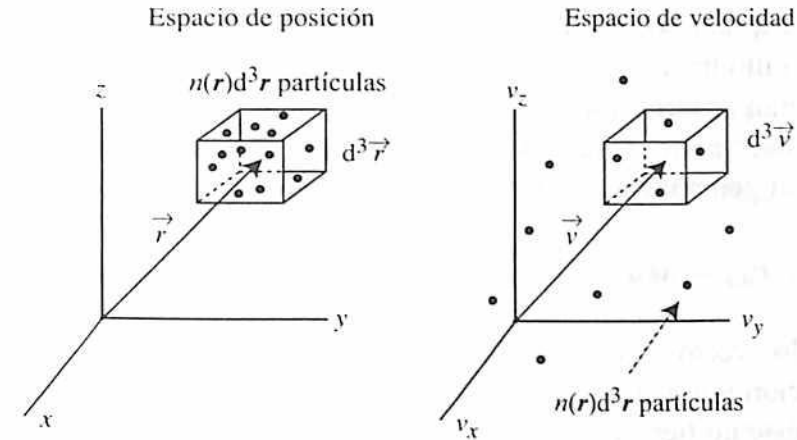


Figura 8.2. Elementos de volumen $d^3\mathbf{r} = dx dy dz$ y $d^3\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$ en los espacios tridimensionales de posición y de velocidad. Estos elementos de volumen están centrados alrededor de los puntos \mathbf{r} y \mathbf{v} , respectivamente.

En ausencia de potenciales externos, $\Phi(\mathbf{r}) = 0$, obtenemos la *distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann* (distribución maxweliana de velocidades):

$$f_0(\mathbf{v}) := n_0 \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{M}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right]. \quad (8.18)$$

La presencia de un potencial externo $\Phi(\mathbf{r})$ tiene como efecto el de modificar la distribución espacial de las partículas, de una densidad uniforme n_0 a una densidad no uniforme $n(\mathbf{r})$.

8.3 Gas ideal dentro de un cilindro rotante

Un cilindro de radio R y longitud H gira con velocidad angular constante ω_0 (el eje de rotación es el eje del cilindro). Dentro del cilindro hay un fluido con ν partículas que interactúan débilmente. Se quiere determinar la densidad $n(\mathbf{r})$ del fluido dentro del cilindro bajo la *suposición* de que un observador rotante O^* , que está ubicado en el centro del cilindro y que gira con éste, ve el sistema en equilibrio estadístico a temperatura T . Desde el punto de vista de un observador inercial O , ubicado en el centro del cilindro, las partículas rotan, lo

que se explica por la presencia de fuerzas de fricción con las paredes del cilindro y por el carácter viscoso del fluido (elementos que se consideran despreciables en los cálculos que siguen).

El observador O^* le asigna a la partícula de masa M una energía potencial generalizada [24, ver ec. 5-42]

$$V_0(\mathbf{r}_*, \mathbf{v}_*) = M\mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{r}_* - M(\boldsymbol{\omega}_0 \times \mathbf{r}_*) \cdot \mathbf{v}_* - \frac{1}{2}M(\boldsymbol{\omega}_0 \times \mathbf{r}_*)^2,$$

donde los vectores $\mathbf{r}_* = (x_*, y_*, z_*)$ y $\mathbf{v}_* = (v_{x_*}, v_{y_*}, v_{z_*})$ designan la posición y la velocidad de la partícula con respecto al sistema O^* . Como éste no tiene aceleración con respecto a un sistema inercial fijo en el centro del cilindro, entonces, $\mathbf{a}_0 = 0$. La energía potencial generalizada de la partícula es, entonces,

$$\begin{aligned} V_0(\mathbf{r}_*, \mathbf{v}_*) &= -M(\boldsymbol{\omega}_0 \times \mathbf{r}_*) \cdot \mathbf{v}_* - \frac{1}{2}M(\boldsymbol{\omega}_0 \times \mathbf{r}_*)^2 \\ &= -M\omega_0(x_*\dot{y}_* - y_*\dot{x}_*) - \frac{1}{2}M\omega_0^2(x_*^2 + y_*^2). \end{aligned} \quad (8.19)$$

En adición a $V_0(\mathbf{r}_*, \mathbf{v}_*)$, la partícula puede estar en presencia de un campo externo con energía potencial $V(\mathbf{r}_*)$; por ejemplo, si ella está en un campo gravitacional g , $V(\mathbf{r}_*) = Mgz_*$. Es decir, en general la energía potencial efectiva de la partícula es

$$\begin{aligned} V_{ef}(\mathbf{r}_*, \mathbf{v}_*) &:= \Phi_0(\mathbf{r}_*, \mathbf{v}_*) + V(\mathbf{r}_*) \\ &= -M\omega_0(x_*\dot{y}_* - y_*\dot{x}_*) - \frac{1}{2}M\omega_0^2(x_*^2 + y_*^2) + V(\mathbf{r}_*). \end{aligned} \quad (8.20)$$

La etapa siguiente consiste en determinar el hamiltoniano de la partícula con el propósito de identificar la energía potencial $\Phi(\mathbf{r}_*, \mathbf{v}_*)$ que interviene en (8.1). El hamiltoniano se puede obtener por la técnica descrita en [24, ver sección 6.2.4] o usando el procedimiento tradicional:

- Constrúyase la lagrangiana

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(x_*, y_*, z_*, \dot{x}_*, \dot{y}_*, \dot{z}_*) &= \frac{M}{2}(\dot{x}_*^2 + \dot{y}_*^2 + \dot{z}_*^2) \\ &+ M\omega_0(x_*\dot{y}_* - y_*\dot{x}_*) + \frac{1}{2}M\omega_0^2(x_*^2 + y_*^2) - V(\mathbf{r}_*). \end{aligned} \quad (8.21)$$

- Defínense los momentos canónicamente conjugados con (x_*, y_*, z_*) :

$$\begin{aligned} p_{x_*} &:= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_*} = M\dot{x}_* - M\omega_0 y_*, \\ p_{y_*} &:= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{y}_*} = M\dot{y}_* + M\omega_0 x_*, \quad p_{z_*} := \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{z}_*} = M\dot{z}_*. \end{aligned} \quad (8.22)$$

- Defínase el hamiltoniano de la partícula en el sistema rotante

$$\begin{aligned} H_\mu(x_*, y_*, z_*, p_{x_*}, p_{y_*}, p_{z_*}) &:= \dot{x}_* p_{x_*} + \dot{y}_* p_{y_*} + \dot{z}_* p_{z_*} - \mathcal{L} \\ &= \frac{1}{2M} [(p_{x_*} + M\omega_0 y_*)^2 + (p_{y_*} - M\omega_0 x_*)^2 + p_{z_*}^2] \\ &\quad - \frac{1}{2}M\omega_0^2(x_*^2 + y_*^2) + V(\mathbf{r}_*) \\ &= \frac{1}{2M} [p_{x_*}^2 + p_{y_*}^2 + p_{z_*}^2] - \omega_0(x_* p_{y_*} - y_* p_{x_*}) + V(\mathbf{r}_*), \end{aligned} \quad (8.23)$$

donde $\ell_{z_*} := (x_* p_{y_*} - y_* p_{x_*})$ es el momento angular orbital asociado con la dirección del eje z_* del cilindro.

La comparación de (8.23) con (8.1) y la relación $\mathbf{p}_* = M\mathbf{v}_*$ entre momento \mathbf{p}_* y velocidad \mathbf{v}_* permiten concluir que la partícula de masa M tiene en el sistema rotante O^* una energía potencial

$$\Phi(\mathbf{r}_*, \mathbf{v}_*) := -M\omega_0(x_* v_{y_*} - y_* v_{x_*}) + V(\mathbf{r}_*). \quad (8.24)$$

El observador O^* determina la densidad de partículas por aplicación de (8.13). La evaluación de la cantidad auxiliar $N(\mathbf{r})$ requiere substituir (8.24) en (8.14) y hacer uso de la identidad (G.4). La integral sobre $v_x := \dot{x}_*$ es

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2 - \beta v_x) dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(\frac{\beta^2}{4\alpha}\right), \quad (8.25)$$

donde $Re(\alpha) > 0$, con

$$\alpha = \frac{M}{2kT}, \quad \beta = \frac{M\omega_0 y_*}{kT}, \quad \frac{\beta^2}{4\alpha} = \frac{M\omega_0^2}{2kT} y_*^2. \quad (8.26)$$

La integral sobre $v_{y_*} := \dot{y}_*$ es similar, excepto por el cambio $y_* \rightarrow x_*$; en la integración sobre $v_{z_*} := \dot{z}_*$, el parámetro β se anula ($\beta = 0$). De esta manera, (8.14) conduce a la expresión

$$N(\mathbf{r}_*) := \int \exp\left[-\frac{M}{2kT}(v_{x_*}^2 + v_{y_*}^2 + v_{z_*}^2)\right] \exp\left[-\frac{\Phi(\mathbf{r}_*, \mathbf{v}_*)}{kT}\right] d^3\mathbf{v}_* \\ = \left(\frac{2\pi kT}{M}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{M\omega_0^2}{2kT} r_*^2\right] \exp\left[-\frac{V(\mathbf{r}_*)}{kT}\right], \quad (8.27)$$

donde $r_*^2 = x_*^2 + y_*^2$ es el cuadrado de la distancia entre el eje del cilindro y la partícula. La densidad de partículas $n(r) := n(\mathbf{r}_*)$ se obtiene por aplicación de (8.13) y se observa que sólo depende de la distancia radial $r := r_*$. El cálculo explícito requiere conocer $V(\mathbf{r}_*)$ para efectuar la integral que aparece en el denominador.

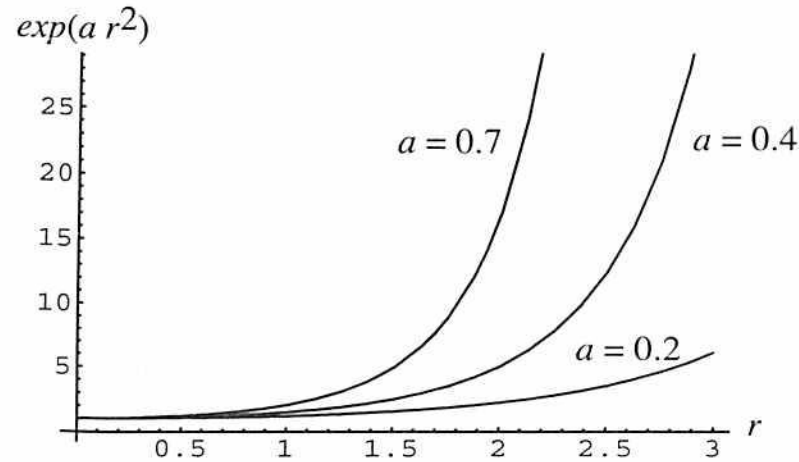


Figura 8.3. Densidad de partículas de un gas ideal dentro de un cilindro rotante.

Considérese ahora el caso en que no hay una energía potencial ordinaria: $V(\mathbf{r}_*) = 0$. Como el espacio de posición accesible a la partícula es un cilindro de radio R y altura H usamos coordenadas cilíndricas para evaluar $\int N(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = 2\pi H \int_0^R N(r)rdr$, es decir,

$$2\pi H \int_0^R \exp(ar^2)rdr = \frac{\pi H}{a} (\exp(aR^2) - 1),$$

donde hemos usado la abreviación $a := M\omega_0^2/(2kT)$. En consecuencia, la densidad de partículas es dada por (ver Figura 8.3)

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\nu M\omega_0^2}{2\pi H kT} \frac{1}{\exp(aR^2) - 1} \exp(ar^2) \quad (8.28)$$

La expresión (8.28) indica que la densidad de partículas aumenta a medida que nos aproximamos a la superficie del cilindro. Por otro lado, partículas de masa más grande se concentran más cerca de la superficie del cilindro que partículas de masa más pequeña. Estas propiedades son el fundamento de las máquinas centrifugadoras.

8.4 Valores esperados

Sea (\mathbf{r}, \mathbf{v}) el estado clásico de una molécula del gas ideal: \mathbf{r} es la posición y \mathbf{v} es la velocidad del centro de masa de la molécula. Se denomina *propiedad molecular* a una función arbitraria bien comportada $u(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ que dependa del estado clásico de la molécula. Por ejemplo, la energía cinética $u = M\mathbf{v}^2/2$, la velocidad $u = \mathbf{v}$, la energía $u = M\mathbf{v}^2/2 + V(\mathbf{r})$.

La función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, cuya definición y significado se dió en (8.10), es de utilidad para determinar el valor promedio (o valor esperado) de una propiedad molecular arbitraria $u(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. Considérense las $n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ moléculas que se encuentran dentro del elemento de volumen $d^3\mathbf{r}$ (ver Figura 8.2), las cuales enumeramos:

$$1, 2, 3, \dots, n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (8.29)$$

La dependencia de la propiedad molecular $u(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ con \mathbf{r} es la misma para todas las moléculas que se encuentran en $d^3\mathbf{r}$, las cuales son las únicas entidades que estamos considerando.

De las $n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ moléculas en consideración, de (8.10) sabemos que en el espacio de velocidades hay $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ moléculas que están situadas en el elemento de volumen $d^3\mathbf{v}$ centrado en \mathbf{v} . Entonces, por la definición usual, el valor promedio de $u(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ es

$$\langle u \rangle(\mathbf{r}) = \bar{u}(\mathbf{r}) := \frac{d^3\mathbf{r} \int u(\mathbf{r}, \mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{v}}{n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}}. \quad (8.30)$$

Esto es, el valor promedio de una propiedad molecular depende en general de la posición \mathbf{r} y se determina mediante la expresión

$$\langle u \rangle(\mathbf{r}) = \bar{u}(\mathbf{r}) := \frac{\int u(\mathbf{r}, \mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{v}}{n(\mathbf{r})}, \quad (8.31)$$

donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad de partículas en el espacio de posición.

Ejemplos

Determinese el valor promedio de v^ℓ ($\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$) en el caso de un gas ideal que está en presencia de potenciales externos de carácter ordinario, es decir, la energía potencial $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ sólo depende de la posición \mathbf{r} .

La función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ se obtiene de (8.17), expresión que sustituimos en (8.31) para obtener

$$\begin{aligned} \langle v^\ell \rangle &:= \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty v^{\ell+2} \exp\left(-\frac{M}{2kT}v^2\right) dv \\ &= 2 \left[\frac{1}{\pi} \left(\frac{2kT}{M} \right)^\ell \right]^{1/2} \Gamma\left(\frac{\ell+3}{2}\right). \end{aligned} \quad (8.32)$$

donde hemos escrito el elemento de volumen $d^3\mathbf{v} = v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi$, empleado el hecho de que la integración sobre los ángulos da un factor 4π y escrito $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Usamos también la fórmula

$$\int_0^\infty x^n \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2\alpha^{(n+1)/2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right), \quad (8.33)$$

donde $\Gamma(x)$ es la función gamma, definida para $\alpha > 0$ y $n > -1$.

Como casos particulares de (8.32) tenemos $\ell = 1$ y $\ell = 2$, para lo cual necesitamos los valores $\Gamma(2) = 1$ y $\Gamma(5/2) = (3/4)\sqrt{\pi}$:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi M} \right)^{1/2}, \quad \frac{1}{2}M\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (8.34)$$

Compárese con el teorema de equipartición de la energía cinética.

8.5 Propiedades de la distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$

Considérese la distribución de Maxwell-Boltzmann de velocidades dada por la expresión (8.17), con el significado (8.10):

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{M}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right]. \quad (8.35)$$

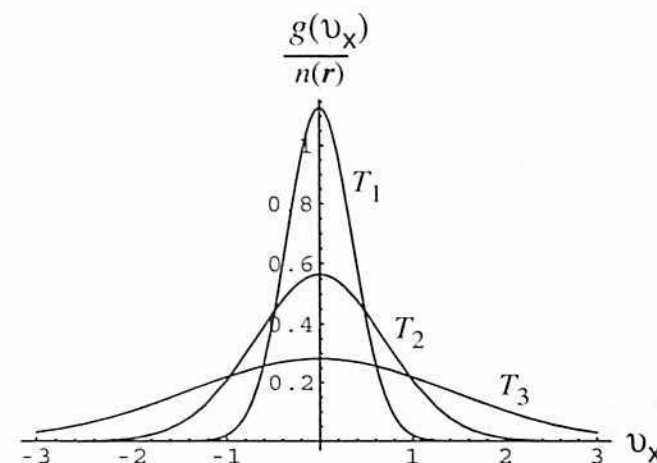


Figura 8.4. Distribución maxwelliana para la componente v_x de la velocidad, a diferentes temperaturas: $T_1 < T_2 < T_3$. En la ecuación (8.37) hemos asignado al parámetro $\alpha^2 := (2kT)/M$ los valores 0.5, 1, 2.

8.5.1 Distribución para una componente de la velocidad

Defínase la siguiente cantidad [126]

$$g(v_x)dv_x := \left[\int_{v_y} \int_{v_z} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) dv_z dv_y \right] dv_x \quad (8.36)$$

= número de moléculas por unidad de volumen cuya componente v_x de velocidad está en el intervalo $v_x, v_x + dv_x$ (independiente de los valores de las componentes v_y y v_z).

Al hacer las integraciones sobre v_y y v_z obtenemos

$$g(v_x) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{M}{2kT}v_x^2\right). \quad (8.37)$$

Expresiones similares se pueden obtener para $g(v_y)dv_y$ y $g(v_z)dv_z$. El comportamiento de $g(v_x)$ se ilustra en la Figura 8.4 para diferentes temperaturas.

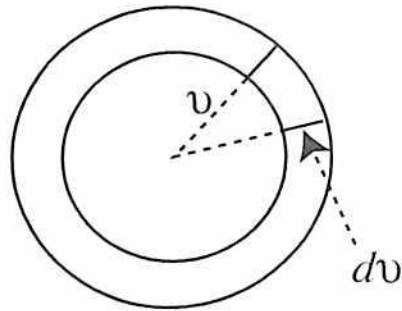


Figura 8.5. El elemento de volumen $d^3\mathbf{v} = v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi$ se define por dos esferas concéntricas de radio v y $v + dv$ y por dos radiovectores que difieren en los ángulos polar y azimutal en cantidades $d\theta$ y $d\phi$.

8.5.2 Distribución para la magnitud de la velocidad

Escríbase el elemento de volumen $d^3\mathbf{v} = v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi$ y la velocidad \mathbf{v} en coordenadas esféricas (ver Figura 8.5) y defínase [126]

$$F(v)dv := \left[\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \sin\theta d\theta \right] v^2 dv \quad (8.38)$$

= número de moléculas por unidad de volumen cuya magnitud de velocidad v está en el intervalo $v, v + dv$ (independiente de los valores de los ángulos θ y ϕ).

Como la integración sobre los ángulos da un factor 4π , entonces,

$$F(v) = 4\pi f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) v^2 = 4\pi n(\mathbf{r}) \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{M}{2kT} v^2\right), \quad (8.39)$$

donde hemos empleado (8.35), con $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$. El comportamiento de la función $F(v)$ se ilustra en la Figura 8.6.

La función $F(v)$ se caracteriza por tres cantidades típicas:

1. La *rapidez más probable* v_m , que es el valor de v para el cual $F(v)$ adquiere el valor máximo,

$$\left. \frac{dF(v)}{dv} \right|_{v=v_m} = 0; \quad v_m = \left(\frac{2kT}{M} \right)^{1/2} := \alpha. \quad (8.40)$$

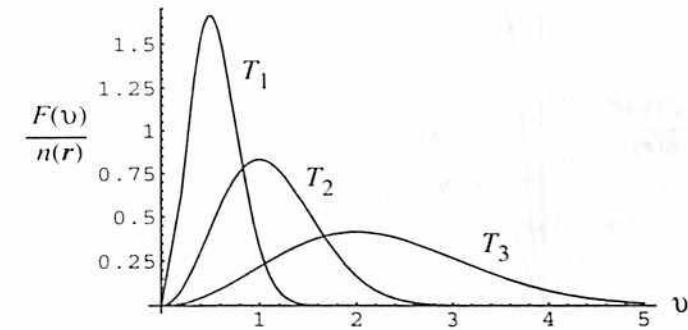


Figura 8.6. Distribución maxwelliana para la magnitud v de la velocidad, a diferentes temperaturas: $T_1 < T_2 < T_3$. En la ecuación (8.39) hemos asignado al parámetro $\alpha := (2kT)/M$ los valores 0,5, 1, 2. La ecuación (8.40) establece que α es la velocidad más probable.

2. La *rapidez promedio* $\bar{v} = \langle v \rangle$, que se determinó en (8.34),

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi M} \right)^{1/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_m \approx 1,12838 v_m. \quad (8.41)$$

3. La *rapidez v_{rms}* , es decir, la raíz cuadrada del valor medio del cuadrado de la rapidez⁵, que se calcula con ayuda de (8.34):

$$v_{rms} := \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_m \approx 1,22474 v_m. \quad (8.42)$$

En resumen, un gas ideal clásico en equilibrio termodinámico, que obedece la distribución maxwellina de velocidades, se caracteriza por las cantidades $(v_m, \langle v \rangle, v_{rms})$, que satisfacen las desigualdades

$$v_m < \langle v \rangle < v_{rms}. \quad (8.43)$$

La combinación de (8.39) y (8.40) permite escribir

$$F(v) = \frac{4n(\mathbf{r})}{\sqrt{\pi} \alpha} \left(\frac{v}{\alpha} \right)^2 \exp\left(-\left(\frac{v}{\alpha}\right)^2\right). \quad (8.44)$$

El comportamiento de esta función para gases nobles se muestra en la Figura 8.7. A medida que la masa aumenta el máximo se corre hacia

⁵ La notación *rms* es estándar y significa "root-mean-square speed".

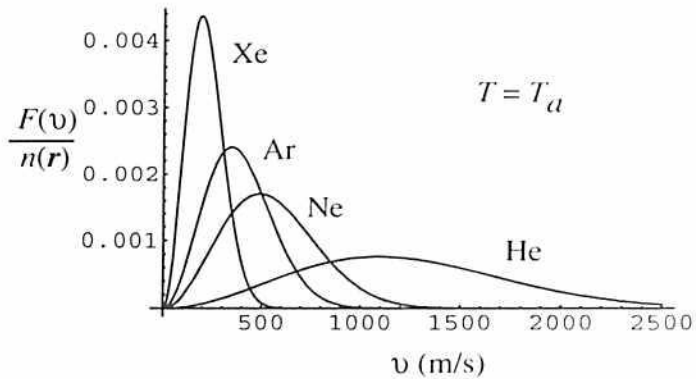


Figura 8.7. Distribución de velocidades (8.44) para gases nobles, a temperatura $T_n = 290,111$ Kelvin. En términos de la masa del proton las masas son: He, 4; Ne,20; Ar, 40; Xe,132.

velocidades menores, lo que concuerda con (8.40).

Ejemplo. La masa de una molécula de H_2 es $M = 3.346 \times 10^{-27}$ Kilogram $\approx 2m_p$. A una temperatura de $T = 300$ Kelvin (temperatura ambiente), $kT = 4,141 \times 10^{-21} \text{J} = 9,498 \times 10^{-1} \epsilon_0$; es decir, en condiciones de equilibrio termodinámico, la rapidez más probable es $v_m = \alpha = 1,573 \times 10^3 \text{ m/s} \approx v_0/1390$, donde ϵ_0 y v_0 se refieren a las unidades atómicas de energía y velocidad.

Ejemplo. Considere un gas ideal de moléculas de O_2 en equilibrio termodinámico, con las siguientes características $P = 1,013 \times 10^5 \text{ newton/m}^2$ (1 atmósfera), $T = 300\text{K}$, $V = 10^2 \text{ cm}^3$. Para determinar el número de moléculas que forman el gas se hace uso de la ecuación de estado $PV = \nu kT$, lo que implica⁶

$$\nu = \frac{PV}{kT} = \frac{1,013 \times 10^5 \times 10^{-4}}{1,38 \times 10^{-23} \times 300} = 2,45 \times 10^{21}.$$

Similarmente, la rapidez promedio se determina por la relación

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \times 1,38 \times 10^{-23} \times 300}{3,14 \times 5,31 \times 10^{-26}} \right)^{1/2} = 445,7 \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

⁶ Compárese con la población en la tierra que en el 2006 se estima en $6,6 \times 10^9$ habitantes.

8.6 Una aplicación: haces moleculares

Considérese un gas ideal clásico dentro de una caja de volumen V , a la cual se le hace una pequeña ranura de área A . El gas obedece la distribución de Maxwell-Boltzmann de velocidades, $f_0(v)$ (ver ecuación (8.18)). Se quiere caracterizar el haz molecular emergente [128]: (a) la distribución de velocidades del haz, (b) la función de distribución para la magnitud de la velocidad, (c) comparar los valores $(v_m, \langle v \rangle, v_{rms})$ entre el gas y el haz molecular.

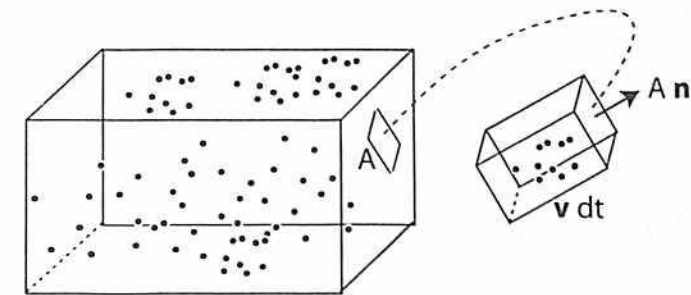


Figura 8.8. Una caja de volumen V tiene un orificio de área A . En el lapso dt sólo salen de la caja, a través del orificio, las partículas que están dentro del paralelepípedo de longitud $v dt$ y área An ; n es un vector unitario normal a la superficie del orificio. El volumen del paralelepípedo es $An \cdot v dt$.

El área del orificio debe ser suficientemente pequeña con el objeto de no alterar notablemente el equilibrio estadístico del gas dentro del recipiente. El número de partículas que salen por el orificio es igual al número de partículas que golpearían el área A si el orificio estuviese cerrado. Es decir, entre las moléculas que tienen velocidad entre v y $v + dv$ sólo salen, a través de A en el intervalo de tiempo infinitesimal dt , aquellas que se encuentran dentro de un paralelepípedo de longitud $v dt$ (ver Figura 8.8).

8.6.1 Función de distribución de velocidades

El número de partículas por unidad de volumen con velocidad entre v y $v + dv$ es $f_0(v) d^3v$, donde la distribución $f_0(v)$ está dada por (8.18). Al multiplicar $f_0(v) d^3v$ por el volumen $An \cdot v dt$ del paralelepípedo

obtenemos el número de partículas con velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ que emergen a través de la ranura en el intervalo de tiempo dt . El haz molecular se caracteriza, entonces, por la función de distribución

$$f_h(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v})f_0(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \quad (8.45)$$

= número de partículas con velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ que emergen por unidad de área y por unidad de tiempo.

Elijase como eje- z el vector \mathbf{n} . La velocidad \mathbf{v} de una partícula del haz se puede especificar en coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) , de tal manera que $v_z = \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = v \cos \theta$ y el elemento de volumen es dado por $d^3\mathbf{v} = v^2 dv (\sin \theta d\theta d\phi)$. Esto permite reescribir (8.45):

$$f_h(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = v \cos \theta f_0(\mathbf{v}) \underbrace{v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi}_{d^3\mathbf{v}}, \quad (8.46)$$

donde, de (8.18) y (8.40),

$$f_0(\mathbf{v}) := \frac{n_0}{\pi^{3/2}\alpha^3} \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right), \quad \alpha = \sqrt{\frac{2kT}{M}}. \quad (8.47)$$

La expresión (8.46) conduce al número total N de partículas que emergen a través del orificio de área A en la unidad de tiempo:

$$\begin{aligned} N &= A \int_{v_z > 0} f_h(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \\ &= A \int_0^\infty v^3 f_0(\mathbf{v})dv \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \frac{A\pi n_0}{4\pi} \underbrace{\frac{4\pi}{n_0} \int_0^\infty v^3 f_0(\mathbf{v})dv}_{\langle v \rangle} = \frac{An_0}{4} \langle v \rangle \end{aligned} \quad (8.48)$$

donde la integración respecto a θ se hizo entre 0 y $\pi/2$ con el objeto de que $v_z > 0$ (las partículas salen por el orificio). Hemos multiplicado por $4\pi/(4\pi)$ y por n_0/n_0 para aplicar la definición (8.31–8.32) del valor promedio $\langle v \rangle = (2/\sqrt{\pi})\alpha$. Es decir, la densidad de partículas n_0 dentro de la caja se puede expresar en términos del número de

partículas que pasan por por unidad de área en la unidad de tiempo⁷ ($I_0 := N/A$), en la forma

$$n_0 = \frac{4N}{A\langle v \rangle} = \frac{N}{A} \frac{2\sqrt{\pi}}{\alpha} = I_0 \frac{2\sqrt{\pi}}{\alpha}. \quad (8.49)$$

En conclusión, la función de distribución $f_h(\mathbf{v})$ para el haz molecular se obtiene de (8.46), después de usar (8.49) en (8.47):

$$f_h(\mathbf{v}) = \frac{2I_0}{\alpha^4} \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) v \cos \theta, \quad \alpha = \sqrt{\frac{2kT}{M}}. \quad (8.50)$$

8.6.2 Distribución para la magnitud de la velocidad

Procédase en forma análoga a como se hizo en la sección 8.5.2. Escribese el elemento de volumen $d^3\mathbf{v} = v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$ y la velocidad v en coordenadas esféricas y defínase

$$F_h(v)dv := \left[\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} f_h(\mathbf{v}) \sin \theta d\theta \right] v^2 dv \quad (8.51)$$

= número de partículas del haz que pasan por unidad de área (transversal al haz), con velocidad cuya magnitud v está en el intervalo $v, v + dv$ (independiente de los valores de los ángulos θ y ϕ).

Al substituir (8.50) en (8.51) se obtiene

$$F_h(v) = \frac{2I_0}{\pi\alpha^4} v^3 \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right), \quad \alpha = \sqrt{\frac{2kT}{M}}. \quad (8.52)$$

8.6.3 Propiedades típicas del haz molecular

Las funciones $f_h(\mathbf{v})$ y $F_h(v)$ dan origen a tres cantidades típicas que caracterizan el haz molecular:

⁷ Para describir el haz molecular es conveniente usar la intensidad del haz molecular ($I_0 := N/A$) en lugar de la densidad de partículas n_0 de la fuente.

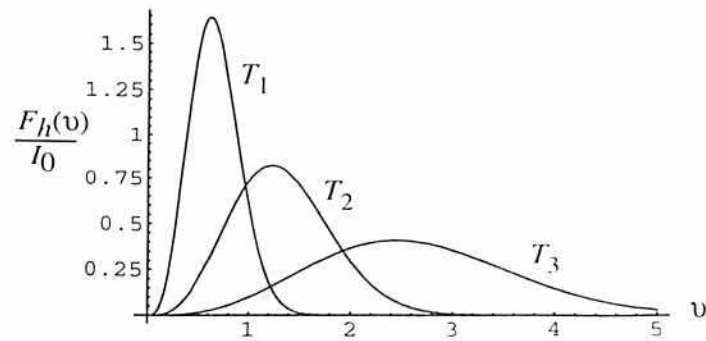


Figura 8.9. Distribución para la magnitud v de la velocidad de las partículas de un haz molecular, a diferentes temperaturas: $T_1 < T_2 < T_3$. En la ecuación (8.52) hemos asignado al parámetro $\alpha := (2kT)/M$ los valores 0,5, 1, 2.

1. La *rapidez más probable* v_m , que es el valor de v para el cual $F_h(v)$ adquiere el valor máximo,

$$\left. \frac{dF_h(v)}{dv} \right|_{v=v_m} = 0; \quad v_m = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{2kT}{M} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3}{2}} \alpha. \quad (8.53)$$

2. La *rapidez promedio* $\bar{v} = \langle v \rangle$ que, en analogía con (8.31), se determina por la relación

$$\langle v \rangle = \frac{1}{I_0} \int v f_h(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \alpha. \quad (8.54)$$

Las integraciones sobre los ángulos contribuyeron con un factor π y la integral sobre v se evaluó con ayuda de (8.33).

3. La *rapidez v_{rms}* , es decir, la raíz cuadrada del valor medio del cuadrado de la rapidez:

$$v_{rms} := \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{I_0} \int v^2 f_h(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}} = \sqrt{2} \alpha. \quad (8.55)$$

En resumen, en el Cuadro 8.2 presenta una comparación de las cantidades $(v_m, \langle v \rangle, v_{rms})$ que caracterizan el gas ideal (dentro de la caja de volumen V) y el haz molecular. Tanto en el horno como en el haz molecular se satisfacen las desigualdades (8.43): $v_m < \langle v \rangle < v_{rms}$. Para

Cuadro 8.2. Comparación de las cantidades características $(v_m, \langle v \rangle, v_{rms})$ del horno y del haz molecular, en términos del parámetro $\alpha = \sqrt{(2kT)/M}$.

	v_m	$\langle v \rangle$	v_{rms}
horno	α	$(2/\sqrt{\pi})\alpha$	$\sqrt{3/2}\alpha$
haz	$\sqrt{3/2}\alpha$	$(3/4)\sqrt{\pi}\alpha$	$\sqrt{2}\alpha$

el gas de O_2 que se consideró en el último ejemplo de la sección anterior, $\alpha = 394,88$ m/s; valor que conlleva a que las velocidades medias en el horno y en el haz sean de $\bar{v} = 445,7$ m/s y $\bar{v} = 524,9$ m/s.

8.7 Problemas

1. Considérese un gas ideal clásico de ν partículas de masa M , en equilibrio térmico a temperatura T , dentro de un cilindro de longitud L y área transversal A , en presencia de un campo gravitacional constante g [17, problema 2050]. (a) Determine la capacidad calorífica C_V , (b) analice los casos límite $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow \infty$.
2. Considere un plasma⁸ que está formado por electrones (-) y por iones positivos (+), en un mismo número. Suponga que los electrones y los iones obedecen distribuciones de Maxwell-Boltzmann de velocidades [126]. Haga un gráfico de las funciones de distribución $g_{\pm}(v_x)$ cuando: (a) $T_- = T_+$, (b) cuando $T_- > T_+$.
3. Considérese un gas ideal clásico de ν moléculas y hállese la fracción de moléculas que tienen energía cinética de translación comprendida entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$.
4. Un gas ideal clásico de ν moléculas, en equilibrio térmico a temperatura T , está dentro de un recipiente formado por dos vasijas in-

⁸ El *plasma*, que es uno de los estados de la materia, es un gas en el cual las partículas cargadas desempeñan un papel fundamental y hacen del gas un buen conductor eléctrico. Es decir, el plasma se distingue de los otros estados de la materia (sólido, líquido, gaseoso, condensado de Bose-Einstein) en que un número significativo de las moléculas están ionizadas o eléctricamente cargadas. En general, la materia ordinaria a temperaturas superiores a 5000°K se ioniza, el sistema resultante queda conformado por electrones e iones positivos y, en consecuencia, la interacción predominante es la de Coulomb.

terconectadas: una de volumen V_1 a energía potencial cero, la otra de volumen V_2 a energía potencial menor $-V_0$. El tubo que conecta los dos recipientes permite el paso libre de las moléculas y su volumen es despreciable, en comparación con V_1 y con V_2 . Determinése: (a) la densidad de partículas en V_1 y en V_2 , (b) la presión en V_1 y en V_2 , (c) analícesen los casos límites $kT \gg V_0$ y $kT \ll V_0$.

5. Considérese un gas ideal clásico de ν moléculas que tienen un momento de dipolo magnético permanente; el gas está dentro de una caja de volumen V . Determinése la magnetización del sistema cuando se aplica un campo magnético $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_3$ en la dirección del eje z (fórmula de Langevin).

6. Considérese un gas ideal clásico de ν moléculas, tales que cada una de ellas se comporta como un cuerpo rígido con momentos de inercia (I_1, I_2, I_3) . Determinése la función de distribución para el momento angular de las moléculas.

7. Modélese la atmósfera terrestre como una columna de partículas clásicas de masa M a temperatura uniforme T , en un campo gravitacional uniforme g . Calcúlese la altura promedio de una molécula de aire con respecto a la superficie de la tierra.

8. Tómese como punto de partida la distribución para la magnitud de la velocidad de las partículas de un gas ideal en equilibrio termodinámico, expresión (8.39). Determinése la distribución de Maxwell-Boltzmann para la energía cinética $\varepsilon = Mv^2/2$ de las partículas.

9 Sistemas de osciladores armónicos

El propósito de este capítulo es describir algunos sistemas físicos en equilibrio estadístico que se pueden modelar por medio de un conjunto de ν osciladores armónicos (ν finito o infinito). Se estudiarán los siguientes sistemas: vibraciones moleculares de un gas ideal de ν moléculas diatómicas, las vibraciones de la red en un sólido cristalino y un gas de fotones (radiación electromagnética).

9.1 Vibraciones en moléculas diatómicas

En la sección 7.2.1 se consideró una molécula diatómica desde el punto de vista clásico, pero en general se requiere de la mecánica cuántica para describir los grados de libertad rotacionales y vibracionales de la molécula [53, capítulo 13]. Ver también la sección 6.4.3, en especial la expresión (6.76) para la energía de un oscilador de Morse rotante.

En adición a la contribución del movimiento translacional de la molécula, el modelo de un oscilador armónico rotante de frecuencia $\omega_e = \sqrt{k_e/m} = 2\pi\nu_e$ predice que los valores propios de energía de la molécula diatómica están dados por¹:

$$E_{vN} = E_v^{vi} + E_N^{ro} + U_e, \\ N = 0, 1, 2, \dots, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (9.1)$$

donde

$$E_v^{vi} := \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \\ E_N^{ro} := \hbar B_e N(N+1) - \hbar D_e N^2(N+1)^2. \quad (9.2)$$

¹ Un modelo más refinado es el del oscilador de Morse [53, pg. 435], el cual incluye contribuciones de orden cuadrático en $(v + 1/2)$ y acoplamiento entre rotaciones y vibraciones.

N y v son los números cuánticos rotacional y vibracional, U_e es la energía electrónica de la molécula en su posición de equilibrio r_e , y $B_e = 2\pi B_e$ y $D_e = 4B_e^3/\omega_e^2$ son constantes asociadas con la estructura rotacional de la molécula [53]. Esto es, las contribuciones rotacional y vibracional son la de una palanqueta de gimnasia perturbada y la de un oscilador armónico.

Cuadro 9.1. Temperaturas vibracionales de algunas moléculas diatómicas. Compárese con las temperaturas rotacionales del Cuadro 6.2.

Molécula	T_{vi} °K	Molécula	T_{vi} °K
H_2	6210	N_2	3340
O_2	2230	CO	3070
HCl	4140	Br_2	470

En la sección 6.4.4 se consideró, con $\sigma = hB_e$, la contribución $E_N^{(0)} = \sigma N(N+1)$ a la función de partición $Z_{ro}(\beta)$ asociada con el movimiento rotacional de la molécula; el término $-hD_e N^2(N+1)^2$ introduce pequeñas correcciones adicionales. Por esta razón lo que es pertinente ahora es determinar la función de partición asociada con el grado de libertad vibracional de la molécula,

$$Z_{vi}(\beta; \omega_e) := \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\beta E_v^{vi}) \\ = \exp\left(-\beta \frac{\hbar\omega_e}{2}\right) \sum_{v=0}^{\infty} [\exp(-\beta\hbar\omega_e)]^v. \quad (9.3)$$

La relación

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots, \quad |x| < 1. \quad (9.4)$$

nos permite efectuar la suma para obtener

$$Z_{vi}(\beta; \omega_e) = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_e/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_e)} = \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega_e/2)}. \quad (9.5)$$

En consecuencia, un gas ideal de ν moléculas diatómicas idénticas (cada una de frecuencia ω_e) se caracteriza por la función de partición vibracional

$$Z_{vi}(\beta, \nu) = [Z_{vi}(\beta; \omega_e)]^\nu, \quad \frac{1}{\beta} = kT, \quad (9.6)$$

al igual que por una *temperatura característica* (ver Cuadro 9.1)

$$T_{vi} := T_v := \frac{\hbar\omega_e}{k}. \quad (9.7)$$

Como lo sugiere una comparación entre los Cuadros 9.1 y 6.2, la diferencia en el orden de magnitud entre las temperaturas características rotacionales y vibracionales se debe a que, en general, los niveles vibracionales están más distanciados entre sí que los niveles rotacionales.

En virtud de la similitud formal con el modelo de Einstein que se describirá en la sección 9.4, queda como ejercicio para el lector el estudio de la contribución de las vibraciones moleculares a las propiedades termodinámicas de un gas ideal de moléculas diatómicas idénticas (problema 2 de la sección 9.7).

9.2 Sólidos cristalinos monoatómicos

Para describir un metal, por ejemplo, un bloque de cobre, adoptamos el siguiente modelo (ver Figura F.1):

- Existe una *red cristalina*, esto es una estructura geométrica que es estable y estrictamente periódica, y de longitud infinita en las tres direcciones del espacio. Por ejemplo, un conjunto de cubos puestos unos a continuación de otros.
- Cada átomo aporta al metal un tronco atómico (= ión), ubicado en un vértice de la red cristalina, y uno o más electrones que se mueven a través de la red.
- A temperatura T los troncos atómicos efectúan vibraciones alrededor de los vértices de la red cristalina, es decir, de los puntos de equilibrio del sistema.
- Los troncos atómicos tienen carga e interactúan, en principio, a través de fuerzas de Coulomb. Pero esta interacción se ve apantallada por los electrones que se mueven entre los troncos atómicos. Igualmente los troncos atómicos apantallan la repulsión de Coulomb entre los electrones.

- El metal lo consideramos, entonces, formado por una red cristalina (llena de troncos atómicos) y un gas de electrones, los cuales se mueven libremente a través de la red.

En esta sección nos limitamos al estudio de las propiedades termodinámicas del metal en lo que se refiere a la *red cristalina*; es decir, a las vibraciones de los troncos atómicos alrededor de los vértices de la red.

Considérese un conjunto de ν troncos atómicos con vectores posición \mathbf{r} y momento \mathbf{p} ,

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_\nu) \\ &= (\underbrace{x_1, x_2, x_3}_1, \underbrace{x_4, x_5, x_6}_2, \dots, \underbrace{x_{3\nu-2}, x_{3\nu-1}, x_{3\nu}}_\nu), \\ \mathbf{p} &= (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_\nu) \\ &= (\underbrace{p_1, p_2, p_3}_1, \underbrace{p_4, p_5, p_6}_2, \dots, \underbrace{p_{3\nu-2}, p_{3\nu-1}, p_{3\nu}}_\nu), \end{aligned} \quad (9.8)$$

donde $\mathbf{r}_\alpha = (x_{3\alpha-2}, x_{3\alpha-1}, x_{3\alpha})$ son coordenadas cartesianas que miden los desplazamientos del tronco atómico α con respecto a la posición de equilibrio, es decir, con respecto al vértice de la red.

La aproximación de Born-Oppenheimer sugiere la existencia de una hipersuperficie de potencial $V(x_1, x_2, \dots, x_{3\nu})$ en la cual se mueven los troncos atómicos ($\alpha = 1, 2, \dots, 3\nu$), cuyos puntos de equilibrio corresponden a los vértices de la red cristalina. En estos puntos de equilibrio,

$$\begin{aligned} V(x_1 = 0, x_2 = 0, \dots, x_{3\nu} = 0) &= 0, \\ \frac{\partial V(x_1, x_2, \dots, x_{3\nu})}{\partial x_\ell} &= 0, \quad \ell = 1, 2, \dots, 3\nu. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Si suponemos que los desplazamientos con respecto a la posición de equilibrio son pequeños podemos describir la dinámica clásica del sistema por medio del hamiltoniano

$$H(x, p) = \sum_{i=1}^{3\nu} \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3\nu} \sum_{j=1}^{3\nu} V_{ij} x_i x_j, \quad (9.10)$$

donde los coeficientes $V_{ij} := [\partial^2 V(x) / \partial x_i \partial x_j]_0$ se evalúan en las posiciones de equilibrio $x_1 = x_2 = \dots = x_{3\nu} = 0$.

De (9.10) obtenemos las ecuaciones de movimiento

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{m} p_i, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\sum_{j=1}^{3\nu} V_{ij} x_j, \quad (9.11)$$

para $i = 1, 2, \dots, 3\nu$. En forma matricial se tiene

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}(t)}{dt^2} + \mathbf{V} \mathbf{x}(t) = 0, \quad (9.12)$$

donde $\mathbf{x}(t)$ es un vector columna formado por las componentes $x_1, x_2, \dots, x_{3\nu}$, y \mathbf{V} es la matriz cuadrada con elementos V_{ij} .

Con base en lo expuesto en [53, pg. 218] la matriz \mathbf{V} satisface la ecuación de valores propios

$$\mathbf{V} \mathbf{e}_\ell = \lambda_\ell \mathbf{e}_\ell, \quad \ell = 1, 2, \dots, 3\nu. \quad (9.13)$$

Si los vectores propios son linealmente independientes es posible construir con ellos una matriz $\mathbf{M} = [\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_{3\nu}]$ con la propiedad de diagonalizar a la matriz \mathbf{D} , es decir:

$$\mathbf{D} := \mathbf{M}^{-1} \mathbf{V} \mathbf{M}, \quad \mathbf{D} \text{ diagonal}, \quad \frac{d\mathbf{M}}{dt} = 0. \quad (9.14)$$

Los elementos de \mathbf{D} son los valores propios λ_ℓ , los cuales a su vez dan origen a las *frecuencias naturales de oscilación* del cristal

$$\omega_\ell = \sqrt{\frac{\lambda_\ell}{m}}, \quad \ell = 1, 2, \dots, 3\nu. \quad (9.15)$$

El paso siguiente consiste en la introducción de las *coordenadas normales* mediante la transformación

$$\mathbf{Q}(t) = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{x}(t). \quad (9.16)$$

En términos de estas coordenadas la ecuación de movimiento se reescribe en la forma

$$m \frac{d^2 Q(t)}{dt^2} + \mathcal{D}Q(t) = 0. \quad (9.17)$$

Esto es, como \mathcal{D} es diagonal, las componentes $Q_\ell(t)$ satisfacen

$$m \frac{d^2 Q_\ell(t)}{dt^2} + \lambda_\ell Q_\ell(t) = 0, \quad (9.18)$$

cuya solución es dada por

$$Q_\ell(t) = Q_\ell(t_0) \exp(i(t - t_0)\omega_\ell), \quad \ell = 1, 2, 3, \dots, 3\nu. \quad (9.19)$$

Como las 3ν ecuaciones de movimiento (9.18) se pueden reconstruir a partir del hamiltoniano

$$\mathcal{H}(Q, P) = \sum_{r=1}^{3\nu} \left[\frac{1}{2m} P_r^2 + \frac{1}{2} m \omega_r^2 Q_r^2 \right]. \quad (9.20)$$

concluimos que el *sólido cristalino* se puede representar por un conjunto de 3ν osciladores armónicos unidimensionales, independientes y distinguibles (se distinguen por la frecuencia de oscilación ω_ℓ). Es de anotar que las frecuencias ω_ℓ corresponden a modos de oscilación del cristal como un todo; esto es, ellas no son modos de oscilación de los troncos atómicos individuales (compárese con la Figura F.1).

A la luz del teorema de equipartición de la energía (7.16), la energía interna del sistema está determinada por el número de términos cuadráticos que existen en el hamiltoniano (9.20):

$$U(T) = 3\nu kT, \quad (9.21)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del sólido cristalino. De (1.28) se obtiene la capacidad calorífica:

$$C_{V,\nu} := \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\nu} = 3\nu k. \quad (9.22)$$

En el caso en que ν sea el número de Avogadro de partículas (ν_a) obtenemos $C_{V,\nu} = 3\nu_a k \approx 6 \text{ cal/}^\circ\text{K}$. Este resultado se conoce como *ley de Dulong y Petit*. Varios cristales monoatómicos cumplen esta ley a temperaturas ambiente, pero hay cristales monoatómicos (diamante, berilio, silicón) que no la cumplen. En general, la capacidad calorífica $C_{V,\nu}(T)$ tiene como función de la temperatura un comportamiento más complicado que el que predice la mecánica estadística clásica a través de la ley de Dulong y Petit.

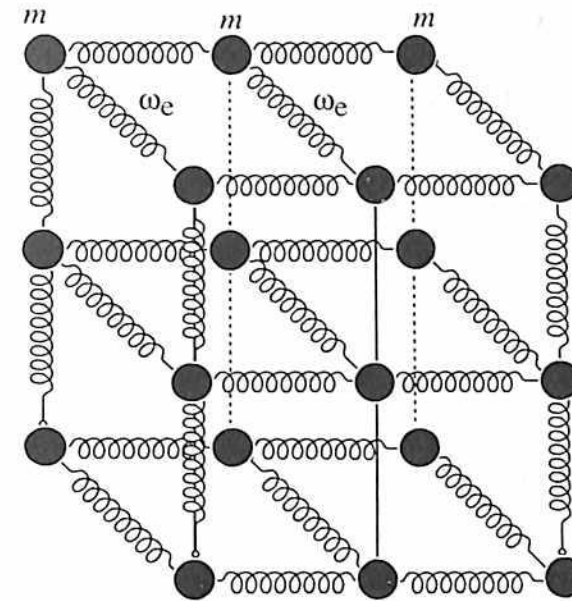


Figura 9.1. Un sólido cristalino monoatómico de ν átomos tiene 3ν modos de oscilación del cristal como un todo (oscilaciones colectivas). Estos modos de oscilación no están asociados con los troncos atómicos individuales o con sus oscilaciones alrededor de los vértices de la red cristalina.

9.3 Cuantización de los modos normales

El hamiltoniano (9.20) se cuantiza para dar origen al operador

$$\mathcal{H}(\hat{Q}, \hat{P}) = \sum_{r=1}^{3\nu} \left[\frac{1}{2m} \hat{P}_r^2 + \frac{1}{2} m \omega_r^2 \hat{Q}_r^2 \right], \quad (9.23)$$

el cual describe 3ν osciladores armónicos de diferentes frecuencias, que son *independientes* entre sí. La ecuación de valores propios para este hamiltoniano satisface

$$\begin{aligned} & \mathcal{H}(\hat{Q}, \hat{P}) |n_1, n_2, \dots, n_{3\nu}\rangle \\ &= \left[\sum_{r=1}^{3\nu} \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r \right] |n_1, n_2, \dots, n_{3\nu}\rangle, \end{aligned} \quad (9.24)$$

donde cada número cuántico n_r toma valores $0, 1, 2, 3, \dots$

Como los 3ν osciladores son independientes la determinación de las propiedades termodinámicas requiere el cálculo de la función de partición de un oscilador típico, es decir,

$$Z_{\mu}(\beta; \omega_r) := \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r \right] = Z_{vi}(\beta; \omega_r). \quad (9.25)$$

donde la función de partición $Z_{vi}(\beta; \omega_r)$ se calculó en (9.5):

$$Z_{vi}(\beta; \omega_r) = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_r / 2)} = \frac{\exp(-\beta \hbar \omega_r / 2)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_r)}. \quad (9.26)$$

Como el cristal se representa por 3ν osciladores independientes y distinguibles, la función de partición canónica asociada con el cristal es, entonces,

$$Z(\beta; \omega) = \prod_{r=1}^{3\nu} Z_{vi}(\beta; \omega_r). \quad (9.27)$$

9.4 Modelo de Einstein

En (9.27), el número 3ν es en general un entero muy grande, digamos que del orden del número de Avogadro. La determinación de las frecuencias naturales de oscilación del cristal $\omega := (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3\nu})$ es, entonces, una tarea imposible en la práctica, debido a la dificultad de resolver la ecuación de valores propios (9.13). Para resolver esta dificultad Einstein introdujo en 1907 la aproximación de suponer que todos los 3ν modos de oscilación del cristal tienen la misma frecuencia (digamos, ω_e):

$$\omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_{3\nu} := \omega_e. \quad (9.28)$$

Los 3ν osciladores son ahora indistinguibles y el sólido cristalino se caracteriza por expresiones idénticas a (9.6) y (9.7):

$$Z_{vi}(\beta, \nu) = [Z_{vi}(\beta; \omega_e)]^{3\nu}, \quad \frac{1}{\beta} = kT, \quad T_e := T_{vi} = \frac{\hbar \omega_e}{k}. \quad (9.29)$$

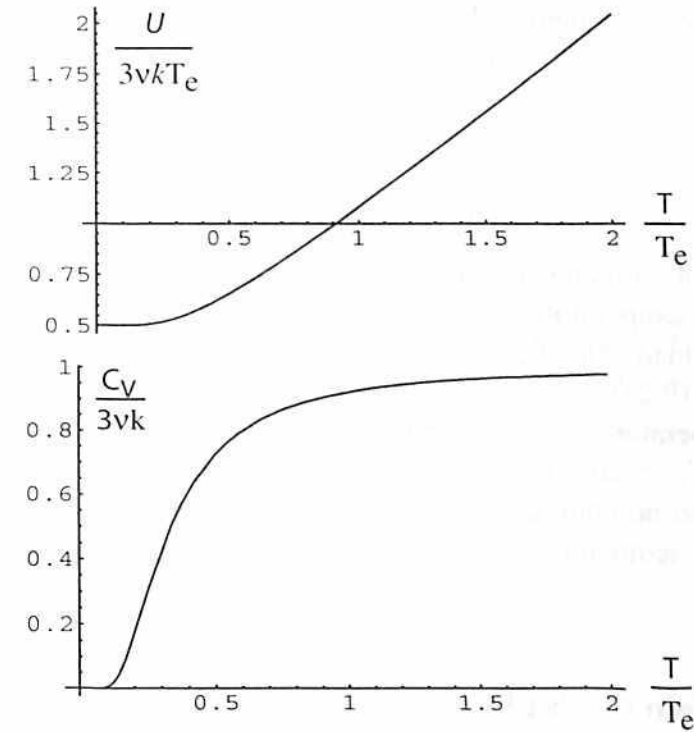


Figura 9.2. Comportamiento de la energía interna y de la capacidad calorífica en el modelo de Einstein de un cristal.

El parámetro T_e se denomina la *temperatura de Einstein*.

La termodinámica del cristal se deduce por aplicación de las relaciones (5.115) -(5.116), a partir de la energía libre de Helmholtz

$$F(T, \nu) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, a, \nu), \quad = \nu k T_e \left[\frac{3}{2} + 3 \frac{T}{T_e} \ln(1 - \exp(-T_e/T)) \right]. \quad (9.30)$$

La energía interna se determina de (5.108), para dar (Figura 9.2)

$$U(T, a, \nu) = F(T, a, \nu) - T \frac{\partial F(T, a, \nu)}{\partial T} = \nu k T_e \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{\exp(T_e/T) - 1} \right]. \quad (9.31)$$

Finalmente, el modelo de Einstein predice la capacidad calorífica

$$C_{V,\nu}(T, \nu) = \frac{\partial U(T, \nu)}{\partial T} = 3\nu k \left(\frac{T_e}{T}\right)^2 \frac{\exp(T_e/T)}{[\exp(T_e/T) - 1]^2} \quad (9.32)$$

cuyo comportamiento se ilustra en la figura 9.2.

A altas temperaturas, $T_e/T \rightarrow 0$, se obtiene que la energía interna y la capacidad calorífica se comportan en la forma que predicen las relaciones (9.21) y (9.22): $U \approx 3\nu kT$, $C_V = 3\nu k$. Por otra parte, para bajas temperaturas, $T/T_e \rightarrow 0$, la capacidad calorífica tiende a cero en la forma $C_V \approx 3\nu k(T_e/T)^2 \exp(-T_e/T)$. Es de anotar que este comportamiento no concuerda con la evidencia experimental que indica que a bajas temperaturas $C_V \rightarrow 0$ en una forma que es proporcional a T^3 .

9.5 Modelo de Paul Debye

La hipótesis de Debye establece lo siguiente [129]:

Las frecuencias naturales de oscilación de un cristal dado², $\omega := (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3\nu})$, coinciden con las primeras 3ν frecuencias de las ondas elásticas estacionarias que se pueden excitar en un sólido continuo que tiene la misma forma y tamaño del cristal. Es decir, existe una frecuencia de corte $\omega_D = 2\pi\nu_D$.

9.5.1 Cuantización de las frecuencias

En lo que sigue se supone que el cristal tiene forma cúbica con aristas de longitud $a_1 = a_2 = a_3 := a$. A la luz de la hipótesis de Debye, el cristal es un medio continuo isotrópico tridimensional en el cual tiene lugar un movimiento ondulatorio, que se describe por la ecuación de onda

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} u(q_1, q_2, q_3, t) = c^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_3^2} \right) u(q_1, q_2, q_3, t). \quad (9.33)$$

² Ver la expresión (9.27).

La tripleta $(q_1, q_2, q_3) := (x, y, z)$ designa las coordenadas espaciales de un punto del medio continuo que representa el cristal, $u(q_1, q_2, q_3, t)$ describe la onda en el punto (x, y, z) y en el tiempo t ; el parámetro c designa la velocidad de propagación del movimiento ondulatorio.

A título de apoyo para lo que sigue, considérese una cuerda unidimensional de longitud a , fija en los extremos, cuyos puntos x se desplazan lateralmente en $u(x, t)$. Es de recordar que las condiciones de frontera $u(0, t) = u(a, t) = 0$ en la ecuación de onda conducen a modos colectivos de oscilación de las partículas (modos normales), comportamiento que se ilustra en la Figura 9.3.

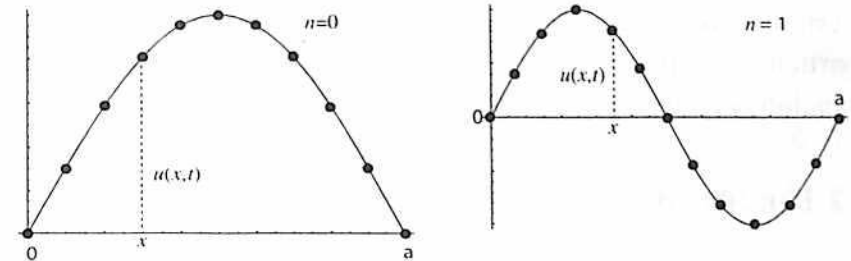


Figura 9.3. Primeros modos de oscilación de una cuerda unidimensional $0 \leq x \leq a$, fija en los extremos, cuyos puntos x se desplazan lateralmente en $u(x, t)$.

En un cuerpo sólido se propagan dos tipos de onda, cuya clasificación depende del movimiento de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio: (i) En una *onda longitudinal*, las oscilaciones de los átomos ocurren en la dirección de propagación de la onda, la cual se propaga con una velocidad c_l . (ii) En una *onda transversal* las partículas oscilan en direcciones transversales a la dirección de propagación de la onda, la cual se propaga con una velocidad c_t .

La solución de la ecuación de onda (9.33) es dada por

$$u(q_1, q_2, q_3, t) = \exp(i\omega t) \sin\left(\frac{n_1\pi q_1}{a_1}\right) \sin\left(\frac{n_2\pi q_2}{a_2}\right) \sin\left(\frac{n_3\pi q_3}{a_3}\right), \quad (9.34)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y los números n_1, n_2 y n_3 son enteros positivos. Por conveniencia escribimos ahora la frecuencia angular ω en términos

de la frecuencia $\tilde{\nu}$; es decir, $\omega = 2\pi\tilde{\nu}$. En consecuencia, después de substituir (9.34) en (9.33), obtenemos

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = r^2, \quad r := \frac{2\tilde{\nu}a}{c}. \quad (9.35)$$

Esta expresión indica que a cada tripleta (n_1, n_2, n_3) de enteros positivos le corresponde una frecuencia permitida $\tilde{\nu}$. Sin embargo, existen diferentes valores de los números (n_1, n_2, n_3) que conducen a la misma frecuencia $\tilde{\nu}$.

