

Distribución de probabilidad en sistemas dinámicos

enfoque clásico → **ecuaciones de Hamilton**

espacio de las fases Γ : $\mathbf{c} / \mathbf{X}^N$ contiene $3N$ coordenadas y $3N$ momentos $(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)$
($6N$ dimensiones) ↘ “microestados” : información microscópica del sistema

en sistemas “termodinámicos” : *incertidumbre* sobre microestados

→ $\mathbf{X}^N$ variable estocástica $6N$ -dimensional

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

operador de Liouville $\hat{L} \equiv -i\hat{\mathcal{H}}$ → $i \frac{\partial \rho}{\partial t} = \hat{L} \rho$ **ecuación de Liouville**

$\hat{L}$ es hermitiano → autovalores λ_j reales , $\{f_j\}$ base ortonormal

$\rho(\mathbf{X}^N, 0) = \sum_j C_j f_j(\mathbf{X}^N)$ → $\rho(\mathbf{X}^N, t) = \sum_j e^{-it\lambda_j} C_j f_j(\mathbf{X}^N)$ **!!!oscilatoria!!!**

El operador densidad

ensamble : M sistemas idénticos macroscópicamente , en los diferentes microestados posibles

valor medio temporal de cualquier variable dinámica = promedio sobre el ensamble

promedio de $\hat{A}$ sobre todo el ensamble :

$$\langle \hat{A} \rangle_M(t) = \frac{1}{M} \sum_{\text{ens}} \langle k, t | \hat{A} | k, t \rangle = \sum_k \omega_k A_k(t)$$

peso estadístico $\omega_k = M_k/M$, M_k sistemas en el estado $|k, t\rangle$

operador densidad :
$$\hat{\rho} = \sum_k \omega_k |k, t\rangle \langle k, t| \quad \rightarrow \quad \langle \hat{A} \rangle_M(t) = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A})$$

(cq. variable $\hat{A}$)

▷ $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$

▷ $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$

▷ $\rho_i \equiv \rho_{ii} \geq 0$ (cualquier base)

▷ $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1 = \sum_i \rho_i \Rightarrow 0 \leq \rho_i \leq 1$

$\hookrightarrow \text{Tr}(\hat{\rho}^2) \leq 1 \rightarrow \sum_{i,j} |\rho_{ij}|^2 \leq 1$

Evolución de sistemas cuánticos

$$i\hbar \frac{d}{dt} |k, t\rangle = \hat{H} |k, t\rangle \quad (\text{ec. Schrödinger})$$

$\hat{A}$ independiente de t en $|k, t\rangle$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle k, t | \hat{A} | k, t \rangle = \langle k, t | [\hat{A}, \hat{H}] | k, t \rangle$$

$$\hookrightarrow i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_M = i\hbar \text{Tr} \left(\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \hat{A} \right) = \text{Tr} \left(\hat{\rho} [\hat{A}, \hat{H}] \right) = \text{Tr} \left([\hat{H}, \hat{\rho}] \hat{A} \right)$$

válida para cualquier $\hat{A} \rightarrow$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

ecuación de Liouville cuántica
(ecuación de Liouville - von Neumann)

operador de Liouville : $\hat{L} = \frac{1}{\hbar} [\hat{H}, \cdot] \rightarrow i \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{L} \hat{\rho} \rightarrow \hat{\rho}(t) = e^{-it\hat{L}} \hat{\rho}(0)$

base (ortonormal) $\{|E_n\rangle\}$ de autofunciones de $\hat{H}$

$$\left(\sum_n |E_n\rangle \langle E_n| = \hat{I} \right)$$

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{n,m} \langle E_n | \hat{\rho}(0) | E_m \rangle e^{-(i/\hbar)(E_n - E_m)t} |E_n\rangle \langle E_m|$$

!!!oscilatorias!!!

Teoría de información (Balian)

descripciones dinámicas **no** predicen relajaciones de sistemas termodinámicos
(clásica o cuántica)

→ mecánica estadística : sistemas en equilibrio termodinámico

↪ **teoría de información** (inteligencia artificial, neurociencias, sist. no lineales, cuántica, etc.)

$-k \ln \hat{\rho}$ (k constante) valor medio en un ensamble :

$$S \equiv \langle -k \ln \hat{\rho} \rangle_M = -k \operatorname{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k \sum_j \rho_j \ln \rho_j \quad (\text{base para } \hat{\rho} \text{ diagonal})$$

$$\hookrightarrow 0 \leq \rho_j \leq 1 \quad (\text{cualquier base}) \quad \Rightarrow \quad \mathbf{S \geq 0}$$

$$(0 \ln 0 = 0)$$

Teoría de información

$$S = -k \operatorname{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k \sum_j \rho_j \ln \rho_j \quad (\hat{\rho} \text{ diagonal})$$

$$\hookrightarrow 0 \leq \rho_j \leq 1 \text{ (cualquier base)} \Rightarrow S \geq 0$$

ensamble **puro** : todos los $\rho_j = 0$ excepto uno ($\rho_\ell = 1$) $\Rightarrow S = 0$

máxima información $\rightarrow S$ mínima

veremos que S máxima cuando ρ_j todos iguales $\leftrightarrow$ mínima información

S cuantifica la falta de información o la incertidumbre

$\hookrightarrow$ **entropía de información** o **entropía estadística**

en general para un sistema regido por $\{P_j\}$:

$$S \equiv -k \sum_{j=1}^M P_j \ln P_j$$

$$M \text{ estados equiprobables} \rightarrow P_j = \frac{1}{M} \Rightarrow S = k \ln M$$

S creciente con M

Entropía de información (entropía estadística)

dos sistemas independientes :

sistema A , con ℓ resultados posibles con probabilidades p_i ($i = 1, \dots, \ell$)

sistema B , con m resultados posibles con probabilidades q_j ($j = 1, \dots, m$)

probabilidad de tener simultáneamente resultado i para A y j para B : $\pi_{ij} = p_i q_j$

($\{p_i\}$ y $\{q_j\}$ normalizadas $\rightarrow \{\pi_{ij}\}$ normalizada)

entropía para el conjunto :

$$\begin{aligned} S_{A+B} &= -k \sum_{i,j=1}^{\ell,m} \pi_{ij} \ln \pi_{ij} = -k \sum_{i,j=1}^{\ell,m} p_i q_j \ln (p_i q_j) && \text{(ejercicio)} \\ &= -k \underbrace{\left(\sum_{i=1}^{\ell} p_i \ln p_i \right)}_{S_A} \underbrace{\sum_{j=1}^m q_j}_1 -k \underbrace{\left(\sum_{j=1}^m q_j \ln q_j \right)}_{S_B} \underbrace{\sum_{i=1}^{\ell} p_i}_1 = S_A + S_B \quad \checkmark \\ &&& \text{\textcolor{green}{S es aditiva}} \end{aligned}$$

sistemas termodinámicos : leve interdependencia entre subsistemas , **no** afecta la aditividad

... variables continuas ...

(ni otras variables extensivas)

Entropía de información (entropía estadística)

Principio de máxima entropía (estadística) :

La entropía estadística de un sistema alcanza el máximo compatible con los vínculos impuestos.

→ no hay razón para privilegiar un estado particular de antemano

maximización de la entropía : método variacional

↔ vínculos mediante **multiplicadores de Lagrange**

► distribución de probabilidad para M eventos , único vínculo : normalización $\sum_j P_j = 1$

alrededor de la solución $\{P_j\}$ (máximo) :

$$\delta \left[-k \sum_{j=1}^M P_j \ln P_j + \alpha \sum_{j=1}^M P_j \right] = 0$$

Principio de máxima entropía estadística

$$\delta \left[-k \sum_{j=1}^M P_j \ln P_j + \alpha \sum_{j=1}^M P_j \right] = 0 \quad (\text{variaciones infinitesimales } \{\delta P_j\})$$

$$\hookrightarrow \sum_{j=1}^M \delta P_j \left[-k \ln P_j + (\alpha - k) \right] = 0$$

debe anularse para cualquier conjunto $\{\delta P_j\}$ $\rightarrow [] = 0 \Rightarrow P_j = e^{\frac{\alpha}{k} - 1}$

todas las P_j iguales : $\sum_j P_j = 1 \Rightarrow P_j = \frac{1}{M}$

además

$$e^{\frac{\alpha}{k} - 1} = \frac{1}{M} \Rightarrow \alpha = k(1 - \ln M)$$

Principio de máxima entropía estadística

▷ vínculo adicional

$$\bar{f} = \sum_{j=1}^M P_j f_j$$

maximización similar a la anterior , con otro multiplicador de Lagrange β :

$$\sum_{j=1}^M \delta P_j \left[-k \ln P_j + (\alpha - k) + \beta f_j \right] = 0$$

$$\hookrightarrow P_j = e^{(\frac{\alpha}{k}-1)+\frac{\beta}{k}f_j}$$

normalización :

$$e^{\frac{\alpha}{k}-1} \sum_{j=1}^M e^{\frac{\beta}{k}f_j} = 1 \quad \rightarrow$$

función partición :

$$Z \equiv e^{1-\frac{\alpha}{k}} = \sum_{j=1}^M e^{\frac{\beta}{k}f_j}$$

Principio de máxima entropía estadística

$$P_j = e^{(\frac{\alpha}{k}-1)+\frac{\beta}{k}f_j} \quad \text{y} \quad Z \equiv e^{1-\frac{\alpha}{k}} = \sum_{j=1}^M e^{\frac{\beta}{k}f_j} \quad \Rightarrow \quad P_j = \frac{e^{\frac{\beta}{k}f_j}}{\sum_{\ell=1}^M e^{\frac{\beta}{k}f_\ell}} \quad (\text{normalizada})$$

multiplicador β :

$$\bar{f} = \sum_{j=1}^M P_j f_j = \frac{\sum_{j=1}^M f_j e^{\frac{\beta}{k}f_j}}{\sum_{j=1}^M e^{\frac{\beta}{k}f_j}}$$

$$\beta \rightsquigarrow \alpha$$

generalización para mayor número de vínculos inmediata

OJO con sobredeterminar el sistema