

# Mekanika Estatistikoaren Oinarriak

---

## 6. GAIA

### Mekanika estatistikoaren oinarriak, hiru urratsetan

---

#### Chandler

Gure helburua izango da termodinamikaren oinarri molekularra aztertzea edo, orokorrago esanda, honako galdera honi erantzutea: aztertu beharreko partikulek (atomoak, molekulak, elektroiak, nukleoak, ...) partikulen arteko elkarrekintza ezagunez zenbait lege mikroskopikori segitzen badiote, zein dira horrelako partikula osatzaileen kopuru handiaz osatutako sistemaren beha daitezkeen propietateak? Hots, aztertu nahi dugu zer erlazio, zer lotura, dagoen dinamika mikroskopikoaren edo fluktuazioen (Schrödinger-en higidura-ekuazioak edo Newton-en higidura-ekuazioek gobertatuta) eta sistema handietan behatutako propietateen artean (bero-ahalmena edo egoera-ekuazioa, esaterako).

Gorputz anitzez osatutako sistema handien higidura-ekuzioak ebaztea hain konplikatu da ezen gaurengun ordenadoreek ere ia-ia ezin dutela. Pentsa daiteke partikulen kopuruak gora eginten duen heinean sistema mekanikoarekin lotutako propietateak gero eta konplexuagoak, ilunagoak, egoiten direla, eta, ondorioz, ezinezkoa izango dela erregulartasunen bat aurkitzea sistema makroskopikoaren portaeran. Dena dela, ezaguna da oinarrikoa termodinamikatik, sistema handiak, neurri batean nahiko ordenatuak direla. Horren adibidea honako hau da: oreka termodinamikoan, sistema makroskopiko batean egindako behaketak aldagai gutxi batzuen bidez ezaugarritu daitezke. Izan ere, hauxe izango da gure jarrera: partikula anitzez osatutako sistemen portaera zuzentzen dituzten lege estatistikoen ondorioak direla beha daitezkeen erregulartasun horiek. Modu horretan, beraz, sahiestuko dugu  $N$ -partikulen dinamika zehazki ebatzi behar izatea, eta onartuko dugu probabilitateen bidezko estatistikak era egokian deskribatzen duela neurketa makroskopiko batean behatzen duguna.

“Neurketa” hitza garrantzitsua da. Esaterako, imagina dezagun gorputz anitzeko sistema bateko partikula bakar baten denborako eboluzioa behatzen dugula; partikularen energia, momentua eta haren posizioa etengabe oszilatzen egongo dira, eta propietata horietatik edozein erabat aldatuko litzateke perturbazio txikiaren eraginean. Horren zoriozkoa den propietate bat era errepikagarrian neurtzea ia ezinezkoa da, neurketa bera ere perturbazioa baita. Aregehiago, gorputz anitzeko sistema ba-

ten denborako eboluzioa zehazki irudikatu ahal izateko, hasierako aldiuneren batean aldagien kopuru makroskopikoa ( $\approx 10^{23}$ ) finkatu egin behar da. Aldagai horiek dira partikula guztien posizioak eta momentuak, partikulak klasikoak direnean; edo zenbakien zerrenda batzuk, partikula kuantikoak direnean. Zerrenda horretan finkatu beharreko aldagairen baten balioa okerra bada, sistemaren denborako eboluzioa ez da determinista izango, eta denborako eboluzioarekiko mendekoa den behaketa ez da errepikagarria izango.  $10^{23}$  aldagi kontrolpena izatea gugandik at dago. Horren ondorioz, propietate sinpleei, aldagaien kopuru txikiz kontrolatu daitezkeenei, so egiten diegu. Fisikako edo Biologiako zenbait esparratutan, agian, ez da hain erraza propietate sinple horiek identifikatzea. Dena dela, ikuspegi filosofikoa erabiliz, zientzilariak behaketengana hurbiltzen dira jakiten saiatuz aldagien zein kopuru txikiren bidez lor daitekeen fenomenoak errepikatzea.

Fenomeno errepikagarriak estatistikaren bidez aztertzeak ez du esan nahi deskripzioak lausoak edo ez-deterministak izango direla. Alderantziz, kantitate fisiko askoren balioek ia-ia konstante eta haien batez besteko balioen berdinak dirautela aurrean ahal izango dugu, eta, berebat, oso gutxitan erakusten dutela detektagarriak diren desbidazioak. (Esaterako, gas apurtxo bat duen bolumen txikitxo bat isolatzen badugu, gas baten 0,01 mol, energiaren batez bestekoarekiko energiaren desbidazio erlatiboa  $\approx 10^{-11}$  da. Neurketa bakar batean  $10^{-6}$  balioko desbidazio erlatiboa antzemateko probabilitatea  $\approx 10^{-3 \times 10^{15}}$  da.) Jo ezazu honako hau erregela erabilgarritzat: partikula anitzeko sistema baten behagarri bat beste zenbait propietate makroskopikoren kopuru txikiz finka badaiteke, behagarri hori mekanika estatistikoaren bidez deskribatu daitekeela onartuko dugu. Izan ere, horrexegatik orekako termodinamikan aplikatuz adierazten da mekanika estatistikoaren erabilera.

### Metodo estatistikoa eta multzoak

Pentsa dezagun gorputz anitzeko sistema bat egoera mikroskopiko jakin batean ikustea posible dela, nahiz eta ezinezkoa den, jakina. Horrelako egoera ezaugarritzeko aldagaien kopuru izugarri handia behar izango genuke. Adibidez, demagun sistema dela Schrodinger-en ekuazioari segitzen dion sistema:

(6.1)

Adierazpen horretan, beti legez,  $2\pi\hbar$  Planck-en konstantea da,  $H$ , hamiltondarra eta,  $|\phi\rangle$ , egoera-bektorea.  $|\phi\rangle$  egoera zehazteko  $N$ -ren (sistemaren partikula kopurua) ordenako aldagein kopurua behar dugu.