En conclusión, las ondas elásticas estacionarias que se pueden excitar en un sólido continuo de tamaño finito están cuantizadas, en el sentido de que sólo ciertas frecuencias son permitidas. Para visualizar este hecho se introduce el concepto de *fonón*, es decir, una (quasi)partícula de energía $\hbar\omega$ y velocidad c que representa un modo de oscilación colectivo para los átomos que forman el cristal.

9.5.2 Densidad de frecuencias

Para hacer uso de la función de partición (9.27) en la determinación de la energía libre de Helmholtz, conviene definir ahora la *densidad de frecuencias* $g(\tilde{\nu})$ con el siguiente significado:

$$\begin{aligned} g(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} &= \text{número de frecuencias permitidas} \\ &\quad \text{que están en el intervalo } \tilde{\nu}, \tilde{\nu} + d\tilde{\nu} \\ &= \frac{4\pi V}{c^3} \tilde{\nu}^2 d\tilde{\nu}. \end{aligned} \quad (9.36)$$

$V = a_1 a_2 a_3 = a^3$ es el volumen del cristal y c designa ahora la velocidad efectiva de propagación de las ondas (longitudinal y transversal) en el cristal:

$$\frac{1}{c^3} := \frac{2}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3}$$

La igualdad (9.36) surge como sigue: La ecuación (9.35) describe una esfera de radio $r = (2a\tilde{\nu}/c)$ en un espacio de tres dimensiones. Por lo tanto, el número de frecuencias en el intervalo $(\tilde{\nu}, \tilde{\nu} + d\tilde{\nu})$

se determina calculando el volumen comprendido, en el octante positivo³, entre dos esféricas concéntricas de radio $r = (2a\tilde{\nu}/c)$ y $r + dr = (2a/c)(\tilde{\nu} + d\tilde{\nu})$, dividiéndolo por el volumen unitario que ocupa cada punto (n_1, n_2, n_3) . Es decir,

$$g(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \frac{1}{8} \frac{4\pi r^2 dr}{1} = \frac{4\pi V}{c^3} \tilde{\nu}^2 d\tilde{\nu},$$

donde $4\pi r^2$ es el área de la esfera de radio r y dr es el ancho del casquete entre las dos esferas (ver Figura 6.4 para el caso $\nu = 1$).

Con base en la hipótesis de Debye, existe una frecuencia de corte $\omega_D = 2\pi\nu_D$, que denominaremos *frecuencia de Debye*. La frecuencia ν_D se determina por la siguiente condición:

$$\int_0^{\nu_D} g(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = 3\nu, \quad (9.37)$$

donde ν es el número de átomos que forman el cristal. Al substituir (9.36) en la expresión anterior y hacer la integración obtenemos

$$\nu_D = \left(\frac{9\nu}{4\pi V} \right)^{1/3} c. \quad (9.38)$$

En consecuencia, la expresión (9.36) para la *densidad de frecuencias* se escribe en la forma

$$g(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \frac{9\nu}{\nu_D^3} \tilde{\nu}^2 d\tilde{\nu}. \quad (9.39)$$

9.5.3 Propiedades termodinámicas

Energía libre de Helmholtz. En el modelo de Debye, el comportamiento termodinámico del cristal se deduce por aplicación de las relaciones (5.115) -(5.116) a la función de partición (9.27), donde la contribución de un oscilador de frecuencia $\omega_r = 2\pi\tilde{\nu}_r$ es dada por (9.26). La energía libre de Helmholtz es dada, entonces, por

³ Solo se toma el octante positivo debido a que los únicos valores permitidos para (n_1, n_2, n_3) son los enteros positivos. Como estos cambian en saltos de una unidad, entonces, el volumen asociado con la tripleta (n_1, n_2, n_3) es de valor 1.

$$F(T, V, \nu) = -kT \ln Z(\beta, V, \nu) = -kT \sum_{r=1}^{3\nu} \ln(Z_m(\beta; \omega_r))$$

$$= \sum_{r=1}^{3\nu} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_r + kT \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega_r)) \right], \quad (9.40)$$

donde el término $U_0 := (1/2) \sum_{r=1}^{3\nu} \hbar \omega_r$ designa la energía del cristal cuando $T \rightarrow 0$, es decir, cuando todos los 3ν osciladores están en su estado base.

Las substituciones $\omega_r = 2\pi \tilde{\nu}_r$ y $\hbar = h/(2\pi)$, y el tener en cuenta la densidad de frecuencias (9.39), nos permiten convertir la suma (9.40) en una integral:

$$F(T, V, \nu) = \int_0^{\nu_D} \left[\frac{1}{2} h \tilde{\nu} + kT \ln(1 - \exp(-\beta h \tilde{\nu})) \right] g(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu},$$

donde $g(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = (9\nu/\nu_D^3) \tilde{\nu}^2 d\tilde{\nu}$. Introducimos ahora la *temperatura de Debye* T_D y el siguiente cambio de variables ($\tilde{\nu} \rightarrow x$):

$$T_D := \frac{h\nu_D}{k}, \quad x := \frac{h\tilde{\nu}}{kT}. \quad (9.41)$$

Cuadro 9.2. Temperatura de Debye T_D ($^{\circ}\text{K}$) para algunas sustancias. Existe una gran variedad de sustancias de carbono con temperaturas de Debye en el rango 950 – 2230, tal como carbono amorfo, grafito, carbono microcristalino, diamante.

Sustancia	T_D	Sustancia	T_D
Li	344	C	1860
Fe	470	Cu	343
Ag	225	Pt	240
Al	428	Au	165

En consecuencia, la expresión para $F(T, V, \nu)$ llega a ser

$$F(T, V, \nu) = \frac{9}{8} \nu k T_D + 9\nu k T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \ln(1 - \exp(-x)) x^2 dx.$$

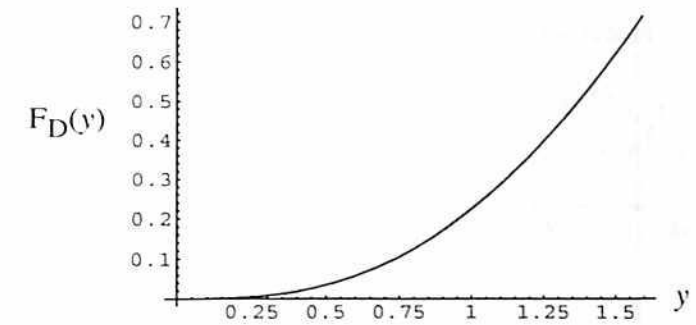


Figura 9.4. Comportamiento de la función de Debye $F_D(y)$.

Integración por partes y definición de la función de Debye (ver apéndice G)

$$F_D(y) := \int_0^y \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx, \quad (9.42)$$

conducen a la energía libre de Helmholtz

$$F(T, V, \nu) = \frac{9}{8} \nu k T_D + 3\nu k T \ln \left(1 - \exp \left(\frac{T_D}{T} \right) \right) - 3\nu k T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 F_D \left(\frac{T_D}{T} \right). \quad (9.43)$$

Energía interna. Se determina mediante la relación

$$U(T, V, \nu) = F(T, V, \nu) - T \frac{\partial F(T, V, \nu)}{\partial T}. \quad (9.44)$$

Al usar la regla de la cadena, en la forma

$$\frac{\partial F_D(T_D/T)}{\partial T} = \frac{\partial F_D(T_D/T)}{\partial(T_D/T)} \frac{\partial(T_D/T)}{\partial T}$$

$$= - \frac{(T_D/T)^3}{\exp(T_D/T) - 1} \times \frac{T_D}{T^2}, \quad (9.45)$$

se obtiene que el sólido cristalino tiene una energía interna

$$U(T, V, \nu) = \nu k T_D \left[\frac{9}{8} + 9 \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 F_D \left(\frac{T_D}{T} \right) \right]. \quad (9.46)$$

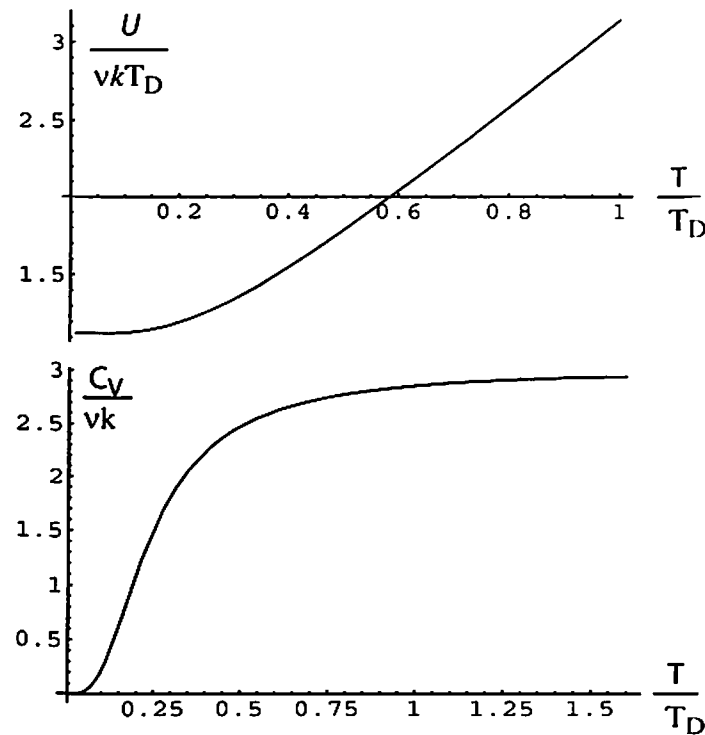


Figura 9.5. Modelo de Debye: comportamiento de la energía interna y de la capacidad calorífica como función de la temperatura.

Capacidad calorífica. Se obtiene así:

$$C_V = \frac{\partial U(T, V, \nu)}{\partial T} = 9\nu k \left[4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 F_D \left(\frac{T_D}{T} \right) - \frac{T_D}{T} \frac{1}{\exp(T_D/T) - 1} \right]. \quad (9.47)$$

La concordancia del modelo de Debye con los datos experimentales sobre la capacidad calorífica no es completamente satisfactoria, aunque es mejor que la concordancia del modelo de Einstein, ya que predice que a bajas temperaturas $C_V \approx aT^3$.

9.6 Gas de fotones en equilibrio termodinámico

Considérese radiación electromagnética dentro de una caja de volumen V , la cual está en contacto con un termostato de temperatura T . Se supone que el espacio dentro de la caja está libre de cargas y de corrientes. Estamos interesados en estudiar las propiedades termodinámicas de este sistema.

9.6.1 Radiación electromagnética dentro de una cavidad

Dentro de la caja existe un campo electromagnético que se describe por los vectores *campo eléctrico* $E(r, t)$ y *campo magnético* $B(r, t)$, donde el vector r designa un punto del espacio y t se refiere al instante de tiempo t .

En ausencia de fuentes (cargas o corrientes), la radiación dentro de la caja se describe por las ecuaciones de Maxwell [54, pg. 148]:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot E &= 0, & \nabla \cdot B &= 0, \\ \nabla \times E &= -\frac{\partial B}{\partial t}, & \nabla \times B &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t}, \end{aligned} \quad (9.48)$$

donde $c = 1/(\sqrt{\mu_0 \epsilon_0})$ es la velocidad de propagación de las ondas, μ_0 y ϵ_0 son constantes asociadas con el espacio vacío⁴.

El campo electromagnético (E, B) se describe con ayuda de los potenciales vectorial $A(r, t)$ y escalar $\phi(r, t)$. En el presente caso, en el cual no hay fuentes (cargas o corrientes), podemos seleccionar la calibración de Coulomb [54]:

$$\nabla \cdot A = 0, \quad \phi = 0. \quad (9.49)$$

En esta calibración, el vector potencial A es suficiente para reconstruir los campos E y B , por medio de las siguientes relaciones:

$$E = -\frac{\partial A}{\partial t}, \quad B = \nabla \times A. \quad (9.50)$$

⁴ En el apéndice D se muestran diferentes sistemas de unidades para las cantidades electromagnéticas. Para los fines de la presente sección es suficiente seguir a Louisell [54] y usar el sistema de unidades MKS. Ver también [130]

Substitución de las expresiones (9.50) en la última ecuación (9.48) y uso de la identidad $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$ implican que el potencial vectorial satisface la ecuación de onda

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} = 0. \quad (9.51)$$

En la calibración de Coulomb los campos en el vacío (es decir, dentro de la caja de volumen V) están determinados por la ecuación de onda (9.51). Ahora bien, con el propósito de obtener *ondas estacionarias* como soluciones de (9.51), se deben imponer condiciones de frontera: en las paredes de la caja, la componente tangencial de \mathbf{E} y la componente normal de \mathbf{B} deben anularse.

Por el procedimiento usual de separación de variables, suponemos para (9.51) una solución de la forma [54, pg. 150]

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}} \sum_{\ell=1}^{\infty} q_{\ell}(t) \mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{r}). \quad (9.52)$$

La substitución de (9.52) en la ecuación de onda (9.51) implica que para cada ℓ existe una constante de separación ω_{ℓ}^2 y que

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{r}) + \frac{\omega_{\ell}^2}{c^2} \mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{r}) &= 0, \\ \frac{d^2 q_{\ell}(t)}{dt^2} + \omega_{\ell}^2 q_{\ell}(t) &= 0. \end{aligned} \quad (9.53)$$

La imposición de las condiciones de frontera arriba anotadas conduce a un conjunto discreto de *modos normales* que son ortogonales y que están normalizados a la unidad:

$$\int_V \mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_m(\mathbf{r}) = \delta_{\ell m}. \quad (9.54)$$

Las cantidades $\mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{r})$ y $q_{\ell}(t)$ son reales con el propósito de que el vector potencial \mathbf{A} sea real. Nótese que las amplitudes $q_{\ell}(t)$ describen un oscilador armónico de frecuencia ω_{ℓ} .

Una vez determinado el vector potencial (9.52), obtenemos los campos eléctrico y magnético mediante las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}} \sum_{\ell=1}^{\infty} p_{\ell}(t) \mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{r}), \quad p_{\ell}(t) := \frac{dq_{\ell}(t)}{dt}, \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}} \sum_{\ell=1}^{\infty} q_{\ell}(t) \nabla \times \mathbf{u}_{\ell}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (9.55)$$

Estas relaciones permiten calcular ahora la energía $H(q, p)$ que tiene el campo dentro de la cavidad:

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \int_V \left[\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right] dV, \quad (9.56)$$

donde $dV = dx dy dz$ es un elemento de volumen y la integración es sobre el volumen de toda la caja. La substitución de las expresiones (9.55) en (9.56), las relaciones de ortogonalidad (9.54), el uso del teorema de Gauss y de algunas identidades vectoriales, conducen a que la energía del campo electromagnético dentro de la cavidad es dada por la expresión

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{\infty} (p_{\ell}^2 + \omega_{\ell}^2 q_{\ell}^2). \quad (9.57)$$

Es decir, la energía del campo electromagnético en una cavidad vacía es completamente equivalente a la energía de un conjunto infinito de osciladores armónicos distinguibles (se distinguen por su frecuencia de oscilación ω_{ℓ}).

9.6.2 Cuantización del campo electromagnético

La cuantización del campo electromagnético es necesaria con el propósito de asignarle a la radiación propiedades de *partícula*. En primer lugar, reescribimos (9.57) en una forma apropiada para el proceso de cuantización. Para el *modo normal* ℓ (es decir, el de frecuencia ω_{ℓ}) introducimos dos variables complejas:

$$\begin{aligned} a_{\ell} &:= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{q_{\ell}}{\sqrt{\hbar/\omega_{\ell}}} + i \frac{p_{\ell}}{\sqrt{\hbar\omega_{\ell}}} \right), \\ a_{\ell}^+ &:= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{q_{\ell}}{\sqrt{\hbar/\omega_{\ell}}} - i \frac{p_{\ell}}{\sqrt{\hbar\omega_{\ell}}} \right). \end{aligned} \quad (9.58)$$

Las expresiones anteriores se pueden invertir para dar

$$q_\ell = \frac{\sqrt{\hbar/\omega_\ell}}{\sqrt{2}} (a_\ell^+ + a_\ell), \quad p_\ell = i \frac{\sqrt{\hbar\omega_\ell}}{\sqrt{2}} (a_\ell^+ - a_\ell). \quad (9.59)$$

Es decir, la energía (9.57) del campo electromagnético se puede expresar en la forma simétrica

$$H(a, a^+) = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \hbar\omega_\ell (a_\ell^+ a_\ell + a_\ell a_\ell^+). \quad (9.60)$$

Es de anotar que las variables complejas a_ℓ^+ y a_ℓ conmutan. Sin embargo, la expresión (9.60) para el hamiltoniano clásico $H(a, a^+)$ se ha escrito de tal manera que aparece tanto el producto $a_\ell^+ a_\ell$ como el producto $a_\ell a_\ell^+$. Esta forma simétrica es apropiada para efectuar el proceso de cuantización del campo electromagnético.

La cuantización del campo electromagnético es necesaria con el propósito de introducir el concepto de *fotón*; esto es, una partícula de luz, sin masa, de frecuencia ω_ℓ , energía $\hbar\omega_\ell$, momento $\mathbf{p}_\ell = (\hbar\omega_\ell/c)\mathbf{n}$, que se propaga con la velocidad c en la dirección del vector unitario \mathbf{n} , que se comporta como un bosón de espín⁵ $s = 1$.

En el proceso de cuantización, para *cada modo de oscilación*, se promueven las variables a_ℓ y a_ℓ^+ a operadores mecánico cuánticos ($a_\ell \rightarrow \hat{a}_\ell$ y $a_\ell^+ \rightarrow \hat{a}_\ell^+$) que cumplen las relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_\ell, \hat{a}_m] &= [\hat{a}_\ell^+, \hat{a}_m^+] = 0, \\ [\hat{a}_\ell, \hat{a}_m^+] &= \delta_{\ell,m} \hat{1}. \end{aligned} \quad (9.61)$$

Aquí, $\hat{1}$ es el operador unidad, $\delta_{\ell,m}$ es la delta de Kronecker, y ℓ y m se refieren a modos normales de oscilación dentro de la cavidad.

Como consecuencia de la cuantización, dentro de la cavidad se describe el campo electromagnético por el hamiltoniano

⁵ A una partícula de espín $s = 1$ le corresponden tres valores del número cuántico magnético de espín ($\mu = 1, 0, -1$). Para el fotón, que es un cuanto de un campo transversal, se excluye el valor $\mu = 0$; es decir, con la dirección de propagación \mathbf{n} como eje de cuantización, sólo subsisten los estados $\mu = +1$ (polarización circular con helicidad positiva) y $\mu = -1$ (polarización circular con helicidad negativa). Transversal significa que los campos eléctrico \mathbf{E} , magnético \mathbf{B} y la dirección de propagación \mathbf{n} forman un sistema ortogonal de vectores.

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \hbar\omega_\ell (\hat{a}_\ell^+ \hat{a}_\ell + \hat{a}_\ell \hat{a}_\ell^+) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \hbar\omega_\ell \left(\hat{a}_\ell^+ \hat{a}_\ell + \frac{1}{2} \right). \quad (9.62)$$

Obsérvese que cada modo dentro de la cavidad es independiente y que el hamiltoniano del campo electromagnético se forma sumando las contribuciones de todos los modos permitidos dentro de la cavidad de volumen V :

$$\hat{H} = \sum_{\ell=1}^{\infty} \hat{H}_\ell, \quad \hat{H}_\ell := \hbar\omega_\ell \left(\hat{a}_\ell^+ \hat{a}_\ell + \frac{1}{2} \right). \quad (9.63)$$

En analogía con el tratamiento que se hace con un oscilador armónico unidimensional de masa μ y frecuencia ω_0 , en el caso del campo electromagnético introducimos la siguiente interpretación:

$$\begin{aligned} \hat{a}_\ell^+ & \text{ operador creación de fotones de frecuencia } \omega_\ell, \\ \hat{a}_\ell & \text{ operador destrucción de fotones de frecuencia } \omega_\ell, \\ \hat{N}_\ell := \hat{a}_\ell^+ \hat{a}_\ell & \text{ operador número de fotones de frecuencia } \omega_\ell. \end{aligned}$$

Para cada \hat{N}_ℓ introducimos la ecuación de valores propios

$$\hat{N}_\ell |n_\ell\rangle = n_\ell |n_\ell\rangle, \quad (9.64)$$

donde los valores propios n_ℓ son enteros no negativos ($= 0, 1, \dots$).

Interpretación. Supóngase que $\hat{H}_\ell := \hbar\omega_\ell \hat{N}_\ell$ es un hamiltoniano que describe un sistema de fotones que no interactúan, caracterizados por la frecuencia ω_ℓ . El estado $|n_\ell\rangle$ se interpreta como un estado con n_ℓ fotones de energía $\hbar\omega_\ell$; el estado $|0\rangle := |n_\ell = 0\rangle$ es el *estado vacío* pues no tiene fotones. Finalmente, como cada modo normal es independiente, el estado del campo electromagnético se especifica dando el número de fotones de cada modo de radiación:

$$|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle := |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes |n_3\rangle \otimes \dots \otimes |n_\infty\rangle. \quad (9.65)$$

La energía total del campo dentro de la cavidad es, entonces,

$$E_{n_1, n_2, n_3, \dots} = \sum_{\ell=1}^{\infty} \hbar\omega_\ell \left(n_\ell + \frac{1}{2} \right). \quad (9.66)$$

9.6.3 Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas del sistema en consideración se pueden deducir del conjunto canónico. Calculamos la función de partición canónica

$$\begin{aligned}
 Z(\beta, V) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\infty}=0}^{\infty} \exp(-\beta E_{n_1, n_2, \dots, n_{\infty}}) \\
 &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\infty}=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \sum_{\ell=1}^{\infty} \hbar \omega_{\ell} \left(n_{\ell} + \frac{1}{2}\right)\right) \\
 &= \prod_{\ell=1}^{\infty} \sum_{n_{\ell}=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \hbar \omega_{\ell} \left(n_{\ell} + \frac{1}{2}\right)\right) \\
 &= \prod_{\ell=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta \hbar \omega_{\ell} / 2)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{\ell})} \quad (9.67)
 \end{aligned}$$

donde hemos hecho uso de la expresión (9.5), con $\omega_e = \omega_{\ell}$.

A partir de la función de partición, la energía interna de la radiación electromagnética se determina por aplicación de (5.108):

$$\begin{aligned}
 \langle\langle E \rangle\rangle(T, V) &= -\frac{\partial \ln Z(\beta, V)}{\partial \beta} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\ell=1}^{\infty} \ln \left[\frac{\exp(-\beta \hbar \omega_{\ell} / 2)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{\ell})} \right]. \quad (9.68)
 \end{aligned}$$

Es decir, con $\beta = 1/(kT)$,

$$\langle\langle E \rangle\rangle(T, V) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\ell} + \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\hbar \omega_{\ell}}{\exp(\beta \hbar \omega_{\ell}) - 1}. \quad (9.69)$$

El primer término del lado derecho, que se denomina la “energía del punto cero”, es una contribución que proviene de la energía del estado base de los osciladores armónicos que representan el campo electromagnético. Esta energía es una constante que toma un valor infinito.

Como en la práctica sólo se miden diferencias de energía, definiremos la energía interna de la radiación electromagnética así:

$$U(T, V) := \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\hbar \omega_{\ell}}{\exp(\beta \hbar \omega_{\ell}) - 1}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (9.70)$$

Suposición. Partimos del hecho de que la radiación electromagnética, dentro de la caja de volumen V y a temperatura T , la representamos por un conjunto infinito de *fotones* de frecuencia ω_{ℓ} , energía $\hbar \omega_{\ell}$ y momento $p_{\ell} = \hbar \omega_{\ell} / c$. Suponemos:

1. Las frecuencias ω_{ℓ} se describen mediante una variable $\omega := 2\pi\tilde{\nu}$ que toma valores continuos en el rango $0 < \tilde{\nu} < \infty$.
2. En analogía con (9.36), existe una densidad de frecuencias⁶

$$g(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} := \frac{8\pi V}{c^3} \tilde{\nu}^2 d\tilde{\nu}, \quad (9.71)$$

que se define como el número de estados cuánticos que son accesibles a los fotones cuyas frecuencias están en el rango $\tilde{\nu}$ y $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$.

Como consecuencia de las suposiciones anteriores, con ayuda de $\omega := 2\pi\tilde{\nu}$ y $\hbar = h/(2\pi)$, convertimos (9.70) en una integral:

$$U(T, V) := V \int_0^{\infty} u(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (9.72)$$

con la función auxiliar

$$u(\tilde{\nu}) := \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\tilde{\nu}^3}{\exp(\beta h \tilde{\nu}) - 1}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (9.73)$$

Es de anotar que la cantidad $u(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ representa la energía promedio por unidad de volumen de los fotones cuya frecuencia está en el rango $\tilde{\nu}$ y $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$. La expresión (9.73) recibe el nombre de *fórmula de Planck* para la densidad de energía de la radiación electromagnética a temperatura T y frecuencia $\tilde{\nu}$. Este resultado se puede generalizar a N dimensiones [131].

La fórmula de Planck se puede expresar en términos de la longitud de onda λ , mediante las transformaciones

$$\lambda = \frac{c}{\tilde{\nu}}, \quad d\tilde{\nu} = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda. \quad (9.74)$$

⁶ La expresión (9.71) difiere de (9.36) por un factor 2. Esto se debe a que una onda electromagnética se caracteriza por dos direcciones de polarización.

Es decir, la transformación

$$U(\lambda, T)d\lambda := -u(\bar{\nu})d\bar{\nu} \tag{9.75}$$

implica que, en términos de longitudes de onda, la fórmula de Planck adopta la forma

$$U(\lambda, T) := \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\beta ch/\lambda) - 1}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \tag{9.76}$$

La cantidad $U(\lambda, T)d\lambda$ representa la energía promedio por unidad de volumen de los fotones cuya longitud de onda está en el rango λ y $\lambda + d\lambda$.

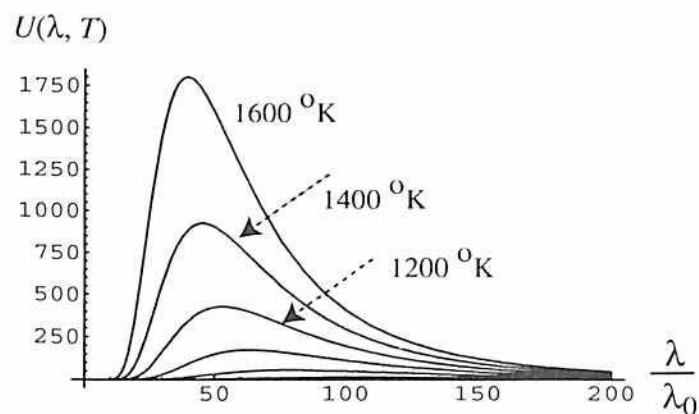


Figura 9.6. Comportamiento de la distribución de Planck como función de la longitud de onda, para varias temperaturas. En la gráfica, $\lambda_0 = 8,61023 \times 10^2 a_0 = 4,55634 \times 10^{-8}$ m y $U(T, \lambda)$ está en unidades de J/m^4 .

Con el fin de construir la gráfica 9.6 y visualizar el comportamiento de $U(\lambda, T)$, usamos las identidades (sección 1.7)

$$\frac{\beta ch}{\lambda} = \frac{2\pi\beta c\hbar \lambda_0}{\lambda_0 \lambda} = \frac{\epsilon_0 \lambda_0}{kT} \frac{\lambda_0}{\lambda} = 1,08846 \times 10^3 \frac{T_a \lambda_0}{T \lambda}$$

$$\frac{8\pi ch}{\lambda^5} = \frac{16\pi^2 c\hbar}{\lambda_0^5} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^5 = 2,54236 \times 10^{13} \frac{J}{m^4} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^5,$$

donde T_a designa la temperatura ambiente $T_a := 290,111$ Kelvin y $\lambda_0 = 8,61023 \times 10^2 a_0 = 4,55634 \times 10^{-8}$ m.

Reescribese la expresión (9.76) para la distribución de Planck:

$$U(\lambda, T) := T^5 F(\lambda T),$$

$$F(\lambda T) := \frac{8\pi ch}{(\lambda T)^5} \frac{1}{\exp((ch/k)/(\lambda T)) - 1} \tag{9.77}$$

Entonces, para todas las temperaturas y longitudes de onda (λ, T) y (λ', T') que obedecen la relación

$$\lambda' T' = \lambda T \tag{9.78}$$

se cumple la igualdad

$$U(\lambda', T') = \left(\frac{T'}{T}\right)^5 U(\lambda, T). \tag{9.79}$$

Cuadro 9.3. Temperatura que requiere un cuerpo (negro) para que la radiación emitida tenga un pico, según la región del campo electromagnético. Compárese la longitud de onda con $\lambda_0 = 8,61023 \times 10^2 a_0 = 4,55634 \times 10^{-6}$ cm.

Región	λ (cm)	Energía (eV)	T (Kelvin)
Radio	> 10	$< 10^{-5}$	$< 0,03$
Microondas	$10 - 0,01$	$10^{-5} - 0,01$	$0,03 - 30$
Infrarrojo	$0,01 - 7 \times 10^{-5}$	$0,01 - 2$	$30 - 4100$
Visible	$7 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	$2 - 3$	$4100 - 7300$
Ultravioleta	$4 \times 10^{-5} - 10^{-7}$	$3 - 10^3$	$7300 - 3 \times 10^6$
Rayos X	$10^{-7} - 10^{-9}$	$10^3 - 10^5$	$3 \times 10^6 - 3 \times 10^8$
Rayos gamma	$< 10^{-9}$	$> 10^5$	$> 3 \times 10^8$

En particular, si λ_m es la longitud de onda para la cual $U(\lambda, T)$ tiene un máximo a la temperatura T (ver Figura 9.6), entonces,

$$\lambda_m T = \text{constante}, \tag{9.80}$$

describe la manera como cambia la posición del máximo con el cambio de temperatura. La expresión (9.80) se conoce como *ley de desplazamiento de Wien*:

Al aumentar la temperatura, la longitud de onda correspondiente al máximo de la distribución de Planck se corre hacia las ondas cortas; es decir, la longitud de onda λ_m es inversamente proporcional a la temperatura absoluta:

$$\lambda_m T = \text{constante.} \quad (9.81)$$

El Cuadro 9.3 da información sobre la temperatura que requiere un cuerpo para que $\mathcal{U}(\lambda, T)$ tenga un máximo en una determinada región del campo electromagnético.

Estamos ahora en capacidad de hacer uso de la distribución de Planck, (9.73) o (9.76), para determinar la energía interna (9.72) de la radiación electromagnética, cuando ésta está a temperatura T dentro de una caja da volumen V . La substitución de (9.73) en (9.72) nos conduce a la expresión, con $\beta = 1/(kT)$,

$$\begin{aligned} U(T, V) &= V \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\tilde{\nu}^3}{\exp(\beta h \tilde{\nu}) - 1} d\tilde{\nu} \\ &= \frac{8}{15} \frac{\pi^5}{c^3 h^3} V (kT)^4 := aVT^4, \end{aligned} \quad (9.82)$$

donde definimos y evaluamos⁷ la constante a , así:

$$a := \frac{8}{15} \frac{\pi^5}{c^3 h^3} k^4 = 7,56577 \times 10^{-16} \frac{\text{Joule}}{\text{K}^4 \text{m}^3}. \quad (9.83)$$

9.6.4 Cuerpo negro

Considérese radiación incidiendo sobre la superficie de un objeto. Una fracción α de la radiación es absorbida, otra fracción ρ es reflejada y una fracción τ es transmitida:

$$\alpha + \rho + \tau = 1. \quad (9.84)$$

Un cuerpo es *completamente opaco* si $\tau = 0$. Un *cuerpo negro* es aquel que es completamente opaco y no refleja luz: $\rho = 0$ y $\tau = 0$. Es decir, un cuerpo negro absorbe toda la radiación que incide sobre él: $\alpha = 1$.

⁷ Ver fórmula (G.11) del apéndice G.

Considérese ahora un cuerpo negro en equilibrio termodinámico, a temperatura T . Para mantener el equilibrio termodinámico es necesario que el cuerpo absorba y emita energía con igual rapidez. Definimos, entonces, la siguiente cantidad

La *radiancia* $R(T)$ de un cuerpo a temperatura T es la energía total (en todas las direcciones) que la superficie del cuerpo emite por unidad de área:

$$\begin{aligned} R(T) &= \int_0^\infty R(\lambda, T) d\lambda, \\ R(\lambda, T) d\lambda &:= \frac{c}{4} \mathcal{U}(\lambda, T) d\lambda = -\frac{c}{4} u(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \end{aligned} \quad (9.85)$$

La última igualdad, que hace uso de (9.75), la hemos escrito para el lector que prefiera trabajar con frecuencias en lugar de longitudes de onda. El factor $c/4$ se justifica por razones idénticas a las que, en el caso de un haz molecular, condujeron a la expresión (8.48): Se substituye $\langle v \rangle \rightarrow c$ debido a que todas las ondas electromagnéticas se propagan con velocidad c . Obsérvese que la radiancia $R(\lambda, T) d\lambda$ es la energía que emite la superficie del cuerpo con longitud de onda entre λ y $\lambda + d\lambda$.

La integración en la primera línea de (9.85) sólo difiere de la integración (9.82) por el factor constante $c/4$ y por la ausencia del factor de volumen V . Es decir,

$$R(T) = \sigma T^4. \quad (9.86)$$

donde σ es la constante

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{c}{4} a := \frac{2}{15} \frac{\pi^5}{c^2 h^3} k^4 \\ &= 5,6704 \times 10^{-8} \frac{\text{J}}{\text{K}^4 \text{m}^2 \text{s}}. \end{aligned} \quad (9.87)$$

La expresión (9.86) se conoce como *ley de Stefan-Boltzmann*, la cual establece que la energía emitida por un cuerpo por unidad de área es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura.

9.7 Problemas

1 Considere un oscilador armónico mecánico cuántico, de frecuencia ω_e , y suponga que el oscilador está en equilibrio térmico con un termostato de temperatura T . Haga uso de la función de partición (9.5) para determinar: (a) la energía promedio del oscilador $\langle\langle E \rangle\rangle$, (b) La dispersión ΔE de la energía con respecto al valor promedio, (c) considerar el comportamiento de $\langle\langle E \rangle\rangle$ y de ΔE en los casos límite $kT \ll \hbar\omega_e$ y $kT \gg \hbar\omega_e$.

2 Haga uso de los resultados de la sección 9.4 para el modelo de Einstein con el propósito de estudiar la contribución de las vibraciones a las propiedades termodinámicas de un gas ideal de moléculas diatómicas idénticas que está en equilibrio estadístico (volumen V y temperatura T).

3. Considere el modelo de Debye para un sólido cristalino y determine la manera como se comporta la energía interna y la capacidad calorífica en los siguientes casos límite: (a) Cuando $T \gg T_D$, (b) cuando $T \ll T_D$.

4. Considere el modelo de Debye. Suponga que la expresión teórica (9.47) para $C_V(T)$ es correcta y que usted tiene una curva experimental $C_V^{(e)} = f(T)$. Diseñe un procedimiento para verificar el grado de concordancia entre los datos experimentales y la predicción teórica del modelo.

5. Haga una comparación (cualitativa y cuantitativa) entre los modelos de Einstein y de Debye para un sólido cristalino.

6 Demostrar que en el caso de altas frecuencias (longitudes de onda cortas), $h\tilde{\nu}/(kT) \gg 1$, la fórmula de Planck se reduce a la distribución de Wien:

$$u(\tilde{\nu}) := \frac{8\pi h}{c^3} \tilde{\nu}^3 \exp(-\beta h\tilde{\nu}), \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

7 Demostrar que en el caso de bajas frecuencias (longitudes de onda grandes), $h\tilde{\nu}/(kT) \ll 1$, la fórmula de Planck se reduce a la distribución de Rayleigh-Jeans:

$$u(\tilde{\nu}) := \frac{8\pi}{c^3} \tilde{\nu}^2 kT.$$

8 Verifique la expresión (9.82) para la energía interna de la radiación electromagnética.

9 Considere los siguientes dos sistemas independientes, ambos en estados de equilibrio termodinámico de temperatura T y volumen V : un gas molecular y un gas de fotones. Haga una comparación entre ellos, en especial en lo referente al potencial químico μ .

10 Gases ideales cuánticos

Los propósitos del presente capítulo son los siguientes: (a) Aplicar el conjunto gran canónico al estudio de gases ideales cuánticos en equilibrio estadístico, (b) deducir las propiedades termodinámicas básicas que caracterizan y diferencian un sistema de fermiones de un sistema de bosones, (c) entender el papel de los efectos cuánticos en las desviaciones de estos sistemas con respecto al comportamiento clásico.

10.1 Conceptos básicos

Considérese un sistema de ν partículas idénticas que interactúan muy débilmente, las cuales enumeramos como $\alpha = 1, 2, \dots, \nu$. Las partículas están confinadas dentro de una caja de volumen¹ V y el sistema se describe por el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots + \hat{h}_\nu. \quad (10.1)$$

El operador \hat{h}_ν designa el hamiltoniano de la ν -ésima partícula libre, el cual sólo depende de los operadores básicos de posición, de momento y de espín asociados con esta partícula.

El hamiltoniano \hat{h}_ν de una partícula libre típica, que está dentro de una caja de volumen V , satisface la ecuación de valores propios (sección 6.2.2)

$$\hat{h}_\nu |\varepsilon^{(v)}(n_x, n_y, n_z, \mu_z)\rangle = \varepsilon^{(v)}(n_x, n_y, n_z) |\varepsilon^{(v)}(n_x, n_y, n_z, \mu_z)\rangle,$$

donde (n_x, n_y, n_z, μ_z) son los cuatro números cuánticos que caracterizan el estado de la partícula (el orbital). Tres de ellos, (n_x, n_y, n_z) ,

¹ Identifíquese el parámetro externo a con el volumen V del gas.

Cuadro 10.1. Enumeración de los estados cuánticos de una partícula de espín $s = 1/2$ dentro de una caja cúbica tridimensional de volumen V , con arista a . El valor del número de ocupación n_v depende de las partículas: bosones o fermiones.

v	n_x	n_y	n_z	μ_z	ε_v	n_v
0	1	1	1	+1/2	$\varepsilon_0 = 3\varepsilon_*$	
1	1	1	1	-1/2	$\varepsilon_1 = 3\varepsilon_*$	
2	2	1	1	+1/2	$\varepsilon_2 = 6\varepsilon_*$	
3	1	1	2	+1/2	$\varepsilon_3 = 6\varepsilon_*$	
4	1	2	1	+1/2	$\varepsilon_4 = 6\varepsilon_*$	
5	2	1	1	-1/2	$\varepsilon_5 = 6\varepsilon_*$	
6	1	1	2	-1/2	$\varepsilon_6 = 6\varepsilon_*$	
7	1	2	1	-1/2	$\varepsilon_7 = 6\varepsilon_*$	
8	2	2	1	+1/2	$\varepsilon_8 = 9\varepsilon_*$	
9	2	1	2	+1/2	$\varepsilon_9 = 9\varepsilon_*$	
...	

son enteros positivos ($= 1, 2, 3, \dots$) que tienen su origen en las condiciones de frontera de la parte espacial de la función de onda, mientras que μ_z es el número cuántico magnético de espín. Los valores propios de energía están dados por (6.36), expresión que reescribimos con un pequeño cambio en la designación de los números cuánticos:

$$\varepsilon^{(v)}(n_x, n_y, n_z) = \varepsilon_* V^{2/3} \left[\frac{n_x^2}{a_1^2} + \frac{n_y^2}{a_2^2} + \frac{n_z^2}{a_3^2} \right], \quad (10.2)$$

$$\varepsilon_* := \left[\frac{\pi \hbar}{\sqrt{2m} V^{1/3}} \right]^2, \quad V = a_1 a_2 a_3.$$

Los estados de energía $\varepsilon^{(v)}(n_x, n_y, n_z)$ son degenerados pues diferentes tripletas de números cuánticos (n_x, n_y, n_z) conducen a un mismo valor de energía; existe, además, degeneración respecto al número cuántico magnético de espín μ_z . Para lo que sigue los estados se enumeran de manera consecutiva con un índice v y los valores propios de energía se rebautizan, así:

$$v = (n_x, n_y, n_z, \mu_z) \quad (v = 0, 1, 2, 3, \dots), \quad (10.3)$$

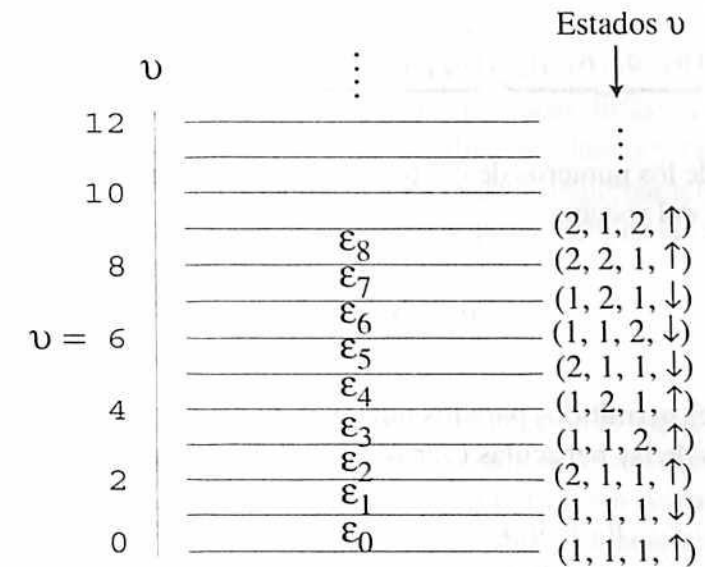


Figura 10.1. Diagrama de estados de energía de una partícula, según la fórmula (10.3) y la enumeración del Cuadro 10.1. A cada estado (n_x, n_y, n_z, μ_z) se le asocia un número v ; la línea horizontal es sólo para fines de visualización.

$$\varepsilon_v = \varepsilon^{(v)}(n_x, n_y, n_z). \quad (10.4)$$

Este proceso se ilustra en el Cuadro 10.1 y lleva a la construcción del *diagrama de estados de energía* de la Figura 10.1. Éste no se debe confundir con un *diagrama de energía* en el que el eje vertical representa la energía ε_v y las líneas horizontales los niveles de energía; estados degenerados confluyen en una misma línea.

Estamos ahora en posibilidad de considerar la ecuación de valores propios para el hamiltoniano del sistema,

$$\hat{H} |E_k\rangle = E_k |E_k\rangle. \quad (10.5)$$

Desígnese por n_v el número de partículas (*número de ocupación*) que ocupan el estado $v := (n_x, n_y, n_z, \mu_z)$ de energía ε_v . Los valores propios de energía del sistema de ν partículas se expresan en la forma

$$E_k = \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(1)} + \dots + \varepsilon^{(\nu)} = \sum_{v=0}^{\infty} n_v \varepsilon_v, \quad (10.6)$$

donde k es una abreviación para el conjunto de números cuánticos

$$k = \left(\underbrace{(n_x, n_y, n_z, \mu_z)}_1, \underbrace{(n_x, n_y, n_z, \mu_z)}_2, \dots, \underbrace{(n_x, n_y, n_z, \mu_z)}_\nu \right) \quad (10.7)$$

La suma de los números de ocupación coincide con el número total de partículas del sistema:

$$\nu = \sum_{v=0}^{\infty} n_v. \quad (10.8)$$

Los valores permitidos para los números de ocupación dependen de la naturaleza de las partículas (ver sección 3.6 y Figura 10.2):

$$\begin{aligned} n_v &= 0, 1, 2, 3, \dots && \text{para bosones,} \\ n_v &= 0, 1, && \text{para fermiones.} \end{aligned} \quad (10.9)$$

La diferencia de comportamiento del número de ocupación se debe a que los fermiones obedecen el principio de exclusión de Pauli, según el cual dos fermiones idénticos no pueden ocupar el mismo estado mecánico cuántico (n_x, n_y, n_z, μ_z) . Un principio análogo no existe para el caso de bosones.

10.1.1 Un ejemplo (conjunto canónico)

Considérese un sistema formado por dos átomos que no interactúan entre sí, dentro de una caja de volumen V . Suponga que cada uno de los átomos tiene sólo tres estados de energía (cuánticos), con los siguientes valores de energía:

$$\varepsilon_0 = 0, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_*, \quad \varepsilon_2 = 2\varepsilon_*, \quad (10.10)$$

donde ε_* es una unidad de energía. Supóngase que el sistema es cerrado, que está en contacto con un termostato de temperatura T y que se encuentra en equilibrio estadístico. Se quiere determinar la función de partición canónica del sistema bajo la *suposición* de que las partículas obedecen [17]:

- La estadística clásica y son distinguibles.
- La estadística clásica y son indistinguibles.

- La estadística cuántica y son fermiones.
- La estadística cuántica y son bosones.

El ejemplo tiene un doble propósito: (i) hacer énfasis en algunas diferencias fundamentales entre las estadísticas clásica y cuántica, al igual que entre fermiones y bosones; (ii) servir de preparación para el tratamiento de los gases ideales cuánticos que se hará en las siguientes secciones de este capítulo.

Estadísticas clásicas (a, b)

La descripción de las partículas clásicas se hace en el espacio de fase. Como los átomos son independientes, es suficiente trabajar en el espacio de fase de una partícula y determinar la función de partición Z_μ para una partícula típica (digamos, la μ -ésima), caracterizada por el hamiltoniano $H_\mu(q_\mu, p_\mu)$. La función de partición se obtiene de (6.53), la cual se calcula con ayuda de (5.82),

$$d\Gamma_\mu \rightarrow \mathcal{N}(E, V, 2) = \omega(E, V, 2) \frac{dE}{\varepsilon_*}, \quad \Delta E = dE \rightarrow 0, \quad (10.11)$$

donde, la densidad de estados (q_μ, p_μ) es ahora dada por

$$\begin{aligned} \omega(E, V, 2) &= \delta\left(\frac{H_\mu(q_\mu, p_\mu) - 0}{\varepsilon_*}\right) \\ &+ \delta\left(\frac{H_\mu(q_\mu, p_\mu) - \varepsilon_*}{\varepsilon_*}\right) + \delta\left(\frac{H_\mu(q_\mu, p_\mu) - 2\varepsilon_*}{\varepsilon_*}\right). \end{aligned} \quad (10.12)$$

Es decir,

$$Z_\mu = \exp(-\beta 0) + \exp(-\beta\varepsilon_*) + \exp(-\beta 2\varepsilon_*). \quad (10.13)$$

La función de partición del sistema de dos átomos *indistinguibles* se obtiene por aplicación de (6.52), incluyendo el factor $\nu! = 2!$; en el caso de átomos *distinguibles* ese factor se debe substituir por el número 1. Es decir (B , estadística de Boltzmann),

$$\begin{aligned} Z'_B &= \frac{1}{2!} Z_\mu^2, && \text{átomos indistinguibles} \\ Z_B &= Z_\mu^2, && \text{átomos distinguibles.} \end{aligned} \quad (10.14)$$

Estadísticas cuánticas (c, d)

La función de partición canónica (5.96) de un sistema formado por ν partículas con valores propios de energía E_k es dada por

$$Z(\beta, a, \nu) = \sum_k \exp(-\beta E_k), \quad (\text{suma sobre estados}) \quad (10.15)$$

donde E_k es la energía del sistema cuando éste está en el estado k -ésimo (ver convención (10.7)).

Considérese ahora el caso de dos partículas cuánticas idénticas ($\nu = 2$), no interactuantes, tales que cada partícula sólo puede tomar tres valores de energía: $0, \epsilon_*, 2\epsilon_*$ (ver (10.2) y Figura 10.1). La energía $E_n := E_{n_0, n_1, n_2}$ del sistema se puede caracterizar por los números de ocupación (n_0, n_1, n_2) , los cuales son enteros positivos (≥ 0) que satisfacen:

$$n_0 + n_1 + n_2 = 2 \quad (\nu = 2 \text{ partículas}) \quad (10.16)$$

$$n_0 \times 0 + n_1 \epsilon_* + n_2 2\epsilon_* = E_{n_0, n_1, n_2}. \quad (10.17)$$

En concordancia con las anteriores ligaduras y con (10.9), el Cuadro 10.2 muestra los valores que son permitidos para las tripletas (n_0, n_1, n_2) , en el caso de fermiones y de bosones.

Cuadro 10.2. Valores permitidos para los números de ocupación (n_0, n_1, n_2) en el caso de un sistema de dos partículas y tres estados de energía.

	(n_0, n_1, n_2)
fermiones	$(0, 1, 1), (1, 1, 0), (1, 0, 1)$
bosones	$(0, 1, 1), (1, 1, 0), (1, 0, 1), (2, 0, 0), (0, 2, 0), (0, 0, 2)$

La función de partición canónica (10.15) se puede expresar, entonces, en términos de los números de ocupación (n_0, n_1, n_2) :

$$Z_{FD} = \sum_{n_0=0}^1 \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \exp(-\beta E_{n_0, n_1, n_2}), \quad \text{fermiones,} \quad (10.18)$$

$$Z_{BE} = \sum_{n_0=0}^2 \sum_{n_1=0}^2 \sum_{n_2=0}^2 \exp(-\beta E_{n_0, n_1, n_2}), \quad \text{bosones.} \quad (10.19)$$

donde $E_n = E_{n_0, n_1, n_2}$ es la energía total del sistema y (n_0, n_1, n_2) designa los números de ocupación de los estados de energía $(0, \epsilon, 2\epsilon)$, respectivamente. Es decir, en el caso de *fermiones*:

$$\begin{aligned} Z_{FD} &= \sum_{n_0=0}^1 \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \exp[-\beta(n_0 \times 0 + n_1 \epsilon_* + n_2 2\epsilon_*)] \\ &= \exp(-\beta 3\epsilon_*) + \exp(-\beta \epsilon_*) + \exp(-\beta 2\epsilon_*) \\ &= \exp(-\beta \epsilon_*) \underbrace{[1 + \exp(-\beta \epsilon_*) + \exp(-\beta 2\epsilon_*)]}_{\text{átomos clásicos distinguibles}}. \end{aligned}$$

Similarmente, en el caso de *bosones*:

$$\begin{aligned} Z_{BE} &= \sum_{n_0=0}^2 \sum_{n_1=0}^2 \sum_{n_2=0}^2 \exp[-\beta(n_0 \times 0 + n_1 \epsilon_* + n_2 2\epsilon_*)] \\ &= Z_{FD} + 1 + \exp(-\beta 2\epsilon_*) + \exp(-\beta 4\epsilon_*) \\ &= \exp(-\beta \epsilon_*) \underbrace{[1 + \exp(-\beta \epsilon_*) + \exp(-\beta 2\epsilon_*)]}_{\text{átomos clásicos distinguibles}} \\ &\quad + 1 + \exp(-\beta 2\epsilon_*) + \exp(-\beta 4\epsilon_*) \\ &= \underbrace{[1 + \exp(-\beta \epsilon_*) + \exp(-\beta 2\epsilon_*)]}_{\text{átomos clásicos distinguibles}} [1 + \exp(-\beta 2\epsilon_*)] \end{aligned}$$

La última identidad se verifica fácilmente introduciendo la variable auxiliar $u := \exp(-\beta \epsilon_*)$ y desarrollando el producto.

10.2 Gases ideales via el conjunto grancanónico

La probabilidad de encontrar el sistema físico con ν partículas y que éste esté en el estado cuántico $|\phi_n(\nu)\rangle$, con energía $E_k(V, \nu)$, se obtiene combinando (5.124) y (5.126):

$$\begin{aligned} P_k(\nu) &= \exp(-\alpha - \beta E_k(V, \nu) - \gamma \nu) \\ &= \frac{1}{Z(\beta, V)} \exp(-\beta E_k(V, \nu) - \gamma \nu). \end{aligned} \quad (10.20)$$

En el caso del gas ideal cuántico, la función de partición grancanónica (5.126) se determina como sigue:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta, V) &:= \exp(\alpha) \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\gamma\nu) \sum_k \exp(-\beta E_k(V, \nu)) \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\gamma\nu) \underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots}_{\dots} \exp\left(-\beta \sum_{\nu=0}^{\infty} n_{\nu} \epsilon_{\nu}\right). \end{aligned} \quad (10.21)$$

donde la última línea surge de reemplazar la suma sobre k por la suma sobre los números de ocupación (ver ecuaciones (10.6) y (10.7)). El paso siguiente consiste en usar (10.8) y tener en cuenta que sumar sobre el número de partículas ν es equivalente a sumar sobre todos los valores posibles de los números de ocupación (n_1, n_2, n_3, \dots) , para obtener

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta, V) &= \underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots}_{\dots} \exp\left[-\sum_{\nu=0}^{\infty} (\gamma + \beta \epsilon_{\nu}) n_{\nu}\right] \\ &= \underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots}_{\dots} \prod_{\nu=0}^{\infty} \exp[-(\gamma + \beta \epsilon_{\nu}) n_{\nu}] \\ &= \left[\sum_{n_1} \exp[-(\gamma + \beta \epsilon_1) n_1] \right] \left[\sum_{n_2} \exp[-(\gamma + \beta \epsilon_2) n_2] \right] \dots \\ &= \prod_{\nu=0}^{\infty} \left[\sum_{n_{\nu}} \exp[-(\gamma + \beta \epsilon_{\nu}) n_{\nu}] \right]. \end{aligned} \quad (10.22)$$

En el caso de fermiones la suma en la expresión anterior sólo tiene dos contribuciones (ver Figura 10.2), que se originan en los valores permitidos para n_{ν} ($= 0, 1$). En el caso de bosones ($n_{\nu} = 0, 1, 2, \dots$) la suma en (10.22) es una suma geométrica,

$$1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots = \frac{1}{1-x}, \quad |x| < 1. \quad (10.23)$$

con $x = \exp[-(\gamma + \beta \epsilon_{\nu})]$. El criterio de convergencia $|x| < 1$, en conjunto con $\epsilon_0 = 0$ y con $\beta \epsilon_{\nu} > 0$, exige que para *bosones*

$$0 < \exp(-\gamma) < 1, \quad \gamma = -\beta\mu > 0, \quad (10.24)$$

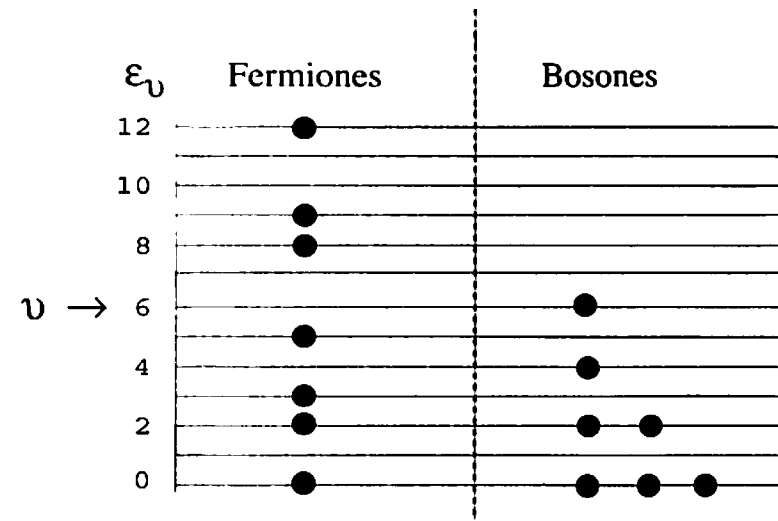


Figura 10.2. La especificación del estado de una partícula dentro de una caja tridimensional de volumen V requiere de cuatro números cuánticos $v := (n_x, n_y, n_z, \mu_z)$. Los fermiones idénticos y los bosones idénticos se diferencian en los valores que son permitidos para los números de ocupación n_{ν} de los estados (n_x, n_y, n_z, μ_z) .

donde la igualdad conecta el multiplicador de Lagrange γ con el potencial químico μ del gas ideal de bosones (ver (5.141)); esto es, en un sistema de bosones idénticos el potencial químico sólo puede tomar valores negativos, $\mu < 0$ (ver Figura 10.4).

Los resultados para bosones y fermiones se pueden agrupar en una única fórmula,

$$\mathcal{Z}(\beta, V) = \exp(\alpha) = \prod_{\nu=0}^{\infty} [1 + \vartheta \exp(-\gamma - \beta \epsilon_{\nu})]^{\vartheta}, \quad (10.25)$$

donde distinguimos los casos con el parámetro

$$\begin{aligned} \vartheta &:= +1 && \text{fermiones,} \\ \vartheta &:= -1 && \text{bosones.} \end{aligned} \quad (10.26)$$

La expresión (10.25), que es válida para un número arbitrario de dimensiones (gases unidimensionales, bidimensionales, tridimensionales), es el punto de partida para la determinación de las propiedades termodinámicas del sistema en un estado de equilibrio estadístico. Ver las relaciones (5.143), (5.145), (5.146).

10.3 Número promedio de ocupación

En el conjunto grancanónico el potencial termodinámico de interés se construye mediante la relación (5.143), la cual en conjunto con (10.25) y con la transformación $\gamma = -\beta\mu$, conducen a la expresión

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -kT \ln Z(\beta, V) \\ &= -kT\vartheta \sum_{v=0}^{\infty} \ln [1 + \vartheta \exp(-\gamma - \beta\varepsilon_v)] \\ &= -kT\vartheta \sum_{v=0}^{\infty} \ln (1 + \vartheta \exp[\beta(\mu - \varepsilon_v)]). \end{aligned} \quad (10.27)$$

El número promedio de partículas se obtiene de (5.145),

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\exp[\beta(\mu - \varepsilon_v)]}{1 + \vartheta \exp[\beta(\mu - \varepsilon_v)]}, \quad (10.28)$$

donde usamos $\vartheta^2 = 1$. Por su parte, al calcular en la ecuación (10.8) el promedio estadístico y combinar con (10.28), se obtiene

$$\bar{N} = \sum_{v=0}^{\infty} \bar{n}(\varepsilon_v) = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_v - \mu)] + \vartheta}. \quad (10.29)$$

Se concluye que el *número promedio de ocupación* es dado por²

$$\bar{n}_v := \bar{n}(\varepsilon_v) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_v - \mu)] + \vartheta}. \quad (10.30)$$

Esta relación se denomina *estadística de Fermi-Dirac* (FD) en el caso de fermiones ($\vartheta = +1$), *estadística de Bose-Einstein* (BE) en el sistema de bosones ($\vartheta = -1$) y *estadística de Boltzmann* (B) si es un gas ideal de partículas clásicas ($\vartheta = 0$). En la Figura 10.3 se observa que las tres estadísticas tienen el mismo comportamiento en el límite de grandes valores positivos de $x := \beta(\varepsilon_v - \mu) = (\varepsilon_v - \mu)/(kT)$ y que difieren una de otra a medida que x disminuye.

A su vez, de (10.29) se obtiene la cantidad

² En (10.30), se denomina *fugacidad* del gas a la cantidad $z := \exp(\beta\mu)$.

$$p_v := \frac{\bar{n}_v}{\bar{N}} = \left(\sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_v - \mu)] + \vartheta} \right)^{-1} \times \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_v - \mu)] + \vartheta}, \quad (10.31)$$

que representa la probabilidad de encontrar una partícula con energía ε_v , cuando el sistema está en equilibrio estadístico a temperatura T . En el caso particular de la *estadística de Boltzmann* ($\vartheta = 0$), la expresión anterior adopta la forma

$$p_B(\varepsilon_v) = \frac{1}{Z_B(\beta, V)} \exp(-\beta\varepsilon_v), \quad (\text{B}), \quad (10.32)$$

con la función de partición canónica de una partícula,

$$Z_B(\beta, V) := \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_v) = \left[\sum_{n_x=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_x n_x^2) \right]^3. \quad (10.33)$$

El término de la derecha surge del uso de la expresión (10.2) para los niveles de energía de una partícula y de seleccionar una caja cúbica de aristas $a_1 = a_2 = a_3 = V^{1/3}$.

