

## Trabajo práctico N° 2

Densidad de probabilidad en el espacio de las fases - 25/03/19

La mecánica estadística se propone describir sistemas *macroscópicos* a partir de sus grados de libertad microscópicos. Se trata, entonces, de describir sistemas de muchas (del orden del número de Avogadro) partículas interactuantes, lo cual requiere desarrollar nuevas herramientas conceptuales y analíticas. En la práctica anterior introdujimos el operador densidad. En esta práctica estudiaremos el límite de este operador cuando los grados de libertad relevantes del sistema pueden ser descritos adecuadamente por la mecánica clásica: la densidad de probabilidad de una configuración en el espacio de las fases.

*Bibliografía sugerida: R. Balian es compatible con nuestra notación y normalización de las cantidades relevantes. Otros libros deberían tener el mismo contenido físico (por ejemplo, K. Huang o R. K. Pathria) pero las definiciones serán ligeramente diferentes.*

**Estado.** Consideremos un sistema clásico de  $N$  partículas. En mecánica clásica el estado del sistema queda definido por el conjunto de coordenadas generalizadas e impulsos generalizados:  $\{q^{3N}, p^{3N}\}$  ( $q^{3N} \equiv \{q_1 \dots q_{3N}\}$ , y análogamente  $p^{3N}$ ). En forma análoga a la situación cuántica, los llamamos *estados microscópicos* o *microestados*. Nuevamente aquí nos interesará trabajar con conjuntos de microestados, lo que nos permitirá describir un estado macroscópico o *macroestado*. Para ello, definimos una función densidad de probabilidad  $D_N(q^{3N}, p^{3N})$  tal que

$$D_N(q^{3N}, p^{3N}, t) d\tau_N \equiv \begin{array}{l} \text{probabilidad de encontrar al sistema en un vol. } d\tau_N \text{ en} \\ \text{torno al punto } \{q^{3N}, p^{3N}\} \text{ del espacio de fases} \end{array}$$

Para un conjunto de  $N$  partículas indistinguibles,  $d\tau_N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{d^3q_i d^3p_i}{h^3}$ .

La distribución  $D_N(q^{3N}, p^{3N})$  define el *macroestado*, o simplemente estado, del sistema. Por el momento no nos preocuparemos en cómo llegar a la distribución de probabilidad, sino que veremos algunas de sus propiedades.

**Problema 1.** [*Propiedades de  $D_N$* ] Para familiarizarnos con este concepto, estudiaremos un ejemplo concreto. Supongamos que tratamos con un gas clásico cuyos únicos grados de libertad son traslacionales. Podemos especificar completamente el estado del sistema tomando  $\{q^{3N}, p^{3N}\} \rightarrow \{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\}$ . Las simetrías del sistema se traducen en simetrías de la distribución de probabilidad. Considere los siguientes casos:

- ¿Qué simetría para  $D_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  implica el hecho de considerar un sistema de  $N$  partículas idénticas?
- Si no hay campo externo, el sistema debe ser invariante frente a traslaciones. ¿Cómo se expresa esta invarianza en  $D_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ ?
- Si  $N$  es finito, debemos imponer también que el sistema esté confinado a un volumen finito  $V$ , de otro modo estaría infinitamente diluido. La forma más conveniente de hacer esto es hacer al sistema *periódico* en el espacio. ¿Cómo se refleja esta condición en  $D_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ ? (En física del sólido, estas condiciones se conocen como *condiciones de Born-von Karman*).
- ¿Qué debe suceder cuando  $\mathbf{p}_i \rightarrow \pm\infty$ ?

**Observable macroscópico.** Dado un observable de un microestado (es decir, expresado en función de las  $3N$  coordenadas y  $3N$  momentos), calculamos el valor del observable en un macroestado mediante el valor medio

$$\langle A(t) \rangle = \int A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) D_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d\tau_N.$$

**Problema 2.** La *densidad* de un microestado es  $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  (note que  $\int_V d^3r \rho(\mathbf{r}) = N$ ).

- a) Muestre que densidad de un macroestado en función de  $D_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  se escribe (suponemos partículas idénticas)

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{(N-1)!} h^{-3N} \int d^3\mathbf{p}^N d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N D_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}^N, t).$$

- b) ¿Cómo se simplifica esa expresión si además el sistema es invariante traslacional?

**Distribuciones reducidas.** Para un sistema de  $N$  partículas idénticas, se definen las *distribuciones reducidas de  $n$  partículas* mediante

$$f_n(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, t) = \frac{1}{h^{3n}} \int d\tau_{N-n} D_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t).$$

En el problema siguiente mostrará que la distribución reducida de  $n$  partículas es útil para expresar valores medios de observables de  $n$  partículas,

$$A_n(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{\{i_1, \dots, i_n\}} A(\mathbf{r}_{i_1}, \mathbf{p}_{i_1}, \dots, \mathbf{r}_{i_n}, \mathbf{p}_{i_n}), \quad (\text{suma sobre todas las } n\text{-uplas}).$$

Note que la densidad, por ejemplo, es un observable de una partícula, mientras que la energía potencial de pares es un observable de dos partículas.

**Problema 3.**

- a) La energía en el caso de partículas idénticas interactuando con un potencial de pares es,

$$E = K + V = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j}^N v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j),$$

Expresé el valor medio de la energía en función de la distribución reducida de una ( $f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$ ) y de dos partículas ( $f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$ ).

- b) ¿Cuál es la normalización de las  $f_n$ ? ¿Pueden interpretarse como una probabilidad? ¿Son proporcionales a alguna probabilidad?

**Evolución del macroestado.** La dinámica microscópica en principio causará una evolución de la  $D_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ . Si la dinámica es Hamiltoniana,  $D_N$  cambiará al moverse el sistema según las leyes de Newton. Como el elemento de volumen se conserva a lo largo de una trayectoria Hamiltoniana (teorema de Liouville), también debe conservarse  $D_N$ , o sea

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} + \{D_N, \mathcal{H}\} = 0,$$

( $\{, \}$  es un corchete de Poisson y  $\mathcal{H}$  el Hamiltoniano) o bien

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} = \sum_i \left[ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial D_N}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial D_N}{\partial q_i} \right],$$

Esta es la llamada *ecuación de Liouville*.

**Problema 4.** Para que  $D_N(q^{3N}, p^{3N}, t)$  pueda describir un estado de equilibrio, una de las condiciones que debe cumplir es no depender del tiempo, es decir ser una solución estacionaria de la ecuación de Liouville.

- a) Muestre que una condición suficiente para que  $D_N$  sea estacionaria es que dependa de  $q^{3N}$  y  $p^{3N}$  sólo a través del Hamiltoniano.
- b) Utilizando esta nueva herramienta ( $D_N$ ) describa qué es un estado de equilibrio. ¿Evoluciona un microestado en un estado de equilibrio? ¿Qué es lo que no cambia?
- c) ¿Qué sistemas describe la ecuación de Liouville? ¿Se cumple solamente para estados de equilibrio? ¿Vale solamente para gases ideales?