Azter dezagun, adibidez, soluzio geldikorrak, honako hauek:

$$H|\phi_\nu\rangle = E_\nu|\phi_\nu\rangle \quad (6.2)$$

Horiek eta sistema mekaniko kuantiko erraz eta ezagun batzuk: hidrogenoaren atomoa edo kutxa batean dauden elkarrekinzari gabeko pertikulak. Horrelako kausan,  $\nu$  indizeak adierazten du  $D \cdot N$  kopuruko zenbaki kuantikoen multzoa ( $D$  da dimentsionalitatea).

Behin hasierako egoera finkatu dugula, posiblea balitz, etorkizuneko egoera, edo-zein aldiunetan, lortzen da Schrödinger-en ekuazioa integratuz.

Sistema klasikoetan, fase-espazioko puntuak erabiltzen dira, honako haue:

$$(r^N, p^N) \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (6.3)$$

Adierazpen horretan,  $\mathbf{r}_i$  eta  $\mathbf{p}_i$  dira  $i$  partikularen koordenatu eta momentu konjugatuak, hurrenez hurren. Fase-espazioko puntuek sistema klasikoaren egoera mekanikoa (mikroskopikoa) erabat ezaugarritzen dute; eta, espazio horretan, fluxua determinatzen da Newton-en higidura-ekuazioen ( $F = ma$ ) integrazioaren bidez; gainera, fase-espazioko hasierako puntuak finkatzen ditu hasierako baldintzak.

Saia zaitez denborako eboluzio hori –ibilbidea– imaginatzen. Alboko irudian ikus daitekeen moduan, eboluzioa “egoeren espazio”ko (fase-espazioa, sistema klasikoaren kasuan; edo  $|\phi\rangle$  egoerek eratzen duten Hilbert-en espazioa, sistema kuantikoaren kasuan) lerroaren bidez adieraz daiteke. Ibilbide horretan zehar sistema ibilarazteko, aldagaien kopuru txiki bat kontrolatzen da: esaterako,  $E$  energia osoa,  $N$  partikula kopurua osoa eta  $V$  bolumen osoa finka ditzakegu. Lotura horiek ibilbidea egoera-espazioko “gainazal” batean kokatzen dute -nahiz eta gainazalaren dimentsioa, oraindik ere, izugarri handia den.

Mekanika estatistikoaren oinarritzko kontzeptu bat honako hau da: denbora nahikoan itxaronez gero, sistema kontrolpean mantentzeko ezarri ditugun baldintza guztiekin bateragarriak diren egoera mikroskopiko guztietatik (edo ia guztiengandik nahi den hurbil dauden) egoeretatik pasatuko da sistema. Onar dezagun hori gertatzen dela, eta demagun sistema egoera-espazioan gora eta behera dabilela, aldiberean, sisteman,  $N$  neurketa independente asko egiten ditugunean. Horrelako neurketatik  $G$  propietate jakinaren behatutako balioa honako hau da:

$$G_{\text{behatuta}} = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N G_a \quad (6.4)$$

Adierazpen horretan,  $G_a$  da  $a$ -garren neurketan lortutako  $G$ -ren balio. Neurketa oso laburra da, hain laburra ezen  $a$ -garren neurketan sistema egoera mikroskopiko bakar batean daogela onar daitekeela. Honako era honetan bana dezakegu aurreko batukaria:

$$G_{\text{behatuta}} = \sum_{\nu}^{[\text{Neurketetan/egoerabehatudenkopurua}]} G_{\nu} \quad (6.5)$$

Adierazpen horretan,  $G_{\nu} = \langle \nu | G | \nu \rangle$  da  $G$ -ren itxarotako balioa, sistema  $\nu$  egoeran dagoenean. Kortxeteen artekoa da  $\nu$  egoeran sistema behatzeko probabilitatea edo pisua, neurketan egiten direnean. Gogoan izan onartu dugun honako hau: denbora nahiko luzearen buruan, sistemak egoera guztiak bisitatu ditu. Probabilitateari edo  $\nu$  egoeran sistemak pasatutako denbora-tarteari  $P_{\nu}$  ikurra esleitzen diogu, eta, beraz, honako hau idatz daiteke:

$$G_{\text{behatuta}} = \sum_{\nu}^N P_{\nu} G_{\nu} \equiv \langle G \rangle \quad (6.6)$$

$\langle G \rangle$  ikurraren bidez adierazten den batezbesteko-eragiketari ( $G_{\nu}$ -en batuketa) *multzoko batez bestekoa* deritzo. “Multzo” hori da posibleak diren mikroegoera guztiek osatutako multzoa -egoera horiek guztiak dira sistema makroskopikoki ezaugarritzen duten loturekin bateragarriak diren egoerak. Esaterako, *multzo mikrokanonikoa* da  $E$  energia finkoko eta tamaina finkoko (normalean, tamaina  $N$  molekula kopuruaren eta  $V$  bolumenaren bidez adeirazten da) egoeren multzoa. Beste adibide bat, *multzo kanonikoa* tamaina finkoko egoera guztiak barneratzen ditu, horietan energiak fluktuatu dezake. Multzo mikrokanonikoa egokia da sistema isolatua deskribatzeko; multzo kanonikoa, aldiz, egokia da iturri termiko batekin kontaktuan dagoen tamaina finkoko sistema deskribatzeko.