10.4 La distribución de Boltzmann

10.4.1 El límite clásico

Pártase de la expresión (10.27) para $\Omega(T, V, \mu)$, el potencial termodinámico, y recuérdese el desarrollo en series de potencias [132]

$$\begin{aligned} \ln(1 + \vartheta x) &= \vartheta \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-\vartheta)^{\ell+1}}{\ell} x^{\ell} \\ &= \vartheta \left[x - \frac{\vartheta}{2} x^2 + \frac{1}{3} x^3 - \frac{\vartheta}{4} x^4 + \dots \right], \quad \vartheta = \pm 1, \end{aligned} \quad (10.34)$$

$-1 < x \leq 1$ si $\vartheta = +1,$
 $-1 \leq x < 1$ si $\vartheta = -1,$

donde las últimas dos líneas son las condiciones de convergencia.

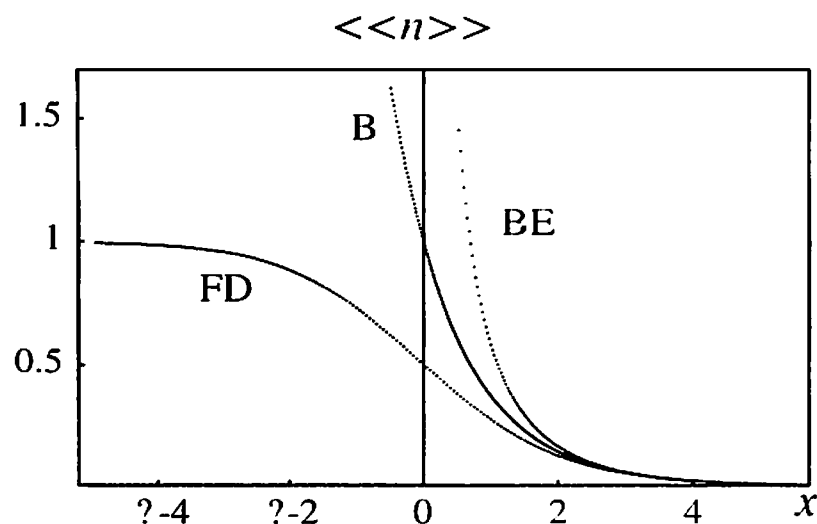


Figura 10.3. Distribuciones de Bose Einstein (BE, $\vartheta = -1$), Fermi Dirac (FD, $\vartheta = 1$) y Boltzmann (B, $\vartheta = 0$), las cuales se describen por $\bar{n}_v = 1/[\exp(x) + \vartheta]$.

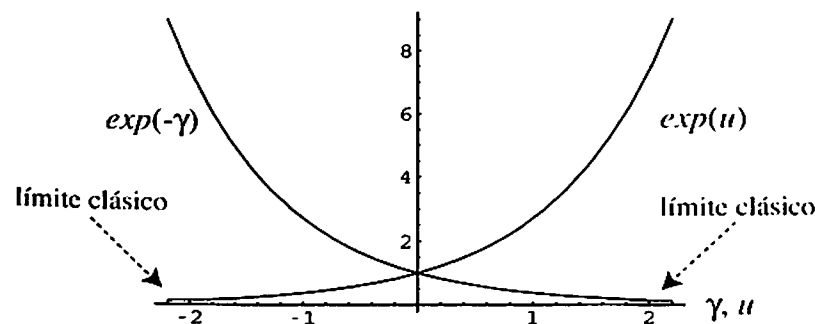


Figura 10.4. Comportamiento de $\exp(-\gamma)$ como función de γ y de $\exp(u)$ como función de u , donde $u := -\gamma = \mu/(kT)$. El límite clásico se obtiene en la región $0 \leq \exp(-\gamma) = \exp(\mu/(kT)) \ll 1$.

Considérese ahora el caso (límite clásico)

$$0 \leq \exp(-\gamma) = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \ll 1, \quad (10.35)$$

que corresponde a valores positivos grandes de γ o, equivalentemente, valores negativos del potencial químico μ y altas temperaturas (Figura 10.4); recuérdese también (10.24). Bajo estas condiciones, la principal contribución a la suma (10.27) proviene del primer término del

desarrollo de $\ln(1 + \vartheta x)$:

$$\begin{aligned} \Omega_{cl}(T, V, \mu) &= -kT \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\beta \epsilon_v) \\ &= -kT \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) Z_B(\beta, V), \end{aligned} \quad (10.36)$$

donde $\gamma = -\mu/(kT)$ y $Z_B(\beta, V)$ es la función de partición canónica para una partícula de Boltzmann (es decir, una partícula clásica sin espín). Podemos usar la primera línea de (10.36) y repetir el procedimiento que dió origen a la ecuación (10.28):

$$\bar{n}_{cl} = -\left(\frac{\partial \Omega_{cl}}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp[\beta(\mu - \epsilon_v)]. \quad (10.37)$$

En similitud con (10.29) y en el límite bajo consideración, el número promedio de ocupación es $\bar{n}_v = \exp[\beta(\mu - \epsilon_v)]$. Nótese que este resultado coincide con la estadística de Boltzmann que se obtiene asignando el valor $\vartheta = 0$ a la expresión (10.30).

Para el cálculo de la función de partición canónica (10.33) hacemos uso de la fórmula de Poisson [133] (ver apéndice E)

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\sigma^2 n^2) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi^2}{\sigma^2} n^2\right) \right] \quad (10.38)$$

Si en (10.33) hacemos la identificación $\sigma^2 = \beta \epsilon_*$ y recordamos que $\epsilon_* := [\pi \hbar / (\sqrt{2m} V^{1/3})]^2$, entonces,

$$\begin{aligned} \frac{\pi^2}{\sigma^2} &= \frac{\pi^2}{\beta \epsilon_*} = \frac{kT}{\epsilon_*} \pi^2 = (2\sqrt{\pi} V^{1/3})^2 \frac{2\pi m kT}{(2\pi \hbar)^2} \\ &= \left(\frac{2\sqrt{\pi} V^{1/3}}{\lambda}\right)^2, \end{aligned} \quad (10.39)$$

resultado que conecta con la longitud de onda de de Broglie (6.30),

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{2\pi \hbar}{\sqrt{2\pi m kT}}, \quad \frac{1}{\lambda} := \frac{\sqrt{2\pi m kT}}{2\pi \hbar} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{1}{\lambda}. \quad (10.40)$$

La expresión (10.39) indica que $\pi^2/\sigma^2 \gg 1$ cuando $2\sqrt{\pi}V^{1/3}$ es grande en comparación de la longitud de onda térmica de de Broglie λ ; esto es, para altas temperaturas, cuando el espaciamiento de los niveles de energía de una partícula libre de masa m , en un recipiente macroscópico de volumen V , es extremadamente pequeño comparado con kT . Bajo estas circunstancias, en la fórmula de Poisson las exponenciales de la derecha tienden a cero, lo que equivale a aproximar³ la función de partición canónica (10.33) mediante una integral

$$\begin{aligned} Z_B(\beta, V) &\approx \left(\int_0^\infty \exp(-\beta \varepsilon_* n_r^2) dn_r \right)^3 \\ &= \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta \varepsilon_*}} \right)^3 = \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} \frac{V}{\lambda^3}. \end{aligned} \quad (10.41)$$

Al combinar los resultados anteriores, (10.36) adopta la forma

$$\begin{aligned} \Omega_{cl}(T, V, \mu) &= -kT \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{3/2} \frac{V}{\lambda^3} \\ &= -kT \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi mkT)^{3/2}. \end{aligned} \quad (10.42)$$

10.4.2 Desviaciones del comportamiento clásico

Con excepción de los puntos $x = \pm 1$, la expansión (10.34) de la función $\ln(1 + \vartheta x)$ converge en el intervalo $-1 < x < 1$. Como $x := \exp(\beta\mu)$ sólo toma valores positivos, entonces, hacemos uso de (10.34) para considerar las desviaciones del comportamiento clásico, en el intervalo

$$0 < \exp(-\gamma) = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) < 1. \quad (10.43)$$

La expansión (10.34) permite expresar (10.27) en la forma

³ En (10.33) la suma comienza en 0; en la fórmula de Poisson en 1. Usamos, además, la aproximación $\sqrt{\pi}/\sigma + 1 \approx \sqrt{\pi}/\sigma$, cuando $\pi^2/\sigma^2 \gg 1$.

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -kT \vartheta \sum_{v=0}^{\infty} \ln(1 + \vartheta \exp[\beta(\mu - \varepsilon_v)]) \\ &= -kT \vartheta \sum_{v=0}^{\infty} \vartheta \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-\vartheta)^{\ell+1}}{\ell} [\exp[\beta(\mu - \varepsilon_v)]]^\ell \\ &= -kT \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-\vartheta)^{\ell+1}}{\ell} \exp(\beta\ell\mu) \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\beta\ell\varepsilon_v). \end{aligned} \quad (10.44)$$

Esto es, si $0 < \exp(\beta\mu) < 1$, entonces,

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-\vartheta)^{\ell+1}}{\ell} \exp(\beta\ell\mu) Z_B(\ell\beta, V), \quad (10.45)$$

donde $Z_B(\ell\beta, V)$ es la función de partición (10.33), con el cambio $\beta \rightarrow \beta\ell$. Como $\beta\ell = (k(T/\ell))^{-1}$, la contribución ℓ -ésima equivale a reducir la temperatura del sistema de T a T/ℓ , dejando inmodificado el potencial químico $\mu(T)$.

En comparación con el comportamiento clásico que describe la estadística de Boltzmann, los efectos cuánticos aparecen en (10.45) principalmente por dos razones:

- Por la naturaleza de las partículas (fermiones $\vartheta = 1$, bosones $\vartheta = -1$).
- Por el cambio en la longitud de onda térmica de de Broglie (10.40) debido ahora a la presencia del parámetro ℓ ,

$$\Lambda_\ell := \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mk(T/\ell)}}, \quad \ell = 1, 2, 3, \dots \quad (10.46)$$

Con el incremento de ℓ la temperatura efectiva $T_{ef} := T/\ell$ disminuye y Λ_ℓ aumenta, de tal manera que a partir de algún L deja de cumplirse la condición $2\sqrt{\pi}V^{1/3} \gg \Lambda_\ell$ (comportamiento clásico) y los efectos mecánico cuánticos son inevitables.

Por definición, un *gas degenerado* es aquel cuyo comportamiento difiere de las propiedades clásicas. En concordancia con (10.35), el límite clásico se obtiene para valores positivos grandes de γ . Este hecho que sugiere que el parámetro $\gamma = -\beta\mu$ es una medida apropiada

del grado de degeneración: (a) *degeneración débil* si γ es un número negativo ($\gamma < 0$) cercano a cero y (b) *degeneración intensa* si $\gamma \ll 1$. Por ejemplo, un gas de Fermi-Dirac con degeneración intensa satisface $\mu \gg kT$; en el límite de *degeneración completa* ($T = 0^0$ Kelvin), el número de ocupación $\bar{n}(\varepsilon) = 1$ si $\varepsilon < \mu_0$ y $n(\varepsilon) = 0$ si $\varepsilon > \mu_0$, donde μ_0 es la energía de Fermi (ver sección 10.7).

10.4.3 Propiedades termodinámicas en el límite clásico

Las propiedades termodinámicas del gas ideal se determinan fácilmente empleando los resultados de la sección 5.6.3, en especial las relaciones (5.143), (5.145), (5.146) y (5.147):

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= -PV = -kT \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \nu) \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial \nu} \right)_{T, a}, \quad \bar{\nu} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, a} \\ S &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{a, \mu}, \quad A = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial a} \right)_{T, \mu} \\ U &= \bar{E} = \Omega + TS + \mu \bar{\nu}.\end{aligned}\quad (10.47)$$

En general, el potencial termodinámico $\Omega(T, V, \mu)$ se determina por (10.27), la cual en el límite clásico se reduce a (10.42):

$$\Omega_{cl}(T, V, \mu) = - \left(\frac{2\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) V. \quad (10.48)$$

En consecuencia, en equilibrio termodinámico y en el límite clásico, el gas ideal cuántico tiene una presión P y un número promedio de partículas $\bar{\nu}$:

$$\begin{aligned}P &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} \\ &= \left(\frac{2\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right),\end{aligned}\quad (10.49)$$

$$\begin{aligned}\bar{\nu} &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} \\ &= \left(\frac{2\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) V \\ &= \frac{V}{\Lambda^3} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right).\end{aligned}\quad (10.50)$$

Estas expresiones se combinan para dar la ecuación de estado

$$PV = \bar{\nu}kT. \quad (10.51)$$

Igualmente, en el límite clásico, la entropía del gas ideal es

$$\begin{aligned}S &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \\ &= \left(\frac{2\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \left[\frac{5}{2}k - \frac{\mu}{T} \right] V \\ &= \left[\frac{5}{2}k - \frac{\mu}{T} \right] \bar{\nu}.\end{aligned}\quad (10.52)$$

Si usamos (10.50) para despejar el potencial químico μ y substituímos ese resultado en (10.52), obtenemos la *fórmula de Sackur-Tetrode* (6.29) para la entropía del gas ideal clásico:

$$S(E, V, \bar{\nu}) = k\bar{\nu} \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \frac{V}{\bar{\nu}} e^{5/2} \right]. \quad (10.53)$$

Finalmente, la última relación (10.47) da la energía interna:

$$U = \frac{3}{2} \bar{\nu} kT. \quad (10.54)$$

10.5 Densidad de estados cuánticos

Los niveles de energía de una partícula de masa m confinada en una caja de volumen V están dados por la expresión (10.2). En términos

de la masa m_e del electrón, de la unidad atómica de distancia $a_0 = \hbar^2/(m_e e^2)$ y de la unidad atómica de energía e^2/a_0 ,

$$\varepsilon_* := \frac{a_0}{e^2} \left[\frac{\pi \hbar}{\sqrt{2m} V^{1/3}} \right]^2 \frac{e^2}{a_0} = \left[\frac{\pi a_0}{\sqrt{2(m/m_e)} V^{1/3}} \right]^2 \frac{e^2}{a_0} \quad (10.55)$$

esto es, ε_* es muy pequeña cuando el volumen de la caja tiene dimensiones macroscópicas ($V^{1/3} \gg a_0 = 5.29177249 \times 10^{-11} \text{ m}$).

El resultado anterior implica que una partícula, confinada dentro de un recipiente macroscópico, tiene niveles de energía que están muy estrechamente espaciados y que ellos forman prácticamente un continuo de energía. Por lo tanto se puede introducir la *densidad de estados* mediante la siguiente definición⁴:

$$g(\varepsilon)d\varepsilon := \text{número de estados cuánticos de una partícula con energía en el intervalo } [\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]. \quad (10.56)$$

En lo que sigue queremos determinar la densidad de estados $g(\varepsilon)$ en el caso general de una partícula de masa m , espín s , de f grados de libertad, con hamiltoniano

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{\partial^2}{\partial x_f^2} \right], \quad (10.57)$$

restringida a permanecer dentro de una caja f -dimensional con aristas (a_1, a_2, \dots, a_f) ; es decir, con volumen $V := a_1 a_2 \dots a_f$. El hamiltoniano \hat{h} tiene valores propios

$$\varepsilon(n_1, n_2, \dots, n_f) = \varepsilon_* V^{2/f} \left[\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \dots + \frac{n_f^2}{a_f^2} \right], \quad (10.58)$$

donde (n_1, n_2, \dots, n_f) son enteros positivos ($n_k \geq 1$) y

$$\varepsilon_* := \left[\frac{\pi \hbar}{\sqrt{2m} V^{1/f}} \right]^2, \quad V = a_1 a_2 \dots a_f. \quad (10.59)$$

⁴ A cada estado cuántico, que se caracteriza por cuatro números cuánticos (n_x, n_y, n_z, μ_z) , le corresponde un valor propio de energía (10.2).

La expresión (10.58) se reduce a la ecuación (10.2) en el caso $f = 3$.

La expresión (10.58) se puede reescribir como la ecuación de un elipsoide f -dimensional con semiejes (ver ecuación (C.12))

$$b_n := a_n \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_* V^{2/f}}}, \quad n = 1, 2, \dots, f. \quad (10.60)$$

Por aplicación de (C.14) obtenemos el volumen encerrado por el elipsoide f -dimensional correspondiente a la energía ε :

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_f(\varepsilon) &:= \mathcal{V}_f(b_1, b_2, \dots, b_f) = \frac{\pi^{f/2}}{\Gamma(\frac{f}{2} + 1)} b_1 b_2 \dots b_f \\ &= \frac{\pi^{f/2} V}{\Gamma(\frac{f}{2} + 1)} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_* V^{2/f}} \right)^{f/2} = \frac{\pi^{f/2}}{\Gamma(\frac{f}{2} + 1)} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_*} \right)^{f/2}. \end{aligned} \quad (10.61)$$

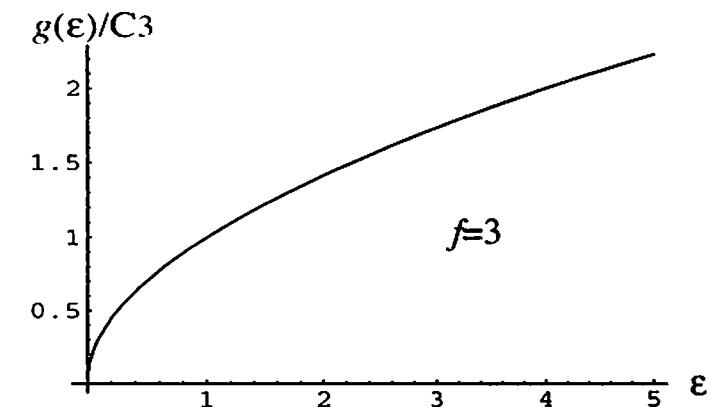


Figura 10.5. Comportamiento de la densidad de estados $g(\varepsilon) = C_3 \varepsilon^{1/2}$.

La cantidad $g(\varepsilon)d\varepsilon$ se determina, entonces, contando el número de puntos (n_1, n_2, \dots, n_f) que están en el octante positivo⁵ entre los elipsoides de energía ε y $\varepsilon + d\varepsilon$. Como los números cuánticos (n_1, n_2, \dots, n_f) varían en saltos de una unidad, entonces, a cada punto le podemos asociar un volumen unitario, de tal manera que

⁵ En un espacio de f dimensiones el elipsoide tiene 2^f octantes.

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{(2s+1)}{2^f} \times \frac{dV_f(\varepsilon)/d\varepsilon}{1} d\varepsilon$$

$$= \frac{(2s+1)}{2^f} \frac{f}{2} \left(\frac{\pi}{\varepsilon_*}\right)^{f/2} \frac{1}{\Gamma(\frac{f}{2}+1)} \varepsilon^{(f/2)-1} d\varepsilon, \quad (10.62)$$

donde se divide entre 2^f para tener en cuenta sólo el octante positivo y se multiplica por $(2s+1)$ debido al degeneramiento de la energía con respecto al número cuántico magnético de espín.

La sustitución de (10.59) en la ecuación anterior y la propiedad $\Gamma(u+1) = u\Gamma(u)$ conducen finalmente a la siguiente expresión para la densidad de estados:

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = C_f \varepsilon^{(f/2)-1} d\varepsilon, \quad (10.63)$$

con la cantidad auxiliar

$$C_f := \underbrace{(2s+1) \left(\frac{2m}{(2\pi\hbar)^2}\right)^{f/2} \frac{\pi^{f/2}}{\Gamma(f/2)}}_{=: c_f} V. \quad (10.64)$$

Cuadro 10.3. Densidad de estados de un gas ideal cuántico en una caja f dimensional.

f	V	$C_f := c_f V$	$g(\varepsilon)$
1	L	$(2s+1) \left(\frac{2m}{(2\pi\hbar)^2}\right)^{1/2} V$	$C_1 \varepsilon^{-1/2}$
2	$L_1 L_2$	$(2s+1) \left(\frac{2m}{(2\pi\hbar)^2}\right) \pi V$	C_2
3	$L_1 L_2 L_3$	$(2s+1) 2\pi \left(\frac{2m}{(2\pi\hbar)^2}\right)^{3/2} V$	$C_3 \varepsilon^{1/2}$

Con la ayuda de los valores $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(1) = 1$, $\Gamma(3/2) = (1/2)\sqrt{\pi}$, se genera el Cuadro 10.3 que muestra la dependencia de la densidad de estados con el número f de grados de libertad de las partículas. En las secciones siguientes nuestro interés se centrará en el caso tridimensional ($f = 3$, ver Figura 10.5):

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = C_3 \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = c_3 V \varepsilon^{1/2} d\varepsilon, \quad (f = 3). \quad (10.65)$$

10.6 Propiedades termodinámicas del gas ideal

10.6.1 El papel especial del estado base

El número promedio de partículas en el estado base es dado por

$$n_0 := \bar{n}(\varepsilon_0) = \frac{1}{\exp(\gamma + \beta\varepsilon_0) + \vartheta}, \quad (10.66)$$

donde $\gamma = -\beta\mu = -\mu/(kT)$. De esta expresión se concluye que \bar{n}_0 sólo es relevante en sistemas de bosones ($\vartheta = -1$), ya que en este caso \bar{n}_0 puede llegar a ser muy grande cuando $\gamma + \beta\varepsilon_0$ se aproxima a cero (fenómeno de condensación de bosones). En el caso de fermiones ($\vartheta = 1$), como consecuencia del principio de exclusión de Pauli el número \bar{n}_0 está entre 0 y 1.

Redefinición del cero de energía. Las expresiones (10.66) y (10.30) sugieren la introducción de una cantidad auxiliar γ_0 y de una transformación lineal de la escala de energía, así:

$$\gamma_0 := \gamma + \beta\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_0 - \mu}{kT}, \quad \varepsilon' := \varepsilon - \varepsilon_0. \quad (10.67)$$

Es decir, en la escala ε' el estado base tiene energía cero y, en virtud de la identidad $\beta\varepsilon + \gamma = \beta\varepsilon' + \gamma_0$, el número promedio de ocupación (10.30) se expresa en la forma

$$\bar{n}(\varepsilon') = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon' + \gamma_0) + \vartheta}. \quad (10.68)$$

10.6.2 Transformación de sumas en integrales

La densidad de estados (10.65), para una partícula en tres dimensiones ($f = 3$), permite la determinación de las propiedades termodinámicas del gas ideal con base en la siguiente observación. En concordancia con (10.68), désignese por $\bar{n}(\varepsilon) := \bar{n}(\varepsilon')$ el número promedio de partículas con energía ε y sea $g(\varepsilon)d\varepsilon$ el número de estados mecánico cuánticos con energía entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$. Entonces⁶,

⁶ Con base en (10.67), con el propósito de simplificar la notación se redefinen los nombres de las variables mediante las sustituciones $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon$ y $\gamma_0 \rightarrow \gamma$.

$$\bar{n}(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon = \text{número promedio de partículas con energía en el rango entre } \varepsilon \text{ y } \varepsilon + d\varepsilon. \quad (10.69)$$

El número promedio total de partículas $\bar{\nu}$, la energía interna del sistema $U := \bar{E}$ y la ecuación de estado –ver (10.27) y la primera ecuación (10.47)– se determinan mediante las expresiones

$$\bar{\nu} = \bar{n}_0 + \int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (10.70)$$

$$\bar{E} = \int_0^\infty \varepsilon \bar{n}(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (10.71)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\Omega(T, V, \mu)}{kT} &= \frac{PV}{kT} = \ln Z(\beta, V, \nu) \\ &= \vartheta \ln(1 + \vartheta \exp(-\gamma)) \\ +\vartheta \int_0^\infty \ln(1 + \vartheta \exp[\beta(\mu - \varepsilon)]) g(\varepsilon)d\varepsilon. \end{aligned} \quad (10.72)$$

$$PV = \frac{2}{3}\bar{E}. \quad (10.73)$$

Varias anotaciones son pertinentes: (i), El parámetro ϑ distingue las estadísticas: Bose–Einstein ($\vartheta = -1$), Boltzmann ($\vartheta = 0$) y Fermi–Dirac ($\vartheta = +1$). (ii), En (10.72), el término $\vartheta \ln(1 + \vartheta \exp(-\gamma))$ es la contribución del estado base a la ecuación de estado $PV/(kT)$. (iii), Nótese que el aporte del estado base debe tenerse en cuenta de manera explícita debido a que $g(\varepsilon = 0) = 0$ implica que este estado no contribuye en las integrales que intervienen en (10.70)–(10.73). (iv), La relación (10.73) se obtiene por substitución de (10.65) en (10.72) e integración por partes de la expresión resultante.

10.6.3 Propiedades termodinámicas

Para la determinación del número promedio de partículas $\bar{\nu}$ y de la energía interna del sistema $U := \bar{E}$ hacemos uso de la expresión

(10.65) para la densidad de estados $g(\varepsilon) = C_3 \varepsilon^{1/2}$ y de la ecuación (10.30) para el número promedio de ocupación,

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon + \gamma) + \vartheta}, \quad \gamma = -\beta\mu, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (10.74)$$

La substitución de estas expresiones en (10.70) y en (10.71) sugiere la introducción de las siguientes cantidades auxiliares⁷:

$$\begin{aligned} F_n(\gamma, \vartheta) &:= \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty \frac{z^n}{\exp(z + \gamma) + \vartheta} dz \\ &= \frac{\beta^{n+1}}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n}{\exp(\beta\varepsilon + \gamma) + \vartheta} d\varepsilon, \quad n > -1. \end{aligned} \quad (10.75)$$

donde el parámetro γ está restringido a los siguientes valores:

$$\begin{aligned} -\infty < \gamma < \infty, & \text{ estadística FD, } \vartheta = +1, \\ -\infty < \gamma < \infty, & \text{ estadística B, } \vartheta = 0, \\ 0 < \gamma < \infty, & \text{ estadística BE, } \vartheta = -1. \end{aligned} \quad (10.76)$$

Como $\Gamma(n+1)$ es la función gamma (C.5) con $u = n+1$,

$$\frac{\Gamma(n+1)}{\beta^{n+1}} = \int_0^\infty \varepsilon^n \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon, \quad (n > -1), \quad (10.77)$$

entonces, en la estadística de Boltzmann se tiene $F_n(\gamma, \vartheta = 0) = \exp(-\gamma)$. Por otro lado, diferenciación de (10.75) con respecto a γ e integración por partes conducen a la identidad

$$\frac{\partial}{\partial \gamma} F_n(\gamma, \vartheta) = F_{n-1}(\gamma, \vartheta), \quad n > 0. \quad (10.78)$$

Las Figuras 10.6 y 10.7 ilustran el comportamiento de las funciones $F_n(\gamma, \vartheta)$ en comparación con la función $\exp(-\gamma)$ de la estadística de Boltzmann.

⁷ Las cantidades (10.75) se calculan en *Mathematica* definiendo la función

$$F[n-, \gamma-, \vartheta-] := \frac{1}{\text{Gamma}[n+1]} \text{Integrate}\left[\frac{z^n}{\text{Exp}[z + \gamma] + \vartheta}, \{z, 0, \infty\}\right]$$

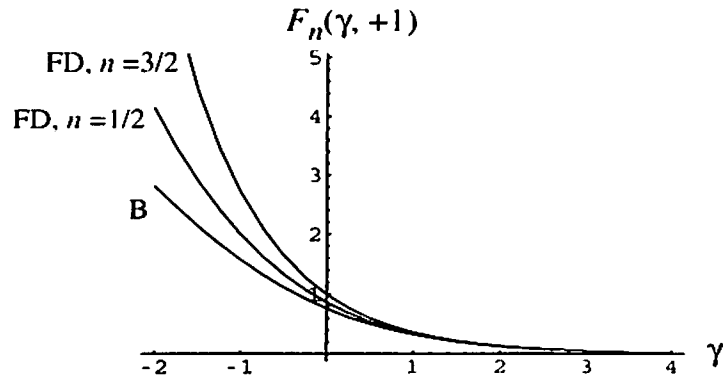


Figura 10.6. Estadística de Fermi-Dirac (FD): Comparación de las funciones $F_{1/2}(\gamma, 1)$ y $F_{3/2}(\gamma, 1)$ con el caso de Boltzmann (B), es decir, con $\exp(-\gamma)$.

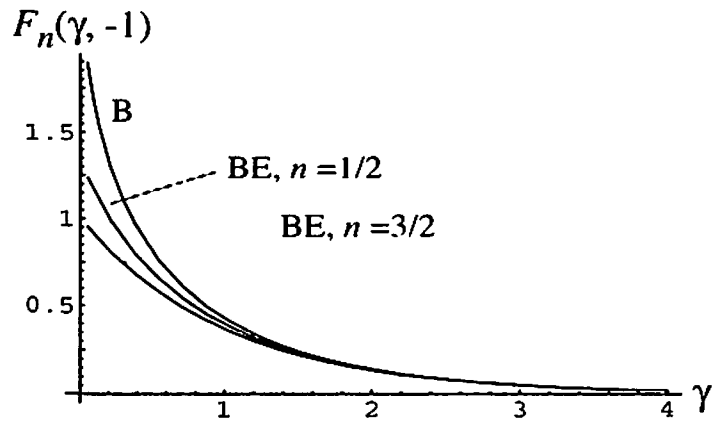


Figura 10.7. Estadística de Bose-Einstein (BE): Comparación de las funciones $F_{1/2}(\gamma, -1)$ y $F_{3/2}(\gamma, -1)$ con el caso de Boltzmann (B), es decir, con $\exp(-\gamma)$.

Por lo anterior, las expresiones (10.70) y (10.71) adoptan la forma

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \bar{n}_0 + C_3 \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp(\beta\varepsilon + \gamma) + \vartheta} d\varepsilon \\ &= \bar{n}_0 + \frac{C_3}{\beta^{3/2}} \Gamma(3/2) F_{1/2}(\gamma, \vartheta), \\ \bar{E} &= C_3 \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp(\beta\varepsilon + \gamma) + \vartheta} d\varepsilon \end{aligned} \quad (10.79)$$

$$= \frac{C_3}{\beta^{5/2}} \Gamma(5/2) F_{3/2}(\gamma, \vartheta), \quad (10.80)$$

donde $\beta = 1/(kT)$ y $C_3 = (2s + 1) 2\pi V [2m/(2\pi\hbar)^2]^{3/2}$ es la constante que se especificó en el Cuadro 10.3 para partículas de masa m , espín s y tres grados de libertad de traslación ($f = 3$).

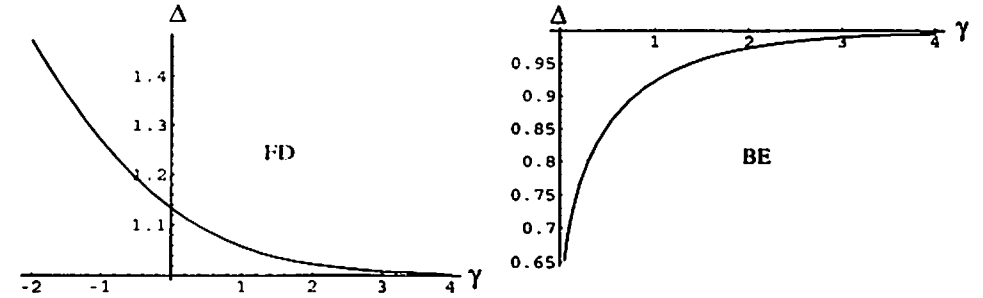


Figura 10.8. Energía promedio de un gas ideal cuántico medida en unidades de la energía de un gas ideal clásico: a la izquierda, fermiones ($\vartheta = +1$); a la derecha, bosones ($\vartheta = -1$). El límite clásico ($\vartheta = 0$) se obtiene cuando $\gamma = -\mu/(kT) \gg 1$. En el eje vertical se usa la abreviación (10.83).

Al tener en cuenta los valores $\Gamma(3/2) = (1/2)\sqrt{\pi}$, $\Gamma(5/2) = (3/4)\sqrt{\pi}$ y $\beta = 1/(kT)$, las expresiones anteriores se combinan para expresar la energía interna en la forma⁸ (Figura 10.8)

$$\bar{E} = \frac{3}{2} [\bar{\nu} - \bar{n}_0] kT \frac{F_{3/2}(\gamma, \vartheta)}{F_{1/2}(\gamma, \vartheta)}. \quad (10.81)$$

Las relaciones (10.81) y (10.73) conllevan a la ecuación de estado

$$PV = \frac{2}{3} \bar{E} = [\bar{\nu} - \bar{n}_0] kT \frac{F_{3/2}(\gamma, \vartheta)}{F_{1/2}(\gamma, \vartheta)}. \quad (10.82)$$

Es decir, sólo las partículas que se encuentren en estados excitados contribuyen a la energía promedio \bar{E} y a la ecuación de estado. Nótese que la cantidad

$$\Delta := \frac{\bar{E}}{(3/2) (\bar{\nu} - \bar{n}_0) kT} \quad (10.83)$$

⁸ En el caso de fermiones \bar{n}_0 es despreciable en comparación con $\bar{\nu} := \bar{\nu}$.

compara la energía promedio del sistema con la contribución a la energía de $(\bar{\nu} - \bar{n}_0)$ partículas clásicas (teorema de equipartición).

Las demás propiedades termodinámicas se obtienen del potencial termodinámico (10.72), $\Omega(T, V, \mu) = -PV = -kT \ln Z(\beta, V, \nu)$.

10.7 Gas de fermiones en el cero absoluto

Cuadro 10.4. Electrones en sólidos metálicos. Energías de Fermi μ_0 en unidades de electrón voltio (eV) y temperaturas de Fermi en unidades de 10^4 Kelvin.

Elemento	μ_0	T_F
Li	4,74	5,51
Ag	5,49	6,38
Cu	7,00	8,16
Au	5,53	6,42

Considérese un gas ideal de fermiones en equilibrio termodinámico a una temperatura muy cercana al cero absoluto, $T \rightarrow 0^+$; es decir, un gas de fermiones completamente degenerado. Para el estudio de las propiedades termodinámicas de este sistema defínase la *energía de Fermi* como el valor del potencial químico $\mu(T)$ cuando la temperatura absoluta tiende a cero

$$\mu_0 := \lim_{T \rightarrow 0^+} \mu(T); \quad (10.84)$$

es decir, como la máxima energía que puede tener un fermión de un sistema termodinámico de fermiones cuando la temperatura tiende al cero absoluto. Igualmente defínase la *temperatura de Fermi* T_F , a través de la relación (k , constante de Boltzmann)

$$kT_F := \mu_0. \quad (10.85)$$

Algunos ejemplos se muestran en el Cuadro 10.4.

Cuando $T \rightarrow 0^+$, los fermiones tienen energía inferior (o a lo sumo igual) a la energía de Fermi μ_0 , lo que permite la simplificación de las

relaciones (10.70)-(10.73), como sigue⁹:

$$\bar{\nu} = \int_0^{\mu_0} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} c_3 V \mu_0^{3/2}, \quad (10.86)$$

$$\bar{E} = \int_0^{\mu_0} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{5} c_3 V \mu_0^{5/2} = \frac{3}{5} \bar{\nu} \mu_0, \quad (10.87)$$

$$P = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{2}{5} \frac{\bar{\nu}}{V} \mu_0. \quad (10.88)$$

La expresiones (10.86) y (10.85) permiten concluir que la temperatura de Fermi está determinada por la densidad de las partículas, su masa y espín:

$$T_F = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mk} \left[\frac{3}{4\pi(2s+1)} \frac{\bar{\nu}}{V} \right]^{2/3}. \quad (10.89)$$

En contraste con el comportamiento de un gas ideal clásico, en las vecindades del cero absoluto el gas ideal de fermiones tiene una energía no nula y una presión no nula.

Los datos del cuadro 10.4 indican que para electrones en metales la temperatura de Fermi es muy alta, del orden de 10^4 Kelvin. Esto implica que los electrones a temperatura ambiente ($T \ll T_F$) se comportan como un gas altamente degenerado; es decir, los efectos cuánticos se manifiestan en su plenitud. Como ejemplo numérico, considérese un bloque de cobre con una densidad de electrones de $8,4 \times 10^{22}$ electrones/cm³, densidad que conlleva a la energía de Fermi y a la temperatura de Fermi del cuadro 10.4.

⁹ En el caso de fermiones el número \bar{n}_0 es despreciable frente al número total de partículas que se encuentran en los estados excitados, $0 \leq \bar{n}_0 \leq 1$. Por otro lado, $\bar{n}(\varepsilon) = 1$ si $\varepsilon \leq \mu_0$ y $\bar{n}(\varepsilon) = 0$ si $\varepsilon > \mu_0$. Úsese también (10.65): $g(\varepsilon)d\varepsilon = c_3 V \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$, con $c_3 = (2s+1) 2\pi [(2m)/(2\pi\hbar)^2]^{3/2}$.

10.8 Condensación de bosones

Sea la oportunidad para complementar lo que se expuso en la sección 10.6.1. Con base en (10.79), el número promedio de bosones se puede escribir en la forma

$$\bar{\nu} = n_0 + n_* \quad (10.90)$$

donde, de (10.66) y (10.79),

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{\exp(\gamma) - 1} \quad (10.91)$$

$$\bar{n}_* := C_3 (kT)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) F_{1/2}(\gamma, -1). \quad (10.92)$$

con

$$\gamma = -\beta\mu = -\frac{\mu}{kT}, \quad \mu < 0, \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}.$$

Es decir, \bar{n}_0 y \bar{n}_* representan los números promedios de bosones en el estado base y en los estados excitados. La Figura 10.7 pone de manifiesto que la función $F_{1/2}(\gamma, -1)$ es una función monótona decreciente de $\gamma \geq 0$, con el valor límite

$$F_{1/2}(\gamma, -1) \leq F_{1/2}(0, -1) = \zeta(3/2) \approx 2,61238, \quad (10.93)$$

donde $\zeta(u)$ es la función zeta de Riemann (apéndice G).

En lo que sigue, con base en la transformación $\gamma = -\mu/(kT)$ considérese que \bar{n}_0 y \bar{n}_* son funciones del potencial químico $\mu(T)$:

$$\bar{n}_0(T, \mu) := \bar{n}_0, \quad \bar{n}_*(T, \mu) := \bar{n}_*. \quad (10.94)$$

Entonces, para un valor dado de la temperatura T , se extraen las siguientes conclusiones:

1. Los números promedios de bosones en el estado base (\bar{n}_0) y en los estados excitados (\bar{n}_*) son funciones crecientes del potencial químico μ .

2. Existe un número limitado de partículas que se pueden colocar en los niveles excitados.
3. En el límite $\mu \rightarrow 0$, \bar{n}_* permanece finito mientras que \bar{n}_0 tiende a infinito.
4. Como \bar{n}_0 y \bar{n}_* deben sumar $\bar{\nu}$, a una temperatura crítica no nula T_c , en la que se anule el potencial químico,

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \mu(T) = 0, \quad (10.95)$$

debe ocurrir una *transición* tal que

$$\bar{n}_0(T_c, 0) + \bar{n}_*(T_c, 0) = \bar{\nu}. \quad (10.96)$$

Por definición, la *temperatura de condensación de bosones* T_c es aquella temperatura para la cual el potencial químico coincide con la energía del estado base¹⁰. Para determinar esta cantidad, combínese (10.90) y (10.92) y escribese el número promedio de partículas en la forma

$$\bar{\nu} = \bar{n}_0 + \bar{\nu} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{F_{1/2}(\gamma, -1)}{F_{1/2}(0, -1)}. \quad (10.97)$$

Esto conlleva a que T_c se defina por la expresión

$$T_c := \frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi mk} \left[\frac{1}{\zeta(3/2)(2s+1)} \frac{\bar{\nu}}{V} \right]^{2/3}, \quad (10.98)$$

donde hemos usado (10.64) en la forma $C_3 = c_3 V$, con

$$c_3 := (2s+1) 2\pi \left(\frac{2m}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2}. \quad (10.99)$$

En resumen, de (10.97) se concluye que la probabilidad de encontrar un bosón en el estado base se expresa en la forma

¹⁰ Es decir, T_c es aquella temperatura en la cual se anula el parámetro γ_0 de la ecuación (10.67). Recuérdese que se usan las substituciones $\epsilon' \rightarrow \epsilon$, $\gamma_0 \rightarrow \gamma$ y que $\gamma = -\beta\mu$. Obsérvese que para $T < T_c$ no es posible que el potencial químico $\mu(T)$ disminuya por debajo de la energía cero del estado base; es decir, en el rango $T < T_c$ el potencial químico mantiene su valor nulo.

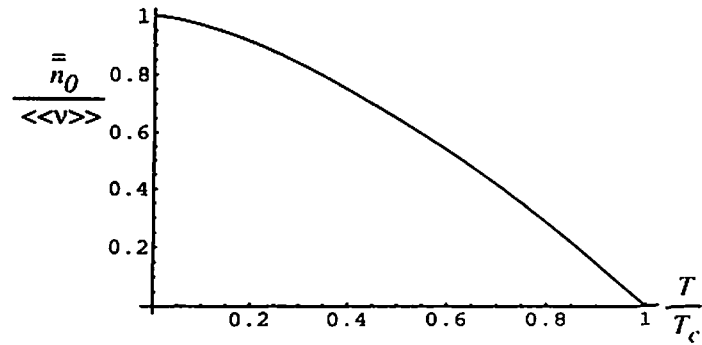


Figura 10.9. La probabilidad de encontrar un bosón en el estado base tiende a 1 a medida que la temperatura T disminuye por debajo de la temperatura de condensación T_c .

$$\frac{\bar{n}_0}{\bar{v}} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{F_{1/2}(\gamma, -1)}{F_{1/2}(0, -1)}. \quad (10.100)$$

En consecuencia, esta probabilidad tiende a 1 a medida que la temperatura T disminuye por debajo de la temperatura crítica T_c (Figura 10.9). Este fenómeno, que es de carácter macroscópico, se denomina *condensación de bosones*.

La comparación de (10.98) con (10.40) indica la existencia de una longitud de onda térmica de de Broglie

$$\Lambda_c := \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mkT_c}} = [\zeta(3/2)(2s+1)]^{1/3} \left[\frac{V}{\bar{v}}\right]^{1/3}, \quad (10.101)$$

que es característica del sistema; es decir, Λ_c depende de la masa m y del espín s de las partículas, al igual que de la distancia promedio entre ellas. El fenómeno de condensación de bosones se presenta al enfriar el sistema por debajo de la temperatura crítica ($T < T_c$), es decir, cuando la longitud de onda de de Broglie asociada con la temperatura T es mayor que Λ_c :

$$\Lambda := \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mkT}} > \Lambda_c \quad \text{si } T < T_c. \quad (10.102)$$

Bajo estas condiciones las partículas colapsan al estado base y el comportamiento mecánico cuántico del sistema *macroscópico* resultante es de vital importancia.

Albert Einstein predijo en 1925 el fenómeno de condensación de bosones, pero sólo en 1995 se logró la realización experimental¹¹ del fenómeno con vapores alcalinos (^{87}Rb , ^7Li , ^{23}Na) confinados magnéticamente (ver referencias, por ejemplo, en [135, 136, 137, 134]). En un gas ideal, para una densidad típica de partículas en el rango $\bar{v}/V \approx 10^{12}\text{-}10^{14}$ partículas/cm³, el fenómeno de condensación con gases alcalinos se comienza a formar a una temperatura cercana a $T_c \approx 100$ nK.

Los átomos (confinados) condensados interactúan a través de colisiones binarias que se modelan mediante la introducción de una energía potencial efectiva de contacto,

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = U_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad U_0 = U_0 = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}, \quad (10.103)$$

donde m es la masa de un átomo condensado y a es la “longitud” de dispersión. Ésta puede ser positiva ($a > 0$) o negativa ($a < 0$), dependiendo de si los átomos del condensado se repelen o atraen.

Es decir, además del potencial de confinamiento V_{con} , cada átomo adquiere una energía potencial adicional que se origina en el campo promedio de todos los demás átomos que forman el sistema. Como esta energía potencial es proporcional a la densidad atómica local, el comportamiento de un átomo en el condensado se describe por la ecuación de Schrödinger no lineal [136, 138]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_0 \psi(\mathbf{r}, t) + \nu_0 U_0 |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \psi(\mathbf{r}, t), \quad (10.104)$$

donde ν_0 es el número de partículas en el condensado; el hamiltoniano \hat{H}_0 incluye la energía cinética y el potencial de confinamiento V_{con} , por ejemplo, un potencial tipo oscilador armónico. La ecuación (10.104) recibe el nombre de *ecuación de Gross-Pitaevskii* (GP), en honor de E. P. Gross [139] y de L. P. Pitaevskii [140] que la propusieron de manera independiente en 1961.

El carácter no lineal de (10.104) da origen a diversas propiedades que no están presentes en la ecuación de Schrödinger ordinaria

¹¹ El Premio Nobel de 2001 lo compartieron E. A. Cornell, W. Ketterle y E. Wieman por sus trabajos sobre el fenómeno de condensación de bosones [134].

[141, 143, 144]: Por ejemplo, en [141] se estudia la dinámica cuántica de un gas cuántico degenerado ultrafrío y se encuentra que la estructura del espacio de fase se puede organizar con base en el teorema KAM (Kolmogorov-Arnold-Moser) de los sistemas hamiltonianos clásicos. Similarmente, en [145] se estudian efectos Josephson caóticos en dos condensados de Bose-Einstein acoplados y se demuestra que su dinámica se puede describir en términos de un sistema con hamiltoniano

$$H(\phi, z) = \frac{\Lambda}{2} z^2 + \Delta E z - \sqrt{1 - z^2} \cos \phi, \quad (10.105)$$

donde ϕ designa una diferencia de fase, $z = (N_1 - N_2)/(N_1 + N_2)$ es la diferencia fraccional de poblaciones entre los condensados, y Λ y ΔE son parámetros del sistema.

10.9 Alambre cuántico

10.9.1 Fórmula de Landauer - Büttiker

En las últimas décadas se ha incrementado el interés en el estudio de sistemas de fermiones unidimensionales ($f = 1$) debido a los avances en la fabricación de alambres cuánticos [142], como aquel que se describió en un ejemplo de la sección 3.3. Con el propósito de ilustrar fenómenos de transporte eléctrico en sistemas mesoscópicos¹², en lo que sigue se presenta un modelo de un alambre cuántico acoplado con bancos de electrones, por la izquierda y por la derecha [143].

Considérense electrones de masa m y carga $q = -e$ que se mueven a lo largo de un alambre unidimensional con un centro de dispersión en $x = 0$, que se elige como (Figura 10.10)

$$V_{dis}(x) = \frac{\hbar^2}{m} \Lambda \delta(x), \quad (10.106)$$

donde Λ caracteriza la intensidad. La ecuación de Schrödinger

¹² Un sistema mesoscópico tiene un tamaño intermedio entre un sistema microscópico y uno macroscópico pero los efectos mecánico cuánticos se manifiestan aún en su plenitud. Por lo general está formado por unos pocos átomos o moléculas.

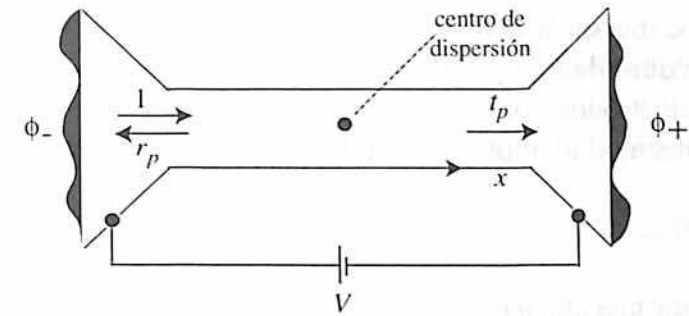


Figura 10.10. Alambre cuántico conectado a dos bancos de electrones, de potenciales eléctricos ϕ_- y ϕ_+ ; el centro de dispersión (\bullet) está localizado en el centro del alambre. Un electrón incidente que transporta la unidad de flujo se transmite con probabilidad t_p y se refleja con probabilidad r_p , tales que $t_p + r_p = 1$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{\hbar^2}{m} \Lambda \delta(x) \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \quad (10.107)$$

tiene, para todas las energías positivas

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m} > 0, \quad (10.108)$$

la solución

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\exp\left(i\frac{p}{\hbar}x\right) + r_p \exp\left(-i\frac{p}{\hbar}x\right) \right], \quad x < 0,$$

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} t_p \exp\left(i\frac{p}{\hbar}x\right), \quad x > 0.$$

La función $\psi_p(x)$ describe una onda de momento p que incide sobre el centro dispersor por la izquierda, se transmite parcialmente (t_p) y se refleja parcialmente (r_p). El coeficiente de transmisión T_p y la fase de dispersión η_p se determinan de la amplitud de transmisión:

$$t_p = \frac{1}{1 + i\hbar\Lambda/p} = \sqrt{T_p} \exp(i\eta_p) \quad (10.109)$$

La ecuación de Schrödinger tiene una segunda solución,

$$\psi_{-p}(x) := \psi_p(-x), \quad (10.110)$$

que describe una onda que incide sobre el dispersor por la derecha.

Por la izquierda (-) y por la derecha (+) el alambre cuántico se conecta a electrodos con potenciales eléctricos ϕ_- y ϕ_+ , respectivamente. Es decir, al alambre se le aplica un voltaje

$$V = \frac{\phi_- - \phi_+}{q} \quad (10.111)$$

que hace fluir una corriente

$$I = \frac{q}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp f_p j_p. \quad (10.112)$$

En estas expresiones,

$$j_p = \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi_p^* \frac{\partial \psi_p}{\partial x} - \psi_p \frac{\partial \psi_p^*}{\partial x} \right] = \frac{p}{2\pi m} T_p \quad (10.113)$$

es la densidad de corriente en el estado $\psi_p(x)$ y

$$\begin{aligned} f_p &= f(\epsilon_p - \phi_-), & p > 0, \\ f_p &= f(\epsilon_p - \phi_+), & p < 0, \end{aligned} \quad (10.114)$$

son números de ocupación que están determinadas por la distribución de Fermi del electrodo del cual provienen las partículas:

$$\bar{n}(\epsilon) = f(\epsilon - \mu), \quad f(\epsilon) := \frac{1}{\exp(\beta\epsilon) + 1}, \quad (10.115)$$

Se supone la misma temperatura T para ambos electrodos, así que $\beta = 1/(kT)$. Al usar las relaciones¹³

$$\phi_{\mp} = \mu_0 \pm \frac{1}{2}qV, \quad (10.116)$$

se encuentra para pequeños voltajes V la conductancia

$$\begin{aligned} G = \frac{I}{V} &= \frac{2q^2}{\hbar} \int_0^{\infty} dp \frac{p}{2\pi m} T_p \frac{\partial}{\partial \mu_0} f(\epsilon_p - \mu_0) \\ &= 2 \frac{q^2}{2\pi\hbar} \int_0^{\infty} d\epsilon T(\epsilon) \left[-\frac{\partial}{\partial \epsilon} f(\epsilon - \mu_0) \right]; \end{aligned} \quad (10.117)$$

¹³ La conductancia diferencial se calcula considerando la función $I = I(V)$ y calculando la derivada de la corriente con respecto al voltaje, $dI(V)/dV$.

el factor $(2s+1) = 2$ se debe al espín. Si $\beta\mu_0$ es grande, esta expresión conduce a la fórmula de Landauer para un canal único de transporte:

$$G = 2 \frac{q^2}{2\pi\hbar} T_0, \quad q = -e. \quad (10.118)$$

En esta expresión, T_0 es el coeficiente de transmisión evaluado en la energía de Fermi μ_0 , que se definió en (10.84).

En conclusión, la corriente que fluye de izquierda a derecha entre los bancos de partículas (conductores de conexión) es

$$I = GV = \left(2 \frac{e^2}{2\pi\hbar} T_0 \right) V. \quad (10.119)$$

Este resultado es la fórmula de Landauer-Büttiker, que relaciona la corriente que fluye en un dispositivo mesoscópico entre dos bancos de partículas con la probabilidad de que un electrón se transmita a través del dispositivo (ésta depende de la energía de Fermi).

La deducción de (10.119) es de carácter ilustrativo ya que se ha elegido un potencial de dispersión muy particular, (10.106) y sólo se ha considerado un dispositivo unidimensional ($f = 1$). La fórmula de Landauer-Büttiker se puede generalizar para describir fenómenos no lineales de transporte eléctrico en sistemas mesoscópicos en configuraciones más complejas, para cuyo estudio se debe consultar la literatura especializada [146].

10.10 Problemas

1. Considérese un alambre cuántico con niveles de energía (3.18). Hágase uso del cuadro 10.3 y de la ecuación (3.19) para verificar que, por ser un problema en una dimensión ($f = 1$, $V \rightarrow b/2$): (a) La densidad de estados de una partícula en el modo n -ésimo es dada por (partícula de masa m , espín s , carga q ; electrón, $q = -e$)

$$\begin{aligned} g(E - \epsilon_n) &= (2s + 1) \frac{2m}{2\pi\hbar} \frac{b}{2} \frac{\theta(E - \epsilon_n)}{\sqrt{2m(E - \epsilon_n)}} \\ &= \frac{(2s + 1)b}{2\pi\hbar |v_n^{\pm}(E)|} \theta(E - \epsilon_n). \end{aligned}$$

(b) La corriente de partículas en el modo n -ésimo es

$$I_n^\pm(E) = q \frac{g(E - \varepsilon_n)}{b} v_n^\pm(E) = \pm q \frac{(2s + 1)}{2\pi\hbar} \theta(E - \varepsilon_n).$$

2. Considere la estadística de Boltzmann para un gas ideal en equilibrio termodinámico a temperatura T . Determine la relación entre los números promedios de partículas con energías ε_i y ε_j .
3. Aplíquese la estadística de Fermi-Dirac al estudio de la emisión termoiónica.
4. Aplíquese la estadística de Fermi-Dirac al estudio del efecto fotoeléctrico.
5. Considérese un gas ideal cuántico y demuéstrese que la entropía estadística se puede escribir en la forma

$$S = -k \sum_v \bar{n}_v \ln \bar{n}_v + \vartheta (1 - \vartheta \bar{n}_v) \ln (1 - \vartheta \bar{n}_v),$$

donde $\bar{n}_v := \langle \langle n_v \rangle \rangle$ es el número promedio de ocupación y $\vartheta = +1$ (fermiones) o $\vartheta = -1$ (bosones).

6. Considérese un gas ideal cuántico con un promedio de ν partículas en equilibrio termodinámico (presión P , volumen V , temperatura T). Demuestre que al tener en cuenta sólo la primera corrección con respecto al comportamiento clásico, el gas obedece la ecuación de estado ($\vartheta = +1$, fermiones; $\vartheta = -1$ bosones)

$$\frac{P}{kT} = \frac{\nu}{V} + \vartheta \frac{\Lambda^3}{2^{5/2}} \left(\frac{\nu}{V} \right)^2, \tag{10.120}$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de de Broglie.

7. Considérese un gas ideal cuántico con un promedio de ν partículas en equilibrio termodinámico (presión P , volumen V , temperatura T). Demuéstrese la siguiente propiedad

$$P - \nu \frac{kT}{V} \leq 0 \quad (\text{bosones}),$$

$$P - \nu \frac{kT}{V} \geq 0 \quad (\text{fermiones}).$$

8. Sea $r = \rho^{-1/3}$ la separación promedio entre partículas y Λ la longitud de onda térmica de de Broglie. Verifique que el criterio para

la condensación de bosones de un gas de densidad uniforme en tres dimensiones es $\rho \Lambda^3 > (2s + 1)\zeta(3/2)$.

9. Calcúlese la energía de Fermi y la temperatura de Fermi para un gas monoatómico de isótopos de helio de masa 3, bajo la suposición de que a presión atmosférica y a temperatura de ebullición (3,2 Kelvin) la densidad de átomos es 2.3×10^{21} átomos/cm³. ¿Qué espera usted del comportamiento de este gas a temperatura ambiente?

10. Hágase uso de la expresión (10.30) para el caso de fermiones ($\vartheta = 1$) y demuéstrese lo siguiente:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \bar{n}(\varepsilon_v) = \theta(\mu - \varepsilon_v). \tag{10.121}$$

Realícese una expansión de $\bar{n}(\varepsilon_v)$ en términos del parámetro $(kT/\mu)^2 \ll 1$ y dedúzcase la fórmula de Sommerfeld:

$$\bar{n}(\varepsilon_v) = \theta(\mu - \varepsilon_v) - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \delta'(\varepsilon_v - \mu) + \dots$$

$\theta(x)$ y $\delta(x)$ se refieren a las funciones de Heaviside y de Dirac.

11. Úsese la fórmula de Sommerfeld para demostrar que a bajas temperaturas ($kT \ll \mu$) el potencial químico de un gas ideal de fermiones se comporta en la forma

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right],$$

donde μ_0 es la energía de Fermi.

12. Considérese radiación electromagnética en equilibrio termodinámico dentro de una caja f -dimensional. Generalizar la ley de distribución de Planck a esta situación [131]. Analizar los siguientes casos límite en función de f : (i) límite de grandes longitudes de onda, (ii) ley de desplazamiento de Wien.

13. Considérese la ecuación de Gross – Pitaevskii unidimensional para un condensado de ν_0 partículas de masa m :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + V(q) + g |\psi(q, t)|^2 \right) \psi(q, t),$$

$$g = \nu_0 \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}.$$

En el caso estacionario resolver la ecuación de valores propios para los siguientes casos [143]: (i), $V(q) = \lambda\delta(q)$, con $\lambda = \pm V_0$; (ii), $V(q) = \infty$ si $q < 0$, $V(q) = \lambda\delta(x - a)$ si $q \geq 0$, con el parámetro $a > 0$. Ver también capítulo 3, problemas 11 y 12.

ECUACIONES DINÁMICAS

11 Ecuación de transporte de Boltzmann

Los propósitos del presente capítulo son los siguientes: (a) Aplicar la ecuación de Liouville clásica a un sistema de partículas que colisionan y que se encuentra fuera del estado de equilibrio estadístico, (b) deducir la ecuación de transporte de Boltzmann, (c) ilustrar la importancia de esta ecuación con su aplicación en la descripción de fenómenos de transporte eléctrico.

11.1 Ecuación de transporte de Boltzmann

Los gases eléctricamente neutros se caracterizan por fuerzas de interacción de corto alcance y densidades pequeñas o moderadas. Para su estudio procédase en analogía con lo que se expuso en el capítulo 8 excepto que ahora se considera un sistema formado por ν partículas, que no está en equilibrio estadístico.

En completa analogía con (8.9), defínase $P(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ como la probabilidad de encontrar una molécula del gas cuyo centro de masa tenga posición entre \mathbf{r} y $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$, y velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$. Entonces, la relación

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} := \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}}{\nu}, \quad (11.1)$$

define la *función de distribución* $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ así:

$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ = número probable de moléculas cuyos centros de masa tienen, en el instante de tiempo t , posición entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, y velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$.

Esta cantidad, que por el momento es desconocida, permite la determinación de la *densidad de partículas* en el espacio de posición y en el tiempo t , por medio de la relación (8.13),

$$n(\mathbf{r}, t) := \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v}. \quad (11.2)$$

Igualmente, el valor promedio de una propiedad molecular $u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ se determina según la relación (8.31):

$$\langle u \rangle(\mathbf{r}, t) = \bar{u}(\mathbf{r}, t) := \frac{\int u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v}}{n(\mathbf{r}, t)}. \quad (11.3)$$

Como ejemplos, en un sistema en equilibrio en un instante inicial t_0 , $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t_0)$ podría ser la distribución (8.17) o distribuciones construidas con ayuda de los números promedio de ocupación de las estadísticas de Fermi-Dirac o de Bose-Einstein, (10.30).

En lo que sigue se esboza el método que conduce a la ecuación de movimiento que satisface la función $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Considérese una *partícula típica* del gas, de masa m y con tres grados de libertad, caracterizada por el hamiltoniano

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \Phi(\mathbf{r}, t), \quad (11.4)$$

donde $\mathbf{p} = m\mathbf{v} = (p_1, p_2, p_3)$ es el momento y $\Phi(\mathbf{r}, t)$ la energía potencial de la partícula. Es decir, ésta está sometida a una fuerza

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = -\nabla_{\mathbf{r}}\Phi(\mathbf{r}, t). \quad (11.5)$$

La fuerza total¹ que actúa sobre una partícula típica del gas se descompone en la forma $\mathbf{F} = \mathbf{F}^{(e)} + \mathbf{F}^{(i)}$, donde $\mathbf{F}^{(e)}$ se refiere a la fuerza externa que se aplica al gas y $\mathbf{F}^{(i)}$ designa la fuerza promedio que ejercen las demás partículas que forman el gas sobre la partícula típica en consideración ($\mathbf{F}^{(i)}$, fuerza interna).

