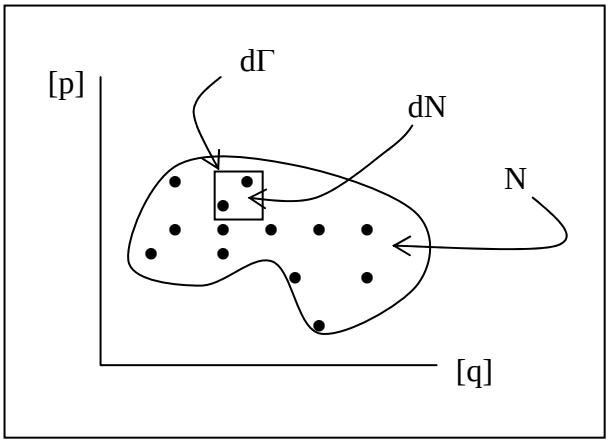
## 6 TEOREMA DE LIOUVILLE. SEGUNDO POSTULADO

Considere una situación general en la que el sistema no está en equilibrio, en estas circunstancias las probabilidades de ocupación deben depender del tiempo; en el caso clásico se tiene: $\rho=\rho(q,...,p,....;t)$. Considere, en un instante t, el conjunto estadístico correspondiente (de no equilibrio) en el que hay un total de N réplicas del sistema cada uno de ellos distribuidos en todos los microestados accesibles en proporción a la probabilidad de ocupación, $\rho(q,...,p,....;t)d\Gamma$, de acuerdo con la definición de conjunto estadístico. Observe que el número N no puede cambiar con el tiempo. Cada microestado de los N evolucionará, su localización en el espacio de las fases cambiará pero el número total N será necesariamente siempre el mismo. Recuerde que cualquier sistema en el que estemos interesados junto con el resto del universo es un sistema aislado.

Los N sistemas estarán representados por N puntos en el espacio de las fases y la densidad de estos puntos debe ser $\rho(q,...,p,....;t)$. Tomemos un elemento de volumen, un hipercubo, del espacio de las fases $d\Gamma=dq...dp...$ localizado en la posición (q,...,p,...), que obviamente no cambia con el tiempo. En cada instante habrá dN(t) puntos en su interior, este número cambiará en el transcurso del tiempo. En cualquier instante dN se podrá expresar en función de la densidad de puntos en ese instante (tenga en cuenta que la densidad de puntos o densidad de probabilidad está normalizada a la unidad de ahí que aparezca el factor N en la siguiente expresión):

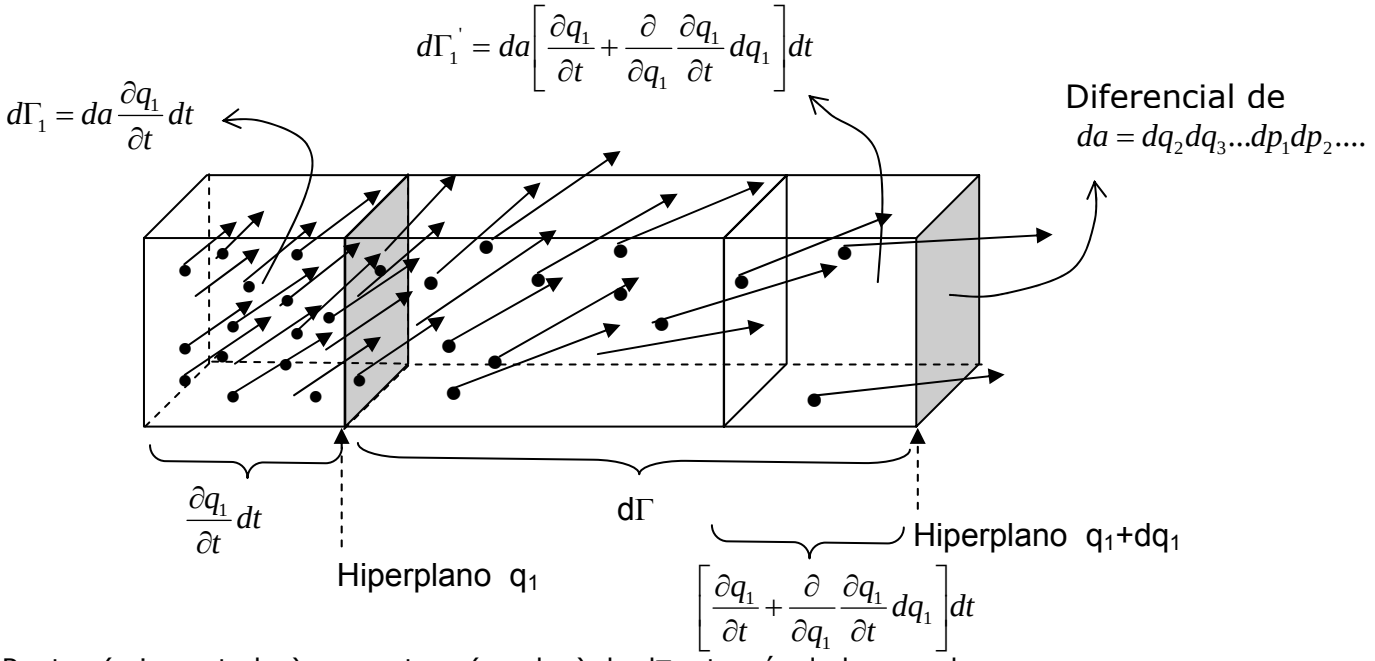



$$dN=N\rho(q,...,p,...t)d\Gamma$$

o

$$\frac{\partial N}{\partial t}dt = N\frac{\partial \rho}{\partial t}dtd\Gamma = N\frac{\partial \rho}{\partial t}dtdq_1dq_2....dp_{fN}$$

y esta variación es debida a puntos que entran y salen por cada cara del hipercubo $d\Gamma$




Puntos (microestados) que entran (y salen) de $d\Gamma$ a través de la cara da en $q_1$:

$$\rho(q_1)dq_1da = \rho(q_1)\frac{\partial q_1}{\partial t}dtda$$

Puntos (microestados) que entran (y salen) de $d\Gamma$ a través de la cara da en $q_1+dq_1$:

$$\rho(q_1+dq_1)\left[\frac{\partial q_1}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial t}dq_1\right]dtda=\left(\rho(q_1)\left[\frac{\partial q_1}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial t}dq_1\right]\right)dtda+\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_1}dq_1\left[\frac{\partial q_1}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial t}dq_1\right]\right)dtda=$$

$$=\left(\rho(q_1)\left[\frac{\partial q_1}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial t}dq_1\right]\right)dtda+\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_1}dq_1\left[\frac{\partial q_1}{\partial t}\right]\right)dtda=\left(\rho(q_1)\left[\frac{\partial q_1}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial t}dq_1\right]+\frac{\partial\rho}{\partial q_1}dq_1\frac{\partial q_1}{\partial t}\right)dtda$$

El balance de puntos  balance que entran (y salen) de dΓ a través de las **dos** caras:

$$-\left(\rho(q_1)\frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial t}+\frac{\partial\rho}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial t}\right)dtdadq_1=-\left(\rho\frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial t}+\frac{\partial\rho}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial t}\right)dtd\Gamma$$

El balance de puntos  balance que entran (y salen) de dΓ a través de **todas** las caras (tipo q y p):

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}dtd\Gamma=\ -\sum_i^{fN}\left(\rho\frac{\partial}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial t}+\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial t}+\rho\frac{\partial}{\partial p_i}\frac{\partial p_i}{\partial t}+\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{\partial p_i}{\partial t}\right)dtd\Gamma$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones de movimiento:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t}=\frac{\partial H}{\partial p_i}\qquad\frac{\partial p_i}{\partial t}=-\frac{\partial H}{\partial q_i}\qquad\Rightarrow\qquad\frac{\partial}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial p_i}\frac{\partial p_i}{\partial t}=\frac{\partial^2 H}{\partial q_i p_i}-\frac{\partial^2 H}{\partial p_i\partial q_i}=0$$

el balance global es: $\frac{\partial\rho}{\partial t}dtd\Gamma=\ -\sum_i^{fN}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial t}+\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{\partial p_i}{\partial t}\right)dtd\Gamma$ que escribo como:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_i^{fN}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial t}+\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{\partial p_i}{\partial t}\right)=0\quad\Rightarrow\quad\frac{d\rho}{dt}=0\quad\text{!!!!}$$

Observar que $\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_i^{fN}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial t}+\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{\partial p_i}{\partial t}\right)=\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_i^{fN}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_q}\right)=\frac{\partial\rho}{\partial t}+\{\rho,H\}=0$

$\frac{\partial\rho}{\partial t}=-\{\rho,H\}$ que es otra forma de escribir $\frac{d\rho}{dt}=0$. Recordar que una variable mecánica verifica:
$\frac{\partial f}{\partial t}=-\{f,H\}$, si es una constante de movimiento "conmuta" con H, es decir su corchete de Poisson es cero. En mecánica cuántica el Teorema de Liouville se escribe: $i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=-[\rho,H]$, donde ρ es la matriz densidad. El resultado final es que la distribución N de puntos se mueve en el espacio de las fases como un líquido incompresible. Otra manera de ver esto es comprobando que se cumple la ecuación de continuidad. Si el vector posición en el espacio de la fases lo llamamos **x**=($q_1$,...,$q_{fN}$,$p_1$,...,$p_{fN}$) y **v**=d**x**/dt es la correspondiente velocidad (en el espacio de las fases), el teorema de Liouville se escribe también como:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+div(\rho\vec{v})=0$$

Otra forma de verlo: si dN es un número fijo de puntos que va ocupando distintos volúmenes dΓ a lo largo del tiempo entonces: $\delta N=\delta N\rho d\Gamma$

$\frac{d\delta N}{dt}=\frac{d\delta N}{dt}\rho d\Gamma+\delta N\frac{d\rho}{dt}d\Gamma+\delta N\rho\frac{d\Gamma}{dt}=0$ como δN es constante y dρ/dt=0 ⇒ dΓ/dt=0.
Es decir el volumen dΓ se podrá deformar pero mantiene su extensión a lo largo del tiempo.

## 2º POSTULADO

Las probabilidades de ocupación de un sistema en equilibrio no pueden depender del tiempo, es la única manera de que los promedios estadísticos se mantengan constantes como corresponde al equilibrio. Por lo tanto la densidad e probabilidad ρ no puede depender del tiempo si el sistema está en equilibrio, es decir ρ=ρ(q,….,p,….). El Teorema de Liouville en estas condiciones queda:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} = 0$$

es decir ρ es una constante de movimiento y por tanto será una función de las constantes de movimiento del sistema, es decir de la energía, el momento lineal y el momento angular totales: E, **P** y **L**. Como la densidad de probabilidad ρ es una función de las coordenadas y los momentos conjugados resulta que DEBE SER función de estas variables a través de las constantes de movimiento:

$$\rho = \rho(E,\mathbf{P},\mathbf{L}) = \rho(E(q,\ldots,p,\ldots),\mathbf{P}(q,\ldots,p,\ldots),\mathbf{L}(q,\ldots,p,\ldots))$$

Eligiendo adecuadamente el sistema de referencia en donde **P** y **L** sean cero queda finalmente que:

$$\rho = \rho(E) = \rho(E(q,\ldots,p,\ldots))$$

que nos lleva a la siguiente conclusión: la densidad de probabilidad de un sistema aislado SÓLO depende de la energía y puesto que en un sistema aislado todos los microestados accesibles tienen la misma energía, todos tienen la misma probabilidad. Vamos a generalizar este resultado estableciendo el segundo postulado:

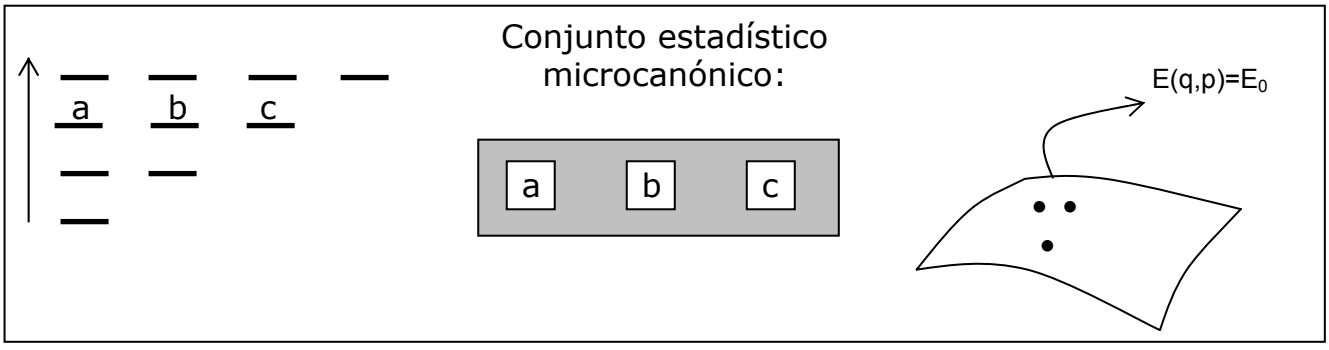
LA PROBABILIDAD (Y LA DENSIDAD DE PROBABILIDAD) DE ENCONTRAR UN SISTEMA EN SUS ESTADOS ACCESIBLES DEPENDE EXCLUSIVAMENET DE LA ENERGÍA

Observe que no se exige que el sistema esté aislado. Ahora voy a sacar las consecuencias del postulado.

## 7 CONJUNTO ESTADÍSTICO MICROCANÓNICO. DISTRIBUCIÓN MICROCANÓNICA

Conjunto microcanónico:
[a partir de ahora (q,p) significa (q,….,p,….) y dqdp significa dq…dp…. Es decir un elemento de volumen del espacio de las fases; ¡creo que esto ya lo he mencionado varias veces!]

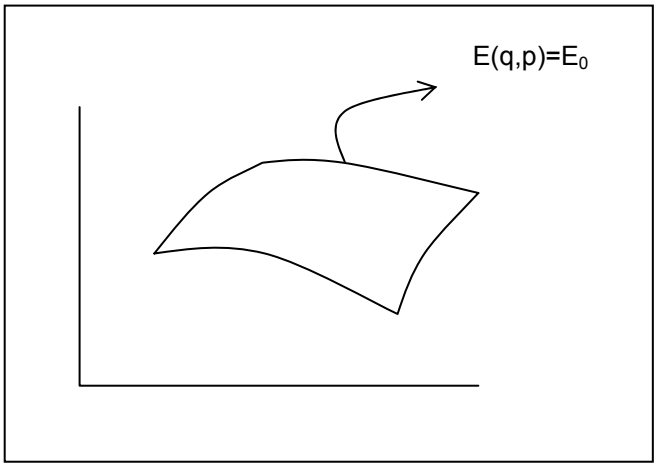
Recuerde que un conjunto estadístico es un conjunto de réplicas del sistema repartidos en los microestados accesibles y distribuidos en estos según la probabilidad de ocupación. Como en un sistema aislado todos sus microestados accesibles tienen la misma energía, digamos $E_0$, tienen por tanto la misma probabilidad de ocupación según el 2º postulado; el conjunto microcanónico es simplemente el conjunto de replicas del sistema en cada UNO de los microestados accesibles (o el mismo número de replicas de cada uno de los estados accesibles).



## DISTRIBUCIÓN MICROCANÓNICA CLÁSICA

La densidad de probabilidad podríamos tratar de escribir de acuerdo con el 2º postulado como:

$$\rho(E(q,p)) = \begin{cases} C & E = E_0 \\ 0 & E \neq E_0 \end{cases}$$




Es decir el sistema tiene acceso a todos los puntos del espacio de las fases (q,p) cuya energía sea $E_0$ pero no a otros puntos de energías distintas (Ojo: no toda la hipersuperficie podría ser accesible si por ejemplo el sistema estuviera confinado por paredes que limitan el acceso del sistema a un cierto volumen).
Naturalmente por el 2º postulado todos los puntos, que tienen la misma energía, tienen igual probabilidad de ser ocupados. Pero hay una pequeña sutiliza en la forma en que debemos escribir esta densidad de probabilidad. Todos los puntos que cumplen el requisito de ser microestados del sistema aislado son los que tienen la energía $E_0$, es decir los que cumple la condición:

$$E(q,p) = E_0$$

que es la ecuación de un hipersuperficie en el espacio de las fases. Supongamos que queremos normalizar la densidad de probabilidad, lo que debemos hacer es integrar en el espacio de las fases y el resultado debe ser 1, pero esto no es posible ya que esta integral es idénticamente nula:

$$\int \rho(E(q,p))dqdp = 0 \quad !!!!$$

Este resultado es completamente lógico ya que la hipersuperficie no tiene "volumen". El problema se corrige fácilmente escribiendo:

$$\rho(E(q,p)) = C\delta(E(q,p) - E_0)$$

La constante C se puede obtener forzando la normalización a la unidad:

$$1 = \int_{espaciofasico} \rho(E(q,p))dqdp = \int_{espaciofasico} C\delta(E(q,p) - E_0)dqdp = C \int_{espaciofasico} \delta(E(q,p) - E_0)dqdp$$

con lo que finalmente se obtiene:

$$\rho(E(q,p)) = \frac{\delta(E(q,p) - E_0)}{\int \delta(E(q,p) - E_0)dqdp}$$

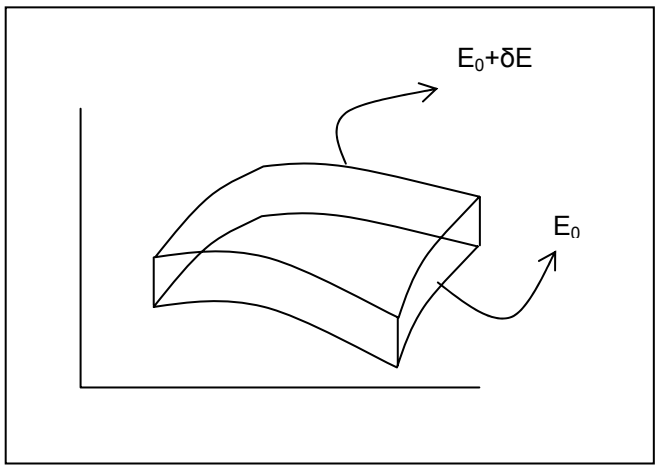
DISTRIBUCIÓN MICROCANÓNICA CLÁSICA

Ahora se puede evaluar el promedio de cualquier variable clásica f(q,p):

$$\langle f(q,p)\rangle = \int f(q,p)\rho(E(q,p))dqdp = \frac{\int f(q,p)\delta(E(q,p) - E_0)dqdp}{\int \delta(E(q,p) - E_0)dqdp}$$

CALCULO DEL VALOR MEDIO EN LA DISTRIBUCIÓN MICROCANÓNICA CLÁSICA

Una alternativa que puede ser práctica consiste en considerar el sistema no estrictamente aislado (la realidad) donde la energía está en un intervalo prácticamente infinitesimal: ($E_0$,$E_0$+δE). Como las energías, aunque distintas, son extremadamente próximas diremos que todos los estados con energía en ese intervalo tienen la misma probabilidad de ocupación:




$$\rho(E(q,p)) = \begin{cases} C & E \in (E_0, E_0 + \delta E) \\ 0 & E \notin (E_0, E_0 + \delta E) \end{cases}$$

Imponiendo la condición de normalización (ahora si se puede integrar):

$$1 = \int_{\substack{espacio_fasico \\ de_la_hipercapa}} \rho(E(q,p))dqdp = \int_{\substack{espacio_fasico \\ de_la_hipercapa}} Cdqdp = C\Gamma(E_0, E_0 + \delta E)$$ =C x Volumen de la hipercapa ($E_0$,$E_0$+δE)

de donde se llega a:

$$\rho(E(q,p)) = \begin{cases} 1/\Gamma(E_0, E_0 + \delta E) & E \in (E_0, E_0 + \delta E) \\ 0 & E \notin (E_0, E_0 + \delta E) \end{cases}$$

El promedio de cualquier variable es ahora:

$$\langle f(q,p) \rangle = \int f(q,p)\rho(E(q,p))dqdp = \frac{\int_\Gamma f(q,p)dqdp / \Gamma(E_0, E_0 + \delta E)}{\int_\Gamma dqdp / \Gamma(E_0, E_0 + \delta E)} = \frac{\int_\Gamma f(q,p)dqdp}{\int_\Gamma dqdp}$$

Fíjese en lo siguiente. Las dos expresiones que hemos obtenido para la densidad de probabilidad no hacen referencia al número de microestados sino a la extensión que ocupan. Cuando se busque la probabilidad habrá que multiplicar siempre la densidad de probabilidad por un elemento de volumen. Por ejemplo la probabilidad de encontrar el sistema en un elemento de volumen dqdp se escribirá en un caso como:

$$\rho(E(q,p))dqdp = \frac{\delta(E(q,p) - E_0)dqdp}{\int \delta(E(q,p) - E_0)dqdp}$$

o en el otro como:

$$\rho(E(q,p))dqdp = \begin{cases} dqdp/\Gamma(E_0, E_0 + \delta E) & E \in (E_0, E_0 + \delta E) \\ 0 & E \notin (E_0, E_0 + \delta E) \end{cases}$$

Donde queda claro que estamos manejando extensiones. Si cuantizamos el espacio fásico tenemos la misma situación que el caso cuántico

DISTRIBUCIÓN MICROCANÓNICA CUÁNTICA

Ahora todo es mucho más fácil:

$$p(E_i) = \begin{cases} C & E_i = E_0 \\ 0 & E_i \neq E_0 \end{cases}$$

La condición de normalización exige que

$$\sum_i p(E_i) = C \times \Omega(E_0) = 1$$

Lo cual implica que

$$p(E_i)=\begin{cases} 1/\Omega(E_0) & E_i = E_0 \\ 0 & E_i \neq E_0 \end{cases}$$

DISTRIBUCIÓN MICROCANÓNICA CUÁNTICA

Ahora ya podemos calcular el valor medio de cualquier variable:

$$\langle f \rangle = \sum_{E=E_i} f_i\, p(E_i) = \sum_{E=E_i} f_i / \Omega(E_0) = \frac{\sum_{E=E_i} f_i}{\Omega(E_0)}$$

CALCULO DEL VALOR MEDIO EN LA DISTRIBUCIÓN MICROCANÓNICA CUÁNTICA

Observe que la constante de normalización es la inversa del número de estados; en la distribución clásica la inversa del "volumen" que ocupan estos estados. De donde se ve aprecia la necesidad aparente de conocer el número de estados o el "volumen" que ocupan. Sin embargo, por una parte no siempre se conoce el número de estados Ω y, por otra, ni siquiera, aún conociéndolo, interesa utilizarlo. No sólo por la complejidad de utilizar una función extremadamente discontinua sino porque no nos hace falta tanta información; en la mayoría de los casos es más que suficiente saber cuantos estados hay en un intervalo δE de energías que saber cuantos estados hay para cada energía. En este caso podríamos escribir

$$p(E)=\begin{cases} C & E \in (E_0, E_0+\delta E) \\ 0 & E \notin (E_0, E_0+\delta E) \end{cases}$$

Normalizando resulta que C debe ser 1/ω(E)dE; igual que hemos hecho antes damos igual probabilidad a los estados con casi la misma energía.