

## MECÁNICA ESTADÍSTICA

### **INTRODUCCIÓN**

#### **PROBABILIDAD**

Probabilidad es la cuantificación de la esperanza del resultado de un experimento o evento. Si el posible resultado de un experimento es  $A$ , la probabilidad de que ocurra  $A$  es  $P(A)$ .

El espacio de muestra de un experimento, es un conjunto  $S$ , de elementos, tales que cada resultado del experimento corresponde a uno o más elementos del conjunto.

#### **VARIABLE ESTOCÁSTICA**

Variable estocástica o aleatoria, es una cantidad o magnitud cuyo valor es un número que se obtiene como resultado de un experimento. Una variable estocástica  $X$  de un espacio de muestra  $S$ , es una función que mapea elementos de  $S$  en el conjunto de los números reales  $\{R\}$  de tal forma que el mapeo inverso de cada intervalo de  $\{R\}$  corresponde con un evento de  $S$ .

#### **VARIABLE ESTOCÁSTICA DISCRETA**

Consideremos la variable estocástica  $X$  de un espacio de muestra  $S$ , que toma el siguiente conjunto (finito o infinito) de valores numerables  $X(S) = \{x_1, x_2, \dots\}$ . Podemos construir un espacio de probabilidades para  $X(S)$  definiendo una probabilidad para cada valor de  $x_i$ . El conjunto de valores de  $f(x_i)$  es denominado la distribución de probabilidades de  $S$ . La distribución de probabilidades  $f(x_i)$  debe satisfacer las siguientes condiciones.

$$f(x_i) \geq 0 \quad \text{y} \quad \sum_i f(x_i) = 1$$

Si determinamos la función distribución  $f(x_i)$ , para la variable estocástica  $X$ , entonces obtenemos toda la información posible respecto de ella.

Se define el  $n$ -ésimo momento de  $X$  como

$$\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n f(x_i)$$

Algunos momentos tienen nombres especiales. El valor de expectación de  $X$  o media es  $\langle X \rangle$ . La varianza o desviación estandar de  $X$  se define como

$$\sigma_X = \left( \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \right)^{1/2}$$

Los momentos de  $X$  nos dan información respecto de la forma y de cómo se extiende la función distribución  $f(x_i)$ .

### VARIABLE ESTOCASTICA CONTINUA

Consideremos la variable estocástica  $X$  la cual toma un conjunto continuo de valores, tal como un intervalo de la recta real  $a \leq X \leq b$ . Consideremos que existe una función continua  $f_X(x)$ , tal que la probabilidad de que  $X$  adopte un valor en el intervalo  $a \leq X \leq b$ ,  $P(a \leq X \leq b)$ , esté dada por

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b f_X(x) dx$$

luego  $X$  es una variable estocástica continua y  $f_X(x)$  es la densidad de probabilidad de  $X$ . La densidad de probabilidad debe cumplir con las siguientes condiciones

$$f_X(x) \geq 0 \quad \text{y} \quad \int f_X(x) dx = 1$$

donde la integral se extiende sobre todo el rango de  $X$ .

Se define el  $n$ -ésimo momento de  $X$  como

$$\langle X^n \rangle = \int x^n f_X(x) dx$$

### DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD CONJUNTA

Sean  $X$  y  $Y$  ambas variables estocásticas de un espacio de muestra  $S$ , con valores  $X(S) = \{x_1, x_2, \dots\}$  y  $Y(S) = \{y_1, y_2, \dots\}$ . Si hacemos el conjunto producto  $X(S) \times Y(S) = \{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots\}$ , podemos definir la probabilidad del par ordenado  $\{x_i, y_i\}$  como  $P(X = x_i, Y = y_i) = f(x_i, y_i)$ . Donde la función  $f(x_i, y_i)$  es la distribución de probabilidad conjunta de  $X$  y  $Y$ . Si las variables estocásticas son continuas se considera la densidad de probabilidad conjunta. La densidad de probabilidad conjunta debe satisfacer las siguientes condiciones

$$f(x, y) \geq 0 \quad \text{y} \quad \iint f(x, y) dx dy = 1$$

además podemos obtener la densidad de probabilidad de  $X$ ,  $f_X(x)$  sobre todo el rango de  $Y$

$$f_X(x) = \int f(x, y) dy$$

## PROCESOS DE MARKOV

Consideremos un sistema cuyas propiedades pueden ser descriptas en términos de una única variable estocástica  $Y$ .

Sea

$P_1(y_1, t_1)$  la densidad de probabilidad que la variable estocástica  $Y$  tenga los valores  $y_1$  al tiempo  $t_1$ .

$P_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$  la densidad de probabilidad conjunta que la variable estocástica  $Y$  tenga los valores  $y_1$  al tiempo  $t_1$  y  $y_2$  al tiempo  $t_2$ .

$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n)$  la densidad de probabilidad conjunta que la variable estocástica  $Y$  tenga los valores  $y_1$  al tiempo  $t_1$ ,  $y_2$  al tiempo  $t_2, \dots$ ,  $y_n$  al tiempo  $t_n$ .

Las densidades de probabilidad conjunta son positivas  $P_n \geq 0$ , pueden ser reducidas aplicando  $\int P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) dy_n = P_{n-1}(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1})$ , y están normalizadas  $\int P_1(y_1, t_1) dy_1 = 1$

Un proceso es llamado estacionario si

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) = P_n(y_1, t_1 + \tau; y_2, t_2 + \tau; \dots; y_n, t_n + \tau)$$

para todo  $n$  y  $\tau$ . Entonces, para un proceso estacionario  $P_1(y_1, t_1) = P_1(y_1)$

Introduzcamos la densidad de probabilidad condicional

$P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$  la densidad de probabilidad condicional que la variable estocástica  $Y$  tome los valores  $y_2$  al tiempo  $t_2$ , si tomo el valor  $y_1$  al tiempo  $t_1$ .

Y está definida por

$$P_1(y_1, t_1) P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) = P_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$$

y cumple con la condición

$$\int P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) dy_2 = 1$$

Introduzcamos la densidad de probabilidad condicional conjunta

$P_{k/l}(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k | y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l})$  la densidad de probabilidad condicional conjunta que la variable estocástica  $Y$  tome los valores  $(y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l})$  teniendo en cuenta que  $(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k)$  están fijos.

La densidad de probabilidad condicional conjunta está definida por

$$P_{k/l}(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k | y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l}) = \frac{P_{k+l}(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k; y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l})}{P_k(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k)}$$

La densidad de densidad de probabilidad condicional conjunta es importante cuando existe correlación entre los valores de la variable estocástica a diferentes tiempos, esto significa que la variable estocástica posee alguna memoria de su pasado. Sin embargo, si la variable estocástico no posee memoria de su pasado, las expresiones para la densidad de probabilidad conjunta y la densidad de probabilidad condicional conjunta se simplifican considerablemente.

Si la variable estocástica sólo tiene memoria de su pasado inmediato, la densidad de probabilidad conjunta  $P_{n-1/1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$  donde  $t_1 < t_2 < \dots < t_n$  toma la forma

$$P_{n-1/1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) = P_{1/1}(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$$

esto significa que la densidad de probabilidad condicional para  $y_n$  a  $t_n$ , está totalmente determinada por el valor de  $y_{n-1}$  a  $t_{n-1}$ , y no está afectada por los valores que toma la variable estocástica en los primeros tiempos. Un proceso como éste, que sólo tiene memoria de su pasado inmediato se llama proceso de Markov.

La densidad de probabilidad condicional  $P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$  se llama probabilidad de transición. Un proceso de Markov está totalmente determinado por dos funciones  $P_1(y_1, t_1)$  y  $P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$ . Por ejemplo

$$P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) P_{2/1}(y_1, t_1; y_2, t_2 | y_3, t_3)$$

$$P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = P_1(y_1, t_1) P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_{1/1}(y_2, t_2 | y_3, t_3)$$

## DENSIDAD DE PROBABILIDAD PARA SISTEMAS DE PARTICULAS

### SISTEMA CLÁSICO

Consideremos un sistema clásico cerrado con  $3N$  grados de libertad, por ejemplo,  $N$  partículas en una caja cerrada. El estado del sistema está totalmente definido por un conjunto de  $6N$  variables independientes  $(p^N, q^N)$ , donde  $p^N$  y  $q^N$  representan a los vectores  $p^N = (p_1, p_2, \dots, p_N)$  y  $q^N = (q_1, q_2, \dots, q_N)$  respectivamente, con  $p_l$  y  $q_l$  el momento y la posición de la  $l$ -ésima partícula.

Si el vector de estado  $X^N = X^N(p^N, q^N)$  es conocido para un tiempo determinado, entonces éste queda determinado para cualquier otro tiempo según las leyes de Newton.

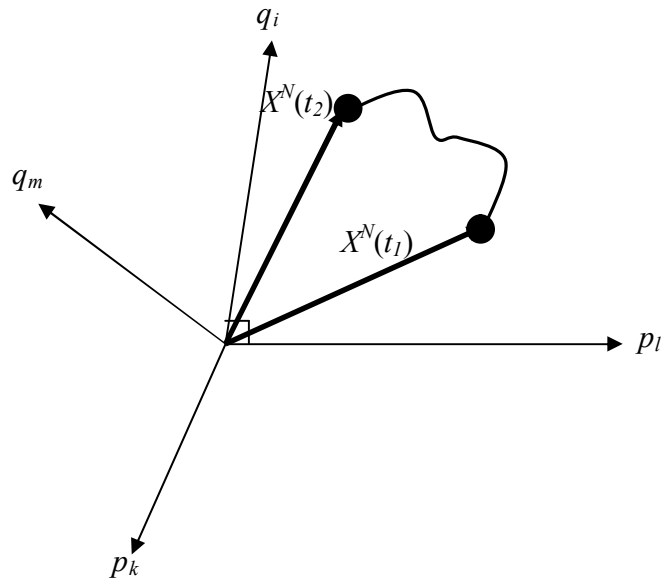
El Hamiltoniano para el sistema de partículas es  $H^N = H^N(X^N, t)$ , luego la evolución temporal de las cantidades  $p_l$  y  $q_l$  ( $l=1, 2, \dots, N$ ) está dada por las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{p}_i = \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H^N}{\partial q_i} \quad \text{y} \quad \dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H^N}{\partial p_i}$$

Si el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, entonces es una constante de movimiento, y esta constante es la energía total del sistema. En esta caso el sistema se llama conservativo

$$H^N(X^N) = E$$

El espacio de la fase  $\Gamma$  de nuestro sistema, es un espacio de  $6N$  dimensiones. Luego el vector de estado  $X^N(p^N, q^N)$  representa a un punto en el espacio de la fase. Como el sistema evoluciona en el tiempo y su estado cambia, el punto  $X^N$  del sistema describe una trayectoria en el espacio  $\Gamma$ .



Trayectoria en el espacio de la fase

Cuando se trata con sistemas físicos reales, es difícil especificar correctamente el estado del sistema. Siempre existe alguna incerteza en condiciones iniciales. Por lo tanto es útil considerar a  $X^N$  como una variable estocástica e introducir la densidad de probabilidad en el espacio de la fase  $\rho(X^N, t)$ . Donde  $\rho(X^N, t)dX^N$  representa la probabilidad que el punto de estado  $X^N$  se encuentre en elemento de volumen  $X^N \rightarrow X^N + dX^N$  al tiempo  $t$ , con  $dX^N = dq_1 \times \dots \times dq_N \times dp_1 \times \dots \times dp_N$  es el diferencial de volumen en el espacio de la fase.

Debido a que los puntos de estado siempre están en algún lugar del espacio de fase, la densidad de probabilidad cumple con la condición de normalización

$$\int_{\Gamma} \rho(X^N, t) dX^N = 1$$

donde la integral se extiende a todo el espacio de la fase.

La probabilidad de encontrar un punto de estado en una determinada región finita  $R$  del espacio  $\Gamma$  está dada por

$$P(R) = \int_R \rho(X^N, t) dX^N .$$

## SISTEMA CUÁNTICO

Cuando se estudia un sistema de partículas cuánticas, es conveniente trabajar con el operador densidad de probabilidad  $\hat{\rho}(t)$ . El operador densidad es un operador hermitiano definido positivo, y puede ser usado para encontrar el valor de expectación de un observable en una determinada representación.

Consideremos el conjunto de los autoestados del operador densidad  $\{|\pi_i\rangle\}$  y sus respectivos autovalores  $\{p_i\}$ , con  $p_i \geq 0$  dado que  $\hat{\rho}(t)$  es definido positivo, luego podemos escribir el operador densidad como

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i p_i |\pi_i(t)\rangle\langle\pi_i(t)|$$

donde  $p_i$  es la probabilidad de encontrar al sistema en el estado  $|\pi_i\rangle$ , que cumplen con la condición  $\sum_i p_i = 1$ .

El valor de expectación de cualquier operador es

$$\langle O(t) \rangle = \text{Tr}(\hat{O}\hat{\rho}(t)) = \sum_i p_i \langle \pi_i(t) | \hat{O} | \pi_i(t) \rangle$$

donde  $\text{Tr}$  significa la traza de la matriz.

Si consideramos un conjunto de estados completos ortonormales  $\{|n\rangle\}$  los cuales no son autoestados del operador densidad, entonces la probabilidad  $P_n(t)$ , de que el sistema esté en el estado  $|n\rangle$  al tiempo  $t$ , está dada por el valor de expectación del operador densidad en dicho estado

$$P_n(t) = \langle n | \hat{\rho}(t) | n \rangle = \sum_i p_i \langle n | \pi_i(t) \rangle \langle \pi_i(t) | n \rangle$$

El valor de expectación del operador  $\hat{O}$  evaluado respecto de representación  $\{|n\rangle\}$

$$\langle O(t) \rangle = \text{Tr}(\hat{O}\hat{\rho}(t)) = \sum_{n',n} \langle n | \hat{O} | n' \rangle \langle n' | \hat{\rho}(t) | n \rangle$$

La cantidad  $\langle n' | \hat{\rho}(t) | n \rangle$  se denomina la matriz densidad.

## FUNCIÓN DE ESTRUCTURA

Calculemos el volumen que ocupan los puntos de estado en el espacio de fase que poseen energía menor que  $E$ , o sea la región del espacio de la fase que cumple con la condición  $0 < H^N(X^N) < E$ , representamos a este volumen como  $\Omega(E)$ .

$$\Omega(E) = \int_{0 < H^N(X^N) < E} dX^n$$

Para analizar esta integral asumamos que el espacio de la fase puede estar dividido en capas, cada una con diferentes energías, y que las capas pueden ser acomodadas en orden de energía decreciente. Luego la derivada de este volumen respecto de la energía nos da el área superficial de cada capa de energía  $\Sigma(E)$ , también llamada función de estructura.

$$\frac{d\Omega(E)}{dE} = \Sigma(E)$$

## ENTROPÍA

La entropía es una cantidad termodinámica positiva, aditiva y que toma un valor máximo en un estado de equilibrio termodinámico. Existen varias formas funcionales de elegir esta cantidad, nosotros usaremos la expresión de Gibbs

$$S = -k \int \rho(X^N) \log(C^N \rho(X^N)) dX^N$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman y  $C^N$  se coloca para obtener las unidades correctas.

Para un sistema cuántico la entropía de Gibbs toma la forma

$$S = -k \text{Tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$$

donde la traza del operador densidad se toma sobre un conjunto ortogonal completo de estados de base

## CONJUNTOS ESTADÍSTICOS

### CONJUNTO MICROCANONICO

Un conjunto microcanónico es un sistema aislado y cerrado, lo que significa que el sistema posee un número de partículas fijas  $N$ , que ocupa un volumen  $V$  en el espacio de configuraciones y que los puntos de estado se encuentran restringidos a una superficie de energía constante  $E$ ; debido al principio de incerteza de Heisenberg consideraremos que los puntos de estado se encuentran en una capa de energía  $E \rightarrow E + \Delta E$ , donde podemos tomar  $\Delta E$  tan pequeño como queramos.

Para obtener la densidad de probabilidad de equilibrio debemos encontrar un extremo de la entropía de Gibbs, sujeta a la condición de normalización de la densidad de probabilidad

$$\int_{E \leftarrow H(X^N) \leftarrow E + \Delta E} \rho(X^N) dX^N = 1$$

la integral está restringida sólo a la capa de energía, ya que la densidad de probabilidad fuera de allí es cero.

Utilicemos el método de multiplicadores de Lagrange para encontrar el extremo de la entropía; como tenemos una sola restricción, tenemos un solo multiplicador  $\alpha_0$ . Necesitamos que la siguiente variación sea cero

$$\delta \left[ \int_{E \leftarrow H(X^N) \leftarrow E + \Delta E} (\alpha_0 \rho(X^N) - k \rho(X^N) \ln [C^N \rho(X^N)]) dX^N \right] = 0$$

que nos queda

$$\int_{E < H(X^N) < E + \Delta E} (\alpha_0 - k \ln [C^N \rho(X^N)] - k) \delta \rho(X^N) dX^N = 0$$

dado que la variación  $\delta \rho(X^N)$  es arbitraria, la integral será cero si el integrando es cero, luego

$$(\alpha_0 - k \ln [C^N \rho(X^N)] - k) = 0$$

con lo cual

$$\rho(X^N) = \frac{1}{C^N} e^{(\alpha_0/k-1)} = \begin{cases} K & \text{si } E < H(X^N) < E + \Delta E \\ 0 & \text{para otros casos} \end{cases}$$

donde  $K$  es una constante y se puede calcular a partir de la condición de normalización. Luego

$$\rho(X^N) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_{\Delta E}(E, V, N)} & \text{si } E < H(X^N) < E + \Delta E \\ 0 & \text{para otros casos} \end{cases}$$

donde  $\Omega_{\Delta E}(E, V, N)$  es el volumen de la capa de energía,  $\Omega_{\Delta E}(E, V, N) = \Delta(E) \Sigma(E, V, N)$ , donde  $\Sigma(E, V, N)$  es la función de estructura.

La entropía queda

$$S(E, V, N) = k \ln \left( \frac{\Omega_{\Delta E}(E, V, N)}{C^N} \right)$$

donde  $C^N$  tiene las mismas unidades que  $\Omega_{\Delta E}$ , y no puede ser determinada clásicamente, luego debemos recurrir a la mecánica cuántica, donde encontramos que para partículas distinguibles  $C^N = (h)^{3N}$ , y para partículas indistinguibles  $C^N = N!(h)^{3N}$ . Como  $h$  el volumen es el volumen de un único estado en el espacio de la fase  $\frac{\Omega_{\Delta E}(E, V, N)}{C^N}$  representa el número total de estados en la capa de energía  $E \rightarrow E + \Delta E$ .

La entropía es la ecuación fundamental para el sistema, ya que a partir de ella podemos derivar todas las propiedades del sistema, por ejemplo la temperatura está dada por  $T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N}$ ; la presión por  $P = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}$ ; y el potencial químico por  $\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}$ .

Para sistemas cuánticos, debemos encontrar un conjunto de estados  $|E, n\rangle$  respecto de los cuales la matriz de densidad sea diagonal. De tal forma que la entropía sea

$$S = -k \text{Tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = -k \sum_{n=1}^{N(E)} P_n \ln P_n$$

donde  $P_n = \langle E, n | \hat{\rho} | E, n \rangle$  es la probabilidad de encontrar el sistema en el estado  $|E, n\rangle$ .

La condición de normalización toma la forma

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_{n=1}^{N(E)} P_n = 1$$



Si consideramos que el número total de estados con energía  $E$  es  $N(E)$ , obtenemos

$$P_n = \frac{1}{N(E)} \quad \text{y} \quad S = k \ln N(E)$$

## CONJUNTO CANÓNICO

Un conjunto canónico es un sistema cerrado en el cual la energía total del sistema fluctúa, lo que significa que el sistema posee un número de partículas fijas  $N$ , que ocupa un volumen  $V$  en el espacio de configuraciones. Por lo tanto, necesitamos encontrar la densidad de probabilidad para la energía total y que se corresponda con un extremo de la entropía.

Las restricciones de nuestro sistema son dos, la normalización de la densidad de probabilidad en todo el espacio de la fase  $\Gamma$

$$\int_{\Gamma} \rho(X^N) dX^N = 1$$

y que la energía total tome un valor medio fijo

$$\langle E \rangle = \int_{\Gamma} H(X^N) \rho(X^N) dX^N$$

Introduzcamos un segundo multiplicador de Lagrange  $\alpha_E$ , para calcular la variación correspondiente a un extremo de la entropía con las condiciones de restricción

$$\delta \left[ \int_{\Gamma} (\alpha_0 \rho(X^N) + \alpha_E H(X^N) \rho(X^N) - k \rho(X^N) \ln [C^N \rho(X^N)]) dX^N \right] = 0$$

donde obtenemos la condición para el extremo

$$\alpha_0 + \alpha_E H(X^N) - k \ln [C^N \rho(X^N)] - k = 0$$

luego

$$Z_N(V, \alpha_E) \equiv \left( 1 - \frac{\alpha_0}{k} \right) = \frac{1}{C^N} \int \exp \left( \frac{\alpha_E}{k} H(X^N) \right) dX^N$$

donde  $Z_N(V, \alpha_E)$  se denomina la función partición del conjunto. Multipliquemos la condición de extremo por  $\rho(X^N)$  e integremos en todo el espacio. Obtenemos

$$(\alpha_0 - k) \int \rho(X^N) dX^N + \alpha_E \int \rho(X^N) H(X^N) dX^N - k \int \rho(X^N) \ln [C^N \rho(X^N)] dX^N = 0$$

si identificamos el valor medio de la energía con la energía interna del sistema  $U = \langle E \rangle$  obtenemos

$$-k \ln Z_N(v, \alpha_E) + \alpha_E U + S = 0$$

recordando que la energía libre de Helmholtz se escribe como  $A - U + ST = 0$ , podemos identificar a

$$\alpha_E = -\frac{1}{T} \quad \text{y} \quad A = -kT \ln Z_N(T, V)$$

con lo cual podemos escribir la función partición como

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{C^N} \int e^{-\beta H(X^N)} dX^N$$

donde  $\beta = (kT)^{-1}$ , y reescribimos la densidad de probabilidad

$$\rho(X^N) = \frac{1}{C^N Z_N(T, V)} e^{-\beta H(X^N)}$$

La energía libre de Helmholtz es la ecuación fundamental para un sistema cerrado, ya que la entropía está dada por  $S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, N}$ , la presión se obtiene con  $P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, N}$ ,

y el potencial químico con  $\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T, V}$ .

Para un sistema cuántico el operador densidad queda

$$\hat{\rho}^N = e^{\beta(A(T, V, N) - \hat{H}^N)}$$

y la función partición

$$Z(T, V, N) = e^{-\beta(A(T, V, N))} = Tr(e^{-\beta \hat{H}^N})$$

donde la traza se evalúa con respecto de un conjunto de estados con base ortonormales convenientes.

## CONJUNTO GRAN CANÓNICO

Un conjunto gran canónico es un sistema abierto en el cual, tanto la energía total del sistema, como el número de partículas fluctúan. Sin embargo, para un sistema abierto en equilibrio, vamos a pedir que el valor medio de la energía  $\langle E \rangle$  y el valor medio del número de partículas  $\langle N \rangle$  estén fijos.

La condición de normalización toma la forma

$$\sum_{n=0}^{\infty} \int \rho(X^N) dX^N = 1$$

donde la sumatoria es sobre todos los posibles números de partículas del sistema

Las condiciones de restricción son, el valor medio de la energía

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \int H(X^N) \rho(X^N) dX^N$$

y el valor medio del número de partículas

$$\langle N \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \int N \rho(X^N) dX^N$$

introduzcamos un tercer multiplicador de Lagrange  $\alpha_N$ , para calcular la variación correspondiente a un extremo de la entropía con las condiciones de restricción

$$\delta \left[ \sum_{N=0}^{\infty} \int (\alpha_0 \rho(X^N) + \alpha_E H(X^N) \rho(X^N) + \alpha_N N \rho(X^N) - k \rho(X^N) \ln [C^N \rho(X^N)]) dX^N \right] = 0$$

donde obtenemos la condición para el extremo

$$\alpha_0 + \alpha_E H(X^N) + \alpha_N N - k \ln[C^N \rho(X^N)] - k = 0$$

luego obtenemos la función gran partición

$$\Xi(\alpha_E, V, \alpha_N) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{C^N} \int \exp\left(\frac{\alpha_E}{k} H(X^N) + \frac{\alpha_N}{k} N\right) dX^N = e^{(1-\alpha_0/k)}$$

multipliquemos la condición de extremo por  $\rho(X^N)$  e integremos en todo el espacio. Obtenemos

$$-k \ln \Xi(\alpha_E, V, \alpha_N) + \alpha_N \langle E \rangle + S + \alpha_N \langle N \rangle = 0$$

recordando que la ecuación fundamental para el gran potencial  $\Omega = U - TS - \mu N$ , podemos identificar a

$$\alpha_E = -\frac{1}{T} \quad ; \quad \alpha_N = \frac{\mu}{T} \quad \text{y} \quad \Omega(T, V, \mu) = -kT \ln \Xi(T, V, \mu)$$

luego podemos escribir la densidad de probabilidad como

$$\rho(X^N) = \frac{1}{C^N} e^{\beta(\Omega(T, V, \mu) - H(X^N) + \mu N)}$$

Para un

sistema gran canónico la entropía está dada por  $S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}$ , la presión por

$$P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} \quad \text{y el número medio de partículas por } \langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}.$$

Para un sistema cuántico el operador densidad queda

$$\hat{\rho}^N = e^{\beta(\Omega(T, V, \mu) + \mu \hat{N} - \hat{H}^N)}$$

donde  $\hat{N}$  es el operador número de partículas y la función partición queda

$$Z(T, V, N) = e^{-\beta(\Omega(T, V, N))} = Tr(e^{-\beta \hat{H}^N - \mu \hat{N}})$$

donde la traza se evalúa respecto a un conjunto de estados con base ortonormales convenientes.