El estado de una partícula típica del gas, la cual es el sistema objeto de estudio, se describe por la ecuación de Liouville (4.32), que con el cambio $\rho(q, p, t) \rightarrow f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ se expresa en la forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} &= \{H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\} \\ &= \sum_{k=1}^3 \left[\frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial q_k} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial p_k} - \frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_k} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial q_k} \right]. \end{aligned}$$

¹ No se consideran fuerzas disipativas, como el rozamiento, ya que éstas no son deducibles de una energía potencial y en estos casos el sistema es no hamiltoniano.

Al aplicar la regla de la cadena para hacer uso de la transformación $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, que cambia las variables de momento por las de velocidad, obtenemos que $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ satisface la ecuación de movimiento (en ausencia de colisiones)

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \\ + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0. \end{aligned} \quad (11.6)$$

El punto (\cdot) designa el producto escalar entre vectores; $\nabla_{\mathbf{r}}$ y $\nabla_{\mathbf{v}}$ son operadores gradiente con respecto a la posición y a la velocidad, respectivamente. Obsérvese que la ecuación anterior se puede escribir también en la forma $df(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)/dt = 0$.

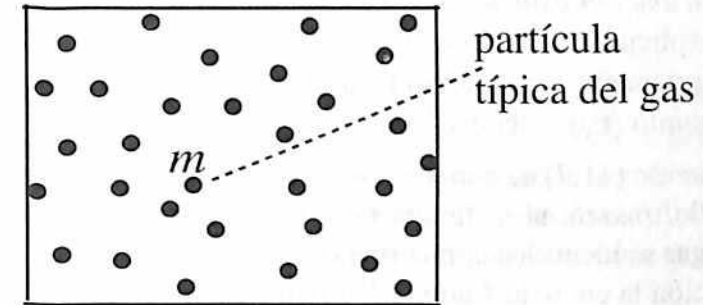


Figura 11.1. Una partícula típica del gas experimenta colisiones con otras partículas y con las paredes del recipiente.

Efectos de las colisiones. Como se ilustra en la Figura 11.1, una partícula típica experimenta colisiones con otras partículas y con las paredes del recipiente que contiene el gas. Naturalmente, estas colisiones inducen cambios en $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, los cuales se describen adicionando un término al lado derecho de la ecuación (11.6), así:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \\ + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coli} \end{aligned} \quad (11.7)$$

El primer término $\partial f/\partial t := (\partial f/\partial t)_{\mathbf{r}, \mathbf{v}}$ es el cambio local en el instante t , en el punto (\mathbf{r}, \mathbf{v}) del espacio $\mathbf{r}-\mathbf{v}$, de la función de distribu-

ción; los términos $v_i (\partial f / \partial x_i)$ representan el cambio que se produce en f como consecuencias de un flujo de partículas que entra o sale de un elemento de volumen; el término $(F_i / m) \partial f / \partial v_i$ expresa la influencia de la fuerzas netas (externas + internas) que actúan sobre las partículas; finalmente, $(\partial f / \partial t)_{col}$ describe el cambio de la función de distribución que se origina en choques entre las partículas que forman el gas.

En este punto, conviene establecer las siguientes definiciones:

- La función $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ es una *distribución uniforme* (u homogénea) si f es independiente del vector posición \mathbf{r} .
- La función $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ es una *distribución isotrópica* si f sólo depende del módulo $v := \sqrt{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}$ del vector velocidad \mathbf{v} , pero puede depender de \mathbf{r} y de t .
- Una *distribución estacionaria* es aquella en que f no depende de forma explícita del tiempo, $\partial f / \partial t = 0$; es decir, en el transcurso del tiempo no existe variación local de la función de distribución en ningún punto (\mathbf{r}, \mathbf{v}) del espacio $\mathbf{r}-\mathbf{v}$.

La ecuación (11.7) se conoce con el nombre de *ecuación de transporte de Boltzmann*, si la fuerza neta que actúa sobre una partícula típica del gas se identifica con la fuerza externa, $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{F}^{(e)}(\mathbf{r}, t)$. Esta ecuación la enunció Ludwig Boltzmann en 1872, modelando las partículas del gas como esferas duras.

La ecuación (11.7) es la *ecuación de transporte de Boltzmann-Vlasov*, si se considera también la fuerza interna que en promedio ejercen las demás partículas que forman el gas sobre la partícula típica en consideración; es decir, $\mathbf{F}^{(i)}(\mathbf{r}, t)$. El nombre es en honor de A. A. Vlasov quien, en 1938 en sus trabajos sobre física del plasma introdujo la expresión

$$\mathbf{F}^{(i)}(\mathbf{r}, t) := -\nabla_{\mathbf{r}} \int \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t) d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{v}'. \quad (11.8)$$

que expresa la fuerza autoconsistente entre las partículas en términos de la distribución f de partículas [147, 148, 149]. $\Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ es la energía potencial que representa la fuerza promedio entre dos partículas del sistema, que se calcula en un proceso de autoconsistencia. En general, en gases eléctricamente neutros de baja densidad, la fuerza $\mathbf{F}^{(i)}$ es despreciable.

Ejemplo. Considérese la función de distribución inicial $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t_0)$ y supóngase que no hay fuerzas que actúen sobre las partículas ($\mathbf{F} = 0$). Entonces, si en el instante t la partícula está en la posición \mathbf{r} , en el instante t_0 estuvo en la posición $\mathbf{r}(t_0) = \mathbf{r} - \mathbf{v}(t - t_0)$; es decir, la solución de (11.6) es dada por

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{r} - \mathbf{v}(t - t_0), \mathbf{v}, t_0). \quad (11.9)$$

Ejemplo. En muchos sistemas estelares las colisiones entre galaxias son prácticamente despreciables. En el estudio de la dinámica de estos sistemas se aplica un sistema autoconsistente de ecuaciones de Vlasov-Poisson [150], que combina la ecuación (11.6) con la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}, t) = 4\pi G \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v}, \quad (11.10)$$

donde G es la constante gravitacional, $\Phi(\mathbf{r}, t)$ es la energía potencial gravitacional y $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = -\nabla_{\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{r}, t)$ la fuerza gravitacional (por unidad de masa) [150]. En estos sistemas se acostumbra definir $\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}$ como la masa total de las estrellas con posición \mathbf{r} y velocidad \mathbf{v} en el instante t ; la integral (11.2) se refiere, entonces, a la densidad de masa de las estrellas.

11.2 El término de colisión

Para analizar el *término de colisión* $(\partial f / \partial t)_{col}$ de la ecuación (11.7), considérese un elemento de volumen $d^3\mathbf{r}$ (ver, por ejemplo, Figura 8.2) y dentro de él supongase la existencia del siguiente proceso: la partícula típica de velocidad \mathbf{v} colisiona con una segunda partícula de velocidad \mathbf{u} , de tal manera que las partículas cambian sus velocidades en la forma

$$\underbrace{(\mathbf{v}, \mathbf{u})}_{\text{antes de la colisión}} \rightarrow \underbrace{(\mathbf{v}', \mathbf{u}')}_{\text{después de la colisión}}. \quad (11.11)$$

Entonces, para una colisión elástica entre partículas de igual masa m , el momento lineal y la energía cinética se conservan:

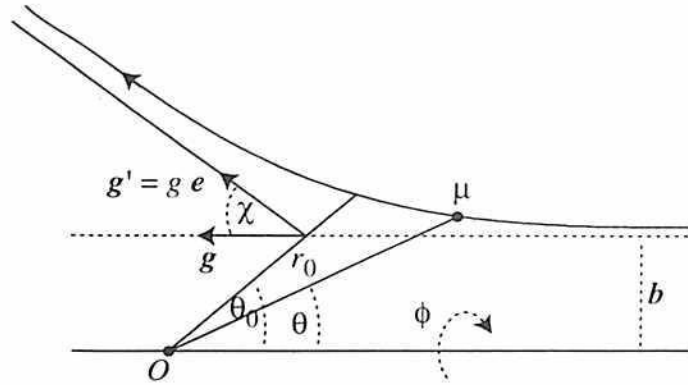


Figura 11.2. En el sistema centro de masa, la colisión de dos partículas (masas m) es equivalente a la dispersión de una partícula de masa reducida $\mu = m/2$ por un centro de fuerza O ubicado en el centro de masa. Las coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) describen la posición instantánea de la partícula μ . El parámetro de impacto es b y el ángulo de dispersión es χ . Las coordenadas (r_0, θ_0) especifican la posición del punto de aproximación más cercana de μ al centro de masa O .

$$\begin{aligned} m\mathbf{v} + m\mathbf{u} &= m\mathbf{v}' + m\mathbf{u}' \\ \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + \frac{1}{2}m\mathbf{u}^2 &= \frac{1}{2}m\mathbf{v}'^2 + \frac{1}{2}m\mathbf{u}'^2. \end{aligned} \quad (11.12)$$

Estas cuatro ecuaciones escalares no son suficientes para la determinación de las seis componentes de los vectores \mathbf{v}' y \mathbf{u}' . Defínase, entonces, el vector velocidad relativa de las partículas,

$$\mathbf{g} := \mathbf{v} - \mathbf{u}, \quad (11.13)$$

y un vector unitario \mathbf{e} de dirección arbitraria. Las velocidades de las partículas después de la colisión se expresan en la forma [148]:

$$\mathbf{v}' = \frac{1}{2}(\mathbf{v} + \mathbf{u} + g\mathbf{e}), \quad \mathbf{u}' = \frac{1}{2}(\mathbf{v} + \mathbf{u} - g\mathbf{e}). \quad (11.14)$$

Es decir, el efecto de la colisión es cambiar la dirección del vector velocidad relativa sin modificar su magnitud² (ver Figura 11.2):

$$\begin{aligned} \mathbf{g}' &:= \mathbf{v}' - \mathbf{u}' = g\mathbf{e} \\ &= (g \sin \chi \cos \phi, g \sin \chi \sin \phi, g \cos \chi). \end{aligned} \quad (11.15)$$

² En un sistema de referencia que tiene al vector \mathbf{g}/g como eje- z , la velocidad relativa \mathbf{g}' tiene coordenadas esféricas (g, χ, ϕ) .

El ángulo de dispersión χ está ligado con el ángulo θ_0 de aproximación más cercana por la relación $\chi = \pi - 2\theta_0$. Es decir, en un campo de fuerza central una partícula clásica de masa reducida $\mu = m/2$ y energía potencial efectiva $V(r)$, que incide con parámetro de impacto b , experimenta un ángulo de dispersión

$$\chi(b) = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} dr \frac{b/r^2}{\sqrt{1 - (b/r)^2 - V(r)/(mg^2/4)}}. \quad (11.16)$$

Desígnese ahora por $W(\mathbf{v}, \mathbf{u}; \mathbf{v}', \mathbf{u}')$ la densidad de probabilidad de que la colisión transforme las velocidades de (\mathbf{v}, \mathbf{u}) a $(\mathbf{v}', \mathbf{u}')$. Esta cantidad tiene la forma

$$W(\mathbf{v}, \mathbf{u}; \mathbf{v}', \mathbf{u}') = w(\mathbf{v}, \mathbf{u}; \mathbf{v}', \mathbf{u}') \times \delta(\mathbf{v} + \mathbf{u} - \mathbf{v}' - \mathbf{u}') \delta(v^2 + u^2 - v'^2 - u'^2), \quad (11.17)$$

donde $w(\mathbf{v}, \mathbf{u}; \mathbf{v}', \mathbf{u}')$ está relacionada con la sección eficaz diferencial $\sigma(\chi, g)$ en el centro de masa:

$$w(\mathbf{v}, \mathbf{u}; \mathbf{v}', \mathbf{u}') = |\mathbf{v} - \mathbf{u}| \sigma(\chi, g) = g \sigma(\chi, g). \quad (11.18)$$

La función w es simétrica (balance bajo inversión temporal):

$$w(\mathbf{v}', \mathbf{u}'; \mathbf{v}, \mathbf{u}) = w(\mathbf{v}, \mathbf{u}; \mathbf{v}', \mathbf{u}'). \quad (11.19)$$

Esta propiedad es consecuencia de que las leyes de la mecánica (a nivel microscópico) son invariantes bajo la operación de inversión temporal ($t \rightarrow -t$).

Suponga ahora que existe un intervalo de tiempo Δt con las siguientes dos propiedades: (a) Δt es mucho mayor que el tiempo de colisión τ_c , es decir, que el tiempo que se necesita para que el vector velocidad relativa cambie de \mathbf{g} a \mathbf{g}' ; (b) Δt es mucho menor que el tiempo de relajación τ_r , que es el tiempo en el que la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ cambia de manera apreciable (con \mathbf{r} y \mathbf{v} fijos). Entonces, en concordancia con (11.1), el factor

$$\underbrace{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{u}', t)}_{\text{después de la colisión}} - \underbrace{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)}_{\text{antes de la colisión}} \quad (11.20)$$

es una medida del número de pares de partículas que, como consecuencia de los procesos de colisión en el lapso Δt y dentro del elemento d^3r , cambian su velocidad de (v, u) a (v', u') . El término de colisión se expresa, entonces, en la forma [21, 147, 126, 151, 148]

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = \int d\Omega d^3u w(v, u; v', u') \times [f(r, v', t) f(r, u', t) - f(r, v, t) f(r, u, t)], \quad (11.21)$$

donde el elemento de ángulo sólido $d\Omega = \sin \chi d\chi d\phi$ integra sobre todas las posibles direcciones del vector velocidad relativa g' .

En *conclusión*, en el caso de un sistema con sólo una especie de partículas³ (todas de la misma masa m), la ecuación de transporte de Boltzmann (11.7)-(11.21) se expresa en dos formas equivalentes:

$$\frac{df(r, v, t)}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} + \frac{\partial f(r, v, t)}{\partial t} + v \cdot \nabla_r f(r, v, t) + \frac{F(r, t)}{m} \cdot \nabla_v f(r, v, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col}, \quad (11.22)$$

con la condición inicial $f(r, v, t_0) = f_{in}(r, v) \geq 0$.

³ Considérese un sistema conformado por N especies de partículas, donde la especie α es la constituida por partículas de masa m_α , con posición r_α y velocidad v_α . Designese por $f_\alpha(r, v) d^3r d^3v$ el número de moléculas de la especie α dentro del elemento de volumen d^3r , con velocidad dentro del elemento de volumen d^3v . La ecuación de transporte de Boltzmann se generaliza así [152]:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + v \cdot \nabla_r f_\alpha + \frac{F_\alpha}{m_\alpha} \cdot \nabla_v f_\alpha = \left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col},$$

donde F_α es la fuerza que actúa sobre la partícula α de masa m_α . El término de colisión para una partícula de la especie α ($= 1, 2, \dots, N$), con velocidad v_α , es

$$\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col} = \sum_{\beta=1}^N \int d\Omega d^3u_\beta |v_\alpha - u_\beta| \sigma_{\alpha\beta}(\chi, g_{\alpha\beta}) \times [f_\alpha(r, v'_\alpha, t) f_\beta(r, u'_\beta, t) - f_\alpha(r, v_\alpha, t) f_\beta(r, u_\beta, t)],$$

donde $\sigma_{\alpha\beta}$ es la sección eficaz diferencial para una colisión binaria elástica entre una partícula α y una β , que se mueven con velocidad relativa $g_{\alpha\beta} := v_\alpha - u_\beta$ y como resultado de la colisión cambian sus velocidades: $(v_\alpha, u_\beta) \rightarrow (v'_\alpha, u'_\beta)$.

La ecuación (11.22) se aplica también a gases cuánticos no degenerados, que no incluyen los efectos de las estadísticas de Fermi-Dirac o de Bose-Einstein [148]. La función $f(r, v, t)$ se reinterpreta como la función de Wigner de una partícula y $\sigma(\theta, g)$ como la sección eficaz diferencial mecánico-cuántica.

Otras relaciones geométricas

Algunas relaciones adicionales son pertinentes. De la primera ecuación (11.12), que establece la conservación del momento lineal, obtenemos $v + u = v' + u'$. Entonces, si definimos un vector ℓ que mida el cambio de v debido a la colisión [153],

$$\ell := v' - v, \quad (11.23)$$

las cantidades después de la colisión se escriben en la forma

$$\begin{aligned} v' &= v + \ell, & g' &= g + 2\ell, \\ u' &= v - g - \ell, & \ell^2 + g \cdot \ell &= 0, \end{aligned} \quad (11.24)$$

donde la última igualdad expresa la conservación de la energía. De nuevo, se concluye que la magnitud del vector velocidad relativa no cambia como consecuencia de la colisión: $g' = g$.

De la última relación (11.24) se obtiene la identidad

$$\left(\frac{1}{2}g + \ell\right) \cdot \ell = (g \cdot \ell + \ell^2) - \frac{1}{2}g \cdot \ell = -\frac{1}{2}g \cdot \ell; \quad (11.25)$$

es decir, el vector ℓ está a lo largo de la bisectriz del ángulo que forman las rectas $(\frac{1}{2}g + \ell) = \frac{1}{2}g'$ y $-\frac{1}{2}g$. Tal como se indica en la Figura 11.3, denomínese como 2ψ el ángulo que forman las dos rectas ya citadas, de tal manera que el ángulo ψ se relaciona con el ángulo de dispersión χ en la forma

$$\chi + 2\psi = \pi. \quad (11.26)$$

Esta es una expresión similar a la ecuación $\chi = \pi - 2\theta_0$ que se expuso después de la ecuación (11.15), lo que indica que ψ coincide con el ángulo de aproximación más cercana θ_0 .

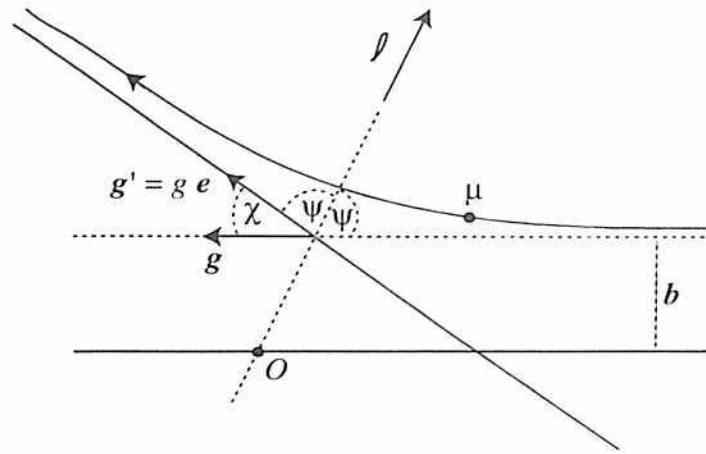


Figura 11.3. Interpretación de la relación (11.25): el vector ℓ está a lo largo de la bisectriz del ángulo que forman las rectas $(\frac{1}{2}g + \ell) = \frac{1}{2}g'$ y $-\frac{1}{2}g$. La gráfica es como la de la Figura 11.3 ya que, por ejemplo, la recta $-\frac{1}{2}g$ es paralela a la línea g . Obsérvese igualmente la identidad $\chi + 2\psi = \pi$.

La última ecuación (11.24), que expresa la conservación de la energía, se puede escribir en la forma $0 = \ell^2 + \mathbf{g} \cdot \ell = \ell^2 + \ell g \cos(\pi - \psi)$. Es decir, como $\cos(\pi - \psi) = -\cos \psi$, entonces,

$$\ell = g \cos \psi. \tag{11.27}$$

Una transformación de variables

Considérese el término de colisión (11.21). Hágase uso de las relaciones (11.26) y (11.27), $\chi + 2\psi = \pi$ y $\ell = g \cos \psi$, para introducir un cambio de variables $\chi \rightarrow \psi$, con $\chi = -2d\psi$, $0 \leq \chi \leq \pi$ y $0 \leq \psi \leq \pi/2$. Obsérvese que (11.27) y la combinación de las identidades $\sin(2\psi) = \sin(\pi - \chi) = \sin \chi$ y $\sin(2\psi) = 2 \sin \psi \cos \psi$ conducen a la relación

$$\sin \chi = 2 \sin \psi \cos \psi = 2 \frac{\ell}{g} \sin \psi. \tag{11.28}$$

Es decir, el elemento de ángulo sólido $d\Omega$ se transforma en

$$d\Omega = \sin \chi d\chi d\phi = -\frac{4}{g} \ell \sin \psi d\psi d\phi. \tag{11.29}$$

Nótese en (11.18) que la sección eficaz diferencial $\sigma(\chi, g)$ se puede expresar como una función de g y de ℓ , en lugar de χ y de g :

$$I(\ell, g) := \sigma(\chi, g), \quad W(\mathbf{v}, \mathbf{u}; \mathbf{v}', \mathbf{u}') = g I(\ell, g). \tag{11.30}$$

Considérese ahora (11.13) $\mathbf{u} := \mathbf{v} - \mathbf{g}$ y recuérdese que, en el término de colisión (11.21), \mathbf{v} es la velocidad de la partícula típica y \mathbf{u} es la variable de integración. Entonces, $d^3\mathbf{u} := -d^3\mathbf{g}$. Al hacer uso de las relaciones (11.24), (11.21) se expresa en la forma [153]:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coli}} = 4 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\psi \ell \sin \psi \int d^3\mathbf{g} I(\ell, g) \times [f(\mathbf{r}, \mathbf{v} + \ell, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v} - \mathbf{g} - \ell, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v} - \mathbf{g}, t)]. \tag{11.31}$$

Recuérdese (11.27) y la conservación de la energía: $\ell = g \cos \psi$ y $\ell^2 + \mathbf{g} \cdot \ell = 0$. En virtud de las identidades

$$\int_0^\infty d\ell \delta(\ell - g \cos \psi) = g \cos \psi, \quad \delta(a\tau) = \frac{\delta(\tau)}{|a|},$$

se añade en el integrando de (11.31) una delta de Dirac $\delta(\ell - g \cos \psi) = \ell \delta(\ell^2 + \mathbf{g} \cdot \ell)$, si se integra sobre ℓ desde 0 hasta ∞ . Después de esto se puede extender el dominio de la variable de integración ψ de 0 a π pues $\delta(\ell - g \cos \psi) = 0$ para $\cos \psi < 0$. Este procedimiento permite el tratamiento del vector ℓ en coordenadas esféricas convencionales (ℓ, ψ, ϕ) y la correspondiente introducción del elemento de volumen

$$d^2\ell = \ell^2 \sin \psi d\psi d\phi.$$

Es decir, el término de colisión (11.31) adopta la siguiente forma, en la que todas las integraciones se indican de forma explícita:

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right)_{\text{coli}} = 4 \int d^3\mathbf{g} \int d^3\ell \delta(\ell^2 + \mathbf{g} \cdot \ell) I(\ell, g) \times [f(\mathbf{r}, \mathbf{v} + \ell, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v} - \mathbf{g} - \ell, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v} - \mathbf{g}, t)]. \tag{11.32}$$

La integración es sobre todas las velocidades relativas \mathbf{g} previas a la colisión y sobre todos los cambios ℓ de velocidad que surgen como

consecuencia de la colisión, pero garantizando que se respeta la conservación de la energía. Finalmente nótese que, debido a la forma anterior del término de colisión, la ecuación de transporte de Boltzmann (11.7) es una ecuación diferencial, parcial no lineal.

11.3 Distribuciones estacionarias

La distribución de velocidades (8.17) describe un gas ideal de ν partículas de masa M , dentro de una caja de volumen V , en equilibrio estadístico a temperatura T . Por analogía con (8.17), construyase una función de distribución de la forma general

$$f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) := n(\mathbf{r}, t) \left(\frac{M}{2\pi kT(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{M}{2kT(\mathbf{r}, t)} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \right], \quad (11.33)$$

donde $n(\mathbf{r}, t)$ es la densidad local y $T(\mathbf{r}, t)$ la temperatura local, en el punto \mathbf{r} del espacio y en el instante de tiempo t [56, ec. 4.197]. Por el momento el vector $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t)$ es arbitrario pero, en el caso en que sea independiente de \mathbf{r} y de t , se puede interpretar como la velocidad con la que se mueve el centro de masa del sistema.

Si el sistema como un todo está en reposo ($\mathbf{v}_0 = 0$), la densidad $n(\mathbf{r})$ es independiente del tiempo y la temperatura T es una constante (en lo espacial y en lo temporal), la función (11.33) concuerda en todos sus detalles con la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, (8.18).

Supóngase que se cumplen las leyes de conservación (11.12) del momento lineal y de la energía. Entonces, la función de distribución (11.33) tiene la propiedad de anular el factor (11.20) que interviene en el término de colisión (11.21). Es decir, f_e satisface la relación (*balance estadístico*):

$$f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f_e(\mathbf{r}, \mathbf{u}', t) = f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f_e(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t). \quad (11.34)$$

En consecuencia, el término de colisión (11.21) se anula y la ecuación de Boltzmann se reduce a la forma (11.6).

En lo que sigue, nuestro interés es la determinación de las condiciones bajo las cuales $f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ se convierte en una *distribución estacionaria* que resuelve la ecuación de Boltzmann (11.6). Para que f_e sea estacionaria se requiere $\partial f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)/\partial t = 0$, lo que implica que f_e no puede depender del tiempo en forma explícita. En otras palabras, en (11.33), la densidad n , la temperatura local T y la velocidad \mathbf{v}_0 deben ser independientes del tiempo; es decir, estas cantidades sólo pueden depender de \mathbf{r} . Naturalmente, la fuerza $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla_{\mathbf{r}}\Phi(\mathbf{r})$ que se aplica al sistema debe ser también independiente del tiempo t . En conclusión, la función (11.33) será solución estacionaria de la ecuación de transporte de Boltzmann si $f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ satisface

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}) - \frac{\nabla_{\mathbf{r}}\Phi(\mathbf{r})}{M} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = 0. \quad (11.35)$$

De (11.33) se tiene

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{r}} f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}) &= \left[\frac{\nabla_{\mathbf{r}} n}{n} + \left(-\frac{3}{2} + \frac{M(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2}{2kT} \right) \frac{\nabla_{\mathbf{r}} T}{T} \right] f_e, \\ \nabla_{\mathbf{v}} f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}) &= -\frac{M(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)}{kT} f_e. \end{aligned} \quad (11.36)$$

Substitúyase estas expresiones en (11.35). Se concluye que las siguientes son condiciones suficientes para que f_e satisfaga la ecuación de transporte de Boltzmann:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} T = 0, \quad \mathbf{v}_0 \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \Phi = 0, \quad \frac{\nabla_{\mathbf{r}} n}{n} + \frac{\nabla_{\mathbf{r}} \Phi}{kT} = 0. \quad (11.37)$$

La última ecuación conduce de nuevo a la relación (8.16):

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \frac{V}{\int \exp\left(-\frac{\Phi(\mathbf{r})}{kT}\right) d^3\mathbf{r}} \exp\left(-\frac{\Phi(\mathbf{r})}{kT}\right), \quad n_0 := \frac{\nu}{V}. \quad (11.38)$$

La primera ecuación (11.37) sólo se puede satisfacer si $\nabla_{\mathbf{r}} T = 0$, ya que en el sistema existen partículas con todo tipo de velocidades; es decir, en principio cualquier velocidad \mathbf{v} está permitida. En consecuencia, la temperatura T no es una función de \mathbf{r} y es una constante,

$T = T_0$. La segunda ecuación (11.37) impone una restricción sobre el vector \mathbf{v}_0 , ya que sólo están permitidos vectores \mathbf{v}_0 que sean ortogonales a la fuerza $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla_r \Phi(\mathbf{r})$ que actúa sobre las partículas. Con la elección $\mathbf{v}_0 = 0$, la función $f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ coincide de manera completa con (8.17). Es decir, la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann es la función de distribución no negativa f_e que hace que el término de colisión se anule y que es solución estacionaria de la ecuación de Boltzmann.

Teoría del intervalo de colisión

Supóngase que la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ describe una situación muy próxima a la distribución de equilibrio (11.33), $f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. Bajo esta condición el término de colisión (11.21) se puede simplificar de manera significativa. La teoría del intervalo de colisión establece que, dentro de un pequeño elemento de volumen y durante un intervalo de tiempo Δt , una fracción $(\Delta t)/\tau$ de partículas sufre colisiones, las cuales modifican la función $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ para acercarla a la distribución de equilibrio $f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. Es decir, el término de colisión (11.21) se puede aproximar de manera fenomenológica por la expresión [56, 154]

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coli} = -\frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - f_e(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{\tau} \tag{11.39}$$

donde τ es el tiempo de relajación del sistema y $\tilde{\nu} = 1/\tau$ la frecuencia de colisión. El tiempo de relajación τ no necesita ser una constante [155] y puede depender, por ejemplo, de la magnitud de la velocidad, $v = |\mathbf{v}|$; $\tau = \ell/v$, donde la distancia ℓ es la trayectoria libre media. La expresión anterior recibe el nombre de término de colisión KBG (Krook-Bhatnager-Gross, también BGK), que simplifica la ecuación de transporte de Boltzmann.

El teorema H de Boltzmann

Considérese la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ y el funcional

$$\mathcal{H}(t) := \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v. \tag{11.40}$$

Si f obedece la ecuación de transporte de Boltzmann, entonces, $\mathcal{H}(t)$ es una función no decreciente del tiempo,

$$\frac{d\mathcal{H}(t)}{dt} \leq 0. \tag{11.41}$$

Es decir, para un volumen fijo V , la entropía de Boltzmann nunca disminuye con el tiempo, $\dot{S}(t) := -k\mathcal{H}(t) \geq 0$. El valor $\dot{S}(t) = 0$ sólo se satisface en el estado de equilibrio estadístico, que se describe por la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

11.4 Ejemplo: Transporte eléctrico

Considérese una película metálica de espesor a y suponga que el eje z es perpendicular al plano de la película, de tal manera que las superficies de ésta están en los planos $z = 0$ y $z = a$. Supóngase que en el instante inicial $t_0 = 0$, el sistema de electrones (espín $s = 1/2$, masa m , carga $e_0 = -e, e > 0$) está en un estado de equilibrio estadístico que obedece la *estadística de Fermi-Dirac* (10.30). Entonces, la distribución de velocidades de los electrones es

$$f_0(\mathbf{v}) = 2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1}, \tag{11.42}$$

donde $\mathbf{v} = v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y + v_z \mathbf{e}_z$ es la velocidad del electrón y

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2}mv^2 \tag{11.43}$$

su energía cinética. En (11.42), el factor $2(m/(2\pi\hbar))^3$ proviene de la relación⁴ (10.69), $f_0(\mathbf{v})d^3v := (1/V)\bar{n}(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon$, que transforma de la variable energía a las variables de velocidad. Se divide entre el volumen V ya que $f_0(\mathbf{v})d^3v$ se refiere al número de partículas que están dentro del elemento de volumen d^3r y tienen velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ (véase también el Cuadro 10.3).

Se quiere determinar la función de distribución de los electrones cuando se aplica, para $t > 0$, un campo eléctrico débil $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{e}_x$ en

⁴ $d\varepsilon = mv dv, d^3v = 4\pi v^2 dv, \varepsilon^{1/2} = \sqrt{m/2} v$, para electrones $2s + 1 = 2$.

la dirección del eje x . La ecuación de transporte de Boltzmann (11.7), con el término de colisión KBG, se expresa en la forma [155]

$$\frac{\partial f(z, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(z, \mathbf{v}, t) + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(z, \mathbf{v}, t) = -\frac{f(z, \mathbf{v}, t) - f_0(\mathbf{v})}{\tau} \quad (11.44)$$

donde $\mathbf{F} = e_0 E_0 \mathbf{e}_x$. Para resolver la ecuación supóngase que la función $f(z, \mathbf{v}, t)$, además de depender de la coordenada espacial z , se expresa como una perturbación del estado de equilibrio:

$$f(z, \mathbf{v}, t) = f_0(\mathbf{v}) + f_1(z, \mathbf{v}, t). \quad (11.45)$$

Una vez que se alcanza el régimen estacionario ($\partial f / \partial t = 0$) la ecuación de Boltzmann adopta la forma

$$v_z \frac{\partial (f_0 + f_1)}{\partial z} + \frac{e_0 E_0}{m} \frac{\partial (f_0 + f_1)}{\partial v_x} = -\frac{f_1}{\tau}, \quad (11.46)$$

con $\partial f_0 / \partial z = 0$. Supóngase que el término $(e_0 E_0 / m) f_1$ es despreciable (hipótesis aceptable por no estar analizando desviaciones de la ley de Ohm), entonces, la relación (11.46) se reduce a una ecuación para la función $f_1(z, \mathbf{v})$. La solución general es

$$f_1(z, \mathbf{v}) = -\frac{e_0 \tau E_0}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 + F(\mathbf{v}) \exp\left(-\frac{z}{\tau v_z}\right) \right], \quad (11.47)$$

donde $F(\mathbf{v})$ es una función arbitraria de la velocidad \mathbf{v} . Ésta se determina mediante la especificación de las condiciones de frontera en las superficies de la película metálica, por ejemplo, $f_1(z = 0, \mathbf{v}) = 0$ para todo $v_z > 0$ (electrones que abandonan la superficie en $z = 0$) y $f_1(z = a, \mathbf{v}) = 0$ para todo $v_z < 0$. Es decir, hay dos funciones de distribución que resuelven (11.46):

$$\begin{aligned} f_1^+(z, \mathbf{v}) &= -\frac{e_0 \tau E_0}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\tau v_z}\right) \right] \quad (v_z > 0), \\ f_1^-(z, \mathbf{v}) &= -\frac{e_0 \tau E_0}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \exp\left(\frac{a-z}{\tau v_z}\right) \right] \quad (v_z < 0). \end{aligned} \quad (11.48)$$

Determinese ahora la *densidad de corriente* en una dirección \mathbf{n} de la película metálica. Por analogía con (8.45), el número de electrones con velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ que pasan a través de una unidad de área y por unidad de tiempo, a través de una ranura hipotética que tiene el vector \mathbf{n} como normal, es dada por

$$f_{\mathbf{n}}(z, \mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}) f(z, \mathbf{v}) d^3\mathbf{v}. \quad (11.49)$$

Entonces, la densidad de corriente de electrones se obtiene, además de la multiplicación por la carga $e_0 = -e$, integrando sobre todas las velocidades \mathbf{v} de los electrones:

$$\mathbf{J}_{\mathbf{n}} := \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = e_0 \int (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}) f(z, \mathbf{v}) d^3\mathbf{v}. \quad (11.50)$$

En coordenadas esféricas (v, θ, ϕ) , las componentes cartesianas del vector velocidad son $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z) = (v \sin \theta \cos \phi, v \sin \theta \sin \phi, v \cos \theta)$, $d^3\mathbf{v} = v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$. La función f_0 en (11.45) tiene la propiedad de ser simétrica $f_0(-\mathbf{v}) = f_0(+\mathbf{v})$, lo que implica que no genera flujo neto en dirección alguna. En consecuencia, la corriente en la dirección del eje $\mathbf{n} = \mathbf{e}_x$ del campo eléctrico es

$$\begin{aligned} J_x(z) &= e_0 \int_0^\infty dv v^2 \int_0^{2\pi} d\phi \left[\int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta f_1^+(z, \mathbf{v}) \right. \\ &\quad \left. + \int_{\pi/2}^\pi d\theta \sin \theta f_1^-(z, \mathbf{v}) \right] \underbrace{v \sin \theta \cos \phi}_{v_x}. \end{aligned} \quad (11.51)$$

Para la evaluación de la expresión anterior hacemos uso de (11.48) y tenemos en cuenta que f_0 sólo depende de $v = |\mathbf{v}|$, lo que implica que $\partial f_0 / \partial v_x = (v_x / v) \partial f_0 / \partial v = \sin \theta \cos \phi (\partial f_0 / \partial v)$:

$$\begin{aligned} J_x(z) &= -\frac{e_0^2 \tau E_0}{m} \int_0^\infty dv v^3 \frac{\partial f_0}{\partial v} \int_0^{2\pi} d\phi \cos^2 \phi \times \\ &\quad \left[\int_0^{\pi/2} d\theta \sin^3 \theta \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\tau v \cos \theta}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \int_{\pi/2}^\pi d\theta' \sin^3 \theta' \left[1 - \exp\left(\frac{a-z}{\tau v \cos \theta'}\right) \right] \right]. \end{aligned} \quad (11.52)$$

De la integración sobre ϕ , $\int \cos^2 \phi d\phi = (\phi/2) + (1/4) \sin(2\phi)$, surge un factor π . Integración por partes y (11.42) conducen a

$$\int_0^\infty \psi(v) \frac{\partial f_0}{\partial v} dv = - \int_0^\infty f_0(v) \frac{\partial \psi(v)}{\partial v} dv \approx -2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \psi(v). \quad (11.53)$$

donde \bar{v} es el valor promedio de la rapidez $v = |\mathbf{v}|$. La aproximación de la última línea es especialmente válida en el caso de un gas de electrones degenerado, es decir, con *degeneración intensa*.

Con base en lo anterior, definiendo la trayectoria libre media de los electrones $\ell := \tau \bar{v}$ y con la transformación $\theta' = \pi - \theta$:

$$J_x(z) = \frac{2\pi e_0^2 \tau E_0}{m} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \bar{v}^3 \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^3 \theta \times \left[\left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\ell \cos \theta}\right) \right] + \left[1 - \exp\left(-\frac{a-z}{\ell \cos \theta}\right) \right] \right]. \quad (11.54)$$

Con ayuda de la identidad

$$\exp\left(-\frac{x}{a}\right) + \exp\left(-\frac{y-x}{a}\right) = \exp\left(-\frac{y}{2a}\right) \left[\exp\left(\frac{y-2x}{2a}\right) + \exp\left(-\frac{y-2x}{2a}\right) \right] \quad (11.55)$$

se obtiene finalmente [155]

$$J_x(z) = \frac{4\pi e_0^2 m^2 \tau \bar{v}^3 E_0}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^3 \theta \times \left[1 - \exp\left(-\frac{a}{2\ell \cos \theta}\right) \cosh\left(\frac{a-2z}{2\ell \cos \theta}\right) \right] d\theta. \quad (11.56)$$

Esta expresión describe la distribución de la corriente a través de la película metálica.

Con el propósito de comparar con el experimento se requiere calcular el valor promedio sobre todos los valores de z , en el rango $0 \leq z \leq a$, para obtener la *conductividad eléctrica* de la película:

$$\sigma := \frac{1}{E_0 a} \int_0^a J_x(z) dz = \sigma_0 \left[1 - \frac{3\ell}{2a} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^3 \cos \theta \left[1 - \exp\left(-\frac{a}{2\ell \cos \theta}\right) \right] \right]. \quad (11.57)$$

Aquí, $\sigma_0 = n_0 e_0^2 \ell / (m \bar{v})$ es la conductividad eléctrica del metal en bloque y n_0 el número de electrones por unidad de volumen.

11.5 Comportamiento macroscópico

11.5.1 Valores promedio de propiedades moleculares

Considérese la ecuación de Boltzmann (11.7) y, al igual que en la sección 8.4, una propiedad molecular arbitraria descrita por una función $u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Nuestro propósito es la deducción de una ecuación que describa la manera como cambia con el tiempo el el valor promedio de $u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. En concordancia con (8.31), esta cantidad se define por la expresión

$$\langle u \rangle(\mathbf{r}, t) = \bar{u}(\mathbf{r}, t) := \frac{\int u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 \mathbf{v}}{n(\mathbf{r}, t)}, \quad (11.58)$$

donde $n(\mathbf{r}, t)$ es la densidad de partículas.

Multiplíquese (11.7) por $u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ e intégrese en todo el espacio de velocidades:

$$\int u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \left[\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right] d^3 \mathbf{v} = \int u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} d^3 \mathbf{v}. \quad (11.59)$$

Esta ecuación se transforma con ayuda de las identidades que se deducen a continuación:

- Calcúlese la derivada parcial $\partial/\partial t$ de (11.58), para obtener

$$\int u \frac{\partial f}{\partial t} d^3 \mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial t} (n \langle u \rangle) - n \left\langle \frac{\partial u}{\partial t} \right\rangle. \quad (11.60)$$

- Hágase la transformación

$$\int u \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f d^3 \mathbf{v} = \int \mathbf{v} \cdot [\nabla_{\mathbf{r}} (uf) - (\nabla_{\mathbf{r}} u) f] d^3 \mathbf{v} \\ = \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle u \mathbf{v} \rangle) - n \langle \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} u \rangle. \quad (11.61)$$

donde $\nabla_{\mathbf{r}}$ es la divergencia y $\nabla_{\mathbf{r}}$ el gradiente.

- Verifíquese la identidad

$$\int u \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f d^3 \mathbf{v} = -n \langle \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} u \rangle. \quad (11.62)$$

En efecto,

$$\int u \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f d^3 \mathbf{v} = \int \mathbf{F} \cdot [\nabla_{\mathbf{v}} (uf) - (\nabla_{\mathbf{v}} u) f] d^3 \mathbf{v} \\ = \int [\nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\mathbf{F} u f) - (\nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{F}) u f - \mathbf{F} \cdot (\nabla_{\mathbf{v}} u) f] d^3 \mathbf{v}.$$

Los dos primeros términos se anulan y el último término es el que, en conjunto con la definición de valor promedio (11.58), genera la identidad (11.62). (a) El primer término se anula,

$$\int \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\mathbf{F} u f) d^3 \mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial (F_i u f)}{\partial v_i} dv_1 dv_2 dv_3 = 0,$$

debido a que la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ tiende a cero para grandes velocidades $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$. (b) El segundo término también se anula,

$$\int (\nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{F}) u f d^3 \mathbf{v} = 0,$$

debido a que la fuerza (11.5) es independiente del vector velocidad. El resultado sigue siendo válido si la partícula está sujeta a la influencia de un campo eléctrico y/o un campo magnético, es decir, a la fuerza de Lorentz.

La substitución de las identidades (11.60)-(11.62) da:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle u \rangle) - n \left\langle \frac{\partial u}{\partial t} \right\rangle + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle u \mathbf{v} \rangle) - n \langle \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} u \rangle \\ - \frac{n}{m} \langle \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} u \rangle = \int u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coli}} d^3 \mathbf{v}.$$

En *conclusión*, el valor esperado $\langle u \rangle(\mathbf{r}, t)$, que se definió en (11.58), satisface la siguiente ecuación de movimiento:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle u \rangle) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle u \mathbf{v} \rangle) - n \left[\left\langle \frac{\partial u}{\partial t} \right\rangle + \langle \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} u \rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{m} \langle \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} u \rangle \right] = \int u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coli}} d^3 \mathbf{v}. \quad (11.63)$$

Los términos admiten la siguiente interpretación: (a) $\partial(n \langle u \rangle) / \partial t$ es el cambio local del valor medio $\langle u \rangle(\mathbf{r}, t)$; (b) $\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle u \mathbf{v} \rangle)$ es el cambio que se origina en el flujo de moléculas que entran o salen de un elemento de volumen; (c) los tres términos

$$n [\langle \partial u / \partial t \rangle + \langle \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} u \rangle + \langle \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} u \rangle / m]$$

representan el cambio debido a la dependencia de u con el tiempo, con la posición y con la velocidad; esta última dependencia acopla con la fuerza externa.

Como aplicación específica de (11.63) considérese el caso

$$u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = A_{\eta} v^{\eta}, \quad \eta = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

donde las A_{η} son constantes de proporcionalidad.

11.5.2 Ecuación de continuidad del número de partículas

La elección $u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 1$ conduce a la *ecuación de continuidad* para la conservación del número de partículas, con $n = n(\mathbf{r}, t)$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle n) = \int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coli}} d^3 \mathbf{v} := n \tilde{\nu}_{\text{par}}. \quad (11.64)$$

La integral representa la entrada y salida de partículas del elemento de volumen $d^3 \mathbf{r}$, como consecuencia de las colisiones entre ellas. La segunda igualdad es la definición de la frecuencia neta $\tilde{\nu}_{\text{par}}(\mathbf{r}, t)$ de "producción" de partículas dentro del elemento de volumen $d^3 \mathbf{r}$, en el instante de tiempo t .

11.5.3 Ecuación de continuidad del momento lineal

Como segunda aplicación de (11.63) elijase una componente del momento lineal $\mathbf{p} := m\mathbf{v} = (mv_x, mv_y, mv_z)$; es decir, $u = p_j := mv_j$. Las variables t, v_j y x_j son independientes:

$$\frac{\partial v_j}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial v_j}{\partial v_i} = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (11.65)$$

Por otro lado, defínase la *velocidad peculiar* $\Delta = (\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3) := \mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle$ como la velocidad de la molécula respecto a la velocidad media de las partículas, con la propiedad $\langle \Delta \rangle = 0$. Entonces, $v_j v_i = \Delta_j \Delta_i + \Delta_j \langle v_i \rangle + \langle v_j \rangle \Delta_i + \langle v_j \rangle \langle v_i \rangle$ conduce a la identidad

$$\langle v_j v_i \rangle = \langle \Delta_j \Delta_i \rangle + \langle v_j \rangle \langle v_i \rangle, \quad (11.66)$$

con $\Delta_j := v_j - \langle v_j \rangle$. Úsese además la expresión

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle m v_j \mathbf{v} \rangle) &= \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle m v_j (\Delta + \langle \mathbf{v} \rangle) \rangle) \\ &= \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle m v_j \rangle \langle \mathbf{v} \rangle) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle m \Delta_j \Delta \rangle). \end{aligned} \quad (11.67)$$

En conclusión, la substitución de $u = mv_j$ en (11.63) conduce a la *ecuación de continuidad para el momento* [126],

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (n \langle m v_j \rangle) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle m v_j \rangle \langle \mathbf{v} \rangle) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle m \Delta_j \Delta \rangle) \\ - n \langle F_j \rangle = \int m v_j \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col i} d^3 \mathbf{v}, \quad j = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (11.68)$$

En notación vectorial, y con ayuda del producto diádico

$$\mathbf{AB} := \begin{bmatrix} A_1 B_1 & A_1 B_2 & A_1 B_3 \\ A_2 B_1 & A_2 B_2 & A_2 B_3 \\ A_3 B_1 & A_3 B_2 & A_3 B_3 \end{bmatrix}$$

de dos vectores \mathbf{A} y \mathbf{B} , la ecuación (11.68) se expresa así:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (n \langle \mathbf{v} \rangle) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle \mathbf{v} \rangle \langle \mathbf{v} \rangle) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle \Delta \Delta \rangle) \\ - n \frac{\langle \mathbf{F} \rangle}{m} = \int m \mathbf{v} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col i} d^3 \mathbf{v} := n \langle \mathbf{v} \rangle \tilde{\nu}_p. \end{aligned} \quad (11.69)$$

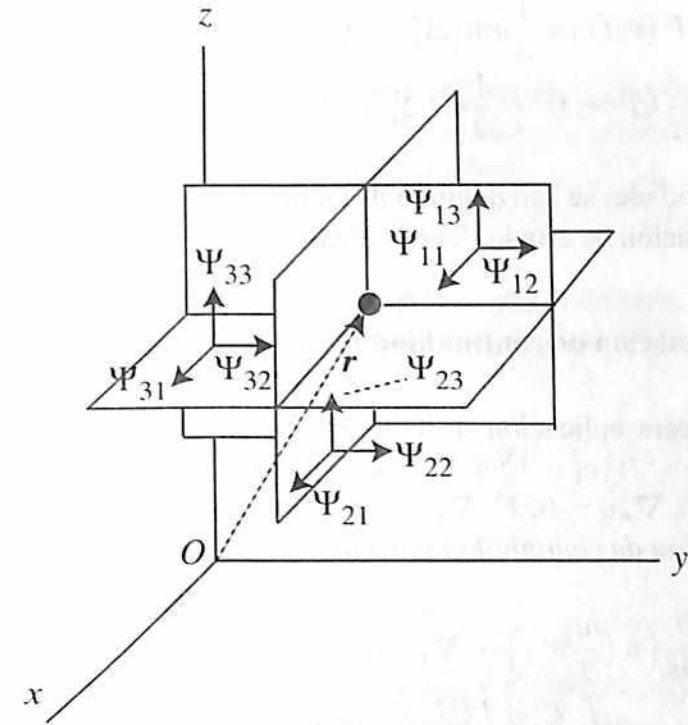


Figura 11.4. Al punto \mathbf{r} se le asocia en el instante t un tensor presión $\Psi(\mathbf{r}, t) := nm \langle \Delta \Delta \rangle$, con elementos $\Psi_{ij}(\mathbf{r}, t) := nm \langle \Delta_i \Delta_j \rangle$.

Como consecuencia de las colisiones entran y salen partículas del elemento de volumen $d^3\mathbf{r}$, transportando un momento lineal promedio⁵. La última igualdad define, entonces, la frecuencia neta $\tilde{\nu}_p(\mathbf{r}, t)$ de relajación del momento, dentro del elemento de volumen $d^3\mathbf{r}$ y en el instante de tiempo t . El vector $\langle \mathbf{v} \rangle$ es la velocidad promedio de las partículas y $n(\mathbf{r}, t)$ la densidad de partículas.

El tensor presión $\Psi(\mathbf{r}, t) := n \langle m \Delta \Delta \rangle$ se asocia con la transferencia de momento a través de una superficie que se mueve con la velocidad media del gas (Figura 11.4). La *presión local* P y la *temperatura local* T , en el punto \mathbf{r} y en el tiempo t , se definen así:

⁵ En un sistema conformado por sólo un tipo de partículas la frecuencia neta $\tilde{\nu}_p(\mathbf{r}, t)$ de relajación del momento se anula: Por la conservación del momento, la pérdida de momento por parte de una de las moléculas que colisionan es igual a la ganancia de momento por parte de la otra molécula.

$$P(\mathbf{r}, t) := \frac{1}{3}nm\langle\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2\rangle = \frac{1}{3}nm\langle\Delta^2\rangle,$$

$$\frac{3}{2}kT(\mathbf{r}, t) := \frac{1}{2}m\langle\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2\rangle = \frac{1}{2}m\langle\Delta^2\rangle. \quad (11.70)$$

Estas cantidades se han definido de tal manera que localmente se cumple la ecuación de estado del gas ideal: $P(\mathbf{r}, t) = nkT(\mathbf{r}, t)$.

11.5.4 Ecuación de continuidad de la energía cinética

Como tercera aplicación de (11.63) selecciónese la energía cinética $u = (m/2)(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) = (m/2)v^2$. Téngase en cuenta que $\partial u/\partial t = 0$, $\nabla_{\mathbf{r}}u = 0$, $\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}u = \mathbf{F} \cdot m\mathbf{v}$. Entonces, (11.63) conduce a la ecuación de continuidad para la energía [126, 152]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(n \left\langle \frac{m}{2} v^2 \right\rangle \right) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \left(n \left\langle \frac{m}{2} v^2 \mathbf{v} \right\rangle \right) - n \langle \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \rangle = \int \frac{m}{2} v^2 \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} d^3\mathbf{v} := \left\langle \frac{m}{2} v^2 \right\rangle n \tilde{\nu}_{en}. \quad (11.71)$$

La última igualdad de la derecha es una definición para la frecuencia de relajación de la energía $\tilde{\nu}_{en}$. Ésta es cero en un sistema formado por sólo una especie de partículas (todas de masa m).

Para interpretar los términos de (11.71) úsese la velocidad peculiar $\Delta := \mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle$, escríbase $v^2 = \Delta^2 + 2\langle \mathbf{v} \rangle \cdot \Delta + \langle \mathbf{v} \rangle^2$, lo que implica $\langle v^2 \rangle = \langle \Delta^2 \rangle + \langle \mathbf{v} \rangle^2$. Similarmente⁶, como $\langle \Delta \rangle = 0$,

$$\langle v^2 \mathbf{v} \rangle = \langle (\Delta^2 + 2\langle \mathbf{v} \rangle \cdot \Delta + \langle \mathbf{v} \rangle^2) (\Delta + \langle \mathbf{v} \rangle) \rangle = \langle \Delta^2 \Delta \rangle + 2\langle (\langle \mathbf{v} \rangle \cdot \Delta) \Delta \rangle + \langle \Delta^2 \rangle \langle \mathbf{v} \rangle + \langle \mathbf{v} \rangle^2 \langle \mathbf{v} \rangle. \quad (11.72)$$

Es decir, $(m/2)\langle v^2 \rangle$ y $(m/2)\langle \Delta^2 \rangle$ son las energías cinéticas promedio de las partículas y la debida a su velocidad peculiar; $\langle (\langle m\mathbf{v} \rangle \cdot \Delta) \Delta \rangle = \sum_{j=1}^3 m\langle v_j \rangle \langle \Delta_j \Delta \rangle$ es un término de acoplamiento entre el momento lineal promedio y la velocidad peculiar.

⁶ En una notación más explícita escríbase: $\langle v_j v_j \rangle = \langle \Delta_j \Delta_j \rangle + \langle v_j \rangle \langle v_j \rangle$ y $\langle v_j v_j v_i \rangle = \langle \Delta_j \Delta_j \Delta_i \rangle + 2\langle v_j \rangle \langle \Delta_j \Delta_i \rangle + \langle \Delta_j \Delta_j \rangle \langle v_i \rangle + \langle v_j \rangle \langle v_j \rangle \langle v_i \rangle$.

11.6 Difusión

Desde el punto de vista termodinámico, la difusión es un fenómeno de transporte de masa generado por gradientes en el potencial químico. La difusión se describe por la primera ley de Fick,

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla n(\mathbf{r}, t), \quad (11.73)$$

donde $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ es el flujo de masa, D el coeficiente de difusión, $n(\mathbf{r}, t)$ la densidad de partículas, \mathbf{r} la posición en el espacio y t el tiempo. Con ayuda de la ecuación de continuidad

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (11.74)$$

se tiene la segunda ley de Fick

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla n). \quad (11.75)$$

El coeficiente de difusión D es en general un tensor. Pero, si se trata como una constante, la segunda ley de Fick se reduce a

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n. \quad (11.76)$$

Considérese una partícula con densidad inicial tipo delta de Dirac, que se difunde en un medio infinito unidimensional:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad n(x, 0) = n_0 \delta(x - x_0). \quad (11.77)$$

La densidad de partículas en el instante t es

$$n(x, t) = \frac{n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right), \quad (11.78)$$

que corresponde a una distribución gaussiana con desviación estándar $\sigma(t) = \sqrt{2Dt}$. Como la ecuación de difusión es lineal, la difusión de un conjunto de moléculas $n(x, 0) = f(x)$ es, entonces, una superposición de gaussianas:

$$n(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x_0) \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right) dx_0. \quad (11.79)$$

11.7 Problemas

1. Considérese un gas ideal clásico, en ausencia de colisiones, sin fuerzas externas y en equilibrio estadístico a temperatura T . Suponga que las ν partículas están concentradas en el instante $t_0 = 0$ en el origen, $n(\mathbf{r}) = n_0\delta(\mathbf{r})$. Determine la densidad de partículas en el instante $t > t_0$.

2. Considérese dos partículas con carga eléctrica e_0 (por ejemplo, 2 electrones). Determine la sección eficaz diferencial de Rutherford y exprese la como función de g y de ℓ , en lugar de χ y de g (ver ecuación (11.30)).

3. Considérese un gas ideal formado por esferas de diámetro a ; es decir, partículas con energía potencial $\Phi(r) = \infty$, si $r < a$, y $\Phi(r) = 0$, si $r > a$. Determine la sección eficaz diferencial y exprese la como función de g y de ℓ . ¿Cuánto vale la sección eficaz total?

3. Considérese un sistema descrito por la ecuación de transporte de Boltzmann para una distribución homogénea $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rightarrow f_h(\mathbf{v}, t)$, sin presencia de fuerzas externas ($\mathbf{F} = 0$). Supóngase que la interacción entre las partículas es proporcional a $r^{-\alpha}$ ($\alpha = 5$, r es la distancia entre las moléculas), lo que conduce a una sección eficaz diferencial $\sigma = K/g$, donde g es la velocidad relativa de las moléculas que colisionan. Verifique que la ecuación de transporte (véase (11.7), (11.21) y 11.18)

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \int d\Omega d^3\mathbf{u} g \sigma \times [f(\mathbf{v}', t) f(\mathbf{u}', t) - f(\mathbf{v}, t) f(\mathbf{u}, t)],$$

tiene la siguiente solución [155]:

$$f_h(\mathbf{v}, t) = \frac{n_0}{2K(2\pi kT)^{5/2}} \left(5K - 3 + \frac{(1-K)v^2}{KkT} \right) \exp\left(-\frac{v^2}{2KkT}\right),$$

donde $v = |\mathbf{v}|$, $t_0 = 6 \ln(5/2)$,

$$K = 1 - \exp\left(-\frac{n_1 t + t_0}{6}\right), \quad n_1 = 4\pi K n_0.$$

4. Demuéstrese el teorema \mathcal{H} de Boltzmann, (11.41). Considérese para el término de colisión dos casos: (a), (11.21); (b), (11.39).

5. Considérese un gas de electrones con una degeneración intensa. Demuestre la aproximación (11.53).

6. En analogía con el tratamiento para la densidad de corriente (11.50), de la sección 11.4, determine el flujo neto de calor por unidad de área en la dirección en que se aplica el campo eléctrico:

$$Q_n := \mathbf{Q} \cdot \mathbf{n} = \int (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}) \frac{1}{2} m v^2 f(z, \mathbf{v}) d^3\mathbf{v}.$$

7. Considere de nuevo la película metálica de la sección 11.4 [155]. Al sistema se le aplica un campo magnético $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ y un campo eléctrico $\mathbf{E} = E_x\mathbf{e}_x + E_y\mathbf{e}_y$, tal que $\nabla \times \mathbf{E} = 0$. (a) Deduzca la ecuación de Boltzmann con un término de colisión KBG. (b) Una vez encontrada la ecuación que satisface f_1 suponga una solución de la forma $f_1(z, \mathbf{v}) = (v_x c_1 + v_y c_2) (\partial f_0 / \partial v)$, donde c_1 y c_2 no dependen de manera explícita de v_x y de v_y . Además, con la ayuda de las cantidades auxiliares $g = c_1 - i c_2$ y $\mathcal{F} = E_x - i E_y$, resuelva la ecuación de Boltzmann.

8 (a) Demostrar que la fuerza de Lorentz satisface la relación $\nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{F} = 0$. ¿Por qué este resultado es importante? (b) Haga un análisis similar en el caso de las fuerzas de inercia que surgen en la transformación de un sistema no inercial a uno inercial.

12 Teoría cuántica en el espacio de fase

Los propósitos del presente capítulo son los siguientes: (a) presentar las bases para el estudio de sistemas mecánico cuánticos en forma análoga al tratamiento de la mecánica estadística clásica, (b) establecer las correspondencias de Weyl y de Wigner entre funciones de operadores mecánico cuánticos y funciones ordinarias en el espacio de fase, (c) aplicar el formalismo de Wigner para describir la ecuación cuántica de Liouville en el espacio de fase.

Es posible que el tema de este capítulo no pertenezca a un curso estándar de mecánica estadística de nivel de pregrado, pero su conocimiento es útil para la lectura de literatura científica actual, incluyendo, por ejemplo, temas sobre fenómenos de transporte en semiconductores [156, 157], óptica cuántica [158], entrelazamiento cuántico [81].

12.1 Introducción

En el Cuadro 4.4 es evidente que la descripción del *estado mezclado* de un sistema clásico y de un sistema cuántico se realiza por medio de dos entes matemáticos esencialmente diferentes. En el caso clásico se usa una densidad de probabilidad $\rho(q, p, t) \geq 0$ mientras que en el caso cuántico se emplea el operador densidad $\hat{\rho}(t)$. Similarmente, el cálculo del *promedio estadístico de un observable* se hace integrando sobre el espacio de fase, ecuación (4.42) en el caso clásico, o calculando una traza de un producto de operadores en el caso cuántico, ecuación (4.109).

Surge, entonces, la pregunta: ¿Existe la posibilidad de formular la mecánica estadística cuántica en un espacio de fase y hacer cálculos en forma análoga a como los hace la mecánica estadística clásica?