Behatzen duguna multzo-batezbestekoa da; hots,  $\langle G \rangle$ . Ideia horren jatorria honako hau da: neurketak denbora-tarte luzean egiten dira, eta sistema egoera-espazioan zehar gora eta behera dabilenez, denbora-batezbestekoa eta multzo-batezbestekoak berdinak dira. Nahiz eta berdintza hori, denborako batez bestekoaren eta multzo-batezbestekoaren artekoa, arrazonagarri izan, ez da arinkeria. Berdintza hori betetzen duten sistema dinamikoek *ergodiko* deritze. orokorrean, ez da erraza ergodizitatea betetzen denetz jakitea, nahiz eta, ustez, interesa duten Izadiko sistemetan betetzen da. (Batzuetan betetzen da sistema oso txikietan ere: molekula poliatomikoetan, esaterako. Izan ere, kinetika molekulabakarren ohiko teoriak horretan dautza.)

Demagun Schrödinger-en ekuazioaren egoera geldikorrak erabiltzea bururatzen zaizula mikroegoerak deskribatzeko. Sistema egoera geldikor batean benetan badago hasierako aldiunean, egoera geldikor horretan geratuko da betiko, eta sistema, beraz, ez da ergodikoa. Baina gorputz anitzez osatutako sistema batean, zeinean egoeren energia-mailen arteko diferentzia hain txikia den ezen energia-mailek jarraitua osatzen dutela, horrelako sistema batean, esan bezala, beti daude perturbazio-edo/eta zorizkotasun-iturriak (tangaren paretak, esaterako), eta iturri horiek egiten dute ezinezko betiko egoera geldikor batean egotea.

Mekanika estatistikoaren lehen suposizioa -propietate baten hautemandako balioa propietatearen multzo-batezbestekoa dela- arrazonagarria da, beraz, behaketa denbora luzean egiten bada edo behaketa bada neurketa independente askoren arteko batez besteko balioa. Izan ere, bi egoerak berdinak dira “denbora luze”ak sistemaren *lasaitze-denbora* baino denbor-tarte askoz handigoa adierazten badu. Sistema, molekula mailan, kaotikoa dela onartzen badugu, orduan, denbora-tarte jakin baten ostean  $\tau_{\text{lasaitze}}$  lasaitze-denbora- sistemak hasierako baldintzei buruzko oroipen (horrekiko koerlazioa, hain zuzen) osoa galduko du. Beraz, neurketa bat  $\tau_{\text{neurketa}} = N\tau_{\text{lasaitze}}$  betetzen duen denbora-tartean egiten bada, neurketa horri  $N$  behaketa independente dagokiela esan daiteke.

Normalean, aztertzen ditugunak dira sistema makroskopikoetan denbora-tarte nahiko txikietan egindako neurketak, eta horrelako egoeretan ere aplikagarria da multzo-batezbestekoa. Hori ulertzeko, imagina dezagun honako eredu hau: behatzen den sistema makroskopikoa beste sistema makroskopiko askok osatutako azpisistemen multzoan banatuko dugu. Azpisistema horiek nahiko handiak badira, onargarri da suposatzea azpisistema bateko portaera molekularra eta azpisistema hura inguratzen

dutenetakoa ez daudela koerlazonaturik. Horrelako azpisistema batean zeharreko distantzia *koerlazio-luzera* edo *korelazio-tartea* baino handiagoa dela esan ohi da.

## McQuarry

### Multzoz-batezbestekoak

Gure helburua da propietate termodinamikoak kalkulatzeko, propietate molekularren funtzioan. Aztertutako beharrek sistema osatzen duten molekulen egitura ezaguna izanik eta molekula horien arteko elkarrekintza potentzialaren eitea ezagututa, propietate termodinamikoak, entropia energia askea, besteak beste, kalkulatzeko nahi izango dugu. Lehenik eta behin, zenbait propietate mekaniko kalkulatzeko dugu: esaterako, presioa, energia, bolumena. Horiek guztiak kantitate mekaniko kuantikoak edo kantitate mekaniko klasiakoak dira. Horrelakoak, hots, mekanikoak ez direnak ere aztertutako ditugu, termodinamikaren erlazioak erabiliz. Mekanikoak eta ez-mekanikoak diren propietateak honako ezbedardintzeko erabilgarriak izan daitezke honako hau: propietate mekanikoak defini daitezke tenperatura aipatu gabe; aldiz, propietate ez-mekanikoen deinizioan tenperaturak berak parte hartzen du.

Azter dezagun sistema makroskopiko jakin bat, 1 litro ur edo disoluzio gazia. Sistema bat erabat ezaugarritu dezakegu, makroskopikoki, parametro kopuru txikiaren bidez: esaterako, bolumena, kontzentrazioa edo dentsitatea, eta tenperatura. Sistemaren koplexutasun-maila edozein izanda ere, haren deskripzioa egiteko parametro kopurua txikia baino ez da beharrezkoa. Beste lade batetik, mikroskopikoki, egoera kuantikoen kopuru izugarri handia izango da bateragarri finkatutako propietate makroskopikoekin.

Badakigu  $N$  gorputzez osatutako sistema isolatuaren endakapena  $10^N$ -ren ordenakoa dela, energia guztietarako, energia txikienetarako izan ezik. Horren arabera, 1 litroko sistema edo disoluzio gazia  $10^N$ -ren ordenako kopuruan posibleak diren egoera kuantikoren batean egon daitezke. Guretzat, ezinezkoa litzateke jakitea  $10^N$  egoera posible horien guztien artean zeinetan dagoen sistema. Haatik, sistemaren egoera ezagutu behar dugu propietate termodinamiko mekanikoren bat, presioa esaterako, kalkulatu nahi badugu, behintzat, zeren horietako edozein egoeratan propietate mekanikoen balioa, orokorrean, ezbedinak izaten dira. Ebaztezina dirudien problemaren aurrean gaude, antza denez.

Puntu honetan, Maxwell-ek, Boltzmann-ek eta, bereziki, Gibbs-ek egindako lana berreskuratu behar dugu. Haiek erabili zuten hurbilketaren bertsio modernoaren (kuantikaren ostekoa) arabera, edozein propietate termodinamiko mekanikoren (presioa, adibidez) balioa lortzeko, sistema makroskopikoki ezaugarritzeko finkatu beharreko parametroen kopurua txiki horrekin bateragarriak diren egoera kuantiko guztietan kalkulatu behar da propietate termodinamiko mekaniko hura. Balio kalkulatu berri horien batezbestekoa kalkulatzeko da; horretarako, posibleak diren egoera kuantiko guztiei pisu berbera esleitzen zaie. Honako hau *postulatzen* dugu: batez besteko propietate mekaniko hori parekoa den propietate termodinamiko bati dagokio. Esaterako, postulatu dugu batez besteko energia termodinamikoari dagokiola, eta batez besteko presioa termodinamikoari dagokiola. Antza denez, erraz kalkulatu daitezke bateragarriak diren egoera kuantiko guztietan propietate mekanikoen batezbestekoa. Dena dela, hori egin baino lehen, hori lortzeko erabili beharreko

prozedura argitu duten zenbait kontzeptu aurkeztuko dugu.

Hasteko, Gibbs-ek definitutako sistemen multzoa aurkeztuko dugu. Multzo bat da sistemen sorta (birtuala, asmatutakoa) handi bat:  $\mathcal{A}$  da sistemen kopurua; sorta horretako sistema guztiak dira aztertu behar den sistema termodinamiko jakinaren maila termodinamikoko (makroskopiako) kopiak. Adibidez, demaguna aztertu beharreko sistemen bolumena  $V$  dela, sistemak osagai bakar baten  $N$  partikula dituela, eta ezaguna dela sistemen energia  $E$  dela. Hots, sistema isolatua da, eta haren  $N$ ,  $V$  eta  $E$  finkoak dira. Orduan, multzoaren bolumena  $\mathcal{A}V$  da, multzoak  $\mathcal{A}N$  partikula izang ditu, eta multzoaren energia  $\mathcal{E} = \mathcal{A}E$  izango da. Multzo horretan dauden sistema guztiak  $V$  bolumeneko tanga dauden eta elkarrakiziorik gabeko  $N$  molekula dituzten sistema mekaniko kuantikoak dira. Molekulen arteko indarrak eta  $N$  eta  $V$  balioak nahikoak dira Schrödinger-en ekuazioaren  $E_j$  autobalioak eta horiekin lotutako  $\Omega(E_j)$  hendakapenak lortzeko. Energia horiek dira  $N$  gorputzez osatutako sistemari dagozkion energia bakarrak. Beraz, sistemen  $E$  energia finkoak  $E_j$  autobalioetako bat izan behar du, eta, ondorioz, badakigu  $\Omega(E)$  hendakapena dagokiola sistemari. Kontura zaitez  $\Omega(E)$  egoera kuantiko ezberdin daudela sistemari buruz ezagutzen dugun informazio apurrarekin bateragarriak direnak; informazio apur hori da  $N$ ,  $V$  eta  $E$ . Multzoko sistema guztiak termodinamikoki berdinak izan arren, mikroskopiakoki (maila molekularrean) ez dute berdinak izan behar multzoko sistemek. Kontuan izan oraindik ez dugula ezertxo ere esan  $\Omega(E)$  egoera mekaniko kuantiko posibleekiko multzokideen banaketari buruz.

Sistemen multzoa baldintza bat betetzera behartuko dugu; hots, *probabilitatearen a priori berdintzaren printzipioa* bete behar dute. Hori adierazteko beste modu bat honako hau da: exijituko dugu  $\Omega(E)$  egoera kuantiko guztiak kopuru berebean agertu behar dira multzoan. Hots,  $\Omega(E)$  posibleak diren egoeren artean zein izan daitekeen garrantzitsuago ez dakigunez, ez dugunez informaziorik horri buruz, denak aztertu behar ditugu modu berean; hau da, probabilitatearen *a priori* berdintza erabili behar dugu.  $\Omega(E)$  egoera mekaniko kuantiko denak dira  $N$ ,  $V$  eta  $E$  balioekin, dugun informazio bakarra, bateragarriak. Argi dago multzoan dauden sistemen kopuruak  $\Omega(E)$  zenbakiaren anizkoitza izan behar duela. Multzoko sistemen kopurua zenbaki oso handia da, eta nahi den handi egin dezakegu kopuru hori multzoa bikoiztuz, hirukoituz ... Probabilitatearen *a priori* berdintzaren printzipioaren aukerako interpretazioa honako hau da:  $(N, V$  eta  $E)$  *finkoko sistema isolatua probabilitate berberarekin egon daiteke*  $\Omega(E)$  *posibleak diren egoera kuantikoetan*.

Egin dezagun honako definizio hau: propietate mekaniko baten multzo-batezbestekoa da propietate horren multzokide guztietan kalkultzen den batezbestekoa, kalkulua egiteko probabilitatearen *a priori* berdintzaren printzipioa erabiliz. Beraz, honako hau postulatzen dugu: propietate mekaniko baten multzo-batezbestekoa eta propietate mekanikoa berdinak dira.

Aurreko azterketatik bi dira ondorio aipagarriak, nahiz eta biek ez duten eragin praktikorik. Onartu dugu adibide moduan erabilitako sistemen energia  $E$ , finkoa dena, izan dela. Haatik, badakigu mekanika kuantikotik,  $E$  energiaren balioekin lotuta beti dagoela  $\Delta E$  ziurgabetasuna. Termodinamikaren ikuspuntutik, zailtasun horrek ez dauka inolako eraginik, eta, beraz, zuzenean baztertuko dugu. Agartzen den bigarren zailtasunaren azalpena emateko mekanika kuantikoaz apurtxo bat gehiago jakin behar da. Esan bezala, multzoko sistemak energiaren  $E$  autobalioko posibleak diren  $\Omega(E)$  autoegoeraren batean daude.  $\Omega(E)$  autofuntzioak aukeratzea, neurri ba-

tean, arbitrarioa da, autofuntzio horien bidez eratutako edozein konbinazioa lineal autofuntzioa ere baita. Aregehiago, sistema mekaniko kuantiko bat, orokorrean, ez da  $\Omega(E)$  egoera jakin horietako batean egongo, baizik eta horiek eratzen duten konbinazio linealen batean. Beraz, esan gabe onartu izan dugu  $N$ ,  $V$  eta  $E$  finkoko horietako sistema baten egoera “egoera purua” izango dela, nahiz eta  $N$ ,  $V$  eta  $E$  finkoko sistema “egoera nahastu” batean egongo den, gehien bat; hots, egoera puruek osatzen duten konbinazio linealen batean. Edozein kasutan, zailtasun hori ez dugu kontuan hartu behar, zeren ondo eginez gero lortzen diren emaitzak eta orain arte onartu dugna onartuz lortzen direnak berdin antzekoak baitira.

Laburbil dezagun orain arte egin dugun guztia: gure helburua da propietate mekaniko baten multzo-batezbesteko bat kalkulatzeko, eta horixe da hari dagokion propietate termodinamikoaren berdina. Esan dugunez, multzo-batezbestekoa kalkulatzeko erraza da, eta, izan ere, horixe da hemendik abiatuta egingo duguna. Schrödinger-en hitzetan: “Termodinamika estatistikoan, oinarrian, problema bakarra dago:  $E$  energia kantitate jakina sistema identikoen artean banatzeko. Agian, argiago: sistema identikoz osatutako multzoaren banaketa lortzeko, sistema egon daitekeen egoeren artean; jakinik, multzoaren energia  $E$  konstantea dela.”

Orain arte esanadkoaren arabera,  $N$ ,  $V$  eta  $E$  finkoak dituzten sistemez osatutako multzoa aztertutako dugu. Horrelako multzoari *multzo mikrokanoikoa* deritzo, eta azterketa teorikoak egitea baliagarria da oso. Praktiakoagoak diren azterketak egiteko, dena den, ez dira isolatuak diren sistemak aztertzen, baizik eta tenperaturara finkoa, energia izan beharrean, dituzten sistemak aztertzen dira. Termodinamika estatistikoan gehien erabiltzen den multzoa *multzo kanonikoa* da; multzo horretako sistema osatzaileek  $N$ ,  $V$  eta  $T$  dute finkaturik. Askotariko multzoak daude, izan ere, multzo bana dago multzoko sistema bat ezaugarritzeko behar diren aldagai-sortako.

### Banaketa probabeenaren metodoa

Azter dezagun  $N$ ,  $V$  eta  $T$  aldagai termodinamiko independenteez ezaugarritutako sistema esperimentalak. Horrelako sistemez osatutako multzo birtuala honako era honetan eraiki dezakegu. Sistema horietako bakoitza  $V$  bolumeneko tanga ixten dugu; tangaren paretak isotermoak dira, eta molekulen fluxuarekiko iragaztezinak. Sistemek osatutako multzo osoa  $T$  tenperaturan dagoen bero-iturriarekin ukipen termikoan jartzen dugu. Oreak lortutakoan, multzo osoaren tenperatura unifromea da:  $T$ . Sistema bakoitza inguratzen dagoen pareta isotermoa denez, multzoko sistema denek dituzte  $N$ ,  $V$  eta  $T$  berberak. Multzoa bera termikoki isolatzailea den paretaz (pareta adiabatikoaz, beraz) inguratzen dugu; ondorioz,  $\mathcal{N}$  partikula kopurua,  $\mathcal{V}$  bolumena eta gutxi gorabeherako  $\mathcal{E}$  energia duen sistema isolatua da multzoa. (Energiaren  $\mathcal{E}$  balio zehatzak ez du garrantzirik.) Multzo kanonikoko  $\mathcal{N}$  multzokide bakoitzaren tenperatura  $T$  da.

Multzo kanonikoko multzokideak isolatuak ez direnez, kontrara, tenperatura finkoan daudenez, haien energia ez dago balio jakin batean finkaturik. Ondorioz, multzo kanonikoko multzokide bakoitzaren kasuan energiaren espektro osoa kontuan hartu beharko dugu. Demagun sistema baten egoera kuantikoen energiaren autobalioak honako hauek direla:  $E_1(N, V), E_2(N, V), \dots; E_{j+1} \geq E_j$  betez ordenatu ditugu. Oso garrantzitsua da honako hau ulertzea: energiaren edozein balio jakin,  $E_i$ , esaterako, haren handakien arabera errepikaturik agertzen da; hots, energiaren  $E_i$  balioa  $\Omega(E_i)$  alditan agertzen da errepikaturik, multzoan. Multzoko sistemetan edo-

zein ager daiteke  $\Omega(E_i)$  egoeretako edozeinetan. Geroxeago ikusiko dugunez, *batez besteko energia* edo sistemetako batek energia jakin bat izateko *probabilitatea* tenperaturaren arabera dira; haatik, edozein  $\{E_j\}$  energia sorta posible da, eta, beraz, kontuan hartu beharra dago.

Honako hau egin dezakegu multzoaren egoera finkatzeko:  $a_1, a_2, a_3 \dots$  sistema  $E_1, E_2, E_3, \dots$  energiako  $1, 2, 3 \dots$  egoeretan, hurrenez hurren, daudela esan. Beraz, multzoaren edozein egoera honako era hnetan ezaugarritu dezakegu:

Egoera	1,	2,	3,	$\dots$	$l$ ,	$\dots$
Energia	$E_1$ ,	$E_2$ ,	$E_3$ ,	$\dots$	$E_l$ ,	$\dots$
Betetze-zenbakia	$a_1$ ,	$a_2$ ,	$a_3$ ,	$\dots$	$a_l$ ,	$\dots$

Betetze-zenbakiak adierazten du egoera jakin batean dauden multzoko sistema kopurua. Betetze-zenabkien sortari *banaketa* deritzo. Normalean sorta hori,  $\{a_j\}$ , adierazteko **a** erabiliko dugu.

Jakina, betetze-zenbakiak honako bi baldintza hauek betetzen dituzte:

$$\begin{aligned} \sum_j a_j &= \mathcal{A} \\ \sum_j a_j E_j &= \mathcal{E} \end{aligned}$$

Baldintzetan lehenak multzoko multzokide guztiak zenbatzen ditu, eta bigarrenak adierazten du multzo kanoniko osoa sistema isolatua dela, eta, beraz, energia finkoa,  $\mathcal{A}$ , dagokiola.

Multzo kanonikoa termikoki isolatu egin denez haren ingurunetik, probabilitatearen *a priori* berdintza aplika dakiok. Kasu honetan aplikatu nahi dugun moduan, printzipio horren arabera, multzo kanonikoaren posiblea den egoera bakoitza, hots, aurreko ekuazioekin bateragarri diren betetze-zenbakiaren banaketa guztiekin,  $(a_1, a_2, a_1, \dots, a_l, \dots)$ , lotutako probabilitateak berdina dira, eta, beraz, banaketa horiei guztiei pisu berbera dagokie multzo-batezbestekoak kalakulatzerakoan.

$a_j$  horien edozein banaketa eratze moduen kopurua  $W(a) \equiv W(a_1, a_2, a_3, \dots)$  da, definizioz, eta honako era honetan kalkula daiteke: kalkulatu behar da zenbat modutan taldeka daitezkeen  $\mathcal{A}$  objektu distingigarri, lehenengo taldean  $a_1$  objektu egonda, bigarrenetan  $a_2$  objektu egonda, eta abar; hots, hauxe:

$$W(a) = \frac{\mathcal{A}!}{a_1! a_2! \dots} = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_k a_k!} \quad (6.7)$$

Sistemak distingigarriak dira makroskopikoak baitira; hau da, printzipioz etiketatatu genitzake.

Orokorrean, banaketa asko daude lehen aipatu ditugun itxidura-baldintzekin bateragarriak direnak. Edozein banaaketatan,  $\frac{a_j}{\mathcal{A}}$  da  $j$ -garren energia-egoeran ( $E_j$  energiarekin, beraz) dagoen multzo kanonikoko sistemen kopurua. Sistema bat  $j$ -garren



energia-egoera kuantikoan behatzeko probabilitate osoa,  $P_j$ , lortzen da  $\frac{a_j}{\mathcal{A}}$  arrazoiaren batez bestekoa eginez posibleak diren banaketetan. Hots,  $P_j$  honako hau da:

$$P_j = \frac{\bar{a}_j}{\mathcal{A}} = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a}) a_j(\mathbf{a})}{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a})} \quad (6.8)$$

Aurreko adierazpenean,  $a_j(\mathbf{a})$  ikurra adierazi nahi du  $a_j$  banaketaren mendekoa dela, batuketa egin behar da itxidura-baldintzak betetzen dituzten posibleak diren banaketa guztietan. Aurrerago,  $\mathcal{A} \rightarrow \infty$  egingo dugu, baina  $\frac{a_j}{\mathcal{A}}$  arrazoa finitu mantenduko da, berebat  $\bar{a}_j \rightarrow \infty$  egingo baita.

$N$ ,  $V$  eta  $T$  finkoko edozein sistema  $j$ -garren egoera kuantikoan dagoela onartuz, edzein propietate mekanikoren multzo kanonikoko multzo-batezbestekoa kalkula daiteke:

$$\bar{M} = \sum_j M_j P_j \quad (6.9)$$

Adierazpen horretan,  $M_j$  da  $M$ -ren balioa,  $j$ -garren egoera kuantikoan. Beraz, edozein propietate mekanikoren multzo-batezbestekoa kalkultzeko preskripzioa aurreko bi ekuazioetan biltzen da, eta, printzipioz, horietan dago behar den guztia. Haatik, bigarren ekuazio horretan agertzen diren bakuketa horiek matematikoki egitea nahiko zaila izaten da, eta, beraz, ekuzio bi horien erabilera zaila da.

Hala ere,  $\mathcal{A} \rightarrow \infty$  egin dezakegunez, koefiziente multinomialekin lotutako zenbait emaitza erabil daitezke. Jakina da  $W(\mathbf{a})$  moduko zenbait koefiziente multinomialak gailur nabarmenak agertzen dituztela haien maximoaren balioaren inguruan  $a_j$  aldagaiak handiak badira. Aurreko ekuazioetako  $a_j$  guztiak nahi den handi egin daitezke,  $\mathcal{A}$  nahi den beste handigotu baitezakegu. Beraz, koefiziente multinomialak aztertu ditugunean erabilitako argudio berberak erabil daitezke kasu honetan ere bai, aldaketatik txiki bat edo hedapen bat eginez, hori bai. Ikusi dugun legez,  $W(\mathbf{a})$  maximoa da  $a_j$  guztiak berdinak direnean,  $\sum_j a_j = \mathcal{A}$  baldintzapean. Oraingo honetan,  $a_j$  denen gaineko beste itxidura-baldintza bat dugu:  $\sum_j a_j E_j = \mathcal{E}$ . Beraz, banaketaren gailurra  $a_j$  denak berdinak direnean agertu beharrean, beste  $a_j$ -ren sorta batean agertuko da, nahiz eta gailur horren hedapena arbitrarioki txikia izango den, aurreko kasuan legez. Adieraz dezagun banaketa hori  $\mathbf{a}^* = \{a_j^*\}$  ikurraren bidez.

$W(\mathbf{a})$ -ren hedapena maximoarekiko arbitrarioki txiki egin daiteke, horretarako  $a_j$ , hots,  $\mathcal{A}$ , arbitrarioki handiagotuz. Beraz,  $W(\mathbf{a})$  maximizatzen duen  $\mathbf{a}^*$  sortarekin lotuta ez dagoen beste edozein sortak,  $a_j$ -k ( $\mathbf{a}$ ), ematen duen ekarpena baztergarria da. Ondorioz, (2-4) ekuazioko batukariko atal denak bakar batean bil ditzakegu,  $\mathbf{a}^*$  sortari dagokiona. Honako hau idatz dezakegu,  $a_j \rightarrow \infty$  betetzen denean:

$$P_j = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a}) a_j(\mathbf{a})}{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a})} = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{W(\mathbf{a}^*) a_j^*}{W(\mathbf{a}^*)} = \frac{a_j^*}{\mathcal{A}} \quad (6.10)$$

Adierazpen horretan,  $a_j^*$  da  $W(\mathbf{a})$  maximizatzen duen  $a_j$  banaketaren balioa; hots, banaketa probableena. (2-4) eta (2-6) ekuazioak erkatuz, honako hau lortzen da:

$$P_j = \frac{\bar{a}_j}{\mathcal{A}} = \frac{\bar{a}_j^*}{\mathcal{A}} \quad (6.11)$$

Beraz, multzo-batezbestekoetan erabiltzen diren probabilitateak kalkulatzeko (2-1) eta (2-2) itxidura-baldintzak betez  $W(\mathbf{a})$  maximizatzen duen  $\mathbf{a}^*$  banaketa baino ez da lortu behar.

Beraz, aldagai anitzeko funtzio bat maximizatu behar dugu zenbait itxidura-baldintza kontuan hartuz. Hori egiteko, Langrange-ren biderkatzaileen metodoa erabil daiteke, esaterako. Metodoari segituz,  $W(\mathbf{a})$  maximizatzen duen  $a_j$  sorta honako era honetan idatz daiteke:

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \left\{ \ln W(\mathbf{a}) - \alpha \sum_k a_k - \beta \sum_k a_k E_k \right\} = 0 \quad (6.12)$$

Adierazpen horretan agertzen diren  $\alpha$  eta  $\beta$  Langrange-ren biderkatzaileak dira.  $W(a)$ -ren adierazpena eta Stirling-en hurbilketa erabiliz (hurbilketa erabat zehatza da  $a_j$  bakoitza nahi den bezain handi egin baitaiteke), honako hau lortzen da:

$$-\ln a_j^* - \alpha - \beta E_j = 0 \quad (6.13)$$

Edo beste era honetan:

$$a_j^* = e^{-\alpha'} e^{-\beta E_j} \quad (6.14)$$

Adierazpen horretan  $\alpha' = \alpha + 1$  egin dugu. Adierazpne horrek adierazten du probableena den banaketa,  $\alpha$  eta  $\beta$  bidarkatzaileen funtzioan. Ondoren, bidarkatzaileen interpretazio fisikoa ondorioztatuko dugu.

## Huang

### Problemaren formulazioa

Gasen teoria zinetiko klasikoak aztertzen duen sistema da  $V$  bolumeneko kutxan dauden  $N$  molekulez osatutako gas diluitua. Molekulak uhin-sorta lokalizatutzat jo daitezene, haien hedapena molekulen arteko batez besteko distantzia baino txikiagoa dela, bezain besteko tenperatura handia eta dentsitate txikia dira, hurrenez hurren. Hori guztia betetzeko, molekula baten de Broglie-ren batez besteko uhin-luzerak partikulen arteko tartea (distantzia) baino txikiago izan behar du:

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mk_B T}} \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \ll 1 \quad (6.15)$$

Horrelako baldintzapenentan, posizioa eta momentua nahiko ondo definituriko partikula klasikotzat jo daitezke molekulak. Are gehiago, edozein bi partikula distingigarritzat jo daitezke. Partikulek elkarri talken bidez eragiten diete, eta talken izaera  $\sigma$  zeharkako sakabanatze-sekzio diferentzialak defintizen du. Aztertuko dugun teoria zinetikoan kasu berezi bat ikasiko dugu: molekula mota bakarreko sistema.

Azttertzen ari den gasa duen tangaren pareten egitura atomikoa baztertuz nabarmen erraz daiteke problema. Hots, tangaren pareta fisikoen ordez gainazal idealizatuak erabiltzen dira azterketan, gainazal idealizatu horiek modu errazean eragiten diete molekulei: elastikoki islatuz.

Ez zaigu axola partikula jakin baten higidura; aldiz, guretzat garrantzia duena da  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  banaketa-funtzioa:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3 r d^3 p \quad (6.16)$$

Formula horrek adierazten du,  $t$  aldiunean,  $\mathbf{r}$  posizioaren inguruan  $d^3 r$  bolumenean posizioa duten eta  $\mathbf{p}$  momentuaren inguruko  $d^3 p$  bolumenean momentua duten molekula kopurua.  $d^3 r$  eta  $d^3 p$  bolumenak ez dira kantitate infinitesimal matematikoak. baizik eta bolumen-elementu finituak. Bolumen-elementu horiek honako baldintza hau betetzen dute: partikula kopurua handia bereganatzeko bezain handiak dira, aldde batetik, baina, aldi berean, dimentsio makroskopikoekin alderatzu oso txikiak dira: puntutzat jo daitezke.

Hautu hori egin daitekeela adibide baten bidez argitu daiteke. Baldintza arruntean, gas batean  $3 \times 10^{19}$  molekula/cm<sup>3</sup>-ko dago.  $dr^3 \sim 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> eginez gero, puntutzat jotzeko bezain txikia dena,  $dr^3$  bolumenean dagoen partikula kopurua  $3 \times 10^9$  da.

Defini dezagun  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  zehazkiago. Horretarako, kontsidera dezagun 6 dimentsioko espazio bat,  $\mu$  espazio deritzona; espazio hori molekula baten  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  koordinatu sortak definitzen du. Alboko irudian adierazita dago  $\mu$  espazioa. Espazio horren puntu batek molekula baten egoera adierazten du. Edozein aldiunetan,  $N$  molekulez osatutako sistema adierazteko espazio horretan jarriko ditugun  $N$  puntu arabiltzen dira.  $\mu$  espazioko edozein punturen inguruan eraiki dezagun  $d^3 r d^3 p$  bolumen-elementu bat, alboko irudian adierazi deneraren modukoa. Bolumen-elementu horretan dagoen puntu kopurua zenbatzen badugu, definizioz,  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3 r d^3 p$  da. Horren antzekoak diren bolumen-elementuen tamainak puntu kopuru handiak barneratzeke bezain handi hartzen badira, esaterako  $10^9$  puntu, eta puntu horien dentsitatea ez bada nabarmenki (azkarregi) aldatzen bolumen-elementu batetik aldameneko bolumen-elementura, orduan,  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3 r d^3 p$  haren argumentuen funtzio jarraitutzat jo daiteke.  $\mu$  espazio osoa horrelako bolumen-elementuen bidez betezen badugu, honako hurbilketa hau egin dezakegu:

$$\sum f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3 r d^3 p d^3 r d^3 p \approx \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3 r d^3 p d^3 r d^3 p \quad (6.17)$$

Ekuazio horretan agertzen den batukaria bolumen-elementu guztien zentroetara hedatzen da, eta eskuineko integrala Kalkuluan egiten den integraltzat jo behar da. Hori da beti egingo dugun hurbilketa.

## 6.1 Sarrera

---

*Aurreko gaian, probabilitate-banaketen denborako eboluzioa, Markov-en hurbilketan, ikasi dugu; hurbilketaren arabera, prozesuaren dinamika trantsizio-probabilitate bakarraren bidez lortzen da. Transizio-probabilitatea bera era fenomenologikoan determinatzen da eta, beraz, ondorioztatu ditugun ekuazioak, Ekuazio Nagusia eta Fokker-Planck-en ekuazioa, ekuazio fenomenologizat har daitezke. Dena dela, ekuazioek erakusten duten jokaera da hain justu behar duguna sistemetan antzemandako oreka-egoera bakarrerako jauste itzulezina deskribatzeko. Gai honetan materiaren deskripzio probabilistikoko mikroskopikoa, dela klasikoa dela kuantikoa sistema, egiteko tresneria prestatuko dugu. Hots, mekanika estatistikoaren oinarriak ezarriko ditugu eta ikasiko dugu nola uste den termodinamika eta prozesu itzulezinak dinamikaren lege itzalgarrietatik sortzen diren.*

---

Deskribatu nahi ditugu askatasun-graduen kopuru handiko sistemak: besteak beste, kutxa batean sartutako  $N$  partikula interakzionatzaile, edo sare bateko  $N$  objektu interakzionatzaile. Horrelako objektuen higidura Newton-en legeen arabera da, edo, era baliokidean dinamika hamiltondarak gobernatzen du. Hiru dimentsiotan, horrelako sistemek  $3N$  askatasun-gradu dituzte (barneko askatasun-graduak bazter-tzen baditugu) eta, klasikoki, sistema finkatzeko  $6N$  posizio-eta momentu-koordinatu independente behar dira; koordinatuen higidura dinamika hamiltondarrak bakarrik finkatzen du. Fase-espazio bat,  $6N$  dimentsiokoa -partikulen  $3N$  momentu- eta  $3N$  posizio-aldagiak, eratzen badugu, orduan, sistemaren egoera fase-espazioko puntu bakarrik emango digu; puntuak dinamika hamiltondarrari segituko dio sistemaren egoera aldatu ahala.  $N$  partikulez osatutako sistema erreala aztertuz gero, inoiz ez dakigu zehazki sistema zein egoeratan dagoen. Soilik dakigu, probabilitate jakin batekin, egoera fase-espazioko puntuetako bat dela. