

Variables aleatorias o estocásticas

→ su valor se determina como resultado de un experimento

variable estocástica X puede tomar diferentes valores x_i (resultados posibles $\{x_i\}$)

X **no** tiene un valor prefijado → para determinarlo es necesario el “experimento”

mecánica estadística : magnitudes termodinámicas ↔ variables estocásticas

Probabilidad = expectativa sobre el resultado de un experimento o “evento”

Variables estocásticas discretas

$X \in \{x_1, x_2, \dots\}$ → probabilidad $f(x_i)$ para cada x_i

distribución de probabilidades : $f(x_i) \geq 0$ y normalizada $\sum_{x_i} f(x_i) = 1$

$f(x_i)$: toda la información posible sobre X

Variables aleatorias o estocásticas

Variables estocásticas continuas

→ distribución $f_X(x)$ debe ser continua a trozos

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b dx f_X(x) \quad \left(\text{área bajo la curva } f_X(x) \right)$$

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

Varias variables: Probabilidades conjuntas

$$X(S) \times Y(S) = \{(x_1, y_1), (x_1, y_2), \dots, (x_2, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_i, y_j), \dots\} :$$

$$\text{c/par ordenado } (x_i, y_j) \quad \leftrightarrow \quad \text{probabilidad conjunta } f(x_i, y_j) = P(X = x_i, Y = y_j)$$

vale para variables continuas

$$\rightarrow \text{ debe cumplirse } f(x, y) \geq 0 \quad \text{y} \quad \int \int dx dy f(x, y) = 1$$

Probabilidades conjuntas

covarianza :

$$\text{cov}(X, Y) = \int \int dx \, dy \, (x - \langle X \rangle) (y - \langle Y \rangle) f(x, y) = \langle X Y \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle$$

correlación de X e Y : $\text{cor}(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y}$ (adimensional)

X e Y independientes :

$$\triangleright f(x, y) = f_X(x) f_Y(y) \qquad \triangleright \langle X Y \rangle = \langle X \rangle \langle Y \rangle$$

$$\triangleright \text{var}(X + Y) = \text{var}(X) + \text{var}(Y) \qquad \triangleright \text{cov}(X, Y) = 0$$

contamos con $f(x, y)$ y la relación $Z = g(X, Y)$

$$\Rightarrow f_Z(z) = \int \int dx \, dy \, \delta(z - g(x, y)) f(x, y) \quad \text{(ejercicio)}$$

X e Y independientes : $f_Z(z) = \int \int dx \, dy \, \delta(z - g(x, y)) f_X(x) f_Y(y)$

$$\hookrightarrow \phi_Z(k) = \int \int dx \, dy \, e^{i k g(x, y)} f_X(x) f_Y(y)$$

en particular, cuando $g(x, y) = x + y \rightarrow \phi_Z(k) = \phi_X(k) \phi_Y(k)$ (ejercicio)

Distribución binomial

sólo dos resultados posibles , con probabilidades p y q ($p + q = 1$)

$$\hookrightarrow \text{distribución binomial} \quad P_N(n_1) = \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{n_2}$$

$$\langle n_1 \rangle = p N, \quad \sigma_N = \sqrt{N p q} \quad \rightarrow \quad \frac{\sigma_N}{\langle n_1 \rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}} \sqrt{\frac{1}{N}} \quad \Rightarrow \quad \frac{n_1}{N}_{(N \rightarrow \infty)} \simeq \frac{\langle n_1 \rangle}{N} = p$$

n_1 muy próximo a $\langle n_1 \rangle = p N$

N grande y p no muy pequeña $\leftrightarrow p N$ grande (válida para $n > 10$)

distribución gaussiana :

$$P_N(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_N} e^{-\frac{(n_1 - \langle n_1 \rangle)^2}{2\sigma_N^2}} \quad \text{Stirling: } n! \cong \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

$\leftarrow \langle n_1 \rangle \text{ y } \langle n_1^2 \rangle$

a veces , cuando $N \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$, con $p N = a$ (cte) $\ll N$

Stirling ...

distribución de Poisson :

$$P_N(n_1) = \frac{a^{n_1} e^{-a}}{n_1!} \quad \leftarrow \quad \langle n_1 \rangle = a$$

Distribución binomial : Caminata al azar

$$P_N(m) = \sqrt{\frac{1}{2\pi N}} e^{-\frac{m^2}{2N}}$$

longitud de paso ℓ $\rightarrow$ desplazamiento neto real : $x = m\ell$

N pasos $\rightarrow \Delta x = \ell \Delta m \Rightarrow$ como $P_N(x) \Delta x = P_N(m) \Delta m = P_N(m) \Delta x / \ell$

$$\hookrightarrow P_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\ell^2}} e^{-\frac{x^2}{2N\ell^2}}$$

n pasos por u / tiempo $\rightarrow N = nt$

$$\hookrightarrow \boxed{P(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}$$

coeficiente de difusión $D = n\ell^2/2$

Teorema del límite central

variable aleatoria X regida por $f_X(x)$ $\rightarrow$ promedio de N mediciones independientes

$$y_N = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} \quad \rightarrow \quad \text{¿ } f_Y(y_N) ?$$

definimos primero $z_N = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{\sqrt{N}} \quad (z_N \propto y_N)$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow \Phi(k) &= \int dz_N e^{ikz_N} f_Z(z_N) \\ &= \int dx_1 \dots dx_N e^{ik(x_1+x_2+\dots+x_N)/\sqrt{N}} f_X(x_1) f_X(x_2) \dots f_X(x_N) \\ &= \left[\phi_X \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) \right]^N \end{aligned}$$

$$(\sigma^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2) \quad \text{(ejercicio)}$$

$$\phi_X \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) = e^{ik\langle X \rangle/\sqrt{N}} \int dx e^{ik(x-\langle X \rangle)/\sqrt{N}} f_X(x) = e^{ik\langle X \rangle/\sqrt{N}} \left[1 - \frac{k^2}{2N} \sigma^2 + \dots \right]$$

Teorema del límite central

$$\phi_X\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right) = e^{ik\langle X \rangle / \sqrt{N}} \int dx \underbrace{e^{ik(x - \langle X \rangle) / \sqrt{N}}}_{f_X(x) = e^{ik\langle X \rangle / \sqrt{N}}} \left[1 - \frac{k^2}{2N} \sigma^2 + \dots \right]$$

$$\phi_X\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right) \text{ decrece con } k \rightarrow \Phi(k) = \left[\phi_X\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right) \right]^N \text{ aún más rápidamente}$$

todos los $\langle X^N \rangle$ finitos :

$$\Phi(k) = e^{ik\sqrt{N}\langle X \rangle} \left[1 - \frac{k^2}{2N} \sigma^2 + \mathcal{O}\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right)^3 \right]^N \approx e^{ik\sqrt{N}\langle X \rangle} e^{-\frac{k^2 \sigma^2}{2}} \quad (N \rightarrow \infty)$$

$$\hookrightarrow f_Z(z_N) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikz_N} \Phi(k) \simeq \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ik(z_N - \sqrt{N}\langle X \rangle) - \frac{k^2 \sigma^2}{2}}$$

... completando cuadrados ...

gaussiana: $\langle Z \rangle = \sqrt{N}\langle X \rangle$, σ

$$f_Z(z_N) \simeq \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{(z_N - \sqrt{N}\langle X \rangle)^2}{2\sigma^2}} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(z_N - \sqrt{N}\langle X \rangle)^2}{2\sigma^2}}$$

para $Y = Z/\sqrt{N}$

(promedio de X) :

$$f_Y(y_N) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{N}}{\sigma} e^{-\frac{(y_N - \langle X \rangle)^2}{2(\sigma/\sqrt{N})^2}}$$

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

(Reichl)

mecánica estadística : sistemas con muchos grados de libertad

(N partículas en un recipiente , o N sitios de red interactuando entre sí)

enfoque clásico $\rightarrow$ **ecuaciones de Hamilton**

$3N$ coordenadas y $3N$ impulsos generalizados (sin grados de libertad internos)

espacio de las fases Γ : $c / \mathbf{X}^N$ contiene $3N$ coordenadas y $3N$ momentos ($\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N$)
($6N$ dimensiones)



“microestados” : información microscópica del sistema

(“macroestados” : termodinámicos)

$\mathbf{X}^N$ conocido en algún $t \rightarrow$

(H^N hamiltoniano del sistema)

$$\dot{\mathbf{p}}_j = -\frac{\partial H^N}{\partial \mathbf{q}_j}$$

$$\dot{\mathbf{q}}_j = \frac{\partial H^N}{\partial \mathbf{p}_j}$$

j -ésima partícula

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

hamiltoniano **no** depende explícitamente de t : $H^N(\mathbf{X}^N) = E$ constante de movimiento
energía $\leftrightarrow$ sistema conservativo

microestado $\mathbf{X}^N$ se mueve según las ecs. anteriores $\rightarrow$

perfectamente determinado por condiciones iniciales $\Rightarrow$ trayectorias nunca se cruzan en Γ

en sistemas “termodinámicos” : *incertidumbre* sobre microestados (condiciones iniciales)
 $\rightarrow \mathbf{X}^N$ variable estocástica $6N$ -dimensional

podemos conocer valores medios , dispersión ...

densidad de probabilidad $\rho(\mathbf{X}^N, t) \rightarrow \rho(\mathbf{X}^N, t) d\mathbf{X}^N$ probabilidad para el
microestado en un entorno $d\mathbf{X}^N$ de $\mathbf{X}^N$ en t

normalización $(\forall t)$:

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

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

probabilidad en t de tener un estado en la región $R \subset \Gamma$:

$$P(R) = \int_R d\mathbf{X}^N \rho(\mathbf{X}^N, t)$$

incertidumbre pequeña sobre $\mathbf{X}^N \rightarrow \rho$ muy localizada

(se anula rápidamente lejos del valor medio)

... evoluciona manteniéndose localizada o esparciéndose (perdiéndose información)

¿ dinámica de sistemas continuos ?

densidad de probabilidad en $\Gamma \longleftrightarrow$ masa de fluido incompresible

normalización $\leftrightarrow$ conservación de la materia

aumento en $P(R)$ con el tiempo : probabilidad que fluye hacia *dentro* de $R \subset \Gamma$

$$S \text{ encierra a } R \quad \dot{\mathbf{X}}^N \equiv (\dot{\mathbf{q}}^N, \dot{\mathbf{p}}^N) \quad \frac{dP(R)}{dt} = - \oint_S \rho(\mathbf{X}^N, t) \dot{\mathbf{X}}^N \cdot d\mathbf{S}^N$$

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

$$\frac{dP(R)}{dt} = - \underbrace{\oint_S \rho(\mathbf{X}^N, t) \dot{\mathbf{X}}^N \cdot d\mathbf{S}^N}_{\text{flujo saliente a través de } S}$$

flujo saliente a través de $S \rightarrow$ teorema de Gauss

$$\frac{dP(R)}{dt} = \int_R \frac{\partial \rho(\mathbf{X}^N, t)}{\partial t} d\mathbf{X}^N = - \int_R \nabla_{\mathbf{X}^N} \cdot (\rho(\mathbf{X}^N, t) \dot{\mathbf{X}}^N) d\mathbf{X}^N$$

↙

$$\nabla_{\mathbf{X}^N} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_N}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_N} \right)$$

$\forall R \subset \Gamma \Rightarrow$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{X}^N, t) + \nabla_{\mathbf{X}^N} \cdot (\rho(\mathbf{X}^N, t) \dot{\mathbf{X}}^N) = 0}$$

**ecuación de
continuidad**

pero $\nabla_{\mathbf{X}^N} \cdot \dot{\mathbf{X}}^N = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right) = 0$ (por ecs. de Hamilton)

$\hookrightarrow$ ecuación de continuidad $\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \dot{\mathbf{X}}^N \cdot \nabla_{\mathbf{X}^N} \rho$

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

ecuación de continuidad $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\dot{\mathbf{X}}^N \cdot \nabla_{\mathbf{X}^N} \rho$

cambios temporales de ρ en un entorno fijo de Γ

evolución de ρ a medida que se desplaza el fluido : derivada total o convectiva

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{\mathbf{X}}^N \cdot \nabla_{\mathbf{X}^N} \quad \hookrightarrow \quad \frac{d\rho}{dt} = 0$$

$\rightarrow$ ρ constante alrededor de un punto del “fluido” en movimiento

(fluido incompresible)

definiendo $\hat{\mathcal{H}} \equiv \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial H^N}{\partial \mathbf{p}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_j} - \frac{\partial H^N}{\partial \mathbf{q}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right)$

ecuación de continuidad $\rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\hat{\mathcal{H}}\rho = -[H^N, \rho]$

$[\cdot, \cdot]$ corchete de Poisson

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\hat{\mathcal{H}}\rho = -[H^N, \rho]$$

operador de Liouville $\hat{L} \equiv -i\hat{\mathcal{H}} \rightarrow$

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = \hat{L} \rho$$

ecuación de
Liouville

$\hookrightarrow$ solución formal : $\rho(\mathbf{X}^N, t) = e^{-it\hat{L}} \rho(\mathbf{X}^N, 0)$

puede mostrarse que $\hat{L}$ es hermitiano (ejercicio) $\rightarrow$ ecuación de autovectores

$\hat{L} f_j = \lambda_j f_j$: autovalores λ_j reales , $\{f_j\}$ base ortonormal ($\rho \in$ espacio de Hilbert)

$$\hookrightarrow \rho(\mathbf{X}^N, 0) = \sum_j C_j f_j(\mathbf{X}^N) \quad \rightarrow \quad \hat{L} \rho(\mathbf{X}^N, 0) = \sum_j C_j \lambda_j f_j(\mathbf{X}^N)$$

solución de la ec. Liouville $\rightarrow \rho(\mathbf{X}^N, t) = \sum_j e^{-it\lambda_j} C_j f_j(\mathbf{X}^N)$

¡comportamiento oscilatorio!

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

solución de la ec. Liouville $\rightarrow \rho(\mathbf{X}^N, t) = \sum_j e^{-it\lambda_j} C_j f_j(\mathbf{X}^N)$

¡comportamiento oscilatorio!

¿¿¿!!! decaimiento al equilibrio termodinámico !!!??? ☹

Además , ecuaciones de Hamilton reversibles en t $\rightarrow$ si el sistema llegara al equilibrio ...

podría recorrer el camino inverso , y volver a la condición inicial (fuera del equilibrio) ☹

la mecánica clásica no predice el decaimiento al equilibrio termodinámico

ec. Liouville impone condición cuando el sistema ya alcanzó un estado estacionario :

$$\rho \text{ no depende explícitamente de } t \rightarrow \hat{L}\rho = 0 \Leftrightarrow [H_N, \rho] = 0$$