La respuesta de Weyl [159], Wigner [10], Husimi [160], Groenewold [161], Moyal [162] fue (parcialmente) positiva. Estos trabajos son el punto de partida para las investigaciones -antiguas y modernas- sobre el tema [163, 164, 165]. En este capítulo, se hace una breve introducción a esta tema según lo expuesto en [166].

12.2 Operadores y símbolos de Weyl y Wigner

Tómese como punto de partida la sección 3.7, en la que se definieron los estados coherentes y el operador de Weyl,

$$\hat{D}(q, p) := \exp\left(\frac{i}{\hbar}(p\hat{q} - q\hat{p})\right). \tag{12.1}$$

Los símbolos q y p son parámetros con unidades de posición y de momento; \hat{q} y \hat{p} son operadores mecánico cuánticos que representan los observables de posición y de momento de un sistema de f grados de libertad.

12.2.1 Símbolo de Weyl

En parte la importancia del operador $\hat{D}(q, p)$ está en el hecho de que operadores de Weyl asociados con puntos diferentes (q, p) del espacio de fase son ortogonales, en el siguiente sentido:

$$\text{tr}\left(\hat{D}(q, p)\right) = (2\pi\hbar)^f \delta(q)\delta(p), \tag{12.2}$$

donde $\delta(q) = \delta(q_1)\delta(q_2) \dots \delta(q_f)$ es la delta de Dirac f -dimensional. La demostración de esta propiedad requiere de las siguientes etapas:

(a) seleccionar, por ejemplo, la base de los kets de posición para el cálculo de la traza, (b) descomponer el operador $\hat{D}(q, p)$ como un producto de operadores,

$$\begin{aligned} \hat{D}(q, p) &= \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}qp\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}p\hat{q}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}q\hat{p}\right) \\ &= \exp\left(\frac{i}{2\hbar}qp\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}q\hat{p}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}p\hat{q}\right), \end{aligned} \tag{12.3}$$

(c) usar la ecuación de valores propios $\hat{q}|q\rangle = q|q\rangle$, o $\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$,
 (d) emplear la representación integral de la delta de Dirac,

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(q - q')p\right) dp = \delta(q - q'), \tag{12.4}$$

donde la integración es f -dimensional, $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_f$.

Los operadores de Weyl son completos, en el sentido de permitir el desarrollo de un operador mecánico cuántico $\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, t)$, según la siguiente relación [159]:

$$B(\hat{q}, \hat{p}, t) = \int B(q, p, t) \hat{D}(q, p) d\Gamma_{qp}; \tag{12.5}$$

la integración es sobre el espacio de fase $2f$ -dimensional, con¹

$$d\Gamma_{qp} := \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} dqdp = \frac{1}{\pi^f} d^{2f}z. \tag{12.6}$$

A la luz de la relación (12.5), por lo general, a cada operador² $B(\hat{q}, \hat{p}, t)$ se le puede asociar una función escalar $B(q, p, t)$ que está definida en el espacio de fase q - p , función que denominaremos *símbolo de Weyl* del operador \hat{B} . A pesar de que usamos una notación similar, el lector no debe confundir $B(\hat{q}, \hat{p}, t)$ con $B(q, p, t)$ ya que, en virtud de las relaciones de conmutación de Heisenberg, *no se cumple* en general una regla de sustitución de la forma $q \leftrightarrow \hat{q}$ y $p \leftrightarrow \hat{p}$.

¹ Se escribe $d\Gamma_{qp}$ para evitar así confusión con $d\Gamma$ en (3.83). En $d\Gamma_{qp}$ se incluye el factor $1/(2\pi\hbar)^f$ mientras que otros autores integran directamente sobre $dqdp$, lo cual hace que nuestro símbolo de Weyl $B(q, p, t)$ difiera de esos trabajos por este factor compensatorio. Lo mismo ocurre con otras entidades, como el operador y la función de Wigner que se definirán posteriormente.

² En mecánica cuántica los operadores \hat{q} y \hat{p} no conmutan. Por esta razón, dado un operador $\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, t)$, es conveniente el ordenamiento de los operadores \hat{q} y \hat{p} . Por ejemplo, en el *ordenamiento simétrico*, se aplica de manera sucesiva a los términos de \hat{B} un operador simetrización \hat{S} , que se define por las siguientes propiedades:

$$\hat{S}(\hat{q}\hat{f}) = \frac{1}{2}(\hat{q}\hat{f} + \hat{f}\hat{q}), \quad \hat{S}(\hat{p}\hat{f}) = \frac{1}{2}(\hat{p}\hat{f} + \hat{f}\hat{p}),$$

para toda función $\hat{f} = f(\hat{q}, \hat{p})$ con ordenamiento simétrico (\hat{S} -ordenada). Existen otras formas de ordenamiento: Reescribir $\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, t)$, mediante aplicación sucesiva de la regla de conmutación $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar\hat{1}$, de tal manera que todos los \hat{q} queden a la izquierda de \hat{p} (*ordenamiento estándar*) o que todos los \hat{q} queden a la derecha de \hat{p} (*ordenamiento no estándar*). Existe también el ordenamiento normal, con operadores creación y destrucción [54].

El símbolo de Weyl asociado con el operador $\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, t)$ se determina por medio de la relación

$$\begin{aligned} B(q, p, t) &= \text{tr} \left(B(\hat{q}, \hat{p}, t) \hat{D}(-q, -p) \right) \\ &= \int \exp \left(-\frac{i}{\hbar} q' p \right) \left\langle q' + \frac{1}{2} q \left| \hat{B} \right| q' - \frac{1}{2} q \right\rangle dq' \\ &= \int \exp \left(\frac{i}{\hbar} q p' \right) \left\langle p' + \frac{1}{2} p \left| \hat{B} \right| p' - \frac{1}{2} p \right\rangle dp': \end{aligned} \quad (12.7)$$

esto es, mediante transformadas de Fourier de un elemento matricial apropiado del operador \hat{B} .

Demostración. Iníciase con (12.5), reescrita en la forma

$$\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, t) = \int B(q', p', t) \hat{D}(q', p') d\Gamma_{q'p'}: \quad (12.8)$$

multiplíquese por la derecha, a lado y lado de esta ecuación, con el operador $\hat{D}(-q, -p)$; se usa la identidad

$$\begin{aligned} \hat{D}(q', p') \hat{D}(q'', p'') &= \\ \exp \left(-\frac{i}{2\hbar} (q' p'' - p' q'') \right) \hat{D}(q' + q'', p' + p''). \end{aligned} \quad (12.9)$$

con $q'' = -q$ y $p'' = -p$; fórmese la traza a lado y lado de la expresión resultante y aplíquese finalmente la propiedad (12.2). Las últimas dos expresiones (12.7) se obtienen al calcular la traza con el uso de los estados de posición, o los de impulso, y emplear (12.3) para escribir $\hat{D}(-q, -p)$ como un producto de operadores.

Ejemplo. Considérese el operador densidad $\hat{\rho} = |n\rangle \langle n|$, donde $|n\rangle$ es un estado propio del hamiltoniano de un oscilador armónico de masa m_o y frecuencia ω_o . De (12.7), con el cambio de variable de integración $x := q' - q/2$, se obtiene el símbolo de Weyl

$$\begin{aligned} \rho_n(q, p) &= \exp \left(\frac{i}{2\hbar} qp \right) \times \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} px \right) \varphi_n(x) \varphi_n^*(x - q) dx, \end{aligned} \quad (12.10)$$

donde $\alpha_o = \sqrt{m_o \omega_o / \hbar} = 1/q_o$ (ver las unidades básicas (3.59)),

$$\varphi_n(x) := \langle x | n \rangle = \sqrt{\frac{\alpha_o}{2^n n! \sqrt{\pi}}} \exp \left(-\frac{1}{2} (\alpha_o x)^2 \right) H_n(\alpha_o x) \quad (12.11)$$

es la función de onda del oscilador en representación de coordenadas ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) y $H_n(y)$ son los polinomios de Hermite.

En el caso $n = 0$, con ayuda de la identidad (G.4) y con las definiciones (3.58), se obtiene la gaussiana bidimensional

$$\rho_0(q, p) = \exp \left(-\frac{1}{2} [(\kappa_o q)^2 + (\chi_o p)^2] \right). \quad (12.12)$$

12.2.2 Transformación inversa

Multiplíquese todos los términos de (12.7) por $(2\pi\hbar)^{-f/2}$, de tal manera que las expresiones resultantes adoptan la forma de las transformaciones de Fourier (3.9). Es decir, las transformaciones inversas de (12.7) conducen a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \left\langle q' + \frac{1}{2} q \left| \hat{B} \right| q' - \frac{1}{2} q \right\rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \exp \left(+\frac{i}{\hbar} q' p \right) B(q, p, t) dp \\ \left\langle p' + \frac{1}{2} p \left| \hat{B} \right| p' - \frac{1}{2} p \right\rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \exp \left(-\frac{i}{\hbar} q p' \right) B(q, p, t) dq. \end{aligned} \quad (12.13)$$

Considérese la primera ecuación (12.13). La pareja de coordenadas (q', q) permite la construcción del par de puntos conjugados

$$q_+ := q' + \frac{1}{2} q, \quad q_- := q' - \frac{1}{2} q, \quad (12.14)$$

que a su vez conducen a la reconstrucción del par (q', q) , así:

$$q' = \frac{1}{2} (q_+ + q_-), \quad q = q_+ - q_-. \quad (12.15)$$

Estas transformaciones³ se representan en la Figura 12.1: Para un sistema cerrado de longitud a (por ejemplo, una partícula dentro de un

³ En (12.15), q_+ y q_- son dos puntos arbitrarios del espacio de configuración. Entonces, q' especifica el punto geométrico medio y q la separación relativa. Formalmente, es como si se estuviera considerando un sistema de dos partículas.

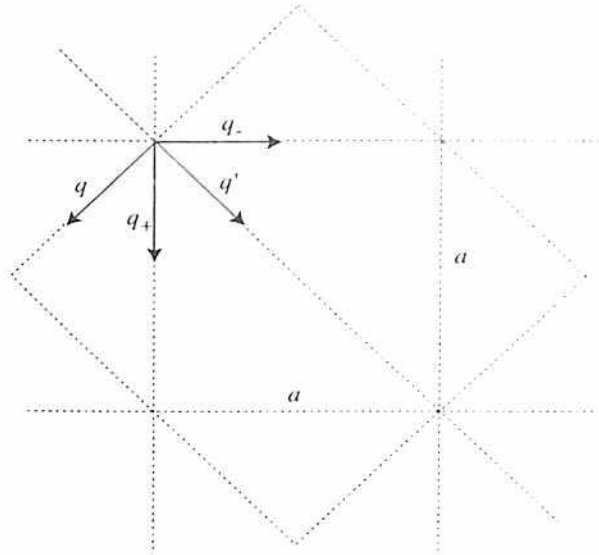


Figura 12.1. Transformación de coordenadas (12.14)-(12.15). En el cálculo del símbolo de Wigner (12.46) interviene el integrando $\Psi^*(q_-, t)\Phi(q_+, t)$. La Figura representa los dominios de las funciones de onda ($0 \leq q_{\pm} \leq a$) y el dominio del símbolo de Wigner en lo que se refiere a la coordenada de posición q' ($0 \leq q' \leq \sqrt{2}a$).

pozo de potencial) los elementos matriciales se describen dentro del cuadrado formado por las líneas punteadas.

Con base en un tratamiento similar para ambas ecuaciones, los elementos matriciales (12.13) conducen a las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \langle q_+ | \hat{B} | q_- \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \times \\ &\int \exp\left(+\frac{i}{2\hbar}(q_+ + q_-)p\right) B(q_+ - q_-, p, t) dp \\ \langle p_+ | \hat{B} | p_- \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \times \\ &\int \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}q(p_+ + p_-)\right) B(q, p_+ - p_-, t) dq. \end{aligned} \quad (12.16)$$

12.2.3 Símbolo de Wigner y operador de Wigner

Se quiere definir el *símbolo de Wigner* $\tilde{B}(q, p, t)$ asociado con el operador \hat{B} , en analogía con las transformaciones de Fourier que conectan

las funciones de onda en representaciones de coordenadas y momentos. En concordancia con (3.61) y con las definiciones (3.58), para el par de números complejos,

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{q_0} + i \frac{p}{p_0} \right) = \kappa_0 q + i \chi_0 p, \\ z' &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q'}{q_0} + i \frac{p'}{p_0} \right) = \kappa_0 q' + i \chi_0 p', \end{aligned} \quad (12.17)$$

defínase (z y z' son cantidades complejas f -dimensionales)

$$\begin{aligned} \Omega(z, z') &:= \exp(z z'^* - z^* z') \\ &= \underbrace{\exp\left(-\frac{i}{\hbar} q p'\right)}_{q \rightarrow p'} \underbrace{\exp\left(\frac{i}{\hbar} q' p\right)}_{p \rightarrow q'} \\ &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(q p' - q' p)\right) := \Omega_o^*(q, p; q', p'). \end{aligned} \quad (12.18)$$

En $\Omega(z, z')$, el primer factor es el que se usa en las transformadas de Fourier para pasar de la representación de coordenadas a momentos y el segundo factor es el que se emplea para cambiar de la representación de momentos a la de coordenadas (ver (3.9)). El símbolo $*$ designa la operación de complejo conjugado; obsérvese además la intervención del *producto simpléctico*

$$(q, p) \wedge (q', p') := (q p' - q' p) = \begin{vmatrix} q & p \\ q' & p' \end{vmatrix},$$

donde $|\dots|$ designa el determinante.

Al tener en cuenta la relación $|z|^2 = \kappa_0^2 q^2 + \chi_0^2 p^2$ y hacer un desarrollo en series, se verifica que $\Omega(z, z')$ satisface la identidad

$$\begin{aligned} &\exp\left(\pm \frac{1}{2} |z|^2\right) \Omega(z, z') = \\ &\exp\left(\mp \left[\frac{q_0}{2} \frac{\partial}{\partial q'}\right]^2 \mp \left[\frac{p_0}{2} \frac{\partial}{\partial p'}\right]^2\right) \Omega(z, z'). \end{aligned} \quad (12.19)$$

El símbolo de Wigner $\tilde{B}(q, p, t)$ se define como la transformada de Fourier del símbolo de Weyl,

$$\begin{aligned} \tilde{B}(q', p', t) &:= \int \Omega(z, z') B(q, p, t) d\Gamma_{qp} \\ &= \int \exp\left(\frac{i}{\hbar}(q'p - qp')\right) B(q, p, t) d\Gamma_{qp}, \end{aligned} \quad (12.20)$$

al cual le corresponde a su vez la transformación inversa

$$\begin{aligned} B(q, p, t) &:= \int \Omega^*(z, z') \tilde{B}(q', p', t) d\Gamma_{q'p'} \\ &= \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(q'p - qp')\right) \tilde{B}(q', p', t) d\Gamma_{q'p'}. \end{aligned} \quad (12.21)$$

Substitución de (12.21) en (12.5) y reorganización de la expresión resultante sugieren asociar a cada punto (q', p') del espacio del espacio de fase un *operador de Wigner*, que se define así:

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}(q', p') &:= \int \Omega^*(z, z') \hat{D}(q, p) d\Gamma_{qp} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \exp\left(\frac{i}{\hbar}[p(\hat{q} - q') - q(\hat{p} - p')]\right) dqdp \\ &= \int \exp\left(\frac{i}{\hbar}qp'\right) \left|q' + \frac{1}{2}q\right\rangle \left\langle q' - \frac{1}{2}q\right| dq \\ &= \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar}q'p\right) \left|p' + \frac{1}{2}p\right\rangle \left\langle p' - \frac{1}{2}p\right| dp. \end{aligned} \quad (12.22)$$

La transformación inversa de (12.22) permite expresar el operador de Weyl en la forma

$$\begin{aligned} \hat{D}(q, p) &= \int \Omega(z, z') \hat{\Pi}(q', p') d\Gamma_{q'p'} \\ &= \int \exp\left(\frac{i}{\hbar}q'p\right) \left|q' + \frac{1}{2}q\right\rangle \left\langle q' - \frac{1}{2}q\right| dq' \\ &= \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar}qp'\right) \left|p' + \frac{1}{2}p\right\rangle \left\langle p' - \frac{1}{2}p\right| dp'. \end{aligned} \quad (12.23)$$

Las expresiones (12.23) coinciden con (12.3), lo que se verifica con ayuda de las relaciones de completitud de los operadores posición \hat{q} y momento \hat{p} , con las siguientes propiedades de traslación:

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}a\hat{p}\right) |q\rangle &= |q+a\rangle, \\ \exp\left(+\frac{i}{\hbar}b\hat{q}\right) |p\rangle &= |p+b\rangle. \end{aligned} \quad (12.24)$$

Por aplicación de (12.4), se verifican las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \hat{\Pi}(q', p') dp' &= |q\rangle \langle q|, \\ \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \hat{\Pi}(q', p') dq' &= |p\rangle \langle p|. \end{aligned} \quad (12.25)$$

Entonces, en virtud de la completitud⁴ de los estados propios de los operadores posición y momento, se obtiene la relación de completitud para los operadores de Wigner:

$$\begin{aligned} \int \hat{\Pi}(q', p') d\Gamma_{q'p'} &= \int dq' |q\rangle \langle q| = \hat{1}, \\ \int \hat{\Pi}(q', p') d\Gamma_{q'p'} &= \int dp' |p\rangle \langle p| = \hat{1}. \end{aligned} \quad (12.26)$$

Por comodidad en la escritura de algunas relaciones es útil la introducción del operador de Wigner renormalizado [167]

$$\hat{\Pi}_0(q', p') := \frac{1}{2^f} \hat{\Pi}(q', p'). \quad (12.27)$$

Otras propiedades del operador de Wigner $\hat{\Pi}(q', p')$ son:

⁴ Formalmente el operador $\hat{1}$ se escribe en términos de los operadores

$$\begin{aligned} \hat{R} &= \theta(-\hat{q} + x) = \int_{-\infty}^x dq' |q\rangle \langle q|, \\ \hat{P} &= \hat{1} - \hat{R} = \theta(\hat{q} - x) = \int_x^{\infty} dq' |q\rangle \langle q|, \end{aligned}$$

donde $\theta(q)$ es la función de Heaviside (3.26).

$$\begin{aligned}
 \hat{H}^+(q, p) &= \hat{H}(q, p), \\
 \hat{\Pi}_0(q, p) \hat{\Pi}_0(q, p) &= \hat{1}, \\
 \hat{\Pi}_0^+(q, p) \hat{\Pi}_0(q, p) &= \hat{\Pi}_0(q, p) \hat{\Pi}_0^+(q, p) = \hat{1}, \\
 \hat{H}(q, p) &= \hat{D}(q, p) \hat{H}(0, 0) \hat{D}^{-1}(q, p), \\
 \hat{\Pi}_0^+(q, p) (\hat{q} - q\hat{1}) \hat{\Pi}_0(q, p) &= -(\hat{q} - q\hat{1}), \\
 \hat{\Pi}_0^+(q, p) (\hat{p} - p\hat{1}) \hat{\Pi}_0(q, p) &= -(\hat{p} - p\hat{1}). \tag{12.28}
 \end{aligned}$$

donde $\hat{1}$ es el operador unidad en el espacio de Hilbert. En palabras: (i), $\hat{H}(q, p)$ hermítico; (ii), $\hat{\Pi}_0(q, p)$ es el inverso de si mismo; (iii), $\hat{\Pi}_0(q, p)$ es unitario; (iv), $\hat{H}(q, p)$ es un observable; (v) y (vi), $\hat{\Pi}_0(q, p)$ es el *operador inversión* respecto al punto (q, p) del espacio de fase.

12.3 Valores esperados

12.3.1 Expansión de un operador

Como consecuencia de la definición (12.22), un operador \hat{B} se expresa en términos del operador de Wigner en la forma

$$\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, t) = \int \tilde{B}(q', p', t) \hat{\Pi}(q', p') d\Gamma_{qp'}. \tag{12.29}$$

El símbolo de Wigner $\tilde{B}(q', p', t)$ asociado con el operador $\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, t)$ se determina por las relaciones

$$\begin{aligned}
 \tilde{B}(q', p', t) &= \text{tr} \left(B(\hat{q}, \hat{p}, t) \hat{\Pi}(q', p') \right) \\
 &= \int \exp \left(-\frac{i}{\hbar} q p' \right) \left\langle q' + \frac{1}{2} q \left| \hat{B} \right| q' - \frac{1}{2} q \right\rangle dq \\
 &= \int \exp \left(\frac{i}{\hbar} q' p \right) \left\langle p' + \frac{1}{2} p \left| \hat{B} \right| p' - \frac{1}{2} p \right\rangle dp. \tag{12.30}
 \end{aligned}$$

Compárese (12.7) con (12.30) y (12.5) con (12.29).

Un procedimiento similar al de la sección 12.2.2 permite la inversión de (12.30) para obtener los elementos matriciales

$$\begin{aligned}
 \langle q_+ | \hat{B} | q_- \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \times \\
 &\int \exp \left(+\frac{i}{\hbar} (q_+ - q_-) p' \right) \tilde{B} \left(\frac{1}{2} (q_+ + q_-), p', t \right) dp', \\
 \langle p_+ | \hat{B} | p_- \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \times \\
 &\int \exp \left(-\frac{i}{\hbar} q' (p_+ - p_-) \right) \tilde{B} \left(q', \frac{1}{2} (p_+ + p_-), t \right) dq'. \tag{12.31}
 \end{aligned}$$

12.3.2 Símbolo para un producto de operadores

En el apéndice H se demuestra que el símbolo de Wigner asociado con el producto⁵ de dos operadores (\hat{A} y \hat{B}) es [168, 169]

$$\begin{aligned}
 \widetilde{AB}(q, p, t) &= \tilde{A}(q, p, t) \exp \left(+\frac{i\hbar}{2} \overleftarrow{\Lambda} \right) \tilde{B}(q, p, t), \\
 \widetilde{BA}(q, p, t) &= \tilde{B}(q, p, t) \exp \left(-\frac{i\hbar}{2} \overrightarrow{\Lambda} \right) \tilde{A}(q, p, t), \tag{12.32}
 \end{aligned}$$

con el operador de Janus [162, 170] (f grados de libertad)

$$\begin{aligned}
 \overleftarrow{\Lambda} &:= \sum_{k=1}^f \left(\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q_k} \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p_k} - \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p_k} \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q_k} \right) \\
 &= \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q} \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p} - \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p} \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q} = \overleftarrow{\partial}_q \overleftarrow{\partial}_p - \overleftarrow{\partial}_p \overleftarrow{\partial}_q \tag{12.33}
 \end{aligned}$$

Las flechas sobre el símbolo ∂ indican la dirección (derecha \rightarrow o izquierda \leftarrow) en la que actúa la operación de diferenciación. Por conveniencia, en la segunda línea se ha introducido una notación multi-índice para productos de operadores f -dimensionales y una simplificación en la notación de las operaciones diferenciación.

⁵ Otra notación usual en la literatura: $(\tilde{A} \star \tilde{B})(q, p, t) := \widetilde{AB}(q, p, t)$. Se conoce con el nombre de *producto de Moyal* al operador $\star := \exp \left((i\hbar/2) \overrightarrow{\Lambda} \right)$ que actúa sobre funciones de un espacio de fase $2f$ -dimensional. El *corchete de Moyal* se define como $\{\tilde{A}, \tilde{B}\}_M := \tilde{A} \star \tilde{B} - \tilde{B} \star \tilde{A}$.

Obsérvese que el operador \overleftarrow{A} se ha definido⁶ de tal manera que genere el corchete de Poisson (ver, por ejemplo, [24, pg. 377]):

$$\overleftarrow{A}(q, p, t) \overleftarrow{A} \overleftarrow{B}(q, p, t) = \sum_{k=1}^f \left[\frac{\partial \overleftarrow{A}}{\partial q_k} \frac{\partial \overleftarrow{B}}{\partial p_k} - \frac{\partial \overleftarrow{A}}{\partial p_k} \frac{\partial \overleftarrow{B}}{\partial q_k} \right] = \{ \overleftarrow{A}, \overleftarrow{B} \}.$$

En (12.32) el operador exponencial tiene el significado ordinario, es decir como una serie de potencias:

$$\begin{aligned} \exp \left(\pm \frac{i\hbar}{2} \overleftarrow{A} \right) &= \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{L!} \left(\pm \frac{i\hbar}{2} \overleftarrow{A} \right)^L \\ &= 1 \pm \frac{i\hbar}{2} \overleftarrow{A} - \frac{\hbar^2}{8} \overleftarrow{A}^2 + \dots \end{aligned} \quad (12.34)$$

Obsérvese que el término de orden cero en \hbar conduce a la aproximación $\overleftarrow{A}\overleftarrow{B}(q, p, t) = \overleftarrow{B}\overleftarrow{A}(q, p, t) \approx \overleftarrow{A}(q, p, t)\overleftarrow{B}(q, p, t)$; es decir, se obtiene el producto ordinario conmutativo de las funciones.

Para el cálculo de las potencias del operador de Janus se tiene en cuenta la conmutatividad de los operadores que intervienen en (12.33) y se usa la expansión binomial (a y b conmutan),

$$(a + b)^L = \sum_{\ell=0}^L \binom{L}{\ell} a^{L-\ell} b^{\ell} = \sum_{\ell=0}^L \binom{L}{\ell} a^{\ell} b^{L-\ell}. \quad (12.35)$$

Entonces, la L -ésima potencia de \overleftarrow{A} se expresa como

$$\begin{aligned} \overleftarrow{A}^L &= \left[\overleftarrow{\partial}_q \overleftarrow{\partial}_p - \overleftarrow{\partial}_p \overleftarrow{\partial}_q \right]^L \\ &= \sum_{\ell=0}^L (-1)^{\ell} \binom{L}{\ell} \left(\overleftarrow{\partial}_q \overleftarrow{\partial}_p \right)^{L-\ell} \left(\overleftarrow{\partial}_p \overleftarrow{\partial}_q \right)^{\ell} \\ &= \sum_{\ell=0}^L (-1)^{L-\ell} \binom{L}{\ell} \left(\overleftarrow{\partial}_q \overleftarrow{\partial}_p \right)^{\ell} \left(\overleftarrow{\partial}_p \overleftarrow{\partial}_q \right)^{L-\ell}, \end{aligned} \quad (12.36)$$

⁶ En [168] se denomina $-A$ lo que aquí llamamos \overleftarrow{A} ; es decir, $\overleftarrow{A} = -A$.

donde las cantidades entre los corchetes designan los productos escalares (12.33) entre operadores f -dimensionales. En el caso particular de $f = 1$ las expresiones anteriores se pueden reorganizar agrupando primero las derivadas que operan hacia la izquierda y luego las derivadas que operan hacia la derecha.

Ejemplo. Considérese un sistema de 1 grado de libertad ($f = 1$) y los operadores $\overleftarrow{F} = q^n$ y $\overleftarrow{G} = p^m$ donde n y m son enteros no negativos. Los símbolos de Wigner coinciden con las funciones ordinarias, es decir: $\overleftarrow{F}(q) = q^n$ y $\overleftarrow{G}(p) = p^m$. Estamos interesados en calcular el símbolo asociado con el producto $\overleftarrow{q}^n \overleftarrow{p}^m$.

Hágase uso de la primera ecuación (12.32), que se combina con (12.34) y (12.36), en la forma

$$\begin{aligned} \overleftarrow{q}^n \overleftarrow{p}^m &= q^n \exp \left(+ \frac{i\hbar}{2} \overleftarrow{A} \right) p^m \\ &= q^n \left[\sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{L!} \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^L \sum_{\ell=0}^L (-1)^{\ell} \binom{L}{\ell} \left(\overleftarrow{\partial}_q \overleftarrow{\partial}_p \right)^{L-\ell} \left(\overleftarrow{\partial}_p \overleftarrow{\partial}_q \right)^{\ell} \right] p^m. \end{aligned}$$

La única contribución no nula de las derivadas es la de $\ell = 0$:

$$q^n \left(\overleftarrow{\partial}_q \right)^{L-\ell} \left(\overleftarrow{\partial}_p \right)^{\ell} = \delta_{\ell 0} \frac{\partial q^n}{\partial q^L} = \delta_{\ell 0} \theta(n-L) \frac{n!}{(n-L)!} q^{n-L},$$

$$\left(\overleftarrow{\partial}_p \right)^{L-\ell} \left(\overleftarrow{\partial}_q \right)^{\ell} p^m = \delta_{\ell 0} \frac{\partial p^m}{\partial p^L} = \delta_{\ell 0} \theta(m-L) \frac{m!}{(m-L)!} p^{m-L},$$

donde $\theta(x) = 1$ si $x \geq 0$ y $\theta(x) = 0$ si $x < 0$. En consecuencia,

$$\overleftarrow{q}^n \overleftarrow{p}^m = \sum_{L=0}^{\min(n,m)} \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^L \frac{n!m!}{L!(n-L)!(m-L)!} q^{n-L} p^{m-L}, \quad (12.37)$$

donde $\min(n, m)$ significa el mínimo valor entre n y m .

Ejemplo. Considérese el operador de Weyl (12.3),

$$\begin{aligned} \hat{D}(x, y) &:= \exp \left(\frac{i}{\hbar} (y\hat{q} - x\hat{p}) \right) \\ &= \exp \left(-\frac{i}{2\hbar} xy \right) \exp \left(\frac{i}{\hbar} y\hat{q} \right) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} x\hat{p} \right). \end{aligned} \quad (12.38)$$

El símbolo de Wigner asociado con $\hat{D}(x, y)$ se determina como

$$\tilde{D}(x, y) = \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}xy\right) \times \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar}yq\right) \exp\left(+\frac{i\hbar}{2}A\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}xp\right) \right].$$

Siguiendo un procedimiento completamente similar al que se describió en el ejemplo anterior se obtiene

$$\begin{aligned} \tilde{D}(x, y) &= \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}xy\right) \times \\ &\left[\sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{L!} \left(\frac{i}{2\hbar}xy\right)^L \exp\left(\frac{i}{\hbar}(yq - xp)\right) \right] \\ &= \exp\left(\frac{i}{\hbar}(yq - xp)\right). \end{aligned} \quad (12.39)$$

Es decir, se satisface la siguiente correspondencia:

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}(y\hat{q} - x\hat{p})\right) \leftrightarrow \exp\left(\frac{i}{\hbar}(yq - xp)\right). \quad (12.40)$$

12.3.3 Una identidad para valores esperados

La expresión (12.29) es particularmente útil ya que permite evaluar un elemento matricial $\langle \Psi | \hat{B} | \Phi \rangle$ como una integral sobre el espacio de fase, para un operador \hat{B} y estados arbitrarios $|\Psi\rangle$ y $|\Phi\rangle$. La identidad (4.123) se puede escribir, entonces, en la forma

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{B} | \Phi \rangle &= \text{tr} \left(\hat{B} | \Phi \rangle \langle \Psi | \right) \\ &= \int \tilde{B}(q', p', t) \langle \Psi | \hat{\Pi}(q', p') | \Phi \rangle d\Gamma_{qp}, \end{aligned} \quad (12.41)$$

donde el símbolo de Wigner $\tilde{B}(q', p', t)$ está asociado con el operador \hat{B} y el elemento matricial $\langle \Psi | \hat{\Pi}(q', p') | \Phi \rangle$ depende del operador de Wigner y de los estados de interés.

Como consecuencia de (12.9) y (12.22) es posible demostrar que el producto de operadores de Wigner satisface la relación

$$\hat{\Pi}(q', p') \hat{\Pi}(q'', p'') = 4^J \Omega(z', -2z'') \hat{D}(2q' - 2q'', 2p' - 2p''). \quad (12.42)$$

Entonces, empleando las identidades (12.42) y (12.2), para dos operadores $\hat{A} = A(\hat{q}, \hat{p}, t)$ y $\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, t)$ se tiene, en general:

$$\text{tr} (\hat{A} \hat{B}) = \int \tilde{A}(q', p', t) \tilde{B}(q', p', t) d\Gamma_{qp}. \quad (12.43)$$

En particular, este resultado permite la determinación de promedios estadísticos en sistemas mecánico cuánticos en una forma análoga a (4.42), es decir en una forma similar a como se calculan los promedios estadísticos en sistemas clásicos.

12.3.4 Símbolo de Wigner para un proyector

Como ejemplo de interés constrúyase, con estados arbitrarios $|\Phi(t)\rangle$ y $|\Psi(t)\rangle$ normalizados a la unidad, el proyector

$$\hat{\mathcal{P}}(t) := |\Phi(t)\rangle \langle \Psi(t)|. \quad (12.44)$$

El símbolo de Wigner de este operador se determina por aplicación de las relaciones (12.30), introduciendo además las funciones de onda en representación de coordenadas o momentos:

$$\begin{aligned} \Psi(q, t) &:= \langle q | \Psi(t) \rangle, & \tilde{\Psi}(p, t) &:= \langle p | \Psi(t) \rangle, \\ \Phi(q, t) &:= \langle q | \Phi(t) \rangle, & \tilde{\Phi}(p, t) &:= \langle p | \Phi(t) \rangle. \end{aligned} \quad (12.45)$$

De esta manera, el símbolo de Wigner de $\hat{\mathcal{P}} := |\Phi\rangle \langle \Psi|$ es

$$\begin{aligned} &\tilde{\mathcal{P}}(q', p', t) \\ &= \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar}qp'\right) \Psi^* \left(q' - \frac{1}{2}q, t\right) \Phi \left(q' + \frac{1}{2}q, t\right) dq \\ &= \int \exp\left(\frac{i}{\hbar}q'p\right) \tilde{\Psi}^* \left(p' - \frac{1}{2}p, t\right) \tilde{\Phi} \left(p' + \frac{1}{2}p, t\right) dp \\ &= \langle \Psi(t) | \hat{\Pi}(q', p') | \Phi(t) \rangle. \end{aligned} \quad (12.46)$$

La Figura 12.1 ayuda en la visualización del dominio de integración.

En un sistema de f grados de libertad, las transformaciones

$$\begin{aligned} (q_1, q_2, \dots, q_f) &= (2x_1, 2x_2, \dots, 2x_f), \\ (p_1, p_2, \dots, p_f) &= (2y_1, 2y_2, \dots, 2y_f) \end{aligned}$$

y el carácter mudo de las variables de integración permiten reescribir las expresiones anteriores en la forma:

$$\begin{aligned} \tilde{P}(q', p', t) &= \langle \Psi(t) | \hat{H}(q', p') | \Phi(t) \rangle \\ &= 2^f \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar} 2q p'\right) \Psi^*(q' - q, t) \Phi(q' + q, t) dq \\ &= 2^f \int \exp\left(\frac{i}{\hbar} 2q' p\right) \tilde{\Psi}^*(p' - p, t) \tilde{\Phi}(p' + p, t) dp. \end{aligned} \quad (12.47)$$

12.3.5 Función de Wigner para el operador densidad

En el caso de un *estado puro* la función de Wigner⁷ $\rho_W(q', p', t)$ se define como el símbolo de Wigner asociado con el proyector $|\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|$ o, lo que es equivalente, como el valor esperado del operador de Wigner (12.22) con respecto al estado $|\Psi(t)\rangle$. Es decir, con base en (12.46), la función de Wigner es:

$$\begin{aligned} \rho_W(q', p', t) &:= \tilde{P}(q', p', t) = \langle \Psi(t) | \hat{H}(q', p') | \Psi(t) \rangle \\ &= \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar} q p'\right) \Psi^*\left(q' - \frac{1}{2}q, t\right) \Psi\left(q' + \frac{1}{2}q, t\right) dq \\ &= \int \exp\left(\frac{i}{\hbar} q' p\right) \tilde{\Psi}^*\left(p' - \frac{1}{2}p, t\right) \tilde{\Psi}\left(p' + \frac{1}{2}p, t\right) dp. \end{aligned} \quad (12.48)$$

En el caso de un *estado mezclado* la función de Wigner se define con ayuda de las relaciones (4.88) y (4.103) para el operador densidad $\hat{\rho}(t)$ y para el promedio estadístico de un observable \hat{B} :

⁷ Las definiciones (12.48) y (12.51) difieren de otros autores en $(2\pi\hbar)^f$, p. ej. [169]:

$$\rho_W(q', p', t) = (2\pi\hbar)^f \underbrace{\rho_W(q', p', t)}_{\text{otros}}$$

$$\hat{\rho}(t) := \sum_{k=1}^N W^{(k)} |\psi^{(k)}(t)\rangle \langle \psi^{(k)}(t)|, \quad (12.49)$$

$$\bar{B}(t) = \langle \langle \hat{B} \rangle \rangle (t) := \sum_{k=1}^N W^{(k)} \langle \psi^{(k)}(t) | \hat{B} | \psi^{(k)}(t) \rangle. \quad (12.50)$$

De esta manera, al operador $\hat{\rho}(t)$ se le asocia la *función de Wigner*

$$\begin{aligned} \rho_W(q', p', t) &= \text{tr} \left(\hat{\rho} \hat{H}(q', p') \right) \\ &= \int \exp\left(\frac{i}{\hbar} q p'\right) \left\langle q' - \frac{1}{2}q \left| \hat{\rho}(t) \right| q' + \frac{1}{2}q \right\rangle dq \\ &= \sum_{k=1}^N W^{(k)} \langle \psi^{(k)}(t) | \hat{H}(q', p') | \psi^{(k)}(t) \rangle, \end{aligned} \quad (12.51)$$

donde la segunda línea usa una de las expresiones (12.22) para el operador de Wigner y la última establece la relación con (12.48). En general, esta definición se aplica cuando el sistema está en un estado mezclado; esto es, (12.48) es un caso particular de (12.51).

La función de Wigner tiene las siguientes propiedades:

1. Genera distribuciones en las variables de posición y de momento, según las relaciones (ver las propiedades (12.25))

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \rho_W(q', p', t) dp' &= \langle q' | \hat{\rho}(t) | q' \rangle, \\ \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \rho_W(q', p', t) dq' &= \langle p' | \hat{\rho}(t) | p' \rangle. \end{aligned} \quad (12.52)$$

2. La función de Wigner es una cantidad real,

$$\rho_W^*(q', p', t) = \rho_W(q', p', t). \quad (12.53)$$

3. La función de Wigner incluye la misma información que el operador densidad pues, en concordancia con (12.29), éste se reconstruye en la forma

$$\hat{\rho}(t) = \int \rho_W(q', p', t) \hat{H}(q', p') d\Gamma_{q'p'}. \quad (12.54)$$

Similarmente, al aplicar (12.41) para reescribir (12.50) y emplear (12.51), encontramos que el promedio estadístico de un observable \hat{B} se puede expresar en la forma

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{B} \rangle\rangle(t) &= \text{tr} \left(\hat{B} \hat{\rho}(t) \right) \\ &= \int \tilde{B}(q', p', t) \rho_W(q', p', t) d\Gamma_{q'p'} \end{aligned} \quad (12.55)$$

Esto es, en un sistema mecánico cuántico en un estado mezclado, el promedio estadístico se puede calcular en forma similar a como se hace en la mecánica estadística clásica: integrando cantidades apropiadas sobre el espacio de fase. Es de anotar, sin embargo, que la densidad de probabilidad clásica $\rho(q, p, t) \geq 0$ siempre es positiva (o nula) pero la función de Wigner $\rho_W(q, p, t)$ puede tomar valores positivos o negativos. En consecuencia $\rho_W(q, p, t)$ no se puede interpretar como una auténtica distribución de probabilidad; esto es, ella es una pseudo-distribución de probabilidad.

Como aplicación de (12.55) al operador identidad $\hat{B} = \hat{1}$, usando además que la traza del operador densidad es 1, obtenemos la condición de normalización para la función de Wigner,

$$\int \rho_W(q, p, t) d\Gamma_{qp} = 1. \quad (12.56)$$

Ejemplo. Una partícula de un grado de libertad se confina mediante grandes barreras de potencial en una región del espacio, $a < q < b$. La función de Wigner se puede calcular considerando todo el espacio y el efecto de las barreras de potencial, pero es preferible limitarse a la región "interior" con la condición de que la función se anule en los bordes de la caja de potencial [171]. Si la partícula se encuentra en un estado puro, de (12.48) se tiene

$$\rho_W(q', p', t) = \int_{-\xi(q')}^{\xi(q')} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} q p'\right) \Psi^* \left(q' - \frac{1}{2} q, t \right) \Psi \left(q' + \frac{1}{2} q, t \right) dq. \quad (12.57)$$

Con ayuda de (12.15), las condiciones

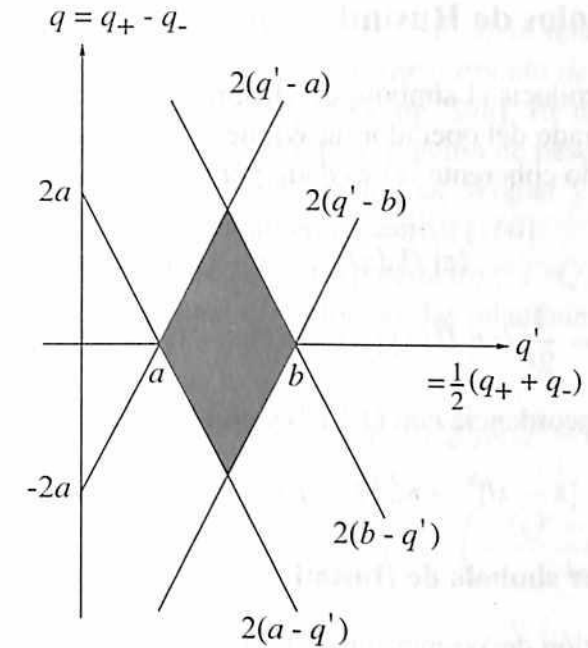


Figura 12.2. Dominio de integración para el cálculo de la función de Wigner de una partícula dentro de una caja de potencial unidimensional, $a < q' < b$; en este intervalo la partícula puede tener además una energía potencial $V(q)$.

$$a < \overbrace{q' - \frac{1}{2}q}^{q-} < b, \quad a < \overbrace{q' + \frac{1}{2}q}^{q+} < b, \quad (12.58)$$

conducen a los límites de integración

$$\begin{aligned} \xi(q') &= 2(q' - a) \quad \text{si } q' < \frac{a+b}{2}, \\ \xi(q') &= 2(b - q') \quad \text{si } q' \geq \frac{a+b}{2} \end{aligned} \quad (12.59)$$

que conducen a la zona sombreada de la Figura 12.2. En (12.57) se observa que para un valor dado de q' la variable de integración q está en el rango $-\xi(q') < q < \xi(q')$ y así: $a < q_{\pm} < b$.

12.4 Símbolos de Husimi

Antes de introducir el símbolo de Husimi es conveniente anotar que el valor esperado del operador de Wigner $\hat{H}(z,t) := \hat{H}(q', p')$ con respecto al estado coherente $|z\rangle$ es dado por (véase (12.27))

$$\begin{aligned} \langle z | \hat{H}_0(z,t) | z \rangle &= \frac{1}{2f} \langle z | \hat{H}(z,t) | z \rangle \\ &= \frac{1}{2f} \langle z | \hat{H}(z) | z \rangle = \exp(-2|z - z'|^2). \end{aligned} \tag{12.60}$$

donde, en concordancia con (12.17) y con las definiciones (3.58),

$$|z - z'|^2 = \kappa_o^2 (q - q')^2 + \chi_o^2 (p - p')^2. \tag{12.61}$$

12.4.1 Primer símbolo de Husimi

Como la función de Wigner puede tomar valores negativos es conveniente la introducción de una función de distribución cuyos valores sean siempre positivos, ya que ésto facilita establecer una correspondencia entre sistemas clásicos y cuánticos. Para este propósito considérese un operador $\hat{B}(t) = B(\hat{q}, \hat{p}, t)$ y un estado coherente $|z\rangle$ caracterizado por el número complejo $z \leftrightarrow (q, p)$, que se descompone en sus partes real e imaginaria, según (3.61). El *símbolo de Husimi* asociado con el operador \hat{B} se define como el valor esperado de \hat{B} con respecto al estado coherente $|z\rangle$:

$$\begin{aligned} B_-(q, p, t) &:= \langle z | \hat{B}(t) | z \rangle = \text{tr}(\hat{B}(t) |z\rangle \langle z|) \\ &= \int \tilde{B}(q', p', t) \langle z | \hat{H}(q', p') | z \rangle d\Gamma_{q'p'}, \end{aligned} \tag{12.62}$$

donde la última igualdad es consecuencia de (12.29). Es decir, de la combinación de (12.62) con (12.60) se obtiene la relación

$$\begin{aligned} B_-(q, p, t) &:= \langle z | \hat{B}(t) | z \rangle \\ &= 2^f \int \tilde{B}(q', p', t) \exp\left(-\left[\frac{q' - q}{q_0}\right]^2 - \left[\frac{p' - p}{p_0}\right]^2\right) d\Gamma_{q'p'}. \end{aligned} \tag{12.63}$$

En conclusión, el símbolo de Wigner $\tilde{B}(q', p', t)$ se relaciona con el símbolo de Husimi $B_-(q, p, t)$ por una *transformada de Gauss* (o de Weierstrass) en el espacio de fase [183, pg. 398]. Es decir, el valor esperado (12.60) explica el origen de la función de peso que Husimi empleó con el fin de suavizar la función de Wigner y obtener una función de distribución definitivamente positiva [160].

Una identidad formal. Sea σ es un parámetro y $F(Q)$ una función de la variable unidimensional Q . Entonces, las relaciones

$$\begin{aligned} F(Q) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(Q') \delta(Q' - Q) dQ', \\ \delta(Q' - Q) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi\sigma}} \exp\left(-\sigma \frac{\partial^2}{\partial Q^2}\right) \exp\left(-\frac{(Q' - Q)^2}{4\sigma}\right), \end{aligned}$$

conducen a la identidad

$$\begin{aligned} \exp\left(\sigma \frac{\partial^2}{\partial Q^2}\right) F(Q) &= \\ \frac{1}{\sqrt{4\sigma\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(Q' - Q)^2}{4\sigma}\right) F(Q') dQ'. \end{aligned} \tag{12.64}$$

La aplicación de esta identidad a (12.63) permite escribir [172]

$$\begin{aligned} B_-(q, p, t) &:= \langle z | \hat{B}(t) | z \rangle \\ &= \exp\left(\left[\frac{q_0}{2} \frac{\partial}{\partial q}\right]^2 + \left[\frac{p_0}{2} \frac{\partial}{\partial p}\right]^2\right) \tilde{B}(q, p, t), \end{aligned} \tag{12.65}$$

lo que representa una combinación de derivadas pares del símbolo de Wigner, $\tilde{B}(q, p, t)$. Formalmente, la transformación inversa de (12.65) conduce a la reconstrucción del símbolo de Wigner:

$$\tilde{B}(q, p, t) = \exp\left(-\left[\frac{q_0}{2} \frac{\partial}{\partial q}\right]^2 - \left[\frac{p_0}{2} \frac{\partial}{\partial p}\right]^2\right) B_-(q, p, t). \tag{12.66}$$

12.4.2 Segundo símbolo de Husimi

Formalmente las transformaciones (12.65) y (12.66) que conectan los símbolos $\tilde{B}(q, p, t)$ y $B_-(q, p, t)$ sólo difieren en los signos involucrados en los exponentes de los operadores exponenciales. Este hecho sugiere, en analogía con (12.62), asociar con el operador \hat{B} un nuevo símbolo $B_+(q, p, t)$, que se define como aquel que satisface la transformada de Gauss

$$\tilde{B}(q', p', t) = \int B_+(q'', p'', t) \langle z' | \hat{\Pi}(q'', p'') | z' \rangle d\Gamma_{q''p''}. \quad (12.67)$$

Entonces, la substitución de (12.67) en (12.62) conduce a

$$\begin{aligned} B_-(q, p, t) &:= \langle z | \hat{B}(t) | z \rangle \\ &= \int \tilde{B}(q', p', t) \langle z | \hat{\Pi}(q', p') | z \rangle d\Gamma_{q'p'} \\ &= \int B_+(q'', p'', t) I(z'', z) d\Gamma_{q''p''}, \end{aligned} \quad (12.68)$$

donde definimos la cantidad auxiliar

$$\begin{aligned} I(z'', z) &:= \int \langle z' | \hat{\Pi}(q'', p'') | z' \rangle \langle z | \hat{\Pi}(q', p') | z \rangle d\Gamma_{q'p'} \\ &= \exp \left(-|z''|^2 - |z|^2 + z''z^* + z''^*z \right). \end{aligned} \quad (12.69)$$

En el cálculo de la integral $I(z'', z)$ se han empleado las relaciones

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(- \left[\frac{x-y}{a} \right]^2 \right) \frac{\partial g(x)}{\partial x} dx \\ &= \frac{2}{a^2} \int_{-\infty}^{\infty} (x-y) \exp \left(- \left[\frac{x-y}{a} \right]^2 \right) g(x) dx, \\ &\int \exp \left(-a|z|^2 + \zeta z + \eta z^* \right) d^2z = \frac{\pi}{a} \exp \left(\frac{\zeta \eta}{a} \right), \end{aligned} \quad (12.70)$$

donde a es un número con parte real mayor que cero, ζ y η son números complejos. La última expresión se generaliza

$$\begin{aligned} &\int \exp \left(\zeta |z|^2 + \xi z + \eta z^* + fz^2 + gz^{*2} \right) d^2z \\ &= \frac{\pi}{\sqrt{\zeta^2 - 4fg}} \exp \left(\frac{-\zeta \xi \eta + \xi^2 g + \eta^2 f}{\zeta^2 - 4fg} \right), \end{aligned} \quad (12.71)$$

con una de las siguientes condiciones de convergencia [173]:

$$\text{Re}(\zeta + f + g) < 0, \quad \text{Re} \left(\frac{\zeta^2 - 4fg}{\xi + f + g} \right) < 0, \quad (12.72)$$

o

$$\text{Re}(\zeta - f - g) < 0, \quad \text{Re} \left(\frac{\zeta^2 - 4fg}{\xi - f - g} \right) < 0. \quad (12.73)$$

12.4.3 Traza de un producto de operadores

Tómese como punto de partida dos operadores $\hat{A} = A(\hat{q}, \hat{p}, t)$, $\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, t)$ y la relación (12.43). En concordancia con (12.67), al operador \hat{A} le asociamos el símbolo $A_-(q, p, t) := \langle z | \hat{A}(t) | z \rangle$ y el símbolo $A_+(q'', p'', t)$, que se define por la relación

$$\tilde{A}(q', p', t) = \int A_+(q, p, t) \langle z' | \hat{\Pi}(q, p) | z' \rangle d\Gamma_{qp}. \quad (12.74)$$

Entonces, (12.43) se expresa como sigue:

$$\begin{aligned} \text{tr}(\hat{A}\hat{B}) &= \int \tilde{A}(q', p', t) \tilde{B}(q', p', t) d\Gamma_{q'p'} \\ &= \int A_+(q, p, t) B_-(q, p, t) d\Gamma_{qp} \\ &= \int A_-(q, p, t) B_+(q, p, t) d\Gamma_{qp}. \end{aligned} \quad (12.75)$$

12.4.4 Función de Husimi

Se denomina función de Husimi al símbolo $\rho_H(q, p, t) = \rho_-(q, p, t)$ que se asocia con el operador densidad. De (12.62) y (12.49) se concluye que esta función está dada por

$$\rho_H(q, p, t) := \langle z | \hat{\rho}(t) | z \rangle = \sum_{k=1}^N W^{(k)} |\langle z | \psi^{(k)}(t) \rangle|^2 \quad (12.76)$$

es decir, $\rho_H(q, p, t)$ es la probabilidad de encontrar el sistema físico en el instante t en el estado coherente $|z\rangle$ o, lo que es equivalente, la probabilidad de encontrar el sistema físico en el instante t con valores promedios de posición y momento, q y p . La función de Husimi se puede interpretar como una distribución de probabilidad en el espacio de fase ya que sólo toma valores positivos (incluyendo cero), diferenciándose así de la función de Wigner que toma valores negativos.

En virtud de la relación (12.75), el promedio estadístico (12.55) de un observable \hat{B} se puede expresar en términos de la función de Husimi, así:

$$\begin{aligned} \langle \langle \hat{B} \rangle \rangle(t) &= \text{tr}(\hat{B} \hat{\rho}(t)) \\ &= \int \tilde{B}(q', p', t) \rho_W(q', p', t) d\Gamma_{q'p'} \\ &= \int B_+(q, p, t) \rho_H(q, p, t) d\Gamma_{qp} \end{aligned} \quad (12.77)$$

El resultado (12.77) es fundamental ya que muestra que el promedio estadístico de cualquier observable mecánico cuántico \hat{B} se puede determinar por medio de la función de Husimi $\rho_H(q, p, t)$, la cual tiene todas las propiedades de una función de distribución típica de la mecánica estadística clásica. En particular, debido a que la traza del operador densidad es 1 y a que al operador unidad le corresponde el símbolo $B_+(q, p, t) = 1$, entonces, se cumple la condición de normalización

$$\int \rho_H(q, p, t) d\Gamma_{qp} = 1. \quad (12.78)$$

12.4.5 Conexión de las funciones de Husimi y Wigner

La relación entre la función de Husimi y la función de Wigner se obtiene substituyendo en (12.76) la expresión que resulta de aplicar (12.29) al operador densidad,

$$\rho_H(q, p, t) := \langle z | \hat{\rho}(t) | z \rangle \quad (12.79)$$

$$= \int \rho_W(q', p', t) \langle z | \hat{\Pi}(q', p') | z \rangle d\Gamma_{q'p'}. \quad (12.80)$$

El valor esperado $\langle z | \hat{\Pi}(q', p') | z \rangle$ del operador de Wigner con respecto al estado coherente es la gaussiana dada por (12.60).

Es de anotar que, además de las funciones de Wigner y de Husimi, existen otras representaciones del operador densidad en el espacio de fase, para lo cual remitimos al lector a [174] y a las referencias allí citadas.

12.4.6 Entropía de Wehrl

Esta entropía se define en forma análoga a la expresión clásica (5.38), excepto que ahora se usa la función de Husimi [93, 175] que es una entidad de naturaleza cuántica:

$$S_W := -k \int \ln(\rho_H(q, p, t)) \rho_H(q, p, t) d\Gamma. \quad (12.81)$$

12.5 Ejemplos ilustrativos

12.5.1 Partícula libre en un estado coherente

Considérese una partícula libre de masa m , de un grado de libertad ($f = 1$), con hamiltoniano $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m)$. La ecuación de Schrödinger en representación de momentos [39, pg. 236],

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}(p, t) = \frac{p^2}{2m} \tilde{\psi}(p, t), \quad (12.82)$$

tiene como solución la función de onda

$$\tilde{\psi}(p, t) = \langle p | \psi(t) \rangle = \tilde{\psi}_0(p) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} (t - t_0)\right). \quad (12.83)$$

Selecciónese como estado inicial el estado coherente (A.26),

$$\tilde{\psi}_0(p) = \langle p | \bar{z} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} p_o}} \times \exp\left(-\frac{1}{2} \left[\frac{p - \bar{p}}{p_o}\right]^2\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \left[p - \frac{1}{2}\bar{p}\right] \bar{q}\right). \quad (12.84)$$

La sustitución de (12.83) en la penúltima ecuación (12.46) conduce a la función de Wigner

$$\begin{aligned} \rho_W(q', p', t) &= \langle \psi(t) | \hat{\Pi}(q', p') | \psi(t) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{i}{\hbar} q' p\right) \tilde{\psi}^*\left(p' - \frac{1}{2}p, t\right) \tilde{\psi}\left(p' + \frac{1}{2}p, t\right) dp. \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi} p_o} \exp\left(-\left(\frac{p' - \bar{p}}{p_o}\right)^2\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha p^2 - \beta p) dp, \end{aligned}$$

con las cantidades auxiliares

$$\alpha := \frac{1}{4p_o^2}, \quad \beta := -\frac{i}{\hbar} \left(q' - \bar{q} - \frac{p'}{m}(t - t_0)\right). \quad (12.85)$$

Entonces, por aplicación de la relación (G.4) y de $q_0 p_o = \hbar$, se obtiene finalmente la función de Wigner

$$\begin{aligned} \rho_W(q', p', t) &= 2 \exp\left(-\left[\frac{p' - \bar{p}}{p_o}\right]^2\right) \times \\ &\exp\left(-\left[\frac{q' - \bar{q} - (p'/m)(t - t_0)}{q_o}\right]^2\right). \end{aligned} \quad (12.86)$$

Este resultado difiere de las ecuaciones (1) y (29) de [176] por un factor $2\pi\hbar$, debido a que [176] incluye un factor adicional $1/(2\pi\hbar)^f$ en la definición de la función de Wigner; f es el número de grados de libertad del sistema. El comportamiento de la función (12.86) se ilustra en la Figura 12.3 para dos instantes de tiempo.

Las relaciones (12.52) permiten la determinación de: (i) la probabilidad de encontrar en el instante de tiempo t la partícula con posición en el intervalo $q', q' + dq'$; (ii) la probabilidad de encontrar la partícula con momento en el intervalo $p', p' + dp'$:

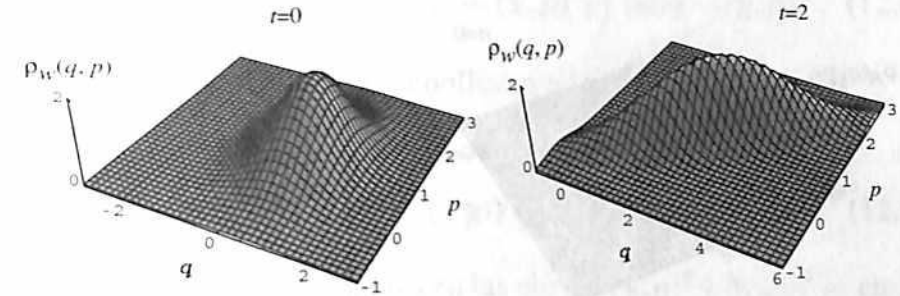


Figura 12.3. Función de Wigner de una partícula libre, preparada inicialmente en un estado coherente.

$$\begin{aligned} \langle q' | \hat{\rho}(t) | q' \rangle &= |\langle q' | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \rho_W(q', p', t) dp', \\ \langle p' | \hat{\rho}(t) | p' \rangle &= |\langle p' | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \rho_W(q', p', t) dq'. \end{aligned}$$

Con ayuda de la identidad (G.5) se obtiene

$$\begin{aligned} |\langle q' | \psi(t) \rangle|^2 &= \frac{1}{\sqrt{\pi} x(t)} \exp\left(-\left[\frac{q' - \bar{q} - (\bar{p}/m)(t - t_0)}{x(t)}\right]^2\right), \\ |\langle p' | \psi(t) \rangle|^2 &= \frac{1}{\sqrt{\pi} p_o} \exp\left(-\left[\frac{p' - \bar{p}}{p_o}\right]^2\right), \end{aligned} \quad (12.87)$$

con la cantidad auxiliar

$$x(t) := \sqrt{q_o^2 + \left(\frac{p_o}{m}\right)^2 (t - t_0)^2}. \quad (12.88)$$

Compárese con las relaciones (3.63), que son válidas para el estado coherente inicial: $\Delta q = q_o/\sqrt{2}$, $\Delta p = p_o/\sqrt{2}$. Es decir, en el espacio de posición, el centro del paquete de onda sigue un movimiento clásico que se describe por la función $Q(t) := \bar{q} + (\bar{p}/m)(t - t_0)$ pero, a medida que transcurre el tiempo, el paquete se va ensanchando de manera progresiva (ver [39, pg. 237]).

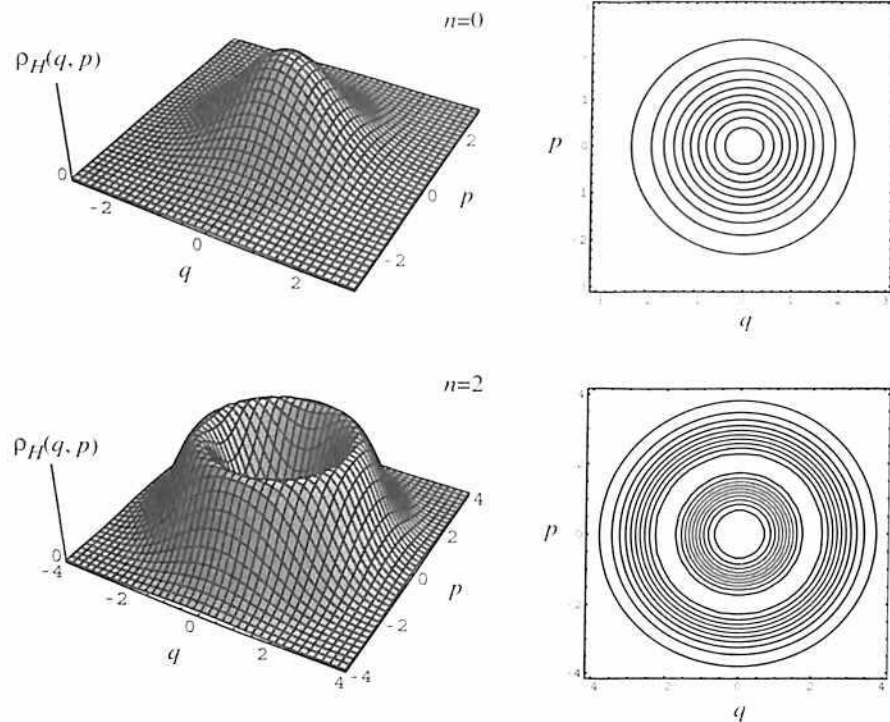


Figura 12.4. Función de Husimi para el estado base ($n = 0$) y para el segundo estado excitado ($n = 2$) de un oscilador armónico. A la derecha se muestran curvas de nivel, para las cuales $\rho_H(q, p)$ es constante.

12.5.2 Oscilador armónico

Considérese un oscilador armónico de masa m_o y frecuencia ω_o , en un estado descrito por el operador densidad $\hat{\rho} = |n\rangle \langle n|$, donde $|n\rangle$ es un estado propio del hamiltoniano $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m_o) + (m_o\omega_o^2/2)\hat{q}^2$.

Función de Husimi para $\hat{\rho} = |n\rangle \langle n|$

La función de Husimi se calcula fácilmente en virtud de la relación (3.65) que relaciona el estado coherente $|z\rangle$ con los estados propios $|n\rangle$ del hamiltoniano del oscilador. Teniendo en cuenta la relación de ortonormalidad $\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}$ se obtiene

$$\langle n | z \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \exp\left(-\frac{1}{2}zz^*\right) z^{*n}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \exp\left(-\frac{1}{2}[(\kappa_o q)^2 + (\chi_o p)^2]\right) (\kappa_o q - i\chi_o p)^n. \quad (12.89)$$

Por lo tanto, (12.76) y (3.61) conllevan a la *función de Husimi*

$$\begin{aligned} \rho_H(q, p) &:= \langle z | \hat{\rho} | z \rangle = |\langle z | n \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{n!} \exp\left(-(\kappa_o q)^2 - (\chi_o p)^2\right) [(\kappa_o q)^2 + (\chi_o p)^2]^n, \quad (12.90) \end{aligned}$$

la cual toma valores constantes en las curvas $(\kappa_o q)^2 + (\chi_o p)^2 = \text{cte}$. La Figura 12.4 ilustra el comportamiento de la función de Husimi (12.90) para $n = 0$ y $n = 2$.

El hacer uso de las relaciones (3.58) y seleccionar las unidades q_o y p_o en la forma (3.59), sugiere la introducción del hamiltoniano

$$\begin{aligned} H(q, p) &:= [(\kappa_o q)^2 + (\chi_o p)^2] \hbar\omega_o \\ &= \left[\frac{1}{2} \left(\frac{q}{q_o}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{p_o}\right)^2 \right] \hbar\omega_o = \frac{1}{2m_o} p^2 + \frac{1}{2} m_o \omega_o^2 q^2. \quad (12.91) \end{aligned}$$

Entonces, (12.90) se expresa en la forma

$$\rho_H(q, p) = \frac{1}{n!} \left(\frac{H(q, p)}{\hbar\omega_o}\right)^n \exp\left(-\frac{H(q, p)}{\hbar\omega_o}\right). \quad (12.92)$$

Función de Wigner para $\hat{\rho} = |n\rangle \langle n|$

El símbolo de Wigner asociado con el operador densidad $\hat{\rho} = |n\rangle \langle n|$ se obtiene de (12.47),

$$\begin{aligned} \rho_{nm}(q', p') &:= \langle n | \hat{H}(q', p') | m \rangle = 2(-1)^n \times \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-2\frac{i}{\hbar}q p'\right) \varphi_n^*(q - q') \varphi_m(q + q') dq, \quad (12.93) \end{aligned}$$

donde $\varphi_n(q) = (-1)^n \varphi_n(-q)$ son las funciones de onda (A.1) del oscilador armónico ($f = 1$):

$$\begin{aligned} \varphi_n(q \pm q') &= \frac{1}{(2^n n!)^{1/2} (\sqrt{\pi} q_o)^{f/2}} \times \\ &\exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{q \pm q'}{q_o}\right)^2\right) H_n\left(\frac{q \pm q'}{q_o}\right). \quad (12.94) \end{aligned}$$

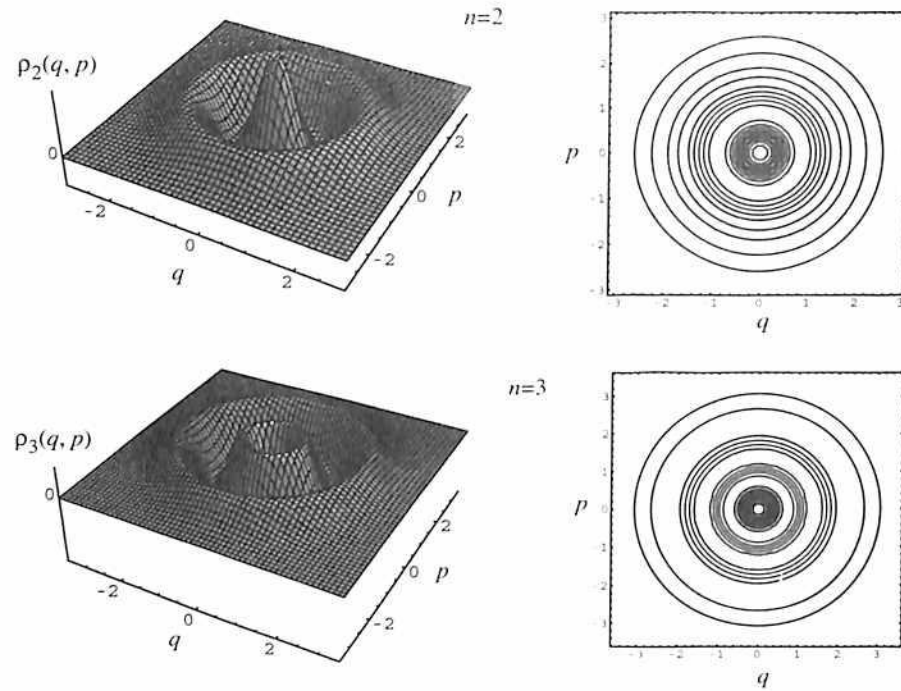


Figura 12.5. Función de Wigner para los estados excitados $n = 2$ y $n = 3$ de un oscilador armónico. A la derecha se muestran curvas de nivel, para las cuales la función de Wigner es constante.

Para el cálculo del símbolo de Wigner $\rho_{nm}(q', p')$ se agrupan las exponenciales, con ayuda de la identidad $(q - qt)^2 + (q + qt)^2 = 2q^2 + 2q'^2$. En particular, si los números cuánticos coinciden ($n = m$), se obtiene la *función de Wigner*

$$\rho_{nn}(q', p') = \frac{2(-1)^n}{2^n n! \sqrt{\pi} q_0} \exp\left(-\left(\frac{q'}{q_0}\right)^2\right) \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{q}{q_0}\right)^2 - i 2 \frac{q p'}{q_0 p_0}\right) H_n\left(\frac{q - q'}{q_0}\right) H_n\left(\frac{q + q'}{q_0}\right) dq.$$

El cambio de variables $x := q/q_0$ y la identidad (A.17) permiten hacer la integración. Entonces, después de un cambio de nombre de las variables ($q' \rightarrow q, p' \rightarrow p$), se obtiene la siguiente expresión para la

función de Wigner del oscilador armónico [161]:

$$\rho_{nn}(q, p) = 2(-1)^n \exp\left(-\frac{2H(q, p)}{\hbar\omega_0}\right) L_n\left(\frac{4H(q, p)}{\hbar\omega_0}\right). \quad (12.95)$$

Aquí $H(q, p)$ es el hamiltoniano (12.91) del oscilador armónico y $L_n(x) = L_n^0(x)$ es el n -ésimo polinomio de Laguerre normalizado a 1 en el origen: $L_0(x) = 1, L_1(x) = 1 - x, L_2(x) = 1 - 2x + x^2/2, L_3(x) = 1 - 3x + (3/2)x^2 - (1/6)x^3, \dots$. En la Figura 12.5 se ilustra el comportamiento de la función de Wigner (12.95) para los casos de los estados excitados $n = 2$ y $n = 3$.

Función de Wigner para un estado de equilibrio

Considérese un oscilador armónico de masa m_0 y frecuencia ω_0 , con hamiltoniano \hat{H} , en equilibrio termodinámico a temperatura T . Este sistema se describe mediante el operador densidad (5.99) y la función de partición (9.5); es decir,

$$\hat{\rho}(\beta) = \frac{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_0)}{\exp(-\beta\hbar\omega_0/2)} \exp(-\beta\hat{H}) = [1 - \exp(-\beta\hbar\omega_0)] \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\beta\hbar\omega_0) |n\rangle \langle n|, \quad (12.96)$$

Se ha hecho uso de la completitud de los kets propios de \hat{H} y de la ecuación de valores propios $\hat{H} |n\rangle = (n + 1/2)\hbar\omega_0 |n\rangle$.

La función de Wigner se construye, entonces, como una combinación lineal de las funciones de Wigner (12.95), que están asociadas con los proyectores $|n\rangle \langle n|$:

$$\rho_W(q, p, \beta) = 2 [1 - \exp(-\beta\hbar\omega_0)] \exp\left(-\frac{2H(q, p)}{\hbar\omega_0}\right) \times \sum_{n=0}^{\infty} (-\exp(-\beta\hbar\omega_0))^n L_n\left(\frac{4H(q, p)}{\hbar\omega_0}\right). \quad (12.97)$$

La suma se hace con ayuda de la expresión ($\lambda > -1$)

$$\sum_{n=0}^{\infty} w^n L_n^\lambda(z) = \frac{1}{(1-w)^{\lambda+1}} \exp\left(-\frac{wz}{1-w}\right), \quad |w| < 1, \quad (12.98)$$

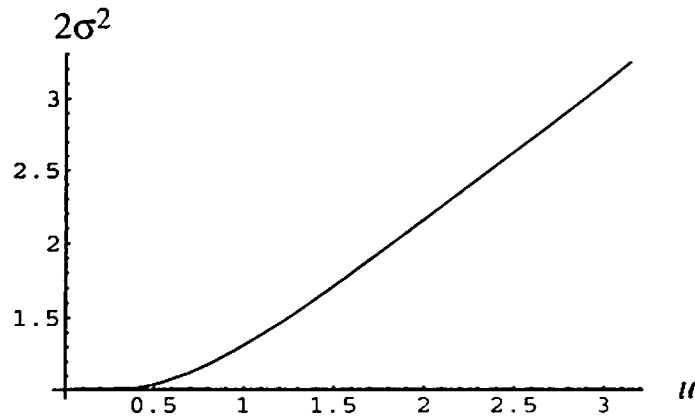


Figura 12.6. Dispersión σ como función de $u := kT/(\hbar\omega_0/2)$.

con $\lambda = 0$, $w = -\exp(-\beta\hbar\omega_0)$, $z = 4H(q, p)/(\hbar\omega_0)$. Se obtiene

$$\rho_W(q, p, \beta) = 2 \frac{1+w}{1-w} \exp\left(-\frac{1+w}{1-w} \frac{2H(q, p)}{\hbar\omega_0}\right) \quad (12.99)$$

donde $H(q, p)$ es el hamiltoniano clásico (12.91) del oscilador armónico. Comparación de $\rho_W(q, p, \beta)$ con la densidad de probabilidad normal (2.31) sugiere la introducción de (Figura 12.6)

$$2\sigma^2 := \frac{1-w}{1+w} = \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_0\right), \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (12.100)$$

A bajas temperaturas $\beta\hbar\omega_0 \gg 1$, $2\sigma^2 = 1$; mientras que en el límite de altas temperaturas $\beta\hbar\omega_0 \ll 1$, $2\sigma^2 = kT/(\hbar\omega_0/2)$. La función de Wigner (12.99)-(12.100), que recibe también el nombre de *función de Wigner térmica*, es una función gaussiana bidimensional, normalizada según la condición (12.56).

12.5.3 El potencial de Morse

Considérese una partícula de masa m en un potencial de Morse unidimensional [39]

$$V(q) = D [\exp(-2\lambda(q - q_m)) - 2\exp(-\lambda(q - q_m))] \\ = -D + D [\exp(-\lambda(q - q_m)) - 1]^2, \quad (12.101)$$

donde $-\infty < q < \infty$. Aquí, q_m es el valor de q para el cual $V(q)$ tiene un mínimo, $D = -V(q_m)$ es la profundidad de este mínimo y el inverso de λ determina el rango de $V(q)$. Como $d^2V(q)/dq^2|_{q=q_m} = 2\lambda^2 D$,

$$\lambda = \frac{1}{q_m} \sqrt{\frac{k_m q_m^2}{2D}}, \quad \text{con } k_m := \left. \frac{d^2V(q)}{dq^2} \right|_{q=q_m}. \quad (12.102)$$

En moléculas diatómicas, m es la masa reducida de la molécula y k_e la constante de fuerza molecular en la posición de equilibrio. El Cuadro 12.1 incluye los valores de los parámetros del potencial de Morse para algunas moléculas diatómicas [53].

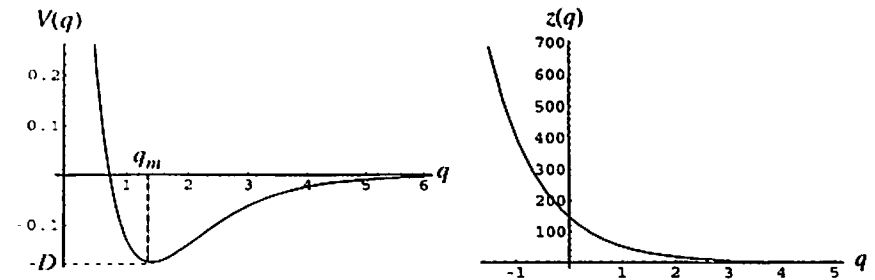


Figura 12.7. Potencial de Morse para H_2 y comportamiento de la función $z(q)$, usando unidades atómicas. Para esta molécula, $K = 34,9086$ y $j = 16,9543$.

Cuadro 12.1. Parámetros del potencial de Morse para algunas moléculas diatómicas. a_0 es el radio de Bohr, $-e$ la carga del electrón y $e^2/a_0 = 27,2114$ eV.

	q_m	D	λ
H_2^+	$2.00 a_0$	$\frac{1}{2} \times 0,2053 e^2/a_0$	$0,6678/a_0$
H_2	$1,401 a_0$	$0,172 e^2/a_0$	$1,027/a_0$
I_2	$5,027 a_0$	$0,057 e^2/a_0$	$0,985/a_0$
HCl	$2,40 a_0$	$0,170 e^2/a_0$	$0,992/a_0$

La solución de la ecuación estacionaria de Schrödinger se expresa en términos de las siguientes cantidades:

$$z(q) := K \exp(-\lambda(q - q_m)), \quad 0 \leq z < \infty,$$

$$K := \frac{2\sqrt{2mD}}{\hbar\lambda}, \quad \omega := \frac{4D}{\hbar K} = \lambda\sqrt{\frac{2D}{m}},$$

$$2\alpha := K - 2n - 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N. \quad (12.103)$$

donde N es el máximo entero que satisface la condición

$$N \leq \frac{2D}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}. \quad (12.104)$$

Es decir, $(N + 1)$ es el número de estados acotados que soporta el potencial de Morse.

Los estados acotados⁸ para el potencial de Morse se expresan en la forma (por ejemplo, [178, 39])

$$\varphi_n(q) = \mathcal{N}_n \exp\left(-\frac{1}{2}z\right) z^\alpha L_n^{2\alpha}(z), \quad (12.105)$$

con la constante de normalización

$$\mathcal{N}_n = \sqrt{\frac{\lambda(K - 2n - 1)\Gamma(n + 1)}{\Gamma(K - n)}} \quad (12.106)$$

y con los valores propios

$$\varepsilon_n = -D \left[1 - \frac{\hbar\omega}{2D} \left(n + \frac{1}{2}\right)\right]^2. \quad (12.107)$$

En lo anterior $\Gamma(x)$ es la función Gamma; $\Gamma(n + 1) = n!$, si n es entero; $L_n^{2\alpha}(z)$ es un polinomio asociado de Laguerre, (A.21).

Para la determinación de la función de Wigner introducimos un número real j , positivo y continuo [179],

$$j := \frac{1}{2}(K - 1); \quad \text{así que.}$$

$$\omega_m := \frac{\hbar\lambda^2}{2m}, \quad \omega = \omega_m(2j + 1),$$

$$\alpha = j - n = \sqrt{-\frac{\varepsilon_n}{\hbar\omega_m}}, \quad D = \hbar\omega_m \left(j + \frac{1}{2}\right)^2,$$

$$\varepsilon_n = -\hbar\omega_m(j - n)^2, \quad 0 \leq n \leq [j]. \quad (12.108)$$

⁸ En [177] se propone una álgebra $su(1, 1)$ para describir las partes discreta y continua del potencial de Morse.

La expresión (12.104) adopta, entonces, la forma $N \leq j$; es decir, en el potencial de Morse existen $([j] + 1)$ estados acotados, donde $[j]$ significa la parte entera de j . Con esta nomenclatura, las funciones de onda (12.105) se expresan en la forma [179]

$$\varphi_{jn}(z(q)) = \mathcal{N}_{jn} \exp\left(-\frac{z}{2}\right) z^{j-n} L_n^{2j-2n}(z(q)),$$

$$\mathcal{N}_{jn} = \sqrt{\lambda \frac{n!(2j - 2n)}{\Gamma(2j + 1 - n)}},$$

$$z(q) := (2j + 1) \exp(-\lambda(q - q_m)). \quad (12.109)$$

La función de Wigner se determina a partir de (12.48)-(12.47),

$$\rho_W(q', p') = \langle \varphi_{jn} | \hat{\Pi}(q', p') | \varphi_{jn} \rangle$$

$$= 2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}2qp'\right) \varphi_{jn}^*(q' - q) \varphi_{jn}(q' + q) dq. \quad (12.110)$$

De la última relación (12.109) se tiene

$$z(q' \pm q) = \underbrace{(2j + 1) \exp(-\lambda(q' - q_m))}_{=z(q')} \exp(\mp \lambda q)$$

lo que sugiere el cambio de variable de integración $q \rightarrow u$, con $u := \exp(\lambda q)$ y $du = \lambda u dq$; esto es, $z(q' + q) = z(q')/u$ y $z(q' - q) = z(q')u$. El intervalo $-\infty < q < \infty$ se transforma en $0 \leq u < \infty$ y (12.110) se expresa en la forma

$$\rho_W(q', p') = 2\mathcal{N}_{jn}^2 [z(q')]^{2j-2n} \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty du u^{-1-2ip'/(\lambda\hbar)} \times$$

$$\exp\left[-\frac{1}{2}z(q') \left(u + \frac{1}{u}\right)\right] L_n^{2j-2n}(z(q')u) L_n^{2j-2n}\left(\frac{z(q')}{u}\right) \quad (12.111)$$

Úsese ahora la expresión (A.21) para los polinomios de Laguerre, en términos de los coeficientes binomiales (A.22):

$$L_n^{2j-2n}(x) = \sum_{\ell=0}^n \frac{(-1)^\ell}{\ell!} \binom{2j-n}{n-\ell} x^\ell. \quad (12.112)$$

Entonces, (12.111) se convierte en

$$\rho_W(q', p') = 2\mathcal{N}_{jn}^2 [z(q')]^{2j-2n} \frac{1}{\lambda} \sum_{\ell_1=0}^n \sum_{\ell_2=0}^n \frac{(-1)^{\ell_1+\ell_2}}{\ell_1!\ell_2!} \binom{2j-n}{n-\ell_1} \binom{2j-n}{n-\ell_2} [z(q')]^{\ell_1+\ell_2} \times \int_0^\infty u^{\ell_1-\ell_2-1-2ip'/(\lambda h)} \exp\left[-\frac{1}{2}z(q')\left(u+\frac{1}{u}\right)\right] du. \quad (12.113)$$

Ahora, hágase uso de la fórmula de integración [89, 3.471.9]

$$\int_0^\infty x^{\nu-1} \exp\left(-\frac{\beta}{x} - \gamma x\right) dx = 2 \left(\frac{\beta}{\gamma}\right)^{\nu/2} K_\nu\left(2\sqrt{\beta\gamma}\right) \quad \text{Re}\beta > 0, \text{Re}\gamma > 0. \quad (12.114)$$

donde

$$K_\nu(\xi) = \frac{i\pi}{2} \exp\left(\frac{1}{2}i\pi\nu\right) [J_\nu(i\xi) + iN_\nu(i\xi)] \quad (12.115)$$

es una función de Bessel modificada de la tercera clase [32, 10.2.15], llamada también función de MacDonald⁹; J_ν y N_ν son las funciones de Bessel y de Neumann [179].

Después de hacer la identificación $\nu = \ell_1 - \ell_2 - 2ip'/(\lambda h)$ y $\beta = \gamma = z(q')/2$, se obtiene

$$\rho_W(q', p') = 4 \frac{\mathcal{N}_{jn}^2}{\lambda} [z(q')]^{2j-2n} \sum_{\ell_1=0}^n \sum_{\ell_2=0}^n \frac{[-z(q')]^{\ell_1+\ell_2}}{\ell_1!\ell_2!} \times \binom{2j-n}{n-\ell_1} \binom{2j-n}{n-\ell_2} K_{\ell_1-\ell_2-2ip'/(\lambda h)}(z(q')). \quad (12.116)$$

El comportamiento de estas funciones se ilustra en la Figura 12.8. Es de anotar que, por la definición que los autores usan, el resultado de [179] se obtiene dividiendo (12.116) entre $2\pi\hbar$.

12.6 Evolución temporal de la función de Wigner

Considérese la ecuación de Liouville cuántica (4.89) para una partícula de masa m con energía potencial $\hat{V}(t) := V(\hat{q}, t)$, cuyo hamiltoniano es la suma de energía cinética $\hat{T} = \hat{p}^2/(2m)$ más energía

⁹ Notación en *Mathematica*: **BesselK**[ν, z].

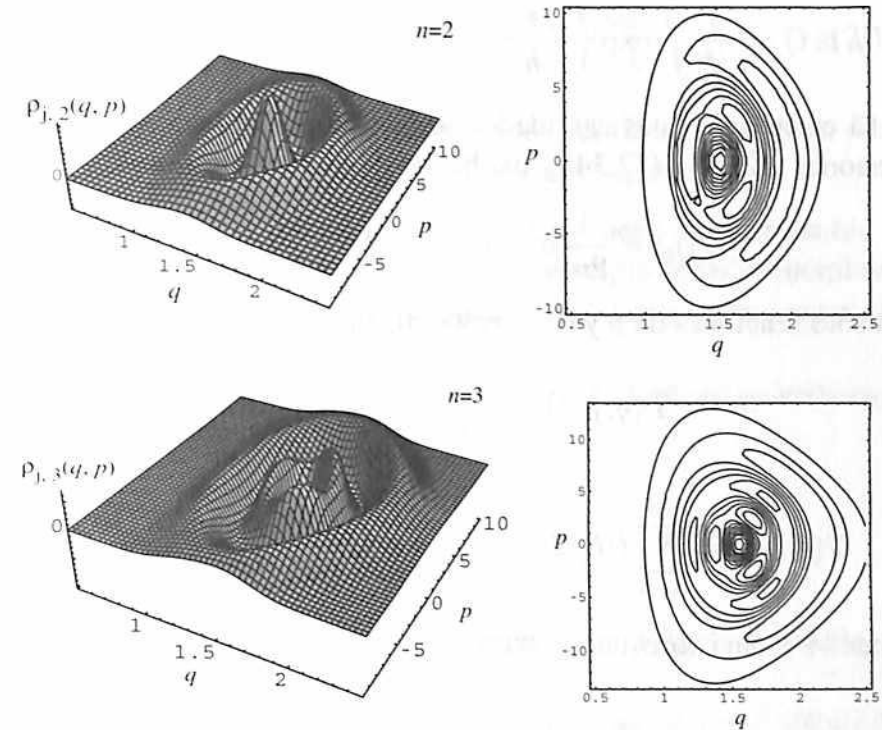


Figura 12.8. Función de Wigner para la molécula H_2 para los estados $n = 2$ y $n = 3$ ($j = 16.9543$). La función de Wigner toma valores positivos y negativos.

potencial $\hat{V}(t)$:

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad \hat{H}(t) = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V(\hat{q}, t). \quad (12.117)$$

La deducción de la ecuación de movimiento para la función de Wigner (12.51), $\rho_W(q, p, t) = \text{tr}(\hat{\Pi}(q, p) \hat{\rho}(t))$, requiere la determinación del símbolo de Wigner asociado con el operador $[\hat{H}, \hat{\rho}] = [\hat{p}^2/(2m), \hat{\rho}] + [\hat{V}, \hat{\rho}]$. Por aplicación de la expresión (12.30), la ecuación de movimiento para la función de Wigner se expresa en la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_W(q, p, t) = \tilde{\mathcal{T}}(q, p, t) + \tilde{\mathcal{V}}(q, p, t), \quad (12.118)$$

con los símbolos de Wigner auxiliares

$$\tilde{\mathcal{T}}(q, p, t) := \frac{1}{i\hbar} \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar}q'p\right) \left\langle q + \frac{1}{2}q' \left| [\hat{T}, \hat{\rho}] \right| q - \frac{1}{2}q' \right\rangle dq',$$

$$\tilde{V}(q, p, t) := \frac{1}{i\hbar} \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar} q' p\right) \left\langle q + \frac{1}{2} q' \left| [V, \rho] \right| q - \frac{1}{2} q' \right\rangle dq'.$$

El cálculo de estas cantidades se facilita por aplicación de las expresiones (12.32) - (12.34) y del hecho de que los símbolos

$$\tilde{T}(p) = \frac{1}{2m} p^2 \quad \text{y} \quad \tilde{V}(q, t) = V(q, t) \quad (12.119)$$

son sólo funciones de p y de q , respectivamente. El resultado es:

$$\tilde{T}(q, p, t) = -\frac{p}{m} \frac{\partial \rho_W(q, p, t)}{\partial q}, \quad (12.120)$$

$$\tilde{V}(q, p, t) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (i\hbar/2)^{2\ell} V_{(2\ell+1)}(q, t) \frac{\partial^{2\ell+1} \rho_W(q, p, t)}{\partial p^{2\ell+1}}. \quad (12.121)$$

donde V_ℓ es una abreviación para

$$V_\ell(q, t) := \frac{1}{\ell!} \frac{\partial^\ell V(q, t)}{\partial q^\ell}. \quad (12.122)$$

Si la energía potencial $V(q, t)$ es un polinomio, la expansión para $V_\ell(q, t)$ sólo involucra un número finito de derivadas de la función de Wigner con respecto al momento; además nótese que sólo intervienen las derivadas impares con respecto a p y sólo hay una derivada de primer orden con respecto a la posición q .

En conclusión, la función de Wigner $\rho_W(q, p, t)$ satisface la ecuación diferencial parcial [10]

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho_W}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial \rho_W}{\partial q} - \frac{\partial V(q, t)}{\partial q} \frac{\partial \rho_W}{\partial p} \\ &= \sum_{\ell=1}^{\infty} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^{2\ell} V_{(2\ell+1)}(q, t) \frac{\partial^{2\ell+1} \rho_W}{\partial p^{2\ell+1}} = 0. \end{aligned} \quad (12.123)$$

En los casos en que las contribuciones debidas a la constante de Planck son despreciables (formalmente $\hbar \rightarrow 0$), o cuando la energía potencial es una función cuadrática de q , la ecuación cuántica de Liouville (12.123) se reduce a la ecuación de Liouville de la mecánica estadística clásica:

$$\frac{\partial \rho_{cl}}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial \rho_{cl}}{\partial q} - \frac{\partial V(q, t)}{\partial q} \frac{\partial \rho_{cl}}{\partial p}. \quad (12.124)$$

Sin embargo, obsérvese que los efectos cuánticos intervienen dentro de la teoría esencialmente en tres diferentes lugares:

1. La distribución inicial $\rho_W(q, p, t_0)$, que debe ser compatible con la mecánica cuántica (por ejemplo, principio de incertidumbre).
2. El símbolo de Wigner de un operador \hat{B} depende en general de la constante de Planck \hbar .
3. La ecuación cuántica de Liouville (12.123) tiene contribuciones de \hbar .

12.7 Problemas

1. Determínese el símbolo de Weyl que corresponde al estado $\hat{\rho} = |1\rangle \langle 1|$ de un oscilador armónico.
2. Determínese el símbolo de Weyl para el operador $C \hat{1}$, donde C es una constante.
3. Determínese el símbolo de Weyl para el operador $\hat{p}^n \hat{q}^m$, para enteros no negativos n y m .
4. Sea $\hat{B} = B(\hat{q}, \hat{p}, t)$ un operador y \hat{B}^+ su adjunto. ¿Qué relación existe entre los símbolos de Weyl de estos operadores?
5. Determínese los símbolos de Weyl en los siguientes casos: (a) $\hat{B} = F(\hat{q}, t)$ es un operador que sólo depende del operador \hat{q} . (b) $\hat{B} = F(\hat{p}, t)$ es un operador que sólo depende del operador \hat{p} .
- 6 Demuéstrese la identidad (12.19).
7. Considérese de nuevo los problemas (1)-(5), excepto que se deben determinar los símbolos de Wigner.
- 8 Verifíquese las propiedades (12.28) del operador de Wigner.
- 9 A partir de (12.22) exprésese el operador de Wigner en términos de los estados coherentes.
- 10 Determínese la función de Wigner para una partícula de masa m en un estado de (i) posición bien definida, (ii) de momento bien definido.
- 11 Determínese la forma explícita de la expresión (12.93), es decir, el símbolo de Wigner asociado con el proyector $\hat{\rho} = |n\rangle \langle m|$. Verifíquese que el resultado reproduce la expresión (12.95).

12 Aplíquese la expresión (12.57) para determinar las funciones de Wigner asociadas con las funciones propias del hamiltoniano de una partícula libre de masa m que está confinada dentro de una caja unidimensional de arista a .

13 Considérese la función de Wigner térmica (12.99)-(12.100) y hágase uso de las expresiones (12.52) para determinar $\langle q | \hat{\rho} | q \rangle$ y $\langle p | \hat{\rho} | p \rangle$. Realícese una representación gráfica de las cantidades resultantes y explíquese su significado.

14 Problema idéntico al anterior, excepto que ahora considera las funciones de Wigner (12.116) para el oscilador de Morse.

15 Demuestre las siguientes propiedades del producto de Moyal:

$$\begin{aligned} \lim_{\hbar \rightarrow 0} \tilde{A} \star \tilde{B} &= \tilde{A}\tilde{B}, \\ \lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{1}{i\hbar} \{\tilde{A}, \tilde{B}\}_M &= \{\tilde{A}, \tilde{B}\}_P, \end{aligned} \quad (12.125)$$

donde el subíndice P se refiere al corchete de Poisson.

16 Considérese un sistema de un grado de libertad con un hamiltoniano cuadrático dependiente del tiempo [180]. Determinar la función de Wigner para un estado coherente, un estado comprimido ("squeezed state"), un estado térmico, un estado de Fock. Revisar el significado de estos conceptos [181].

APÉNDICES

A Sistemas mecánico cuánticos

A.1 Oscilador armónico

Las funciones de onda de un oscilador armónico de un grado de libertad ($f = 1$), en las representaciones de coordenadas y de momentos, son

$$\begin{aligned}\varphi_n(q) &= \langle q | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} M(q) H_n(q/q_0), \\ \tilde{\varphi}_n(p) &= \langle p | n \rangle = \frac{(-i)^n}{\sqrt{2^n n!}} \tilde{M}(p) H_n(p/p_0).\end{aligned}\quad (\text{A.1})$$

$H_n(x)$ son polinomios de Hermite y $M(q)$ y $\tilde{M}(p)$ son las funciones auxiliares (A.4). Además (3.58):

$$q_0 p_0 = \hbar, \quad \kappa_0 := \frac{1}{\sqrt{2} q_0}, \quad \chi_0 := \frac{1}{\sqrt{2} p_0}. \quad (\text{A.2})$$

Las funciones (A.1) son ortonormales:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^*(q) \varphi_m(q) dq = \delta_{nm}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\varphi}_n^*(p) \tilde{\varphi}_m(p) dp = \delta_{nm}. \quad (\text{A.3})$$

A.1.1 Sistemas de f grados de libertad

Para f grados de libertad defínense las funciones auxiliares [182]

$$\begin{aligned}M(q) &= \frac{1}{(\sqrt{\pi} q_0)^{f/2}} \exp(-(\kappa_0 q)^2), \\ \tilde{M}(p) &= \frac{1}{(\sqrt{\pi} p_0)^{f/2}} \exp(-(\chi_0 p)^2),\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

con

$$q^2 := q_1^2 + q_2^2 + \dots + q_f^2, \quad p^2 := p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_f^2.$$

De la aplicación de las transformaciones de Fourier (3.9) a las funciones de onda (A.1) del oscilador armónico, se concluye que $M(q)$ y $\tilde{M}(p)$ se relacionan por transformaciones de Fourier:

$$\frac{(-i)^n \tilde{M}(p') H_n(p'/p_0)}{(2\pi\hbar)^{f/2}} \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar} q p'\right) M(q) H_n(q/q_0) dq. \quad (A.5)$$

$$\frac{(-i)^n}{(2\pi\hbar)^{f/2}} \int \exp\left(+\frac{i}{\hbar} q' p\right) \tilde{M}(p) H_n(p/p_0) dp. \quad (A.6)$$

Dados $n := (n_1, n_2, \dots, n_f)$ y $x := (x_1, x_2, \dots, x_f)$, el símbolo $H_n(x)$ designa un producto de polinomios de Hermite:

$$H_n(x) := H_{n_1}(x_1) H_{n_2}(x_2) \dots H_{n_f}(x_f).$$

En particular, si $n = 0$, $H_0(x) = 1$.

En el caso de un grado de libertad ($f = 1$), los cambios de variables $x := q/q_0$ y $y := p'/p_0$ permiten escribir (A.5) así:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-iyx) \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right) H_n(x) dx = \sqrt{2\pi} (-i)^n \exp\left(-\frac{1}{2}y^2\right) H_n(y). \quad (A.7)$$

A.1.2 Propiedades de los polinomios de Hermite

La forma explícita de los polinomios de Hermite es [183, 188, pg. 250]

$$H_n(\sigma x) = n! \sum_{N=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^N}{N!(n-2N)!} (2\sigma x)^{n-2N}, \quad (A.8)$$

donde $[n/2]$ significa el mayor entero que es menor o igual a $n/2$. Entonces, por el teorema binomial $(a+b)^n = \sum_{\eta=0}^n \binom{n}{\eta} a^\eta b^{n-\eta}$,

$$H_n(\sigma x + \lambda y) = \sum_{N=0}^{[n/2]} \sum_{\eta=0}^{n-2N} B_n(N, \eta) (2\sigma x)^\eta (2\lambda y)^{n-2N-\eta}, \quad (A.9)$$

con coeficientes

$$B_n(N, \eta) := \frac{(-1)^N n!}{N! \eta! (n-2N-\eta)!}. \quad (A.10)$$

La expresión (A.9) es equivalente al teorema de adición de los polinomios de Hermite [183, pg. 254]:

$$H_n(\sigma x + \lambda y) = \frac{1}{2^{n/2}} \sum_{N=0}^n \binom{n}{N} H_N(\sqrt{2}\sigma x) H_{n-N}(\sqrt{2}\lambda y). \quad (A.11)$$

Producto de polinomios de Hermite [183]:

$$H_N(x) H_M(x) = N! M! \sum_{k=0}^{\min(N, M)} \frac{2^k}{k!(N-k)!(M-k)!} H_{N+M-2k}(x). \quad (A.12)$$

Son de interés además las siguientes relaciones [184]:

$$\frac{2^n}{n!} H_n(x+y) H_n(x-y) = \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k}{(n-k)! k!} H_{2n-2k}(\sqrt{2}x) H_{2k}(\sqrt{2}y), \quad (A.13)$$

$$(-4)^n L_n(x^2 + y^2) = \sum_{k=0}^n \frac{1}{(n-k)! k!} H_{2n-2k}(x) H_{2k}(y). \quad (A.14)$$

Estas fórmulas sólo se diferencian por la presencia o ausencia del factor $(-1)^k$; $L_n(u)$ son polinomios de Laguerre.

Con ayuda de la integral [185]

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2 + iyx)x^\ell dx = i^\ell \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^\ell H_\ell\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{4a}\right), \quad (\text{A.15})$$

se verifica la siguiente relación:

$$I_\ell(y, a, b) := \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2 + iyx)H_\ell(bx)dx = i^\ell \ell! \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{y^2}{4a}\right) \times \sum_{L=0}^{[\ell/2]} \frac{1}{L!(\ell-2L)!} \left(\frac{b}{\sqrt{a}}\right)^{\ell-2L} H_{\ell-2L}\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right), \quad (\text{A.16})$$

donde $[\ell/2]$ es el entero más grande que es menor o igual a $\ell/2$. Una generalización de esta identidad es la siguiente [184]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2 + i2px)H_\ell(x-y)H_\ell(x+y)dx = \sqrt{\pi} 2^\ell \ell! L_\ell(2y^2 + 2p^2) \exp(-p^2). \quad (\text{A.17})$$

Otra relación entre los polinomios de Hermite y de Laguerre se expresa mediante la transformación de Fourier [186]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2 - iyx) H_\ell(x)H_{\ell+q}(x) dx = 2^\ell \ell! \sqrt{\pi} (-iy)^q \exp\left(-\frac{1}{4}y^2\right) L_\ell^q\left(\frac{1}{2}y^2\right), \quad (\text{A.18})$$

donde $q = 0, 1, 2, \dots$; $H_\ell(x)$ designa un polinomio de Hermite y $L_\ell^q(x)$ es un polinomio asociado de Laguerre¹.

Otra relación de utilidad es la siguiente [187]:

¹ En *Mathematica*: HermiteH[n,x] y LaguerreL[n,q, x].

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}u^2 - \frac{1}{2}(u-\zeta)^2\right) H_n(u)H_m(u-\zeta)du = \sqrt{\pi} 2^n n! m! (-\zeta)^{m-n} \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4}\right) \times \sum_{k=0}^n \frac{(-\frac{1}{2}\zeta^2)^k}{k!(n-k)!(m-n+k)!}. \quad (\text{A.19})$$

Similarmente, se cumple la relación

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{b}\right] H_n(x)dx = \sqrt{\pi b} (1-b)^{n/2} H_n\left(\frac{a}{\sqrt{1-b}}\right). \quad (\text{A.20})$$

A.1.3 Polinomios asociados de Laguerre

Los polinomios asociados de Laguerre se definen por la fórmula de Rodrigues [89, 8.970], para el intervalo $0 \leq x < \infty$ y con los parámetros $n = 0, 1, 2, \dots$ y $q > -1$:

$$L_\ell^q(x) = \frac{1}{\ell!} \exp(x) x^{-q} \left(\frac{d}{dx}\right)^\ell [x^{\ell+q} \exp(-x)] = \sum_{k=0}^{\ell} (-1)^k \binom{\ell+q}{\ell-k} \frac{x^k}{k!} = \sum_{k=0}^{\ell} \frac{\Gamma(\ell+q+1)}{\Gamma(k+q+1)} \frac{(-x)^k}{k!(\ell-k)!}. \quad (\text{A.21})$$

El coeficiente binomial se define en la forma [32, 6.1.21]

$$\binom{z}{w} := \frac{z!}{w!(z-w)!} = \frac{\Gamma(z+1)}{\Gamma(w+1)\Gamma(z-w+1)}. \quad (\text{A.22})$$

$\Gamma(z)$ es la función gamma; para enteros k , $\Gamma(k+1) = k!$.

A.2 Estados coherentes

Considérese el número complejo

$$\bar{z} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\bar{q}}{q_0} + i \frac{\bar{p}}{p_0} \right) = \kappa_0 \bar{q} + i \lambda_0 \bar{p}. \quad (\text{A.23})$$

y el estado coherente $|\bar{z}\rangle$, según definición de la sección 3.7. Las funciones de onda que describen este estado, en representaciones de coordenadas y de momentos, son dadas por [39, pg. 158]

$$\psi_0(q) = \langle q | \bar{z} \rangle = M (q - \bar{q}) \exp \left(+ \frac{i}{h} q \bar{p} \right) \exp \left(\frac{i}{h} \mu \right).$$

$$\tilde{\psi}_0(p) = \langle p | \bar{z} \rangle = \tilde{M} (p - \bar{p}) \exp \left(- \frac{i}{h} \bar{q} (p - \bar{p}) \right) \exp \left(\frac{i}{h} \mu \right).$$

donde el factor de fase $\mu = \mu(\bar{q}, \bar{p})$ es un número real que se puede elegir de manera arbitraria². La elección

$$\mu = - \frac{\bar{q} \bar{p}}{2} \quad (\text{A.24})$$

tiene el encanto de conducir a las funciones de onda

$$\psi_0(q) = \langle q | \bar{z} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} q_0}} \times \exp \left(- \frac{1}{2} \left[\frac{q - \bar{q}}{q_0} \right]^2 \right) \exp \left(\frac{i}{h} \left[q - \frac{1}{2} \bar{q} \right] \bar{p} \right), \quad (\text{A.25})$$

$$\tilde{\psi}_0(p) = \langle p | \bar{z} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} p_0}} \times \exp \left(- \frac{1}{2} \left[\frac{p - \bar{p}}{p_0} \right]^2 \right) \exp \left(- \frac{i}{h} \left[p - \frac{1}{2} \bar{p} \right] \bar{q} \right). \quad (\text{A.26})$$

Es decir, como estas funciones tienen la misma “forma” entonces la una se transforma en la otra por la siguiente operación:

1. Substitución de variables y parámetros, según la regla

$$q_0 \leftrightarrow p_0, \quad q \leftrightarrow p, \quad \bar{q} \leftrightarrow \bar{p}. \quad (\text{A.27})$$

2. Realización de la operación complejo conjugado, $i \rightarrow -i$.

² En la literatura se encuentran varias elecciones, entre otras: $\mu = 0, -q\bar{p}, -\bar{q}\bar{p}/2$.

B Multiplicadores de Lagrange

B.1 Técnica de multiplicadores de Lagrange

Considérese una función $\mathcal{S}(x) := \mathcal{S}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ que depende de n variables $x := (x_1, x_2, \dots, x_n)$ y supóngase que se buscan los extremos (máximos, mínimos, puntos de inflexión) de esta función, cuando las variables están sujetas a I ligaduras de la forma

$$A_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, I, \quad \text{con } I < n. \quad (\text{B.1})$$

Como hay n variables e I ligaduras, entonces, sólo $f := n - I$ variables son independientes.

La condición para estar en un punto extremo de \mathcal{S} es que la diferencial total de $\mathcal{S}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ se anule:

$$d\mathcal{S} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial \mathcal{S}(x)}{\partial x_k} dx_k = 0. \quad (\text{B.2})$$

En esta expresión, la derivada parcial

$$\frac{\partial \mathcal{S}(x)}{\partial x_k} := \left(\frac{\partial \mathcal{S}(x)}{\partial x_k} \right)_{x_1, x_2, \dots, (x_k) \dots x_n} \quad (\text{B.3})$$

se determina considerando todas las variables (x_1, x_2, \dots, x_n) como constantes, excepto la variable x_k que es aquella con respecto a la cual se calcula la diferenciación. Este procedimiento se representa mediante la notación $x_1, x_2, \dots, (x_k) \dots x_n$.

Por otra parte, el cálculo de las diferenciales totales de cada una de las I ecuaciones de ligadura (B.1) implican las relaciones

$$dA_i = \sum_{k=1}^n \frac{\partial A_i(x)}{\partial x_k} dx_k = 0, \quad i = 1, 2, \dots, I. \quad (\text{B.4})$$

Multiplicamos la primera de estas ecuaciones por una función arbitraria $\lambda_1(x)$, la segunda ecuación por una función arbitraria $\lambda_2(x)$ y así sucesivamente hasta la I -ésima que la multiplicamos por $\lambda_I(x)$. De esta manera, la ecuación (B.2) y las I ecuaciones (B.4) forman el siguiente conjunto de $(I + 1)$ ecuaciones:

$$\sum_{k=1}^n \frac{\partial \mathcal{S}(x)}{\partial x_k} dx_k = 0, \quad \lambda_i(x) \sum_{k=1}^n \frac{\partial A_i(x)}{\partial x_k} dx_k = 0, \quad i = 1, 2, \dots, I. \quad (\text{B.5})$$

Las funciones $(\lambda_1(x), \lambda_2(x), \dots, \lambda_I(x))$, que reciben el nombre de *multiplicadores de Lagrange*, son cantidades desconocidas que aún debemos determinar. Súmense ahora las ecuaciones (B.5) y reorganícense en la forma

$$\sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial \mathcal{S}(x)}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^I \lambda_i(x) \frac{\partial A_i(x)}{\partial x_k} \right] dx_k = 0. \quad (\text{B.6})$$

En general, los multiplicadores de Lagrange son funciones de x . Para tratar esta situación divídanse las variables x en dos grupos,

$$\underbrace{(x_1, x_2, \dots, x_I)}_{\text{dependientes}}, \quad \underbrace{(x_{I+1}, x_{I+2}, \dots, x_n)}_{\text{independientes}}. \quad (\text{B.7})$$

Como los multiplicadores $(\lambda_1(x), \lambda_2(x), \dots, \lambda_I(x))$ son funciones arbitrarias de las variables x , entonces, los elegimos en (B.6) de tal manera que los primeros I coeficientes se anulen:

$$\frac{\partial \mathcal{S}(x)}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^I \lambda_i(x) \frac{\partial A_i(x)}{\partial x_k} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, I. \quad (\text{B.8})$$

En consecuencia, la expresión (B.6) se transforma en

$$\sum_{k=I+1}^n \left[\frac{\partial \mathcal{S}(x)}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^I \lambda_i(x) \frac{\partial A_i(x)}{\partial x_k} \right] dx_k = 0. \quad (\text{B.9})$$

Ahora bien, como las variables $(x_{I+1}, x_{I+2}, \dots, x_n)$ son independientes, la única manera para que se cumpla la relación anterior, para cambios arbitrarios $\{dx_{I+1}, dx_{I+2}, \dots, dx_n\}$, es que los coeficientes de cada dx_k se anulen:

$$\frac{\partial \mathcal{S}(x)}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^I \lambda_i(x) \frac{\partial A_i(x)}{\partial x_k} = 0, \quad i = I + 1, I + 2, \dots, n. \quad (\text{B.10})$$

En *conclusión*, como las ecuaciones (B.8) y (B.10) tienen la misma forma, el proceso de encontrar los extremos de $\mathcal{S}(x)$ sujeto a las ligaduras (B.1), es completamente equivalente a resolver el sistema de n ecuaciones

$$\frac{\partial \mathcal{S}(x)}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^I \lambda_i(x) \frac{\partial A_i(x)}{\partial x_k} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (\text{B.11})$$

para n incógnitas formadas por I multiplicadores y $(n - I)$ variables independientes:

$$\underbrace{\{\lambda_1(x), \lambda_2(x), \dots, \lambda_I(x)\}}_{I \text{ multiplicadores}}, \quad \underbrace{(x_{I+1}, x_{I+2}, \dots, x_n)}_{(n-I) \text{ variables}}. \quad (\text{B.12})$$

Un caso especial. Si todos los multiplicadores $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_I)$ son independientes de (x_1, x_2, \dots, x_n) , entonces, (B.6) se obtiene definiendo la función auxiliar

$$\mathcal{F}(x) := \mathcal{S}(x) + \sum_{i=1}^I \lambda_i A_i(x) \quad (\text{B.13})$$

y buscando sus extremos, ya que

$$d\mathcal{F}(x) = \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial \mathcal{S}(x)}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^I \lambda_i \frac{\partial A_i(x)}{\partial x_k} \right] dx_k = 0. \quad (\text{B.14})$$

Es decir, formalmente las n variables (x_1, x_2, \dots, x_n) se pueden considerar como si fueran independientes, a expensas de introducir en la función auxiliar $\mathcal{F}(x)$ multiplicadores de Lagrange que recuerden la existencia de las I ligaduras (B.1).

B.2 Principio de máxima entropía

En asociación con una variable aleatoria considérese una distribución de probabilidades

$$p_1, p_2, p_3, \dots, p_i, \dots, p_N, \quad p_i \geq 0, \quad (\text{B.15})$$

donde el número \mathcal{N} puede ser finito o infinito. Siguiendo a Shannon [8], defínase la cantidad¹

$$I(p_1, p_2, p_3, \dots, p_i, \dots, p_N) := \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p_i \ln p_i \quad (\text{B.16})$$

que es una medida de la incertidumbre asociada con la distribución de probabilidades. Supóngase que las probabilidades están sujetas a las siguientes $(I + 1)$ ecuaciones de ligadura:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p_i &= 1 \quad (\text{condición de normalización}), \\ \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p_i g_{ij} &= g_j, \quad j = 1, 2, \dots, I, \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

donde g_{ij} y g_j son cantidades que se especifican de antemano (conocidas). A la luz del *principio de máxima entropía* [9] las probabilidades (B.15) se deben determinar como aquellas que hacen de $I(p_1, p_2, p_3, \dots, p_i, \dots, p_N)$ un máximo sujeto a las $(I + 1)$ ligaduras (B.17).

Para aplicar el principio de máxima entropía, en analogía con (B.13) construimos la función auxiliar (una *lagrangiana*)

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(p_1, p_2, \dots, p_N) &= I(p_1, p_2, \dots, p_N) + (\lambda_0 - 1)1 + \sum_{j=1}^I \lambda_j g_j \\ &= \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p_i \left[\ln p_i + (\lambda_0 - 1) + \sum_{j=1}^I \lambda_j g_{ij} \right], \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

¹ La entropía estadística se define como $S(p_1, p_2, p_3, \dots, p_i, \dots, p_N) := -k I(p_1, p_2, p_3, \dots, p_i, \dots, p_N)$, donde k es la constante de Boltzmann.

donde $(\lambda_0 - 1)$ y los λ_j son multiplicadores de Lagrange. Calculamos la primera variación $\delta \mathcal{L}$ y la igualamos a cero:

$$\delta \mathcal{L}(p_1, p_2, \dots, p_N) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \delta p_i \left[\ln p_i + \lambda_0 + \sum_{j=1}^I \lambda_j g_{ij} \right] = 0, \quad (\text{B.19})$$

donde el 1 que acompañaba a λ_0 se canceló con el 1 que surgió al tomar la variación de $p_i \ln p_i$.

Como las variaciones $\delta p_1, \delta p_2, \dots, \delta p_N$ son independientes y arbitrarias, la única manera de que la relación anterior se cumpla es que el coeficiente de cada variación δp_i se anule: $\ln p_i + \lambda_0 + \sum_{j=1}^I \lambda_j g_{ij} = 0$. Es decir, a la luz del principio de máxima entropía

$$p_i = \exp \left(-\lambda_0 - \sum_{j=1}^I \lambda_j g_{ij} \right), \quad i = 1, 2, \dots, \mathcal{N}. \quad (\text{B.20})$$

Los multiplicadores de Lagrange $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_N$ se determinan haciendo uso de (B.20) y de las $(I + 1)$ ecuaciones de ligadura (B.17).

C Un poco de matemática para el conjunto microcanónico clásico

La aplicación del conjunto microcanónico clásico requiere la determinación del volumen del espacio de fase accesible al sistema. En lo que sigue se introducen algunos resultados matemáticos que son útiles en este propósito.

C.1 Volumen de una esfera n -dimensional

Considérese un espacio cartesiano n -dimensional con ejes coordenados x_1, x_2, \dots, x_n . En este espacio, una esfera de radio r se describe por la ecuación

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 = r^2. \quad (\text{C.1})$$

Con el propósito de determinar el volumen de la esfera hacemos la suposición $V_n(r) = C_n r^n$, donde C_n es una constante por determinar. Para ésto procedemos a calcular la integral

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)) dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

por dos métodos diferentes, para $a > 0$. Por un lado, la fórmula

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}, \quad a > 0 \quad (\text{C.2})$$

implica que

$$I_n(r) = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{n/2}. \quad (\text{C.3})$$

Por otro lado, dividimos el espacio x_1, x_2, \dots, x_n en casquetes esféricos, de tal manera que la integral $I_n(r)$ se convierte en

$$I_n = \int_0^\infty \exp(-ar^2) \overbrace{nC_n r^{n-1} dr}^{dV_n(r)} \\ = \frac{nC_n}{2a^{n/2}} \int_0^\infty \exp(-y) y^{\frac{n}{2}-1} dy = \frac{nC_n}{a^{n/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{2}. \quad (\text{C.4})$$

donde $\Gamma(u)$ es la función gamma,

$$\Gamma(u) := \int_0^\infty \exp(-z) z^{u-1} dz, \quad (u > 0). \quad (\text{C.5})$$

Esta función tiene, entre otras, las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \Gamma(u+1) &= u\Gamma(u), \\ \Gamma(1) &= 1, \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \\ \Gamma(3/2) &= (1/2)\sqrt{\pi}, \quad \Gamma(5/2) = (3/4)\sqrt{\pi}. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

En conclusión, los dos métodos usados para evaluar $I_n(r)$ conducen a la relación

$$I_n(r) = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{n/2} = \frac{C_n}{a^{n/2}} \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right). \quad (\text{C.7})$$

de la cual se obtiene la constante C_n . Es decir, el volumen $V_n(r)$ y el área $A_n(r)$ de una esfera n -dimensional están dados por

$$\begin{aligned} V_n(r) &= \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} r^n, \\ A_n(r) &= \frac{n\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} r^{n-1} = \frac{n}{r} V_n(r). \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Por ejemplo, en el caso $n = 3$ las expresiones anteriores reproducen las fórmulas estándar para el volumen y para el área de una esfera tridimensional.

C.2 Volumen de un casquete esférico n -dimensional

A partir de la relación (C.8) podemos calcular ahora el volumen ΔV_n comprendido entre dos esferas concéntricas, una de radio r y otra de radio $(r - a)$, para $a \ll r$:

$$\begin{aligned} \Delta V_n &= V_n(r) - V_n(r - a) = V_n(r) \left[1 - \left(1 - \frac{a}{r}\right)^n\right] \\ &= V_n(r) \left[1 - \left[1 + \frac{-1}{r/a}\right]^{r/a}\right]^{(a/r)^n}. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

En el caso $a \ll r$, la variable $x = r/a$ es un número muy grande, lo que permite la aplicación del siguiente límite:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{b}{x}\right)^x = e^b. \quad (\text{C.10})$$

De esta manera, el casquete esférico comprendido entre las esferas de radio r y $(r - a)$ tiene un volumen

$$\Delta V_n(r) = \left[1 - \exp\left(-\frac{an}{r}\right)\right] V_n(r), \quad \text{si } (a \ll r). \quad (\text{C.11})$$

En sistemas macroscópicos, la dimensión del espacio de fase es muy alta, digamos $n \approx 10^{23}$. Esto significa que an/r es por lo general un número muy grande, lo que implica que prácticamente $\Delta V_n \approx V_n(r)$. Es decir, en un espacio de alta dimensionalidad n , el volumen de una esfera está prácticamente concentrado en un casquete muy delgado situado bajo la superficie de la esfera de radio r . Este resultado también se obtiene directamente de (C.9), aunque (C.11) es de mayor grado de elegancia.

C.3 Volumen de un elipsoide

Un elipsoide n -dimensional se describe por la ecuación

$$\left(\frac{x_1}{b_1}\right)^2 + \left(\frac{x_2}{b_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{x_n}{b_n}\right)^2 = 1, \quad (\text{C.12})$$

donde los semiejes tienen longitudes $\{b_1, b_2, \dots, b_n\}$. El volumen del elipsoide se determina evaluando la integral

$$V_n(b_1, b_2, \dots, b_n) := \int \int \dots \int dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (\text{C.13}) \\ \left(\frac{x_1}{b_1}\right)^2 + \left(\frac{x_2}{b_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{x_n}{b_n}\right)^2 \leq 1$$

El cambio de variables $x_k := b_k y_k$ (con, $k = 1, 2, \dots, n$) transforma la integral anterior en una que representa el volumen de una esfera n -dimensional de radio 1, multiplicada por las longitudes de los semi-ejes. Es decir, el volumen del elipsoide está dado por

$$\mathcal{V}_n(b_1, b_2, \dots, b_n) = \frac{\pi^{n/2} b_1 b_2 \dots b_n}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)}, \quad (C.14)$$

donde hemos usado la primera ecuación (C.8), con $r = 1$.

C.4 Integral de Dirichlet

Se conoce con este nombre a la relación [118]

$$\begin{aligned} & \int_0^1 \int_0^{1-x_1} \dots \int_0^{1-x_1-x_2-\dots-x_{n-1}} F(x_1 + x_2 + \dots + x_n) \times \\ & (x_1^{\alpha_1-1} x_2^{\alpha_2-1} \dots x_n^{\alpha_n-1}) dx_1 dx_2 \dots dx_n \\ & = \frac{\Gamma(\alpha_1) \Gamma(\alpha_2) \dots \Gamma(\alpha_n)}{\Gamma(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n)} \times \\ & \int_0^1 F(x) x^{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n - 1} dx. \end{aligned} \quad (C.15)$$

La integración es sobre todos los valores positivos de las variables, tales que $x_1 + x_2 + \dots + x_n \leq 1$; $F(x)$ es una función continua arbitraria y los parámetros $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\}$ deben tener parte real positiva, $\Re(\alpha_k) > 0, k = 1, 2, \dots, n$.

Considérese el caso particular $F(x) = 1$. Después de realizar la integral sobre dx en (C.15) y hacer uso de la relación $\Gamma(\alpha + 1) = \alpha \Gamma(\alpha)$, para $\alpha > 0$, se obtiene la identidad [118]

$$\begin{aligned} & \int_0^1 \int_0^{1-x_1} \dots \int_0^{1-x_1-x_2-\dots-x_{n-1}} (x_1^{\alpha_1-1} x_2^{\alpha_2-1} \dots x_n^{\alpha_n-1}) dx_1 dx_2 \dots dx_n \\ & = \frac{\Gamma(\alpha_1) \Gamma(\alpha_2) \dots \Gamma(\alpha_n)}{\Gamma(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n + 1)}. \end{aligned} \quad (C.16)$$

Considérese ahora una integración sobre todos los valores positivos de las variables, $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, sobre una región tal que

$$\left(\frac{x_1}{b_1}\right)^{\beta_1} + \left(\frac{x_2}{b_2}\right)^{\beta_2} + \dots + \left(\frac{x_n}{b_n}\right)^{\beta_n} \leq 1, \quad (C.17)$$

donde se supone que x_i, b_i y β_i son cantidades positivas. Entonces, mediante el cambio de variables

$$\left(\frac{x_i}{b_i}\right)^{\beta_i} := y_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (C.18)$$

y con ayuda de (C.16), se puede demostrar la identidad [118]

$$\begin{aligned} & \int_0^1 \int_0^{1-x_1} \dots \int_0^{1-x_1-x_2-\dots-x_{n-1}} x_1^{\alpha_1-1} x_2^{\alpha_2-1} \dots x_n^{\alpha_n-1} dx_1 dx_2 \dots dx_n \\ & \left(\frac{x_1}{b_1}\right)^{\beta_1} + \left(\frac{x_2}{b_2}\right)^{\beta_2} + \dots + \left(\frac{x_n}{b_n}\right)^{\beta_n} \leq 1 \\ & = \frac{b_1^{\alpha_1} b_2^{\alpha_2} \dots b_n^{\alpha_n}}{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n} \times \frac{\Gamma(\alpha_1/\beta_1) \Gamma(\alpha_2/\beta_2) \dots \Gamma(\alpha_n/\beta_n)}{\Gamma(\alpha_1/\beta_1 + \alpha_2/\beta_2 + \dots + \alpha_n/\beta_n + 1)}. \end{aligned} \quad (C.19)$$

Si la integración se realiza sobre el conjunto de valores positivos y negativos de las variables, tales que $y_1 + y_2 + \dots \leq 1$, entonces cada uno de los 2^n hiperoctantes contribuye con un valor (C.19); es decir, la integral resultante tiene el valor $2^n \times$ (C.19).

La fórmula anterior permite calcular el volumen $\Phi(E, a, \nu)$ del espacio de fase accesible de ciertos sistemas físicos que se estudian mediante el conjunto microcanónico clásico [118].

C.5 Otra integral útil

Defínase la integral [110]

$$\int_0^\ell dx_1 \dots \int_0^\ell dx_n \left(a - \sum_{j=1}^n x_j\right)^\gamma \theta\left(a - \sum_{j=1}^n x_j\right), \quad I_n(a, \ell, \gamma) := \quad (C.20)$$

donde $\theta(u)$ es la función de Heaviside (3.26). La integración por partes sobre x_n conduce a la relación de recurrencia

$$I_n(a, \ell, \gamma) = \frac{1}{\gamma + 1} \times [I_{n-1}(a, \ell, \gamma + 1)\theta(a) - I_{n-1}(a - \ell, \ell, \gamma + 1)\theta(a - \ell)]. \quad (C.21)$$

De (C.20) y (C.21) se obtiene

$$I_n(a, \ell, \gamma) = \frac{\Gamma(\gamma + 1)}{\Gamma(n + \gamma + 1)} \times \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} (a - k\ell)^{\gamma+n} \theta(a - k\ell). \quad (\text{C.22})$$

D Ecuaciones de Maxwell

Se resumen algunas relaciones importantes de la teoría electromagnética, haciendo énfasis en el uso de diferentes sistemas de unidades [114]. Los sistemas a considerar son:

- cgs esu, sistema electrostático cgs (centímetro, gramo, segundo).
- cgs emu, sistema electromagnético cgs.
- cgs gaussiano (no racionalizado).
- cgs racionalizado o cgs de Heaviside-Lorentz.
- SI o MKSA racionalizado (metro, kilogramo, segundo, amperio).

Los tres últimos son de uso frecuente aunque buen número de revistas recomiendan adoptar el sistema de unidades SI como estándar. Las unidades cgs se refieren a centímetro, gramo, segundo; las cgs racionalizadas se llaman también unidades de Heaviside-Lorentz (HL); el sistema internacional de unidades (SI) coincide con el sistema racionalizado MKSA (metro, kilogramo, segundo, amperio) [114, 189].

Las cantidades de interés son: el campo eléctrico E , la inducción eléctrica D , la polarización P , la inducción magnética B , el campo magnético H , la magnetización M , la densidad volumétrica de corriente J_f y la densidad volumétrica de carga ρ_f inducidas por el campo. En algunos problemas electromagnéticos interviene también una volumétrica de corriente aplicada J_a . En todos los sistemas de unidades la inducción magnética satisface

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (\text{ley de Gauss para } B). \quad (\text{D.1})$$

Los coeficientes que se relacionan en el Cuadro D.1 se asocian con las siguientes ecuaciones:

$$\lambda \nabla \cdot D = \rho_f \quad (\text{ley de Gauss para } D), \quad (\text{D.2})$$

Definimos ahora los coeficientes ϵ_0 y μ_0 , así

$$\begin{aligned} \lambda \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \\ \lambda \mathbf{H} &= \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \end{aligned} \tag{D.3}$$

Introducimos entonces el coeficiente c' por la relación

$$c' \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{ley de Faraday}). \tag{D.4}$$

Confírmese entonces la validez de la expresión

$$c' \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{1}{\lambda} \mathbf{J}_f \quad (\text{ley de Ampère}). \tag{D.5}$$

El vector fuerza por unidad de volumen \mathbf{f} es dado por

$$\mathbf{f} = \rho_f \mathbf{E} + \frac{1}{c'} \mathbf{J}_f \times \mathbf{B}. \tag{D.6}$$

Cuadro D.1. Coeficientes para las ecuaciones (D.2)-(D.5) en diferentes sistemas de unidades. La constantes universales son la velocidad de la luz $c = 2,99792458 \times 10^8$ m/s, la permitividad del espacio vacío $\epsilon_0 = 1/(36\pi) \times 10^{-9}$ unidades SI y la permeabilidad del espacio vacío $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ unidades SI.

Parámetro	csg esu	csg emu	cgs gauss.	HL	SI
λ	$1/(4\pi)$	$1/(4\pi)$	$1/(4\pi)$	1	1
ϵ_0	$1/(4\pi)$	$1/(4\pi c^2)$	$1/(4\pi)$	1	$1/(\mu_0 c^2)$
μ_0	$4\pi/c^2$	4π	4π	1	$4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$
c'	1	1	c	c	1

La magnitud F de la fuerza que actúa sobre cada una de dos cargas estáticas q y Q separadas por una distancia r , ubicadas en un medio homogéneo de permitividad ϵ , es dada por

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{qQ}{r^2}, \tag{D.7}$$

donde en el vacío $\epsilon = \epsilon_0$. Las cantidades físicas importantes son los valores relativos

$$\epsilon_r := \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad \mu_r := \frac{\mu}{\mu_0}, \tag{D.8}$$

los cuales en unidades gaussianas tradicionales se escriben como ϵ y μ (es decir, sin el subíndice r).

Finalmente, para trabajar con las ecuaciones de Maxwell se introducen los potenciales escalar ϕ y vectorial \mathbf{A} , a través de

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A}, \\ \mathbf{E} &= -\nabla\phi - \frac{1}{c'} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \end{aligned} \tag{D.9}$$

Con el propósito de garantizar la unicidad de \mathbf{A} se impone sobre éste una condición de calibración; por ejemplo, la de Coulomb exige que la divergencia de \mathbf{A} se anule:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (\text{calibración de Coulomb}). \tag{D.10}$$

E Fórmula de Poisson para la suma

E.1 Teorema de Poisson

Sea $g(x)$ una función definida en el intervalo $-\infty < x < \infty$. La fórmula de Poisson para la suma [190, 133] establece la validez de la identidad (con $i = \sqrt{-1}$)

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} g(n) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(x') \exp(-i 2\pi k x') dx', \quad (\text{E.1})$$

bajo las siguientes condiciones: (i) La función¹ $g(x)$ es continua en todo intervalo finito de x ; (ii) la serie infinita de la izquierda converge uniformemente en cada intervalo finito de x ; (iii) la integral $\int_{-\infty}^{\infty} |g(x')| dx'$ converge; (iv) la serie $\sum_{k=-\infty}^{\infty} |a_k|$ converge, donde a_k son los coeficientes de Fourier (E.5).

La *demostración* es una aplicación de la teoría de series de Fourier [190]. Constrúyase la función auxiliar

$$G(x) := \sum_{n=-\infty}^{\infty} g(x+n) \quad (\text{E.2})$$

y supóngase que la serie converge. La función $G(x)$ es evidentemente una función periódica de período $T = 1$, pues satisface $G(x+1) = G(x)$. Por su carácter periódico $G(x)$ se puede desarrollar en una serie de Fourier,

$$G(x) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} u_k \exp(i 2\pi k x), \quad (\text{E.3})$$

¹ La función $g(x)$ es una extensión de $g(n)$ a la totalidad del eje real, en forma tal que $g(x)$ toma el valor $g(n)$ cuando x es el número entero $x = n$.

donde x es ahora una variable real en el intervalo $[0, 1]$. La relación de ortogonalidad

$$\int_0^1 \exp(i 2\pi k x') \exp(-i 2\pi n x') dx' = \delta_{nk} \quad (E.4)$$

permite determinar los coeficientes de Fourier

$$u_k = \int_0^1 G(x') \exp(-i 2\pi k x') dx'. \quad (E.5)$$

Esto es, haciendo uso de (E.2),

$$\begin{aligned} u_k &= \int_0^1 \left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} g(x' + n) \right] \exp(-i 2\pi k x') dx' \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_0^1 g(x' + n) \exp(-i 2\pi k x') dx' \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_n^{n+1} g(x') \exp(-i 2\pi k x') dx' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} g(x') \exp(-i 2\pi k x') dx'. \end{aligned} \quad (E.6)$$

En consecuencia, combinando (E.3), (E.4) y (E.6), se obtiene

$$\begin{aligned} G(x) &:= \sum_{n=-\infty}^{\infty} g(x + n) \\ &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp(i 2\pi k x) \int_{-\infty}^{\infty} g(x') \exp(-i 2\pi k x') dx'. \end{aligned} \quad (E.7)$$

El caso particular $x = 0$ conduce a la fórmula de Poisson (E.1).

En este punto conviene establecer la conexión con las transformadas integrales de Fourier entre las funciones $g(x)$ y $\tilde{g}(y)$:

$$\begin{aligned} \tilde{g}(y) &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i 2\pi x y) g(x) dx, \\ g(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(+i 2\pi x y) \tilde{g}(y) dy. \end{aligned} \quad (E.8)$$

Sean q_0 y p_0 unidades de posición y momento lineal, restringidas por la relación $q_0 p_0 = \hbar$, donde \hbar es la constante de Planck. Entonces, las transformaciones [39, p 33]

$$x = \frac{q}{\sqrt{2\pi} q_0}, \quad y = \frac{p}{\sqrt{2\pi} p_0}, \quad (E.9)$$

$$g(x) = \sqrt{\sqrt{2\pi} q_0} \psi(q), \quad \tilde{g}(y) = \sqrt{\sqrt{2\pi} p_0} \tilde{\psi}(p), \quad (E.10)$$

permiten reescribir (E.8) en la forma estándar que se emplea en la mecánica cuántica:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(p) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{f/2}} \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar} p q\right) \psi(q) dq, \\ \psi(q) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{f/2}} \int \exp\left(+\frac{i}{\hbar} p q\right) \tilde{\psi}(p) dp. \end{aligned} \quad (E.11)$$

$\psi(q)$ y $\tilde{\psi}(p)$ son las funciones de onda en representaciones de coordenadas y momentos, respectivamente. Las expresiones anteriores corresponden al caso de un sistema de f grados de libertad.

E.2 Aplicación a funciones gaussianas

Considérese ahora la integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2 - \beta x) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(\frac{\beta^2}{4\alpha}\right), \quad Re(\alpha) > 0, \quad (E.12)$$

donde los números complejos α y β pueden tomar cualquier valor, excepto que α debe tener parte real positiva. En virtud de esta relación, la aplicación de la fórmula de Poisson (E.1) a la función

$$g(x) = \exp(-\alpha x^2 - \beta_0 x), \quad \alpha, \beta_0 \text{ complejos}, \quad (E.13)$$

conduce a la identidad

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha n^2 - \beta_0 n)$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x'^2 - \beta_0 x') \exp(-i 2\pi k x') dx' \\
 &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left[\frac{(\beta_0 + i2\pi k)^2}{4\alpha}\right]. \quad \text{Re}(\alpha) > 0. \quad (\text{E.14})
 \end{aligned}$$

donde usamos $\beta := \beta_0 + i2\pi k$. La fórmula (10.38) se obtiene como caso particular de (E.14) al hacer $\beta_0 = 0$, $\alpha = \sigma^2$ y tener en cuenta que $\exp(-\sigma^2 n^2)$ es simétrica frente al cambio de n en $-n$:

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\sigma^2 n^2) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left[1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi^2}{\sigma^2} k^2\right) \right]. \quad (\text{E.15})$$

Para valores pequeños de σ , en la expresión de la izquierda se necesitan muchos términos para obtener una buena aproximación. En la expresión de la derecha unos pocos términos son suficientes debido a que $\pi^2 \approx 10$ y a que $1/\sigma^2$ es grande.

E.3 Transformación de un tren de Dirac

Supóngase que la relación (E.1) se puede aplicar a la función

$$g(n) := \delta\left(\frac{x-a}{b} - n\right) = |b| \delta(x-a-nb) \quad (\text{E.16})$$

con parámetros reales a , b y x , y donde hemos usado la identidad $\delta(bu) = \delta(u)/|b|$ para la función delta de Dirac, $\delta(u)$. La aplicación de (E.1) conduce a la siguiente forma de la suma de Poisson [99]:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(\frac{x-a}{b} - n\right) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp\left(-i 2\pi k \frac{x-a}{b}\right). \quad (\text{E.17})$$

Podemos separar al lado derecho el término $k = 0$ del resto de contribuciones ($k \neq 0$). De esta manera, al usar las propiedades $\exp(\pm iku) = \cos(nu) \pm i \sin(nu)$, $\sin(-u) = -\sin(u)$ y $\cos(-u) = \cos(u)$, obtenemos [24, ecuación 6-224]

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(\frac{x-a}{b} - n\right) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \cos\left(2\pi k \frac{x-a}{b}\right). \quad (\text{E.18})$$

F Fórmulas de Euler-Maclaurin

F.1 Polinomios, números y funciones de Bernoulli

Definanse los *polinomios de Bernoulli*¹ $B_0(x)$, $B_1(x)$, $B_2(x)$, ..., por medio de la siguiente función generatriz

$$\frac{t \exp(xt)}{\exp(t) - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} B_n(x) t^n. \quad (\text{F.1})$$

Las *polinomios de Bernoulli* $B_n(x)$ se pueden definir también por las siguientes relaciones de recursión (para $n \geq 1$):

$$\begin{aligned}
 &B_0(x) = 1, \\
 &\frac{dB_n(x)}{dx} = n B_{n-1}(x) \quad \text{para } n = 1, 2, 3, \dots, \\
 &\quad \text{(excepto para } n = 1, 2 \text{ y } x \text{ entero),} \\
 &\int_0^1 B_n(x) dx = 0 \quad \text{para } n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{F.2})
 \end{aligned}$$

En particular se tiene

$$\begin{aligned}
 B_0(x) &= 1, & B_1(x) &= x - \frac{1}{2}, & B_2(x) &= x^2 - x + \frac{1}{6}, \\
 B_3(x) &= x^3 - \frac{3}{2}x^2 + \frac{1}{2}x, & B_4(x) &= x^4 - 2x^3 + x^2 - \frac{1}{30}, \\
 B_5(x) &= x^5 - \frac{5}{2}x^4 + \frac{5}{3}x^3 - \frac{1}{6}x, & \dots
 \end{aligned}$$

Los *números de Bernoulli* B_n se definen como $B_n = B_n(0)$:

¹ En *Mathematica* los polinomios de Bernoulli $B_n(x)$ y los números de Bernoulli se calculan con los comandos **BernoulliB[n,x]** y con **BernoulliB[n]**, respectivamente, para $n = 0, 1, 2, \dots$ y $-\infty < x < \infty$.

$$B_0 = 1, \quad B_1 = -\frac{1}{2}, \quad B_2 = \frac{1}{6}, \quad B_3 = -\frac{1}{30}, \quad B_5 = 0, \\ B_6 = \frac{1}{42}, \quad \dots, \quad B_{2k+1} = 0 \text{ para } k = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{F.3})$$

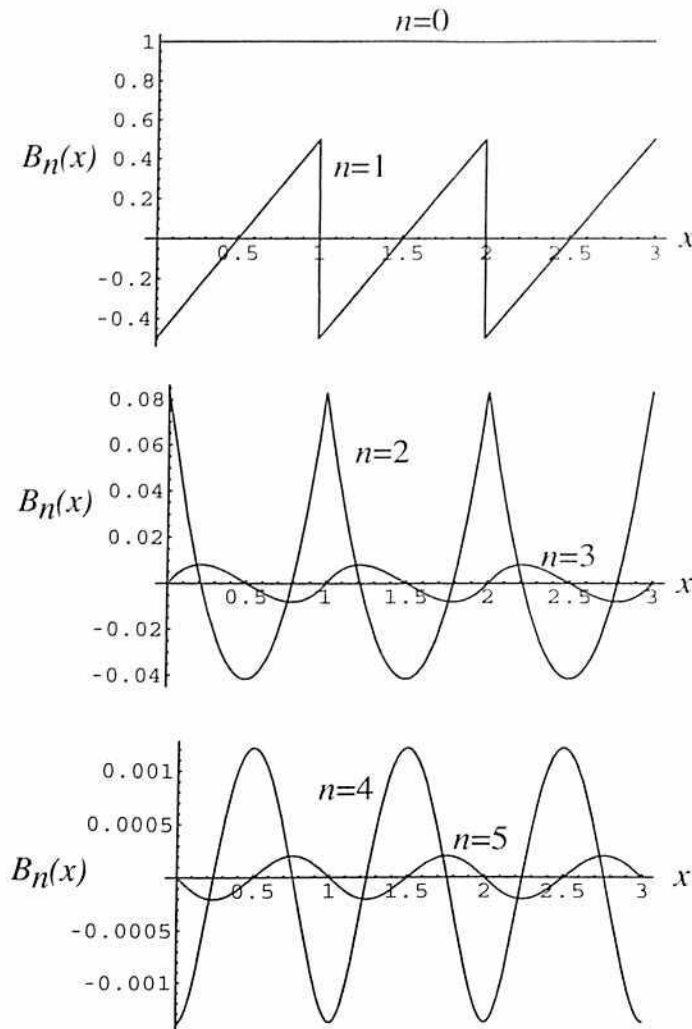


Figura F.1. Funciones de Bernoulli $B_n(x)$ para $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$.

Las funciones de Bernoulli $B_n(x)$ se definen por las relación²

$$B_n(x) := \frac{1}{n!} B_n(x - [x]), \quad -\infty < x < \infty, \quad n \geq 0, \quad (\text{F.4})$$

donde $[x]$ designa el mayor entero que es menor o igual a x . Es decir, la función $B_n(x)$ toma el valor $B_n(x)$ en el intervalo $[0, 1)$ y es una función periódica de período $T = 1$:

$$B_n(x) := B_n(x), \quad \text{para } 0 \leq x < 1, \\ B_n(x + 1) = B_n(x), \quad \text{para } -\infty < x < \infty. \quad (\text{F.5})$$

Todas las funciones $B_n(x)$ son continuas para todo x en los reales, excepto la función

$$B_1(x) = x - [x] - \frac{1}{2}, \quad (\text{F.6})$$

la cual es un “diente de sierra” con un salto finito de magnitud 1 en cada entero: $B_1(x) = B_1(x)$ para $0 \leq x < 1$ pero $B_1(1) = B_1(0) = B_1 = -1/2$. Nótese además el comportamiento de la función $B_2(x)$ cuando x es entero.

F.2 Primera formula de Euler-Maclaurin

Considérense enteros p y q y supóngase que la función $F(x)$ es diferenciable (el número de veces que sea necesario) en el rango $p \leq x \leq 1$, y sea k un entero, $p \leq k \leq q$. Entonces, [191],

$$\int_k^{k+1} F(x) dx = \int_k^{k+1} F(x) B_0(x) dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{k+\epsilon}^{k+1-\epsilon} F(x) \frac{B_1(x)}{dx} dx.$$

Integración por partes conduce a

$$\int_k^{k+1} F(x) dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[F(x) B_1(x) \Big|_{k+\epsilon}^{k+1-\epsilon} - \int_{k+\epsilon}^{k+1-\epsilon} F'(x) B_1(x) dx \right] \\ = \frac{1}{2} [F(k) + F(k+1)] - \int_k^{k+1} F'(x) B_1(x) dx.$$

² La definición de las funciones de Bernoulli $B_n(x)$ en el dominio $-\infty < x < \infty$ hace uso de los polinomios de Bernoulli $B_n(x)$ en el dominio $0 < x < 1$.

Sumando todas las contribuciones entre p y q , obtenemos

$$\begin{aligned} \int_p^q F(x)dx &= \sum_{k=p}^{q-1} \int_k^{k+1} F(x)dx \\ &= \sum_{k=p}^q F(k) - \frac{1}{2} [F(p) + F(q)] - \int_p^q F'(x) \mathcal{B}_1(x) dx. \end{aligned} \quad (\text{F.7})$$

Esta expresión se puede reorganizar para dar la *primera fórmula de Euler-Maclaurin*

$$\begin{aligned} \sum_{k=p}^q F(k) &= \int_p^q F(x)dx \\ &+ \frac{1}{2} [F(p) + F(q)] + \int_p^q F'(x) \mathcal{B}_1(x) dx. \end{aligned} \quad (\text{F.8})$$

F.3 Otras fórmulas de Euler-Maclaurin

Por integración por partes, se tienen las siguientes fórmulas de Euler-Maclaurin [191]:

$$\begin{aligned} \sum_{k=p}^q F(k) &= \int_p^q F(x)dx + \frac{1}{2} [F(p) + F(q)] \\ &+ \frac{1}{12} [F'(q) - F'(p)] - \int_p^q F''(x) \mathcal{B}_2(x) dx. \end{aligned} \quad (\text{F.9})$$

$$\begin{aligned} \sum_{k=p}^q F(k) &= \int_p^q F(x)dx + \frac{1}{2} [F(p) + F(q)] \\ &+ \frac{1}{12} [F'(q) - F'(p)] + \int_p^q F'''(x) \mathcal{B}_3(x) dx. \end{aligned} \quad (\text{F.10})$$

Es decir, en general

$$\begin{aligned} \sum_{k=p}^q F(k) &= \int_p^q F(x)dx + \frac{1}{2} [F(p) + F(q)] \\ &+ \sum_{j=2}^m [F^{(j-1)}(q) - F^{(j-1)}(p)] \frac{B_j}{j!} + (-1)^{m+1} \int_p^q F^{(m)}(x) \mathcal{B}_m(x) dx. \end{aligned}$$

Como los números de Bernoulli se anulan para índices impares ($B_{2j+1} = 0$, si $j = 1, 2, 3, \dots$), entonces, conviene reescribir la expresión anterior en la forma

$$\begin{aligned} \sum_{k=p}^q F(k) &= \int_p^q F(x)dx + \frac{1}{2} [F(p) + F(q)] \\ &+ \sum_{k=1}^m [F^{(2k-1)}(q) - F^{(2k-1)}(p)] \frac{B_{2k}}{(2k)!} \\ &+ (-1)^{m+1} \int_p^q F^{(m)}(x) \mathcal{B}_m(x) dx. \end{aligned} \quad (\text{F.11})$$

Para obtener la fórmula (6.105) se usa adicionalmente la identidad

$$\sum_{k=1}^{n-1} F(k) = -[F(0) + F(n)] + \sum_{k=0}^n F(k), \quad (\text{F.12})$$

donde la última suma se evalúa haciendo uso de (F.11), con $p = 0$ y $q = n$, y se supone que el último término de (F.11) tiende a cero en el límite $m \rightarrow \infty$ [32, fórmulas 3.6.28 y 23.1.30]:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{n-1} F(k) &= \int_0^n F(x)dx - \frac{1}{2} [F(0) + F(n)] \\ &+ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_{2k}}{(2k)!} [F^{(2k-1)}(n) - F^{(2k-1)}(0)]. \end{aligned} \quad (\text{F.13})$$

G Relaciones matemáticas

G.1 Una fórmula de suma

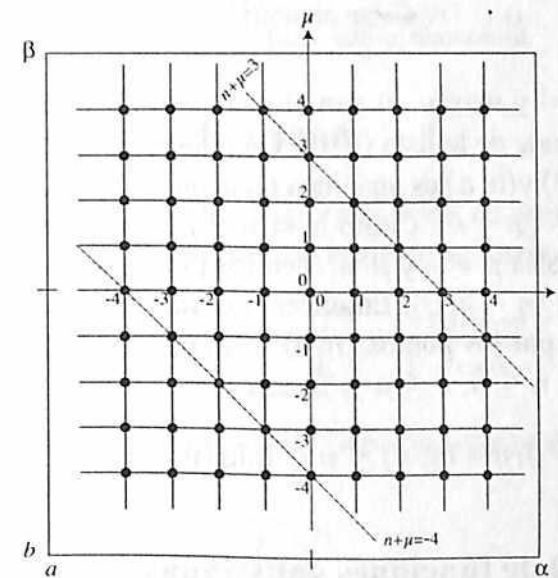


Figura G.1. Diagrama para ilustrar la identidad (G.1) en la cual la suma del lado derecho se hace siguiendo una diagonal que pasa por los puntos $(n, 0)$ and $(0, n)$.

Sea $B(n, \mu)$ una función sobre las variables discretas n and μ con dominios definidos sobre el rectángulo $a \leq n \leq \alpha$ y $b \leq \mu \leq \beta$, esto es, sobre los puntos de la Figura G.1. La suma doble se puede reorganizar como una suma única introduciendo un índice auxiliar $\eta := n + \mu$, con el dominio $(a + b) \leq \eta \leq (\alpha + \beta)$:

$$\sum_{n=a}^{\alpha} \sum_{\mu=b}^{\beta} B(n, \mu) = \sum_{\eta=(a+b)}^{\alpha+\beta} C_{\eta}. \quad (G.1)$$

Los nuevos coeficientes¹ C_{η} , $(a+b) \leq \eta \leq \alpha + \beta$, se calculan sumando sobre las diagonales dentro del rectángulo $a \leq n \leq \alpha$, $b \leq \mu \leq \beta$ (ver fig. G.1):

$$\begin{aligned} C_{\eta} &:= \sum_{n=a}^{\alpha} \sum_{\substack{\mu=b \\ n+\mu=\eta}}^{\beta} B(n, \mu) \\ &= \sum_{n=\max(\min(\eta-\beta, \eta-b), a)}^{\min(\max(\eta-\beta, \eta-b), \alpha)} B(n, \eta - n). \end{aligned} \quad (G.3)$$

donde $\min(u, v)$ y $\max(u, v)$ dan el elemento más pequeño y el elemento más grande de la lista (u, v) . Una diagonal típica que pasa por los puntos $(n, 0)$ y $(0, n)$ es una línea recta que se describe por la ecuación $y_n(x) = -(x - n)$. Como $n = \eta - \mu$, esta línea intercepta las líneas horizontales $\mu = b$ y $\mu = \beta$ en los puntos $(n', b) := (\eta - b, b)$ and $(n'', \beta) := (\eta - \beta, \beta)$. Entonces, los valores de n sobre la línea recta que pasa por los puntos $(n, 0)$ y $(0, n)$, y que están dentro del rectángulo $a \leq n \leq \alpha$, $b \leq \mu \leq \beta$, son

$$\max(\min(\eta - \beta, \eta - b), a) \leq n \leq \min(\max(\eta - \beta, \eta - b), \alpha).$$

G.2 Integral de funciones gaussianas

Considérese la relación

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha u^2 - \beta u) du = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(\frac{\beta^2}{4\alpha}\right), \text{ si } Re(\alpha) > 0. \quad (G.4)$$

¹ En *Mathematica*, C_{η} se determina con la siguiente instrucción [29]:

$$\text{Coefficient} \left[\sum_{n=a}^{\alpha} \sum_{\mu=b}^{\beta} B[n, \mu] Q^{n+\mu}, Q, \eta \right]. \quad (G.2)$$

donde α y β son en general números complejos. Entonces, la integral del producto de funciones gaussianas es

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-A(au - x)^2 - B(bu - y)^2 - cu) du \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp(-Ax^2 - By^2) \exp\left(\frac{\beta^2}{4\alpha}\right) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(\frac{\gamma^2}{4\alpha}\right), \end{aligned} \quad (G.5)$$

donde los parámetros son números reales o complejos, con

$$\begin{aligned} \alpha &:= a^2 A + b^2 B, \quad \beta := c - 2(aAx + bBy), \\ \gamma^2 &:= c^2 - 4AB(bx - ay)^2 - 4c(aAx + bBy). \end{aligned} \quad (G.6)$$

De nuevo, el criterio de convergencia es $Re(\alpha) > 0$.

G.3 Función zeta de Riemann

En el estudio de la radiación electromagnética, en especial para obtener la relación (9.82), es útil definir la siguiente integral:

$$I_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n}{\exp(x) - 1} dx = \int_0^{\infty} x^n \frac{\exp(-x)}{1 - \exp(-x)} dx. \quad (G.7)$$

Su evaluación procede como sigue: Úsese la serie geométrica

$$\frac{1}{1 - u} = \sum_{m=0}^{\infty} u^m, \quad |u| < 1, \quad (G.8)$$

con $u = \exp(-x)$ para escribir

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n \left[\sum_{m=1}^{\infty} \exp(-mx) \right] dx = \left[\sum_{m=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^n \exp(-mx) dx \right].$$

El cambio de variables $z := mx$ conduce a

$$I_n = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^{n+1}} \int_0^{\infty} z^n \exp(-z) dz = \Gamma(n + 1) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^{n+1}},$$

donde hemos usado la definición (C.5) de la función gamma:

$$\Gamma(u) := \int_0^{\infty} \exp(-z) z^{u-1} dz. \quad (u > 0). \quad (\text{G.9})$$

Defínase ahora la *función zeta de Riemann* [89, fórmula 0.233]

$$\zeta(u) := \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^u}, \quad \Re(u) > 1. \quad (\text{G.10})$$

para obtener finalmente la identidad

$$I_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n}{\exp(x) - 1} dx = \Gamma(n+1)\zeta(n+1) \quad (\text{G.11})$$

Para deducir la relación (9.82) se requieren los valores:

$$\Gamma(4) = 3!, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}. \quad (\text{G.12})$$

G.4 Función de Debye

La función de Debye (9.42) es un caso particular de la integral

$$F_n(y) := \int_0^y \frac{x^n}{\exp(x) - 1} dx = \int_0^y x^n \frac{\exp(-x)}{1 - \exp(-x)} dx. \quad (\text{G.13})$$

Escríbase (G.13) en la forma

$$F_n(y) = \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^n}{\exp(x) - 1} dx}_{=\Gamma(n+1)\zeta(n+1)} - \int_y^{\infty} x^n \frac{\exp(-x)}{1 - \exp(-x)} dx,$$

donde la primera integral se evalúa aplicando (G.11). Como se hizo antes, úsese la serie geométrica (G.8), así que

$$F_n(y) = \Gamma(n+1)\zeta(n+1) - \int_y^{\infty} x^n \left[\sum_{m=1}^{\infty} \exp(-mx) \right] dx.$$

Para el cálculo de las integrales úsese la relación ($n \geq 0$, entero)

$$\int x^n \exp(ax) dx = \frac{n!}{a} \exp(ax) \sum_{\ell=0}^n \frac{(-1)^\ell x^{n-\ell}}{(n-\ell)! a^\ell}. \quad (\text{G.14})$$

De esta manera obtenemos (con $a = -m$)

$$F_n(y) = \Gamma(n+1)\zeta(n+1) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{n!}{(-m)} \exp(-my) \sum_{\ell=0}^n \frac{(-1)^\ell y^{n-\ell}}{(n-\ell)! (-m)^\ell}. \quad (\text{G.15})$$

Es decir,

$$F_n(y) := \int_0^y \frac{x^n}{\exp(x) - 1} dx = \Gamma(n+1)\zeta(n+1) - \sum_{m=1}^{\infty} \exp(-my) \sum_{\ell=0}^n \frac{n!}{(n-\ell)! m^{\ell+1}}. \quad (\text{G.16})$$

Aproximación para valores pequeños de y . En este caso se puede obtener una fórmula alternativa a (G.16) usando la función generatriz de los polinomios de Bernoulli (F.1), reescrita así:

$$\frac{x \exp(xt)}{\exp(x) - 1} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} B_m(t) x^m. \quad (\text{G.17})$$

Hágase en esta expresión $t = 0$, $B_m = B_m(0)$, multiplíquese a ambos lados de la igualdad resultante por x^{n-1} e intégrese x entre 0 y y . De esta manera, para pequeños valores de y vale la expansión

$$F_n(y) := \int_0^y \frac{x^n}{\exp(x) - 1} dx = y^n \left[\frac{1}{n} - \frac{y}{2(n+1)} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_{2m} y^{2m}}{(2m+n)(2m)!} \right], \quad (\text{G.18})$$

donde B_{2m} son los números de Bernoulli (ver apéndice F).

H Símbolo de Wigner para $\hat{A}\hat{B}$

La ecuación (12.30) expresa el símbolo de Wigner asociado con el producto $\hat{A}\hat{B}$ de dos operadores en la forma

$$\widetilde{AB}(q, p, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}q'p\right) \left\langle q + \frac{1}{2}q' \left| \hat{A} \hat{B} \right| q - \frac{1}{2}q' \right\rangle dq'.$$

Con la relación de completitud de los kets de posición se obtiene

$$\widetilde{AB}(q, p, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dq' \int_{-\infty}^{\infty} dq'' \exp\left(-\frac{i}{\hbar}q'p\right) \times \langle q + q'/2 | \hat{A} | q'' \rangle \langle q'' | \hat{B} | q - q'/2 \rangle. \quad (\text{H.1})$$

Los dos elementos matriciales involucrados en el integrando de esta expresión se escriben ahora en términos de los símbolos de Weyl, mediante aplicación de las relaciones (12.16):

$$\begin{aligned} \left\langle q + \frac{1}{2}q' \left| \hat{A} \right| q'' \right\rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \times \\ &\int \exp\left(+\frac{i}{2\hbar}(q + \frac{1}{2}q' + q'')p'\right) A\left(\underbrace{q + \frac{1}{2}q' - q''}_{=:x'}, p', t\right) dp' \\ \langle q'' | \hat{B} | q - \frac{1}{2}q' \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \times \\ &\int \exp\left(+\frac{i}{2\hbar}(q - \frac{1}{2}q' + q'')p''\right) B\left(\underbrace{q'' - q + \frac{1}{2}q'}_{=:x''}, p'', t\right) dp''. \quad (\text{H.2}) \end{aligned}$$

Los argumentos de los símbolos de Weyl sugieren la transformación $(q', q'') \rightarrow (x', x'')$, en la que q se trata como un parámetro:

$$x' = q + \frac{1}{2}q' - q'', \quad x'' = q'' - q + \frac{1}{2}q'. \quad (\text{H.3})$$

La transformación inversa $(x', x'') \rightarrow (q', q'')$ es

$$q' = x'' + x', \quad q'' = \frac{1}{2}(x'' - x') + q. \quad (\text{H.4})$$

Como el jacobiano de la transformación $(q', q'') \leftrightarrow (x', x'')$ es 1, entonces, $dq'dq'' = dx'dx''$.

Substitúyase (H.2) en (H.1), hágase uso de las transformaciones (H.3) - (H.4) y reagrupen los argumentos de las exponenciales que intervienen en el integrando, en la forma

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{i}{\hbar}q'p \right) + \left(\frac{i}{2\hbar}(q + \frac{1}{2}q' + q'')p' \right) + \left(\frac{i}{2\hbar}(q - \frac{1}{2}q' + q'')p'' \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left(q - \frac{1}{2}x' \right) p'' + \frac{i}{\hbar} \left(q + \frac{1}{2}x'' \right) p' - \frac{i}{\hbar} (x' + x'') p \\ &= \frac{i}{\hbar} (qp' - x'p) + \frac{i}{\hbar} (qp'' - x''p) - \frac{i}{2\hbar} (x'p'' - x''p'). \end{aligned} \quad (\text{H.5})$$

De esta manera se obtiene

$$\begin{aligned} \widetilde{AB}(q, p, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{2f}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dx'' \int_{-\infty}^{\infty} dp' \int_{-\infty}^{\infty} dp'' \times \\ & \quad \exp \left(\frac{i}{\hbar} (qp' - x'p) \right) A(x', p', t) \\ & \quad \exp \left(-\frac{i}{2\hbar} (x'p'' - x''p') \right) \\ & \quad \exp \left(\frac{i}{\hbar} (qp'' - x''p) \right) B(x'', p'', t). \end{aligned} \quad (\text{H.6})$$

Hágase uso ahora de la definición (12.20) del símbolo de Wigner, que en la presente situación conduce a las expresiones:

$$\begin{aligned} \tilde{A}(q, p, t) &:= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \exp \left(\frac{i}{\hbar} (qp' - x'p) \right) A(x', p', t) dx' dp', \\ \tilde{B}(q, p, t) &:= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int \exp \left(\frac{i}{\hbar} (qp'' - x''p) \right) B(x'', p'', t) dx'' dp''. \end{aligned} \quad (\text{H.7})$$

Si en (H.6) no existiera el factor $\exp(-i(x'p'' - x''p')/(2\hbar))$, el símbolo $\widetilde{AB}(q, p, t)$ sería igual al producto $\tilde{A}(q, p, t)\tilde{B}(q, p, t)$. Pero la existencia de ese factor lleva importantes consecuencias, que describimos utilizando el método propuesto en [168].

Asígnese a cada par de puntos del espacio de fase, $A = (q^A, p^A)$ y $B = (q^B, p^B)$, la siguiente cantidad auxiliar:

$$\begin{aligned} C(q^A, p^A; q^B, p^B; t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{2f}} \times \\ & \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dx'' \int_{-\infty}^{\infty} dp' \int_{-\infty}^{\infty} dp'' A(x', p', t) \\ & \left[\exp \left(\frac{i}{\hbar} (q^A p' - x' p^A) \right) \exp \left(-\frac{i}{2\hbar} (x' p'' - x'' p') \right) \right. \\ & \quad \left. \exp \left(\frac{i}{\hbar} (q^B p'' - x'' p^B) \right) \right] B(x'', p'', t). \end{aligned} \quad (\text{H.8})$$

De la comparación de (H.8) con (H.6) se obtiene que cuando los puntos $A = (q^A, p^A)$ y $B = (q^B, p^B)$ coinciden con el punto (q, p) se genera el símbolo de Wigner asociado con el producto de los operadores:

$$\widetilde{AB}(q, p, t) = C(q^A = q, p^A = p; q^B = q, p^B = p; t). \quad (\text{H.9})$$

En analogía con (12.18), defínase ahora la cantidad auxiliar

$$\begin{aligned} & \Omega_{AB}(x', p'; x'', p'') \\ & := \Omega_o(q^A, p^A; x', p') \Omega_o(q^B, p^B; x'', p'') \\ & = \exp \left(\frac{i}{\hbar} (q^A p' - x' p^A) \right) \exp \left(\frac{i}{\hbar} (q^B p'' - x'' p^B) \right) \end{aligned} \quad (\text{H.10})$$

y escribanse en (H.8) las exponenciales en la forma

$$\begin{aligned} [\dots] &= \exp \left(-\frac{i}{2\hbar} (x' p'' - x'' p') \right) \Omega_{AB}(x', p'; x'', p'') \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[-\frac{i}{2\hbar} (x' p'' - x'' p') \right]^n \Omega_{AB}(x', p'; x'', p''). \end{aligned} \quad (\text{H.11})$$

En lo que sigue se usa la abreviación $\Omega_{AB} := \Omega_{AB}(x', p'; x'', p'')$. Hágase uso del carácter conmutativo de las cantidades¹ que intervienen en (H.11) y de las identidades

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q^A} \Omega_{AB} &= p' \Omega_{AB}, & -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p^A} \Omega_{AB} &= x' \Omega_{AB}, \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q^B} \Omega_{AB} &= p'' \Omega_{AB}, & -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p^B} \Omega_{AB} &= x'' \Omega_{AB}. \end{aligned} \quad (\text{H.12})$$

y escríbase (H.11) en la forma

$$\begin{aligned} [\dots] &= \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}(x'p'' - x''p')\right) \Omega_{AB} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[-\frac{i}{2\hbar} \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p^A} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q^B} - (-1) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p^B} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q^A} \right) \right]^n \Omega_{AB} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\frac{i\hbar}{2} \hat{A}_{BA} \right]^n \Omega_{AB} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[-\frac{i\hbar}{2} \hat{A}_{AB} \right]^n \Omega_{AB} \\ &= \exp\left(\frac{i\hbar}{2} \check{A}_{BA}\right) \Omega_{AB} = \exp\left(-\frac{i\hbar}{2} \check{A}_{AB}\right) \Omega_{AB}. \end{aligned} \quad (\text{H.13})$$

En esta expresión hemos introducido los operadores diferenciales (f grados de libertad)

$$\check{A}_{AB} := -\sum_{k=1}^f \left[\frac{\partial}{\partial q_k^A} \frac{\partial}{\partial p_k^B} - \frac{\partial}{\partial p_k^A} \frac{\partial}{\partial q_k^B} \right] = -\check{A}_{BA}. \quad (\text{H.14})$$

La aplicación de la identidad (H.13) en (H.8) permite escribir:

$$\begin{aligned} C(q^A, p^A; q^B, p^B; t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{2f}} \times \\ &\int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dx'' \int_{-\infty}^{\infty} dp' \int_{-\infty}^{\infty} dp'' A(x', p', t) \\ &\left[\exp\left(\frac{i\hbar}{2} \check{A}_{BA}\right) \Omega_{AB}(x', p'; x'', p'') \right] B(x'', p'', t). \end{aligned} \quad (\text{H.15})$$

¹ Úse la expansión binomial para expandir $(x'p'' - x''p')$ y después de emplear las identidades (H.12) reorganícese la expresión resultante con ayuda de la expansión binomial. Obsérvese que los operadores diferenciales también conmutan.

Hágase uso de la definición (H.10) de Ω_{AB} y obsérvese que el operador \hat{A}_{BA} no depende de las variables de integración, lo que permite sacar de las integrales el operador exponencial y aplicar las relaciones (H.7), para obtener:

$$\begin{aligned} C(q^A, p^A; q^B, p^B; t) &= \\ \exp\left(\frac{i\hbar}{2} \check{A}_{BA}\right) &\left[\tilde{A}(q^A, p^A, t) \tilde{B}(q^B, p^B, t) \right]. \end{aligned} \quad (\text{H.16})$$

El interés primordial es el cálculo del símbolo de Wigner asociado con un producto de operadores. Entonces, aplíquese la relación (H.9) y escríbase (H.16) en la forma

$$\begin{aligned} \widetilde{AB}(q, p, t) &= C(q^A = q, p^A = p; q^B = q, p^B = p; t) \\ &= \tilde{A}(q, p, t) \exp\left(\frac{i\hbar}{2} \overleftarrow{\Lambda}\right) \tilde{B}(q, p, t) \\ &= \tilde{B}(q, p, t) \exp\left(-\frac{i\hbar}{2} \overrightarrow{\Lambda}\right) \tilde{A}(q, p, t), \end{aligned} \quad (\text{H.17})$$

donde introducimos el *operador de Janus* (12.33),

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\Lambda} &:= \check{A}_{BA} \Big|_{q^A=q^B=q, p^A=p^B=p} \\ &= \sum_{k=1}^f \left(\frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial q_k} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p_k} - \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p_k} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial q_k} \right). \end{aligned} \quad (\text{H.18})$$

Las flechas indican la dirección en la que actúa la operación de diferenciación: derecha (\rightarrow) o izquierda (\leftarrow).

En *conclusión*, se han justificado las ecuaciones (12.32). La última relación (H.17) se obtiene si (H.15) se expresa en términos del operador $\check{A}_{AB} = -\check{A}_{BA}$ y se mantiene la definición de $\overrightarrow{\Lambda}$.

Referencias

1. La Universidad de Augsburg (Alemania) ofrece en formato pdf una selección de trabajos publicados por Albert Einstein en *Annalen der Physik*: <http://www.physik.uni-augsburg.de/annalen/history/Einstein-in-AdP.htm>. Trabajos de Albert Einstein de 1905:
 - (a) "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen". Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der hohen Philosophischen Fakultät (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion) der Universität Zürich, vorgelegt 30 April 1905. Reproducido en Stachel et al. 1989, *Collected Papers of Albert Einstein*, Vol. 2, Doc. 15, p. 286-202.
 - (b) "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geförderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen" (movimiento browniano), *Annalen der Physik*, **17**, 549-560 (1905).
 - (c) "Zur Elektrodynamik bewegter Körper" (relatividad especial), *Annalen der Physik*, **17**, 891-921 (1905).
 - (d) "Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?" ($E = mc^2$, original en alemán), *Annalen der Physik*, **18**, 639-641 (1905).
 - (e) "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt" (cuántum de luz, efecto fotoeléctrico), *Annalen der Physik*, **17**, 132-148 (1905).
2.
 - (a) Einstein A., "Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik", *Annalen der Physik*, **9**, 417-433 (1902).
 - (b) Einstein A., "Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik", *Annalen der Physik*, **11**, 170-187 (1903).
 - (c) Einstein A., "Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme", *Annalen der Physik*, **14**, 354-3602 (1904). Ver: <http://www.physik.uni-augsburg.de/annalen/history/Einstein-in-AdP.htm>.
3. Navarro L., "Gibbs, Einstein and the Foundations of Statistical Mechanis", *Arch. Hist. Exact Sci.*, **53** 147 (1998).
4. Hänggi P., Luczka J., Talkner P., "Brownian Motion and Diffusion in the 21st Century", *New Journal of Physics*, **7** (2005).
5. Bose S. N., "Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese", *Zeitschrift für Physik*, **26** 178 (1924).
6. Einstein A., *Sitzberg. Kgl. Preuss. Akad. Wiss.*, pág. 261 (1924) y pág. 3 (1925). Información en: Kungl. Vetenskapsakademien, The Royal Swedish Academy of Sciences.
7. Gibbs J. W., *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Dover, New York (1960).
8. Shannon C. E., "A Mathematical Theory of Communication", *The Bell System Technical Journal*, **27** 379-423, 623-656, July, October, 1948. Ver: <http://cm.bell-labs.com/cm/ms/what/shannonday/paper.html>.
9. Jaynes E. T., "Information Theory and Statistical Mechanics", *Phys. Rev.*, **106** 620 (1957), *Phys. Rev.*, **108** 171 (1957). Se reproducen en Rosenkrantz R. D. (ed.): E. T. Jaynes: *Papers on Probability, Statistics and Statistical Physics*, D. Reidel, Dordrecht (1983).

10. Wigner E., "On the Quantum Corrections for Thermodynamics Equilibrium", *Phys. Rev.*, **40** 749 (1932).
11. Lieb E. H., Yngvason J., "The physics and mathematics of the second law of thermodynamics", *Phys. Rep.*, **310** 1 (1999).
12. Makowski A. y Górska K. J. "Bohr's correspondence principle: The cases for which it is exact", *Phys. Rev. A*, **66** 062103 (2002).
13. Campos D., "On the phase-space picture of quantum mechanics", *J. Phys. A: Math. Gen.*, **36** 5305 (2003).
14. Kondepudi D., Prigogine I., *Modern Thermodynamics*, John Wiley, New York (1999).
15. Job G., Hermann F., "Chemical potential -a quantity in search of recognition", *Eur. J. Phys.*, **27** 353 (2006).
16. Zemansky M. W., *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1968.
17. Lim Y. K. (ed), *Problems and solutions on Thermodynamics and Statistical Mechanics*, World Scientific, Singapore (2002).
18. Redlich, O., "Fundamental Thermodynamics since Caratheodory", *Rev. Mod. Phys.*, **40** 556 (1968).
19. Gross D. H. E., "Micro-canonical statistical mechanics of some non-extensive systems", *Chaos, Solitons and Fractals*, **13**, 417 (2002).
20. Ben-Amotz D., Honig J. M., "Rectification of thermodynamic inequalities", *J. Chem. Phys.*, **118** 5932 (2003).
21. Reichl L. E., *A modern Course in Statistical Mechanics*, University of Texas Press, Austin (1980).
22. Alberty R. A., "Use of Legendre transforms in chemical thermodynamics", *J. Chem. Thermodynamics*, **34** 1787 (2002).
23. Hecht C. E., "Thermodynamic Potentials for Systems at Negative Absolute Temperatures", *Phys. Rev.*, **119** (1960).
24. Campos D. & Isaza J. F., *Prolegómenos a los sistemas dinámicos*, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá (2002).
25. Alberty R. A., "Legendre transforms in chemical thermodynamics", *Chemical Reviews*, **94** 1457 (1994).
26. Howard R., "Work and energy in Electrostatic and Magnetic Systems", *Foundations of Physics*, **10** 109 (1980).
27. Zimmels Y., "Thermodynamics in the presence of electromagnetic fields", *Phys. Rev. E*, **52** 1452 (1995).
28. Zimmels Y., "Thermodynamics of ideal gases in quasistatic electromagnetic fields", *Phys. Rev. E*, **54** 4924 (1996).
29. Wolfram S., *The Mathematica Book*, Wolfram Media/Cambridge University Press (1999).
30. Blanco L., *Probabilidad*, Editorial Universidad Nacional de Colombia, Bogotá (2004).
31. E. Weisstein, *World of Mathematics*, A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com>.
32. Abramowitz M., Stegun I. A., *Handbook of Mathematical Functions*, U.S. GPO, Washington, DC (1965).
33. Mehta M. L., *Random Matrices*, Academic Press, San Diego, (1991).
34. Li W., Reichl L. E., Wu B., "Quantum chaos in a ripple billiard", *Phys. Rev. E*, **65**, 056220 (2002).
35. D'Agostini G., "Bayesian inference in processing experimental data: principles and basic applications", *Rep. Prog. Phys.*, **66** 1383 (2003).
36. Deco G., Schürmann B., *Information Dynamics*, Springer, New York (2001).
37. Gershenfeld N., *The Nature of Mathematical Modeling*, Cambridge University Press, New York (1999).
38. Zhi-Qian C., Nan-Pu C. and Zhen-Gang S., "The heat capacity of small metallic grains studied by the random matrices theory", *Chinese Physics*, **13**, 1549 (2004).

39. Campos D., *Teoría de sistemas cuánticos*, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá (1989).
40. Rao S., "An anyon primer", <http://arxiv.org/abs/hep-th/9209066> (2001).
41. Acharya R., Narayana Swamy P., "Detailed balance and intermediate statistics", *J. Phys. A: Math. Gen.*, **37** 2527 (2004).
42. Hansson T. H., Isakov S. B., Leinaas J. M. and Lindström U., "Classical phase space and statistical mechanics of identical particles", *Phys. Rev. E*, **63** 26102 (2001).
43. Medvedev M. V., "Properties of particles obeying ambiguous statistics", *Phys. Rev. Lett.*, **78** 4147 (1997).
44. Louisell W. H., *Quantum Statistical Properties of Radiation*, Wiley, New York (1973).
45. Fan F. Y., "Operator ordering in quantum optics theory and the development of Dirac's symbolic method", *J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt.*, **5** R147 (2003).
46. Tarasov V. E., "Stationary solutions of Liouville equations for non-Hamiltonian systems", *Annals of Physics*, **316** 393 (2005).
47. Werner R. F., "The Classical Limit of Quantum Theory", arXiv:quant-ph/9504016 v1 24 Apr 1995
48. Gao B., "Breakdown of Bohr's Correspondence Principle", *Phys. Rev. Letts.*, **83** 4225 (1999).
49. Subarew D. N., *Statistische Thermodynamik des Nichtgleichgewichts*, Akademie Verlag, Berlin (1976).
50. Swendsen R. H., "Statistical Mechanics of Classical Systems with Distinguishable Particles", *Journal of Statistical Physics*, **107** 1143 (2002).
51. Nagle J. F., "Regarding the entropy of distinguishable particles", *Journal of Statistical Physics*, **117** 1047 (2004).
52. Swendsen R. H., "Response to Nagle's Criticism of My Proposed Definition of the Entropy", *Journal of Statistical Physics*, **117** 1063 (2004).
53. Campos D., *Fundamentos de física atómica y molecular*, Editorial Universidad Nacional de Colombia, Bogotá (1997).
54. Louisell W., *Radiation and Noise in Quantum Electronics*, McGraw-Hill, New York (1964).
55. Duvenhage R., "The nature of Information in Quantum Mechanics", *Found. Phys.*, **32** 1399 (2002).
56. Liboff R. L., *Introduction to the Theory of Kinetic Equations*, John Wiley, New York (1969).
57. Dattoli G., Giannessi L., Quattromini M., Torre A., "Symmetric decomposition of exponential operators and evolution problems", *Physica D*, **111** 129 (1998).
58. Nicolis G., Daems D., "Probabilistic and thermodynamic aspects of dynamical systems", *Chaos*, **8** 311 (1998).
59. Sergi A., "Non-Hamiltonian equilibrium statistical mechanics", *Phys. Rev. E*, **67** 21101 (2003).
60. Ezra G. S., "Geometric approach to response theory in non-Hamiltonian systems", *Journal of Mathematical Chemistry* **32** 339 (2002). Ver: <http://www.chem.cornell.edu/gsc1/pubs.html>.
61. Ezra G. S., "On the statistical mechanics of non-Hamiltonian systems: the generalized Liouville equation, entropy, and time-dependent metrics", *Journal of Mathematical Chemistry*, **35** 29 (2004).
62. Plastino A. R., Giordano C., Plastino A., Casa M., *Liouville equation and the q-statistical formalism*, *Physica A*, **336**, 376 (2004).
63. Bolivar A. O., "The Wigner representation of classical mechanics, quantization and classical limit", *Physica A*, **301** 219 (2001).
64. Saif F., "Classical and quantum chaos in atom optics", *Phys. Rep.*, **419** 207 (2005).
65. Saif F., "Dynamical localization and signatures of classical phase space", *Phys. Letters A*, **274** 98 (2000).

66. Ter Haar D., *Theory and Applications of the Density Matrix* 33-91 en: Parry W. E., Turner R. E., ter Haar D., Rowlinson J. S., Chester G. V., Hugenholtz N. M., Kubo R., *Many-Body Problems* (A reprint series of Progress in Physics). W. A. Benjamin Inc., New York (1969).
67. Blum K., *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York (1981).
68. De la Peña L., Villavicencio M., *Problemas y ejercicios de mecánica cuántica*, Universidad Nacional Autónoma de México (2003).
69. Hindmarsh J., Comments on: "Solution of a Simple Liouville Equation with a Time-Dependent Hamiltonian", *Am. J. Phys.*, **40** 210 (1972).
70. Vardanyan G. A., Mkrtchyan G. S., "A solution to the density matrix equation", *Sov. Phys. Usp.*, **33** 1072 (1990).
71. Vedral V., "Geometric phases and topological quantum computation", *International Journal of Quantum Information*, **1** 1 (2003).
72. Piquero G., Vargas J., "Non-uniformly polarized beams across their transverse profiles: an introductory study for undergraduate optics courses", *Eur. J. Phys.*, **25** 793 (2004).
73. <http://scienceworld.wolfram.com/physics/StokesParameters.html>;
<http://en.wikipedia.org/wiki/Polarization>.
74. Born M., Wolf E., *Principles of Optics*, Pergamon, New York (1970).
75. Ghirardi G., Marinatto L., Weber T., "Entanglement and Properties of Composite Quantum Systems: A Conceptual and Mathematical Analysis", *J. Stat. Phys.*, **108** 49 (2002).
76. Schrödinger E., "Discussion of Probability Relations Between Separated Systems", *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **31** 555 (1935), **32** 446 (1936). Ver: <http://plato.stanford.edu/entries/qt-entangle/>.
77. Einstein A., Podolsky B., Rosen N., "Can quantum mechanical description of physical reality be considered complete?", *Phys. Rev.*, **47** 777 (1935).
78. Mintert F., Carvalho A. R. R., Ku's M., Buchleitner A., "Measures and dynamics of entangled states", *Physics Report*, **415** 207 (2005).
79. Roston G. B., Casas M., Plastino A., Plastino A. R., "Quantum entanglement, spin-1/2 and the Stern-Gerlach experiment", *Eur. J. Phys.*, **26** 657 (2005).
80. Huelga S. F., Knight P. L., Macchiavello C., Plenio M. B., Vedral V., "Entanglement in frequency standards and quantum information theory", *Appl. Phys. B*, **67** 723 (1998).
81. Jing N.-Q., "The n -partite entangled Wigner operator and its applications in Wigner function", *J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt.*, **7** 264 (2005).
82. Wen-Sen L., "Quantum Statistics of a Forced Oscillator with a Time-dependent Driving Force", *Chin. Phys. Lett.*, **20**, 1921 (2003).
83. Haeri M. B., "Chaos in the Liouville's equation" *Phys. Rev. E*, **48** 4215 (1993).
84. Byrd M. S., Khaneja N., "Characterization of the Positivity of the Density Matrix in Terms of the Coherence Vector Representation", *Phys. Rev. A*, **68** 062322 (2003). Ver también: Byrd M., y Khaneja N., [quant-ph/0302024](http://arxiv.org/abs/quant-ph/0302024) (2003); Cereceda J. L., [quant-ph/0403095](http://arxiv.org/abs/quant-ph/0403095) (2003).
85. Hartley J., Vedral V., "Entropy as a function of geometric phase", *J. Phys. A: Math. Gen.*, **37** 11259 (2004).
86. Wang Q. P., "Incomplete information and fractal phase space", *Chaos, Solitons & Fractals*, **19** 639 (2004).
87. Balian R., "Incomplete descriptions and relevant entropies" *Am. J. Phys.*, **67** 1078 (1999).
88. Brillouin L., *Science and Information Theory*, Academic Press, New York (1962).
89. Gradshteyn L. S. y I. M. Ryzhik, *Tables of Integrals, Series, and Products*, Academic Press, San Diego (2000).
90. Rajagopal A. K., Sumiyoshi A., "Statistical mechanical foundations of power-law distributions", *Physica D*, **193** 73 (2004).

91. Beck C., Schlögl F., *Thermodynamics of chaotic systems*, Cambridge, Cambridge (1997). Ver también: Jizba P., "Information theory and generalized statistics", [arXiv:cond-mat/0301343](http://arxiv.org/abs/cond-mat/0301343) v1 20 Jan (2003).
92. Roy Frieden B., *Physics from Fisher Information*, Cambridge, Cambridge (1998).
93. Wehrl A., "General properties of the entropy", *Rev. Mod. Phys.*, **50** 221 (1978).
94. Nauenberg M., "The evolution of radiation toward thermal equilibrium: A soluble model that illustrates the foundations of statistical mechanics", *Am. J. Physics*, **72** 313 (2004).
95. Birkhoff G. D., Koopman B. O., "Recent Contributions to the ergodic theory", *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.*, **18** 279 (1932).
96. Nicolis G., *Introduction to Nonlinear Science*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
97. Dorfmann J. R., *An Introduction to Chaos in Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
98. Grandy W. T., *Foundations of Statistical Mechanics*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1987).
99. Ma S. K., *Statistical Mechanics*, World Scientific, Singapore (1985).
100. , Klein M. J., "The Ergodic Theorem in Quantum Statistical Mechanics", *Phys. Rev.*, **87** 111 (1952).
101. Bocchieri P., Loinger A., "Ergodic Theorem in Quantum Mechanics", *Phys. Rev.*, **111** 668 (1958).
102. Zaslavsky G. M., Edelman M. A., "Fractional kinetics: from pseudochaotic dynamics to Maxwell's Demon", *Physica D*, **193** 128 (2004).
103. Anishchenko V. S., Vadivasova T. E., Okrokvertshkov G. A., Strelkova G. I., "Correlation analysis of dynamical chaos", *Physica A*, **325** 199 (2003).
104. Castellano G., "Thermodynamic potentials for simple magnetic systems", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **260** 146 (2003).
105. Dewar R. C., "Maximum entropy production and the fluctuation theorem", *J. Phys. A: Math. gen.*, **38** L371 (2005).
106. Kubo R., *Statistical Mechanics*, North-Holland, Amsterdam (1974).
107. Landsberg P. T. (ed.), *Problems in thermodynamics and statistical physics*, Pion, London (1971). Nueva edición: (1989).
108. Ramsey N. F., "Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures", *Phys. Rev.*, **103** 20 (1956).
109. Tobolsky A. V. *Am. J. Phys.*, **32** 799 (1964).
110. Roman F. L., González A., White J. A., Velasco S., "Microcanonical ensemble study of a gas column under gravity" *Z. Phys. B*, **104** 353 (1997).
111. Flygare W. H., *Molecular structure and dynamics*, Prentice-Hall, New Jersey (1978).
112. Straughan B. P., Walker S. (eds.) *Spectroscopy* (V2), Chapman and Hall, London (1976).
113. *Eric Weisstein's world of Mathematics*, <http://mathworld.wolfram.com/Euler-MaclaurinIntegrationFormulas.html>
114. Vu-Quoc L., Srinivas V., Zhai Y., "A Generalized Unit System for Concise Electromagnetic Formulation and Accurate Numerical Solutions", *J. Comp. Phys.*, **181** 407 (2002).
115. Sung H. W. F., Rudowicz, "Physics behind the magnetic hysteresis loop - a survey of misconceptions in magnetism literature", *J. Magn. Magn. Mater.*, **260** 250 (2003).
116. Goldman S. P., "Atoms in Strong Fields" pg. 177-183 en: Drake G. W. F. (Ed) *Atomic, Molecular & Optical Physics Handbook* AIP Press, New York (1996).
117. De Vega H. J., Sánchez N., Combes F., "Fractal Structures and Scaling Laws in the Universe. Statistical Mechanics of the Self-Gravitating Gas", *Chaos, Solitons and Fractals*, **10** 329 (1999).
118. Fernández-Pineda C., Mengual J. I., Díez de los Ríos A., "Dirichlet's integral formula and the evaluation of the phase volume", *Am. J. Phys.*, **47** 814 (1979). Ver también: <http://functions.wolfram.com/GammaBetaErf/Gamma/31/05/>

119. Tolman R. C. *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University press, Glasgow (1967).
120. Blythe R. A., Evans M. R., "The Lee-Yang Theory of Equilibrium and Nonequilibrium Phase Transitions", *Braz. J. Phys.*, **33** 464 (2003).
121. Gross D. H. E., "Geometric foundation of thermo-statistics, phase transitions, second law of thermodynamics, but without thermodynamic limit", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** 863 (2002).
122. Gross D. H. E., "Micro canonical statistical mechanics of some non extensive systems", *Chaos, Solitons and Fractals*, **13** 417 (2002).
123. Yukalov V. I., "No anomalous fluctuations exist in stable equilibrium systems", *Phys. Letts. A*, **340** 369 (2005).
124. Tipler P. A., *Physics for Scientists and Engineers*, W. H. Freeman, New York (1999).
125. Planes A., Vives E., "Entropic Formulation of Statistical Mechanics", *J. Stat. Phys.*, **106** 827 (2002).
126. Holt E. H. Haskell R. E., *Foundations of Plasma Dynamics*, The Macmillan Company, New York (1965).
127. Campos D., "Distribución maxwelliana de velocidades", *Rev. Col. Fis.*, **7** 87 (1971).
128. Ramsey N. F., *Molecular beams*, Oxford University Press, New York (1956).
129. Yourgrau W., van der Merwe A., Rau G., *Treatise on Irreversible and Statistical Thermodynamics*, The Macmillan Company, New York (1966).
130. Freyberger M., Vogel K., Schleich W., O'Connell R. F., "Quantized Field Effects" pg. 866-886 en: Drake G. W. F. (Ed) *Atomic, Molecular & Optical Physics Handbook* AIP Press, New York (1996).
131. Al-Jaber S. M., "Planck's Spectral Distribution Law in N Dimensions", *Int. J. Theor. Phys.*, **42** 111 (2003).
132. Bronstein - Semendjajew *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main (1972).
133. Fox K., Comment on: On the validity of Converting Sums to Integrals in Quantum Statistical Mechanics, *Am. J. Phys.*, **39** 116 (1971).
134. Cornell E. A., Wieman C. E., "Nobel Lectures in Physics 2001: Bose - Einstein condensation in a dilute gas, the first 70 years and some recent experiments", *Rev. Mod. Phys.*, **74** 875 (2002). Ketterle W., "Nobel lecture: When atoms behave as waves: Bose - Einstein condensation and the atom laser", *Rev. Mod. Phys.*, **74** 1131 (2002).
135. Stoof H. T. C., Bijlsma M., Houbiers M., "Theory of Interacting Quantum Gases", *J. Res. Natl. Inst. Technol.*, **101** 443 (1996).
136. Burnett K., Edwards M., Clark C. W., "Bose-Einstein Condensation of Dilute Gases", *Physics Today*, **37**, December (1999).
137. Anglin J. R., Ketterle W., "Bose-Einstein condensation of atomic gases", *Nature*, **416** 211 (2002).
138. Dalfovo F., Giorgini S., Pitaevskii L. P., Stringari S., "Theory of Bose-Einstein condensation in trapped gases", *Rev. Mod. Physics*, **71** 463 (1999).
139. Gross E. P., *Nuovo Cimento* **20** 454 (1961). Gross E. P., *J. Math. Phys.*, **4** 195 (1963).
140. Pitaevskii L. P., *Sov. Phys. JETP*, **13** 451 (1961).
141. Thommen Q., Garreau J. C., Zehnlé V., "Classical Chaos with Bose-Einstein Condensates in Tilted Optical Lattices", *Phys. Rev. Letts.*, **91** 210405-1 (2003).
142. Grabert H., "Transport in single channel quantum wires", arXiv:cond-mat/0107175 (2001).
143. Witthaut D., Mossmann S., Korsch H. J., "Bound and resonance states of the nonlinear Schrodinger equation in simple model systems", *J. Phys. A: Math. Gen.*, **38** 1777 (2005).
144. Ver publicaciones del grupo de Lev P. Pitaevskii y los enlaces citados en <http://bec.science.unitn.it/infm-bec/people/pitaevskii.html>.
145. Fang J., Hai W., Chong G., Xie Q., "Chaotic Josephson effects in two-coupled Bose-Einstein condensates", *Physica A*, **349** 133 (2005).
146. Sheng L., Xing D. Y., Ting C. S., "Nonequilibrium statistical operator approach to nonlinear transport in mesoscopic systems", *Solid State Commun.* **104** 137 (1997).
147. Klimontovich Y. L., *Turbulent motion and the Structure of Chaos*, Kluwer Academic, Dordrecht (1991).
148. Balescu R., *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley, New York (1975).
149. Balescu R., "Kinetic Theory of Area-Preserving Maps. Application to the Standard Map in the Diffusive Regime", *J. Stat. Phys.*, **98** 1169 (2000).
150. Chavanis P.-H., "Generalized thermodynamics and kinetic equations: Boltzmann, Landau, Kramers and Smoluchowski", *Physica A*, **332** 89 (2004).
151. El-Wakil S. A., Elhanbaly A., Egarayhi A., "The solution of nonlinear Boltzmann equation with an external force", *Chaos, Solitons and Fractals*, **12** 1385 (2001).
152. Kolobov V., "FokkerPlanck modeling of electron kinetics in plasmas and semiconductors", *Computational Materials Science*, **28** 302 (2003).
153. Schram P. P. J. *Kinetic Theory of Gases and Plasmas*, Kluwer, Dordrecht (1991).
154. Nourgaliev R. R., Dinh T. N., Theofanous T. G., Joseph D., "The lattice Boltzmann equation method: theoretical interpretation, numerics and implications", *International Journal of Multiphase Flow*, **29** 117 (2003).
155. Sondheimer E. H., "The mean free path of electrons in metals", *Advances in Physics*, **50** 499 (2001).
156. Jacoboni C., Bertoni A., Bordone P., Brunetti R., "Wigner-function formulation for quantum transport in semiconductors: theory and Monte Carlo approach", *Mathematics and Computers in Simulation*, **55** 67 (2001).
157. Bordone P., Bertoni A., Brunetti R., Jacoboni C. "Monte Carlo simulation of quantum electron transport based on Wigner paths", *Mathematics and Computers in Simulation*, **62** 307 (2003).
158. Schleich W. P., *Quantum Optics in Phase Space*, Wiley-VCH, Berlin (2001).
159. Weil H., *The theory of Groups and Quantum Mechanics*, Dover, New York (1931).
160. Husimi K., "Some formal properties of the density matrix", *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn.*, **22** 264 (1940).
161. Groenewold H. J., "On the Principles of Elementary Quantum Mechanics", *Physica A*, **12** 405 (1946).
162. Moyal J. E., "Quantum Mechanics as a Statistical Theory", *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **45** 99 (1949).
163. Balazs N. L., Jennings B. K., "Wigners function and other distribution functions in mock phase spaces", *Phys. Rep.*, **104** 347 (1984).
164. Lee H.-W., "Theory and Applications of the quantum phase-space distribution functions", *Phys. Rep.*, **259** 147 (1995).
165. Ozorio de Almeida A., Vallejos R. O., Saraceno M., "Pure state correlations: chords in phase space", *J. Phys. A: Math. Gen.*, **38** 1473 (2005).
166. Campos D. "Relación entre los formalismos de Weyl, Wigner y Husimi en la mecánica cuántica", *Momento*, **9** 5 (1995). Revista del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
167. Royer A., "Wigner function as the expectation value of a parity operator", *Phys. Rev.*, **A 15** 449 (1977).
168. Hillery M., O'Connell R. F., Scully M. O., Wigner E. P., "Distribution functions in physics: Fundamentals", *Phys. Rep.*, **106** 121 (1984).
169. Takahashi K., "Distribution Functions in Classical and Quantum Mechanics", *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **98** 109 (1989).
170. Hernandez R., Cao J., Voth A., "On the Feynman path centroid density as a phase space distribution in quantum statistical mechanics", *J. Chem. Phys.*, **103** 5018 (1995).
171. Bordone P., Bertoni A., Jacoboni C., "Infinite barriers and classical force in the Wigner - function approach to quantum electron transport", *Physica B*, **314** 123 (2002).

172. Campos D. "Ecuación de Liouville en el formalismo de Husimi", *Momento*, **9** 18 (1995). Revista del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
173. Fan H.-Y., Lu H.-L., "New two-mode coherent-entangled state and its application", *J. Phys. A: Math. Gen.*, **37** 10993 (2004).
174. Segev B., "Causality and propagation in the Wigner, Husimi, Glauber, and Kirkwood phase-space representations", *Phys. Rev. A*, **63** 052114-1 (2001).
175. Wlodarz J. J., "Entropy and Wigner Distribution Functions Revisited", *Int. J. Theor. Phys.*, **42** 1075 (2003).
176. Leavens C. R., Sala M. R., "On constructing the wave function of a quantum particle from its Wigner phase-space distribution function", *Phys. Lett. A*, **280** 163 (2001).
177. Lemus R., Arias J. M., Gómez-Camacho J., "An $su(1,1)$ dynamical algebra for the Morse potential", *J. Phys. A*, **37** 1805 (2004).
178. Dong S.-H., "The $SU(2)$ realization for the Morse potential and its coherent states", *Can. J. Phys.*, **80** 129 (2002).
179. Frank A., Rivera A. L., Wolf K. B., "Wigner function of Morse potential eigenstates", *Phys. Rev. A*, **61** 54102 (2000).
180. Choi J. R., "Wigner Distribution Function for the Time - Dependent Quadratic - Hamiltonian Quantum System using the Lewis - Riesenfeld Invariant Operator", *Int. J. Theor. Phys.*, **44** 327 (2005).
181. Tsomokos D. I., "Electron interference in mesoscopic devices in the presence of non-classical electromagnetic fields", *J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt.*, **7** R73 (2005).
182. Campos D., "A connection between quantum Hilbert-space and classical phase-space operators", *J. Phys. A: Math. Gen.*, **33** 6129 (2000).
183. Magnus W., Oberhettinger F., Soni R. P., *Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics*, Springer, New York (1966).
184. Daboul J., Mizrahi S. S., " $O(N)$ symmetries, sum rules for the generalized Hermite polynomials and squeeze states", *J. Phys. A: Math. Gen.*, **38** 427 (2005).
185. Taketa H., Fluzinaga S., O-Ohata K., "Gaussian-Expansion Methods for Molecular Integrals", *J. Phys. Soc. Japan*, **21** 2313 (1966).
186. Caltenco J. H., López-Bonilla J. L., Peña-Rivero R., Xequé-Morales A., "Fourier Transform and Polynomials of Hermite and Laguerre", *Rev. Mat. Apl.*, **23** 1 (2002). Ver: <http://www.dim.uchile.cl/revmat.html>.
187. <http://functions.wolfram.com/05.01.21.0022.01>
188. <http://functions.wolfram.com/Polynomials/>
189. Baylis W. E., Drake G. W. F., "Units and Constants" pg. 1 - 5 en: Drake G. W. F. (Ed) *Atomic, Molecular & Optical Physics Handbook* AIP Press, New York (1996).
190. Bellman R., *A Brief introduction to Theta Functions*, Holt, Rinehart and Winston, New York (1961).
191. Hall L. M., *Special functions*, University of Missouri-Rolla, Miner Circle (1995).

Índice alfabético

- acelerador atómico de Fermi, 142
 acoplamiento, 264
 acumulante, 81
 acumulante, dispersión, 81
 acumulante, valor promedio, 81
 alambre cuántico, 88, 398, 401
 ambiente del sistema, 25
 ángulo de dispersión, 413
 anión (*anyon*), 101
 aproximación de Born Oppenheimer, 264, 340
 aproximación de Stirling, 245
 átomo de helio, 113
 átomo hidrogenoide, 113, 126
 átomos clásicos distinguibles, 371
 átomos clásicos indistinguibles, 371
 autocorrelación, 212
- balance bajo inversión temporal, 413
 balance estadístico, 418
 banco de partículas, 229
 banda de caucho, elasticidad, 285
 base de energía, 185
 bit, 188
 bosón, 85, 356
 bosones, 370, 372
 bosones idénticos, 98
 bosones, potencial químico, 375
 bosones, fenómeno de condensación, 387
- calibración de Coulomb, 497
 calor, 31, 229
 calor específico, 305
 campo electromagnético, hamiltoniano, 356
 campo eléctrico, 165, 353
 campo electromagnético, cuantización, 355
 campo electromagnético, densidad de frecuencias, 359
 campo electromagnético, energía, 357
 campo magnético, 165, 353
 campo magnético aplicado, 275
- cantidad extensiva, 37
 cantidad intensiva, 37
 cantidades estadísticas, mecánica cuántica, 92
 cantidades estadísticas, 72
 caos cuántico, 78
 capacidad calorífica, 39, 40
 capacidad calorífica, 304
 capacidad calorífica específica, 305
 capacidad calorífica, cristal, 346
 carga del electrón, 52
 certeza, 60, 197
 certeza absoluta, 93
 ciclo de longitud m , 99
 Clausius, desigualdad, 33, 37
 coeficiente binomial, 481
 coeficiente de correlación, 314
 coeficiente de transmisión, 400
 complemento de un evento, 59
 compresibilidad isotérmica, 312
 concavidad de la entropía, 191
 condensación de bosones, 394-396
 condensación de bosones, 387
 condición de normalización, 69, 202, 458
 condiciones de Helmholtz, 109
 conductividad eléctrica, 424
 conjunto canónico, 212, 223
 conjunto canónico clásico, 225
 conjunto canónico, cantidades estadísticas, 228
 conjunto canónico, operador densidad, 225
 conjunto canónico, termodinámica, 227
 conjunto estadístico, 130
 conjunto estadístico gaussiano ortogonal (GOE), 79
 conjunto estadístico gaussiano simpléctico (GSE), 79
 conjunto estadístico gaussiano unitario (GUE), 79
 conjunto estadístico, 128, 212
 conjunto estadístico cuántico, 145

conjunto grancanónico, 212, 229
 conjunto grancanónico clásico, 233
 conjunto grancanónico cuántico, 230
 conjunto grancanónico, cantidades estadísticas, 237
 conjunto grancanónico, densidad de probabilidad, 234
 conjunto grancanónico, entropía, 231, 233
 conjunto grancanónico, ligaduras, 231, 233
 conjunto grancanónico, operador densidad, 233
 conjunto grancanónico, termodinámica, 234
 conjunto microcanónico, 212, 214
 conjunto microcanónico clásico, 218, 296
 conjunto microcanónico cuántico, 215
 conjunto microcanónico, cantidades estadísticas, 222
 conjunto microcanónico, entropía, 216
 conjunto microcanónico, termodinámica, 221
 conjuntos estadísticos, equivalencia, 300
 constante de Boltzmann, 53, 186
 constante de movimiento, energía, 185
 constante de movimiento, momento angular, 185
 constante de movimiento, momento lineal, 185
 constante de Planck, 52
 constante de Planck reducida, 53
 constantes fundamentales, 52
 constantes rotacionales, molécula diatómica, 269
 coordenadas generalizadas, 29
 coordenadas normales, 341
 corchete de Moyal, 445
 correlación, 74, 212
 correlación (1, 1), 303
 covarianza, 314
 cristal, función de partición canónica, 344
 cuantización de las frecuencias, cristal, 346
 cuantización, campo electromagnético, 355
 cuerpo negro, 361, 362
 cuerpo negro, equilibrio termodinámico, 362
 cuerpo opaco, 362
 de Broglie, longitud de onda, 380
 de Broglie, longitud de onda térmica, 380
 decadencia de correlaciones, 212
 degeneración completa, 381
 degeneración débil, 381
 degeneración de un nivel de energía, 225
 degeneración intensa, 381, 424
 delta de Dirac, 93
 densidad de corriente, 423
 densidad de energía, 359
 densidad de estados, 219, 240, 384, 386
 densidad de estados cuánticos, 383
 densidad de estados, caso f -dimensional, 386
 densidad de estados, caso tridimensional, 386
 densidad de estados, entropía, 221
 densidad de frecuencias, 348, 349
 densidad de partículas, 320, 408
 densidad de partículas, 325
 densidad de probabilidad, 57, 68, 131
 densidad de probabilidad canónica clásica, 226
 densidad de probabilidad conjunta, 76
 densidad de probabilidad de Breit-Wigner, 72
 densidad de probabilidad de Brody, 71
 densidad de probabilidad de Cauchy, 72
 densidad de probabilidad de Lévy, 72
 densidad de probabilidad de Poisson, 71
 densidad de probabilidad de Wigner, 71
 densidad de probabilidad gaussiana, 69, 309
 densidad de probabilidad normal, 69, 309
 descomposición de probabilidades, 75
 descomposición de Schmidt, 172
 descomposición ergódica, 211
 desigualdad de Clausius, 33, 37
 desviación estándar, 74
 diagrama de energía, 369
 diagrama de estados de energía, 369
 diamagnetismo, 287
 difusión, 431
 dispersión, 69, 92
 dispersión, acumulante, 81
 distribución de Boltzmann, 177, 377
 distribución de Lévy, 72
 distribución de Maxwell-Boltzmann, 315
 distribución de Maxwell-Boltzmann, propiedades, 326
 distribución de probabilidad para la energía, 306
 distribución de Rayleigh-Jeans, 365
 distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, 421
 distribución de velocidades de los electrones, 421
 distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, 321, 418
 distribución de Wien, 364
 distribución estacionaria, 410, 418

distribución gaussiana, 77, 309
 distribución homogénea, 410
 distribución isotrópica, 410
 distribución normal, 77
 distribución para la magnitud de la velocidad, 328
 distribución para la magnitud de la velocidad, haz molecular, 333
 distribución para una componente de la velocidad, 327
 distribución uniforme, 410
 ecuación de continuidad, energía, 430
 ecuación de continuidad, momento lineal, 428
 ecuación de continuidad, número de partículas, 427
 ecuación de estado, 39
 ecuación de Gross-Pitaevskii, 398, 404
 ecuación de Liouville, 130, 183
 ecuación de Liouville cuántica, 145, 147, 470
 ecuación de Liouville cuántica, función de Wigner, 472
 ecuación de Liouville generalizada, 134
 ecuación de Liouville, clásica, 134, 139
 ecuación de Schrödinger, 95, 146
 ecuación de transporte de Boltzmann, 407, 409, 410, 414
 ecuación de transporte de Boltzmann-Vlasov, 410
 ecuación de van der Waals, 39
 ecuación de Von Neumann, 147
 ecuaciones de Hamilton, 108
 ecuaciones de Vlasov-Poisson, 411
 efecto fotoeléctrico, 402
 efecto Stark cuadrático, 271
 efecto Zeeman, 271, 279
 efectos cuánticos, 381
 efectos cuánticos, longitud de onda térmica de de Broglie, 381
 efectos cuánticos, naturaleza de las partículas, 381
 electrón en un potencial periódico, 160
 elipticidad, 170
 emisión termoiónica, 402
 energía libre de Helmholtz, 227
 energía de Fermi, 382, 392
 energía de Helmholtz, 45
 energía del campo electromagnético, 355
 energía del punto cero, 358
 energía electrónica, 264
 energía interna, 30

energía libre de Gibbs, 45, 235
 energía libre de Helmholtz, 235
 energía libre de Helmholtz, gas ideal, 261
 energía más probable, 307
 energía de Fermi, 381
 energía libre de Helmholtz, cristal, 345
 ensayo, 59, 64
 ensayo de Bernoulli, 64
 entalpía, 44
 entanglement, 171, 435
 entidades estadísticamente independientes, 74
 entrelazamiento, 171, 435
 entropía estadística, propiedades, 200
 entropía, 30, 204
 entropía de Boltzmann, 200, 202, 421
 entropía de Shannon, 186, 196
 entropía de von Neumann, 196
 entropía de Wehrl, 459
 entropía estadística, 187, 196
 entropía estadística, sistema clásico, 199
 entropía estadística, sistema cuántico, 195
 entropía, aditividad, 191, 197
 entropía, cambio con el tiempo, 198
 entropía, concavidad, 191
 entropía, densidad de estados, 221
 entropía, estado puro, 200
 entropía, extensividad, 197
 entropía, función de Wigner, 199
 entropía, maximización, 204
 entropía, propiedad extensiva, 197
 entropía, propiedades, 197
 entropía, redefinición, 221
 equilibrio estadístico, 183
 equilibrio estadístico, estado, 183, 185
 equilibrio estadístico, sistema clásico, 184
 equilibrio estadístico, sistema cuántico, 185
 equipartición de la energía, 289
 equipartición de la energía cinética, 291
 equipartición de la energía, teorema general, 289
 equivalencia conjuntos microcanónico y canónico, 306
 ergodicidad, 210
 espacio de estados termodinámicos, 29
 espacio de fase accesible, 122, 130, 135, 218
 espacio de muestreo, 58, 90
 espacio- μ , 318
 espín, 84, 88, 239
 espín 1/2, 163
 espín hacia abajo, 88
 espín hacia arriba, 88

estadística clásica, 371
 estadística cuántica, 372
 estadística de Boltzmann, 376, 377, 379, 388
 estadística de Bose-Einstein, 376
 estadística de Bose-Einstein, 388
 estadística de Fermi-Dirac, 376
 estadística de Fermi-Dirac, 388
 estado coherente, 114, 459, 474, 481
 estado coherente, oscilador armónico, 104
 estado completamente mezclado, 197
 estado comprimido, 474
 estado de equilibrio estable, 301
 estado de equilibrio estadístico, 208
 estado de equilibrio inestable, 301
 estado de Fock, 474
 estado entrelazado, 172
 estado macroscópico, 29
 estado mezclado, 119, 122, 124, 126, 128, 138, 146, 154
 estado mezclado, función de Wigner, 451
 estado microscópico, 29, 120
 estado puro, 107, 118, 119, 123, 138, 154, 197
 estado puro separable, 172
 estado separable, 172
 estado térmico, 474
 estado termodinámico, 208
 estado termodinámico, 29
 estado termodinámico, funciones básicas, 29
 estado vacío, 104, 357
 estados accesibles al sistema, 124
 estados coherentes, 102
 estados coherentes, completitud, 104
 estructura electrónica, 263
 evento, 58, 59
 evento cierto, 60
 evento imposible, 60
 evento posible, 60
 evento vacío, 59
 eventos disyuntos, 59
 eventos independientes, 60, 187
 eventos mutuamente excluyentes, 59, 60, 187
 experimento, 59
 experimento completo, 119, 122, 126
 experimento incompleto, 127
 fase de dispersión, 400
 fermión, 85
 fermiones, 370, 372
 fermiones idénticos, 98
 fluctuación, 74, 301
 fluctuación anormal, 301
 fluctuación de la energía, 304
 fluctuación normal, 301
 fluctuación relativa, 74, 301
 fluctuaciones, 314
 fonón, 86, 348
 fórmula de Euler-Maclaurin, 274, 506
 fórmula de Hartley, sorpresa, 187
 fórmula de Landauer, 401
 fórmula de Landauer-Büttiker, 401
 fórmula de Langevin, 336
 fórmula de Planck, 359
 fórmula de Poisson, 379, 380
 fórmula de Sackur-Tetrode, 383
 fórmula de Sackur-Tetrode, entropía, 251
 fórmula de Sommerfeld, 403
 fórmula de Stirling, 201
 fórmula de suma, 509
 fórmula de suma de Euler-Maclaurin, 274
 fórmulas de Euler-Maclaurin, 503
 fotón, 86, 356, 357
 frecuencia de colisión, 420
 frecuencia de Debye, 349
 frecuencia de producción de partículas, 427
 frecuencia de relajación del momento, 429
 frecuencia, relajación de la energía, 430
 frecuencias naturales de oscilación, 341
 fórmula de Stirling, 249
 frontera adiabática, 27
 frontera diatérmica, 27
 frontera impermeable, 27
 frontera permeable, 27
 fuerza de corto alcance, 26
 fuerza de largo alcance, 26
 fuerza generalizada, 33, 135, 136
 fuerzas generalizadas, 151
 fugacidad, 232, 310
 función cóncava, 191
 función característica, 79, 81, 307
 función convexa, 191
 función de Heaviside, 93
 función de Brillouin, 280
 función de Debye, 350, 512
 función de distribución, 318, 319, 407
 función de distribución de velocidades, haz molecular, 331
 función de Heaviside, 90, 217, 443
 función de Husimi, 457
 función de Husimi, oscilador armónico, 463
 función de Langevin, 267, 282
 función de onda antisimétrica, 97
 función de onda simétrica, 97

función de partición canónica, 178
 función de partición canónica, clásica, 225
 función de partición canónica, cristal, 344
 función de partición canónica, cuántica, 224
 función de partición gran canónica, clásica, 234
 función de partición gran canónica, cuántica, 232
 función de partición microcanónica, 216
 función de partición para la partícula μ , 259
 función de partición rotacional, 266
 función de partición rotacional, temperaturas altas, 273
 función de partición rotacional, temperaturas bajas, 273
 función de partición rotacional, temperaturas intermedias, 274
 función de partición vibracional, 338, 339
 función de partición, oscilador, 343
 función de partición, rotacional, 271
 función de probabilidad, 92
 función de probabilidad binomial, 65
 función de probabilidad continua, 68
 función de probabilidad de Bernoulli, 64
 función de probabilidad de Poisson, 67
 función de probabilidad discreta, 64
 función de Wigner, 198, 414
 función de Wigner térmica, 466
 función de Wigner, estado de equilibrio, 465
 función de Wigner, estado mezclado, 450
 función de Wigner, estado puro, 450
 función de Wigner, partícula libre, 460
 función densidad de probabilidad, 92
 función escalón, 93
 función Gamma, 490
 función gamma, 512
 función zeta de Riemann, 394, 511, 512
 funciones básicas de estado, 29
 funciones de Bernoulli, 504
 funciones de Massieu - Planck, 314
 función de estado, 32
 gas autogravitante, 282
 gas de fotones, 353
 gas degenerado, 381
 gas ideal cuántico, 367, 373
 gas ideal cuántico, densidad de estados, 386
 gas ideal de átomos hidrogenoides, 262, 286
 gas ideal de moléculas diatómicas, energía libre de Helmholtz, 266
 gas ideal de moléculas diatómicas, función de partición, 266
 gas ideal en un cilindro rotante, 321

gas ideal monoatómico, 252, 260
 gas ideal monoatómico, conjunto canónico, 260
 gas ideal, conjunto canónico, 258, 262
 gas ideal, conjunto microcanónico, 248, 252
 gas ideal, energía libre de Helmholtz, 261
 gas ideal, estados cuánticos accesibles, 253
 gas ideal, función de partición canónica, 260
 gas ideal, función de partición de traslación, 260
 gas ideal, moléculas diatómicas, 265, 268
 gas ideal, propiedades termodinámicas, 387
 Gibbs, 38
 gluón, 86
 GOE, 79, 82
 grado de conocimiento, 205
 grado de creencia, 59
 GSE, 79, 82
 GUE, 79, 82
 hamiltoniano, 108
 hartley, 188
 hartree, unidad atómica de energía, 53
 haz de electrones, 163
 haz de luz, polarización, 165
 haz molecular, 331
 haz molecular, distribución para la magnitud de la velocidad, 333
 haz molecular, función de distribución de velocidades, 331
 haz molecular, propiedades, 333
 haz molecular, rapidez v_{rms} , 334
 haz molecular, rapidez más probable, 334
 haz molecular, rapidez promedio, 334
 helicidad negativa, 166, 356
 helicidad positiva, 166, 356
 hipótesis de correspondencia, 110
 hipótesis de Debye, 346
 hipótesis ergódica de Boltzmann, 208
 incertidumbre, 69, 74, 93, 301
 independencia de eventos, 74
 indistinguibilidad de partículas idénticas, 255
 inducción magnética, 275
 información, 117, 186, 196
 información de Fisher, 192, 227
 información de Kullback-Leibler, 193
 información de Rényi, 192
 información de Shannon, 187, 191
 información de Tsallis, 192
 información incompleta, hipótesis, 188
 información mutua, 193

información sobre el sistema, 204
 integral de Dirichlet, 492
 integral de funciones gaussianas, 510
 intensidad del campo magnético, 275
 interacción con campos externos, 264
 intercambio, 99
 intersección de dos eventos, 59

kilogibbs, 38

Landauer, fórmula, 401
 Landauer-Büttiker, fórmula, 398, 401
 ley de desplazamiento de Wien, 362
 ley de Dulong y Petit, 342
 ley de Faraday, 495
 ley de Fick, 431
 ley de Gauss para B , 495
 ley de Gauss para D , 495
 ley de Planck, f -dimensional, 403
 ley de Stefan-Boltzmann, 363
 límite clásico, 377
 límite clásico, desviaciones, 380
 límite clásico, propiedades termodinámicas, 382
 longitud de onda de de Broglie, 251, 380
 longitud de onda térmica de de Broglie, 380, 381, 396, 402

macroestado, 29
 magnón, 86
 magnetón de Bohr, 54, 276
 magnetización, 239, 275, 280
 marginalización, 75
 masa del electrón, 52
 masa del protón, 52
 material diamagnético, 275
 material ferromagnético, 276
 material paramagnético, 275
 matrices de Gell-Mann, 178
 matriz densidad, 149
 matriz densidad, propiedades, 153
 matriz densidad, radiación, 168
 mecánica clásica, 106
 mecánica estadística, propósito, 24
 medición ideal, 119
 medio ambiente del sistema, 25
 metal, 340
 mezcla de gases ideales, 286
 mezclamiento, 212
 microestado, 29, 107
 modelo de Debye, 346
 modelo de Debye, densidad de frecuencias, 348

modelo de Debye, frecuencia de corte, 346
 modelo de Einstein, 344
 modo de interacción no térmico, 28
 modo de interacción térmico, 28
 modo de oscilación colectivo, 348
 modo normal, 355
 modos de oscilación, 342
 modos normales, 341, 354
 modos normales, cuantización, 343
 molécula diatómica, 113, 264
 molécula diatómica, constantes rotacionales, 269
 molécula diatómica, modelo clásico, 265
 molécula diatómica, momento de dipolo, 265
 molécula diatómica, rotación, 268
 molécula diatómica, teorema de equipartición, 293
 moléculas diatómicas, gas ideal, 265
 moléculas diatómicas, vibraciones, 337
 momento central de orden n , 73
 momento de dipolo magnético, 276
 momento de orden n , 73
 momento del fotón, 356
 momento magnético, 239
 momento magnético, operador, 243
 momentos de una distribución, 80
 momentos, función generatriz, 80
 movimiento de traslación, 264
 movimiento rotacional, 264
 movimiento vibracional, 264
 multiplicadores de Lagrange, 215, 224, 227, 231, 232, 236, 239, 240, 483, 484

nat, 188
 normalización, 73
 normalización de las probabilidades, 92
 número promedio de partículas, 387
 número de Bernoulli, 274
 número de estados cuánticos, 111, 219
 número de ocupación, 369, 372
 número de ocupación promedio, 376, 387
 número promedio de ocupación, 376, 387
 números cuánticos, 367
 números de Bernoulli, 504

observable, 84
 onda longitudinal, 347
 onda monocromática, 165
 onda transversal, 347
 ondas estacionarias, 353
 operador antisimetrización, 99
 operador creación, 102

operador creación de fotones, 357
 operador de Janus, 445
 operador de Weyl, 104, 436
 operador de Wigner, 440, 442
 operador de Wigner renormalizado, 443
 operador de Wigner, completitud, 443
 operador de Wigner, propiedades, 444
 operador densidad, 146, 185
 operador densidad, función de Wigner, 450
 operador densidad, idempotencia, 197
 operador desplazamiento, 104, 436
 operador destrucción, 102
 operador destrucción de fotones, 357
 operador evolución temporal, 95, 147
 operador inversión, 444
 operador número de fotones, 357
 operador permutación, 96, 97
 operador simetrización, 99
 operadores básicos, 84
 operadores momento angular, 268
 operadores momento angular, molécula diatómica, 268
 ordenamiento estándar, 437
 ordenamiento no estándar, 437
 ordenamiento simétrico, 437
 oscilador armónico, 113, 138, 158, 178, 438
 oscilador armónico, estado coherente, 104
 oscilador armónico, función de Wigner, 464
 oscilador armónico, funciones de onda, 464, 477
 oscilador armónico, símbolo de Wigner, 463
 oscilador armónico, función de Husimi, 463
 oscilador cuártico, 175
 oscilador de Morse, 337
 oscilador de Morse rotante, 337
 osciladores acoplados, 124

paradoja de Gibbs, 112, 251
 parámetro $\gamma = -\mu/(kT)$, 389
 parámetro de Lévy, 72
 parámetros que Stokes, 168
 parámetros externos, 29
 partición microcanónica, 219
 partícula de Boltzmann, 379
 partícula en un campo eléctrico, 137
 partícula en un pozo de potencial $\delta(q)$, 114
 partícula libre, 459
 partícula libre en una caja, 113
 partícula libre, funciones propias de la energía, 253
 partícula libre, valores propios de la energía, 253
 partículas distinguibles, 105

partículas idénticas, 96, 99, 105
 partículas idénticas, indistinguibilidad, 112
 partículas indistinguibles, 96
 partículas no interactuantes, 99
 peso estadístico, 145, 151, 216
 plasmón, 86
 plasma, 335, 410
 polarización circular, 165, 166, 356
 polarización de espín, 164
 polarización elíptica, 165, 166
 polarización lineal, 165, 166
 polarización, haz de electrones, 163
 polarización, haz de luz, 165
 polarización, luz cuasi-monocromática, 170
 polarización, luz incoherente, 170
 polarización, luz monocromática, 170
 polarización, sistema ideal, 267
 polinomio asociado de Laguerre, 481
 polinomios de Bernoulli, 503
 polinomios de Hermite, 478
 polinomios de Laguerre, 479
 postulado, cuarto, 94
 postulado, octavo, 208
 postulado, primero, 83
 postulado, quinto, 95
 postulado, séptimo, 204
 postulado, segundo, 84
 postulado, sexto, 95, 97
 postulado, tercero, 86, 90
 potencial de Morse, 466
 potencial de Morse, estados acotados, 468
 potencial químico, 37, 377, 381, 383
 potencial químico, bosones, 375
 potencial termodinámico gran canónico, 49, 236
 potenciales termodinámicos, 40
 presión local, 429
 presión, tensor, 429
 principio de incertidumbre de Heisenberg, 217
 primer lema de Gibbs, 303
 principio de correspondencia, 109, 218
 principio de exclusión de Pauli, 100, 370
 principio de incertidumbre de Heisenberg, 111
 principio de máxima entropía, 204
 principio de máxima entropía, 486
 probabilidad, 59, 73
 probabilidad condicional, 61
 probabilidad conjunta, 62
 probabilidad en mecánica cuántica, 90
 probabilidad, conjunto canónico, 224, 225

- probabilidades, frecuencias de muestreo, 205
 probabilidades, interpretación de Bayes, 205
 proceso irreversible, 32, 35
 proceso reversible, 32, 35
 proceso termodinámico, 31
 producto de Moyal, 445
 producto diádico, 429
 producto simpléctico, 441
 promedio estadístico, 208
 promedio estadístico, 210, 458
 promedio estadístico, función de Wigner, 452
 promedio estadístico, 151, 186, 202
 promedio temporal, 208
 propiedad intrínseca, 95
 propiedad molecular, 325, 408
 propiedades macroscópicas, 23
 propiedades microscópicas, 23
 punto representativo, 130
 puntos conjugados, 439
- radiación absorbida, 362
 radiación electromagnética, 353
 radiación electromagnética, densidad de energía, 359
 radiación incoherente, 169
 radiación reflejada, 362
 radiación transmitida, 362
 radiación, matriz densidad, 168
 radiación, vector polarización, 168
 radiancia, 362
 radio de Bohr, 52
 rapidez v_{rms} , 329
 rapidez más probable, 328
 rapidez más probable, haz molecular, 334
 rapidez promedio, 329
 rapidez promedio, haz molecular, 334
 rapidez rapidez v_{rms} , haz molecular, 334
 red cristalina, 339
 regla del producto, 74
 resto del universo, 25
 Rydberg, 53
- segunda ley de la termodinámica, 34
 segundo lema de Gibbs, 304
 símbolo de Wigner, oscilador armónico, 463
 símbolo de Husimi, 454, 456
 símbolo de Weyl, 436
 símbolo de Wigner, 440, 441
 símbolo de Wigner, proyector, 449
 sistema, 25
 sistema abierto, 28, 31
 sistema aislado, 26, 28, 214
 sistema cerrado, 28, 31, 134
 sistema de espines, 243
 sistema de helicidad de los fotones, 165
 sistema de osciladores armónicos, 337
 sistema de osciladores, sólido cristalino, 342
 sistema determinista, 57
 sistema dinámico, 57
 sistema estocástico, 58
 sistema ideal, polarización, 267
 sistema inercial, 115
 sistema mesoscópico, 398
 sistema no extensivo, 26
 sistema no hamiltoniano, 108, 133
 sistema no inercial, 115
 sistema termodinámico, 23
 sistema, estado, 28
 sistema, estado termodinámico, 29
 sistemas extensivo, 26
 sólido cristalino, 342
 sólido cristalino, capacidad calorífica, 352
 sólido cristalino, energía interna, 351
 sólido cristalino, energía libre de Helmholtz, 349
 sólidos cristalinos monoatómicos, 339
 sorpresa, 186
 sorpresa, aditividad, 187
 sorpresa, fórmula de Hartley, 187
 suma sobre estados, 225
 suma sobre niveles, 225
 susceptibilidad magnética, 276
- temperatura característica, 280
 temperatura característica de traslación, 253
 temperatura característica vibracional, 338
 temperatura característica, rotacional, 271
 temperatura característica, traslación, 261
 temperatura característica, vibraciones, 339
 temperatura característica, 396
 temperatura característica, temperatura de Einstein, 345
 temperatura de condensación de bosones, 395
 temperatura de Debye, 350
 temperatura de Einstein, 345
 temperatura de Fermi, 392
 temperatura local, 429
 temperatura negativa, 246
 temperatura positiva, 246
 temperaturas vibracionales, 339
 teoría ergódica, 210
 teorema H de Boltzmann, 420
 teorema de Bayes, 62, 75

- teorema de Bohr-van-Leewen, 287
 teorema del virial, 291
 teorema KAM, 398
 término de colisión, 410, 411, 418
 término de colisión de BGK, 420
 término de colisión de KBG, 420
 término de colisión Krook - Bhatnager - Gross, 420
 términos estadísticos, 58
 termostato, 229
 tiempo de medición, 217
 tiempo de relajación, 420
 tipos de onda en un sólido, 347
 trabajo mecánico, 49, 229
 trabajo mecánico, 31, 33
 trabajo químico, 31, 229
 transformación de Fourier, 478, 480
 transformación de Legendre, 42, 43
 transformada de Fourier, 87
 transformada de Gauss, 455
 transformada de Laplace, 296, 307
 transformada de Weierstrass, 455
 transformada inversa de Laplace, 240
 transición de fase, 38, 298, 301
 transiciones de fase continuas, 299
 transiciones de fase de primer orden, 299
 transporte eléctrico, 421
 trayectoria libre media, 420
 tronco atómico, 339
- unión de dos eventos, 59
 unidad atómica de energía, Hartree, 53
 unidad atómica de frecuencia, 53
 unidad atómica de frecuencia angular, 53
 unidad atómica de velocidad, 53
 unidad de longitud, 102
 unidad de masa atómica, 52
 unidad de momento, 102
 unidad para la intensidad de campo eléctrico, 54
- unidad para la intensidad de campo magnético, 54
 unidades cgs, 495
 unidades cgs de Heaviside-Lorentz, 495
 unidades cgs racionalizadas, 495
 unidades MKSA, 495
 unidades SI, 495
- valor esperado, 69, 92, 94, 135, 151, 325, 326, 444
 valor más probable de la energía, 307
 valor promedio, 69, 92, 94, 135, 325, 326
 valor promedio de B , 73
 valor promedio de $F(B)$, 73
 valor promedio, acumulante, 81
 variable determinista, 58
 variable estocástica, 58
 variables naturales de la energía de Helmholtz, 45
 variables naturales de la energía interna, 40
 variables naturales de la energía libre de Gibbs, 46
 variables naturales de la entalpía, 44
 variables naturales del potencial termodinámico grancaónico, 49
 variancia, 74, 92, 301
 varianza, 69
 vector de Stokes, 168
 vector polarización, radiación, 168
 velocidad peculiar, 430
 velocidad de la luz, 53
 velocidad peculiar, 428
 versosimilitud, 75
 versosimilitud (likelihood), 62
 vibraciones en moléculas diatómicas, 337
 volumen accesible en el espacio de fase, 219
 volumen de un casquete esférico n -dimensional, 490
 volumen de un elipsoide, 491
 volumen de una esfera n -dimensional, 489

**PUBLICACIONES DE LA
ACADEMIA COLOMBIANA DE CIENCIAS EXACTAS,
FÍSICAS Y NATURALES**

COLECCIÓN JORGE ÁLVAREZ LLERAS

- Volumen 1 - **Mora-Osejo, L.E.** 1987. Estudios morfológicos, autoecológicos y sistemáticos en Angiospermas. 1/16. 196 pp, 75 figs.
- Volumen 2 - **Murillo, M.T. & M.A. Harker.** 1990. Helechos y plantas afines de Colombia. 1/16. 326 pp, 145 figs.
- Volumen 3 - **Lozano-Contreras, G.** 1994. Las Magnoliaceae del Neotrópico 1/16, 148 pp, 46 figs.
- Volumen 4 - **Eslava Ramírez, J.A.** 1994. Aspectos relacionados con la erupción del volcán Nevado del Ruiz. 1/16, 174 pp, 46 figs.
- Volumen 5 - **Rocha de Campos, M.** 1994. Diversidad en Colombia de los cangrejos del género *Neostrengeria*. 1/16 iv + 144 pp, 47 figs.
- Volumen 6 - **Mora-Osejo, L. E. & H. Sturm.** 1994. Estudios ecológicos del páramo y del bosque altoandino, cordillera Oriental de Colombia. Tomos 1 y 2, 1/16, 716 pp, 190 figs.
- Volumen 7 - **Díaz, J.M., J. Garzón-Ferreira & S. Zea.** 1995. Los arrecifes coralinos de la isla de San Andrés, Colombia, estado actual y perspectivas para su conservación. 1/16, 152 pp, 15 figs, 14 tablas, 9 fotografías.
- Volumen 8 - **Eslava Ramírez, J.A.** 1995. Régimen de la presión atmosférica en Colombia. 1/16, 152 pp, 94 figs, 59 tablas.
- Volumen 9 - **Donato, J.Ch., L. E. González & C. L. Rodríguez.** 1996. Ecología de dos sistemas acuáticos de páramo. 1/16, 168 pp, 53 figs, 14 tablas, 9 fotografías.
- Volumen 10 - **Andrade-C. M., G. Amat & F. Fernández.** (eds.) 1996. Insectos de Colombia - Estudios escogidos. 1/16, 544 pp, 145 figs, tablas y mapas.
- Volumen 11 - **González, F.** 1998. Inventario preliminar de gases de efecto invernadero en Colombia, 1990, Fuentes y sumideros. 1/16, xiv + 174 pp, 108 figs, tablas y gráficas.
- Volumen 12 - **Díaz-Piedrahita, S. & J. Cuatrecasas.** 1999. Asteráceas de la flora de Colombia, Senecioneae I, géneros *Dendrophorbium* y *Pentacalia*. 1/16, 392 pp, 110 figs, 24 mapas.
- Volumen 13 - **Amat, G., M. C. Andrade, M. G. & F. Fernández** (eds.) 1999. Insectos de Colombia. 1/16, 438 pp. + tablas, figuras y mapas.
- Volumen 14 - **Rodríguez, H. & F. González.** Opciones para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en Colombia. 1/16, 262 pp.
- Volumen 15 - **Rodríguez, H. & González, F.** 2000. Portafolio colombiano de proyectos para el MDL -sector en energía-. 1/16, 164 pp.
- Volumen 16 - **Espinosa, Baquero A.** 2000. Erupciones históricas de los volcanes colombianos. 1/16, 292 pp.
- Volumen 17 - **Mora Osejo, L. E.** 2001. Contribuciones al estudio comparativo de la conductancia y de la transpiración foliar de especies de plantas del páramo. 1/16. xii + 282.

- Volumen 18- **Roldán, G., J. A. Posada & J. C. Gutiérrez.** 2001. Estudio Limnológico de los Recursos Hídricos del Parque de Piedras Blancas. 1/16. x + 146.
- Volumen 19- **Donato-Rondón, J. Ch.** 2001. Fitoplancton de los Lagos Andinos del Norte de Sudamérica (Colombia). 1/16, xii+222.
- Volumen 20- **Aristizábal García, H.** 2002. Los hemípteros de la película superficial del agua en Colombia. 1/16. xv+242. 331 figs.
- Volumen 21- **Pinto, M.** 2002. Estudio sistémico del género *Cavia*. 1/16. 216 pp. 38 figs. 31 láminas, 59 tablas.
- Volumen 22- **Orozco Pardo, C. I.** 2003. Evolutionary biology of *Brunellia* Ruiz & Pavón (Brunelliaceae, Oxalidales). 1/16, 198 pp. + tablas, figuras y mapas.
- Volumen 23- **Vargas Jiménez, C.A.** 2004. Propagación de ondas sísmicas y atenuación de ondas de Coda en el territorio colombiano. 1/16, 240 pp. + anexos. Tablas, figuras y mapas.
- Volumen 24- **Campos, M.R.** 2005. Fresh water crabs from Colombia: a taxonomic and distributional study. 1/16. 364 pp. + tablas, figuras.
- Volumen 25- **Forero, E. & Romero C.** 2005. Estudio en leguminosas colombianas. 1/16. 414 pp. + anexos, tablas y figuras.

COLECCIÓN ENRIQUE PÉREZ ARBELÁEZ

- Volumen 1 - Memorias del seminario en conmemoración del centenario de Erwin Schrödinger. 1987, 1/16, 221 pp.
- Volumen 2 - **Díaz-Piedrahita, S. & A. Lourteig.** 1989. Génesis de una flora. 1/16, vii. + 362 pp. 35 figs.
- Volumen 3 - **Cubillos, G., F.M. Poveda & J.L. Villaveces.** 1989. Historia epistemológica de la Química. 1/16, 128 pp.
- Volumen 4 - **Hernández de Alba, G. & A. Espinosa.** 1991. Tratados de minería y estudios geológicos de la época colonial, 1616-1803, 1/16 xii + 92 pp. 1 fig.
- Volumen 5 - **Díaz-Piedrahita, S. (ed.)** 1991. José Triana, su vida, su obra y su época. 1/16, viii + 188 pp, 73 figs.
- Volumen 6 - **Díaz-Piedrahita, S.** 1991. La Botánica en Colombia, hechos notables en su desarrollo. 1/16, x + 126 pp. 30 figs. (reimpreso 1997).
- Volumen 7 - **Mantilla, L.C. & S. Díaz-Piedrahita.** 1992. Fray Diego García, su vida y su obra científica en la Expedición Botánica. 1/16, xv + 284, 14 figs. (reimpreso 1995).
- Volumen 8 - **Arias de Greiff, J.** 1993. Historia de la Astronomía en Colombia. 1/16. 200 pp. 32 figs.
- Volumen 9 - **Lértora Mendoza, C.** 1995. Fuentes para el estudio de las ciencias exactas en Colombia. 1/16. 316 pp.
- Volumen 10 - **Gauss, C. F.** 1995. Disquisitiones Arithmeticae. Traductores: H. Barrantes, M. Josephy & A. Ruiz Zúñiga. 1/16, 540 pp.
- Volumen 11 - **Murillo Quinche, L.M.** 1997. Obra selecta. 1/16, x + 188 pp, 29 figs. 4 mapas.
- Volumen 12 - **Romero Beltrán, A.** 1997. La investigación de las dolencias infecciosas en la historia. 1/16, xiv + 540 pp.
- Volumen 13 - **Barrantes, H. & A. Ruiz.** 1998. La historia del Comité Interamericano de Educación Matemática. 1/16, x + 198 pp. (español e inglés). Edición electrónica paralela.
- Volumen 14 - **Díaz-Piedrahita, S.** 2000. Matfs y los dos Mutis, 1/16, x 346 pp, 41 figs.

COLECCIÓN JULIO CARRIZOSA VALENZUELA

- Volumen 1 - **Castillo, G.** 1992. Física Cuántica, teoría y aplicaciones. Tomo I, 1/16, xxxii + 410, 77 figs.
- Volumen 2 - **Bernal de Ramírez, I.** 1993. Análisis de alimentos. 1/16, xviii + 314 pp, 28 figs. (reimpreso 1998).
- Volumen 3 - **Castillo, G.** 1994. Física Cuántica, teoría y aplicaciones. Tomo II. 1/16, xx + 406 pp., 49 figs.
- Volumen 4 - **Cáceres, D. (ed.)** 1995. Creando ciencia crean docencia. 1/16, 140 pp, 38 figs.
- Volumen 5 - **Romero, C.M. & L.H. Blanco.** 1996. Tópicos de Química Básica. 1/16, 240 pp. 56 figs.
- Volumen 6 - **Peña, G. & M. Pinto.** 1996. Mamíferos más comunes en sitios precerámicos de la sabana de Bogotá. 1/16, 98 pp, 1 mapa, 6 dibujos a color, 18 láminas y 48 gráficos.
- Volumen 7 - **López, C.** 1998. Mecánica Newtoniana. 1/16, 280 pp, 69 figs.
- Volumen 8 - **Charris, C. J., De Castro K. & J. Varela B.** 2000. Fundamentos del análisis complejo de una variable. 1/16, 384 pp.
- Volumen 9 - **Varela, J. de D.** 2000. Principios de Cristalografía. 1/16, xx + 250 pp., 141 figs.
- Volumen 10 - **Kairuz de Civetta, A.** 2002. Introducción al estudio de la composición de los alimentos. 1/16. xx + 166 pp. 16 figs., 30 tablas.
- Volumen 11 - **Muñoz Quevedo, José M.** 2003. Topología Básica. 1/16, VIII +236 pp.
- Volumen 12 - **Romero de Pérez, G.** 2003. Microscopia electrónica. 1/16, XX + 290 pp. 105 figs.
- Volumen 13 - **Charris, J. A., Aldana, B. & P. Acosta,** 2005. Álgebra I. Fundamentos y teoría de los grupos 1/16, x + 264 pp.

COLECCIÓN MEMORIAS

- Volumen 1 - (1994) Memorias del Seminario Nacional "El quehacer teórico y las perspectivas holista y reduccionista. 1/16, viii + 184 pp.
- Volumen 2 - (1994) Memorias del Seminario Konrad Lorenz sobre Etología. 1/16. iv + 38 pp.
- Volumen 3 - (1995) Memorias del Seminario-taller sobre Alta Montaña Colombiana. 1/16. 116 pp.
- Volumen 4 - (1996) Memorias del Primer Congreso Nacional de Neurocomputación. 1/16. xiv + 184 pp.
- Volumen 5 - (1996) Memorias del Primer Congreso Nacional de sobre Cambio Climático. 1/16, 138 pp. 9 figs.
- Volumen 6 - (1996) Memorias del Coloquio "Ciencia, tecnología y cultura". 1/16, xii + 198 pp.
- Volumen 7 - (1996) Memorias de la III Escuela de verano en Geometría Diferencial, ecuaciones diferenciales parciales y análisis numérico. 1/16, xiv + 174 pp.
- Volumen 8 - (1996) Memorias del Seminario de Ciencia Teórica. 1/16, xv + 170 pp.
- Volumen 9 - (1997) Memorias del Seminario en conmemoración de los 440 años del nacimiento de René Descartes. 1/16, xii + 174 pp.
- Volumen 10 - (2001) Memorias del Simposio Pueblos y Ambientes del pasado precolombino 1/16, viii + 312 pp.
- Volumen 11 - (2001) Reflexiones sobre la ciencia y la tecnología: Colombia al iniciarse el siglo XXI, 1/16, x+166 pp.

COLECCIÓN LUIS DUQUE GÓMEZ

Volumen 1 - **Bueno Hernández, A. & J. Llorente Bousquets.** 2003. El pensamiento biogeográfico en Alfred Russel Wallace. 14x21, 196 pp, 29 figs.

EDICIONES ESPECIALES

- Francisco José de Caldas, su vida, su personalidad, su obra y el descubrimiento de la hipsometría. 1958. 1/16 refilado. 94 pp.
- Alexander von Humboldt en Colombia. Extractos de sus diarios. 1982. Arias de Greiff, J. (ed.). 1/8 refilado. 286 pp., 20 figs.
- Status and problems of Science in Latin America and the Caribbean. 1990. Guardiola, M.L., J.L. Villaveces & G. Violini (eds.). 1/16, 542 pp.
- Science in Latin America and the Caribbean and its role in regional development. 1992. Hamende, A., M.H. Hassan, J.L. Villaveces & G. Violini (eds.) 1/16, 2 vols. 824 pp.
- El cambio global, ciencia para entender el mañana. 1998. Lozano, J. (ed.), carta, 322 pp. Figs., mapas y gráficos.
- Tradición Académica. Diccionario Biográfico y Bibliográfico de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 1/16, x + 434 pp.
- **Díaz Piedrahita, S. & L.C. Mantilla R.** 2001. La terapéutica en el Nuevo Reino de Granada. Un recetario franciscano del siglo XVIII. Publicación especial No. 7 208 pp. 502 figs.

EDICIONES ELECTRÓNICAS

- Memorias del VII Encuentro Nacional de Óptica. (Edición en CD-ROM). 2004
- Historia Sísmica de Colombia (1550-1830). (Edición en CD-ROM). 2004

1997

- V. S. Albis, J. Charum, C. H. Sánchez & G. Serrano (Eds.). *Memorias del Seminario en conmemoración de los 400 años del nacimiento de René Descartes.* 1/16, xii + 222 págs., 5 figs., 1 fotografía. 1997. ISBN: 958-9205-26-7; 958-9205-21-6 (Obra completa). US\$ 40.

1998

- Fabio González et al., *Inventario de gases de efecto invernadero. Fuentes y sumideros: Colombia 1990 / GHG Preliminary Inventory* xiv + 171 págs. Santafé de Bogotá, 1998. ISBN 958-9205-33-X.
- Hugo Barrantes & Ángel Ruiz. *Historia del Comité Interamericano de Educación Matemática / History of the Inter American Committee in Mathematical Education* 1998.

2000

- John D. Lynch, *Enciclopedia de las ranas de Colombia / Encyclopedia of Colombian Frogs.*
- Clóvis Pereira da Silva. *A matemática no Brasil. Uma História de seu Desenvolvimento.* Segunda Edição.
- Lina Rocío Medina Muñoz. *Tradición académica. Diccionario biográfico y bibliográfico de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.* x + 434 págs. Santafé de Bogotá, 2000. ISBN 958-9205-34-8.

- Humberto Rodríguez & Fabio González. *Portafolio colombiano de proyectos para el MDL. / Colombian Project Portfolio in the Energy Sector under CDM.* 162 págs. Santafé de Bogotá, 2000. ISBN 958-9205-38-0.
- Humberto Rodríguez & Fabio González. *Opciones para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero en Colombia / Options for Reducing GHG Emissions 1998-2010* . 258 págs. Santafé de Bogotá, 2000. ISBN 958-9205-37-2.

2002

- Luis E. Mora-Osejo & Orlando Fals-Borda. *La superación del eurocentrismo. Enriquecimiento del saber sistémico y endógeno sobre nuestro contexto tropical.* 2002. 16 págs. Acceso libre en la red:
- Armando Espinosa Baquero. *Historia sísmica de Colombia. 1580-1830.* CD-ROM. Se puede acceder a información sobre sismos históricos en Colombia contenida en dos fondos: 1. Banco de datos de la historia sísmica de Colombia BHSC, de 1550 hasta 1830. 2. Estudios y documentos: a. Aspectos generales y metodológicos. b. Estudios generales. c. Estudios específicos. Los interesados en obtener el CD-ROM (Col \$ 25.000 + portes.) deben contactar a: revista@accefyn.org.co

2004

- Joaquín Acosta. *Lecciones de geología.* 1850 (2004). 30 págs. Reproducción facsimilar del libro publicado en 1850, por el Coronel Joaquín Acosta, considerado como el primer tratado de geología elemental publicado en Colombia. Acceso libre en la red.
- *Memorias del VII Encuentro Nacional de Óptica (2000).* 2004. El evento se realizó en la Universidad del Quindío (Armenia) del 25 al 29 de septiembre de 2000. CD-ROM. Contiene los resúmenes de las conferencias y contribuciones hechas en el evento, además de los textos completos de algunas de ellas. Acceso libre en la red. Los interesados en obtener el CD-ROM (Col \$ 25.000 + portes.) deben contactar a: revista@accefn.org.co

Las publicaciones de la Academia pueden ser solicitadas directamente al Apartado 44763, Bogotá, D.C., Fax (571) 2443186 Tel. (571) 3414805
Trans. 27 No. 39A - 63/67 - Correo electrónico: accefyn@org.co
Se ofrecen en venta o mediante intercambio por publicaciones similares.
Mayor información a través de Internet: URL: <http://www.accefyn.org.co>



EDITORES E IMPRESORES

Edición terminada
en marzo de 2006.
Bogotá, D.C.- Colombia

ISBN 958-9205-66-6



Elementos de Mecánica Estadística está diseñado para que el lector alcance un nivel de conocimiento que le permita asimilar los fundamentos de la física estadística, tanto cuántica como clásica y entender la literatura científica moderna sobre el tema.

El enfoque de este libro se basa en la idea de aplicar la teoría de la información para justificar la mecánica estadística de sistemas en equilibrio termodinámico (E. T. Jaynes, 1957).

Se incluyen conceptos básicos, como elementos de termodinámica, teoría de probabilidades y mecánica cuántica. Se describen sistemas en equilibrio estadístico mediante el método de Jaynes. Se desarrollan aplicaciones básicas de los diferentes conjuntos estadísticos (microcanónico, canónico y grancanónico). Se presenta la ecuación de transporte de Boltzmann y se introducen las funciones de Wigner y de Husimi, que emergen en la formulación de la teoría cuántica en el espacio de fase. Estos temas son punto de partida para la investigación científica en diferentes áreas de la física, tales como fenómenos de transporte, óptica cuántica, física atómica y molecular, física nuclear.



ACADEMIA COLOMBIANA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA
SEDE BOGOTÁ
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA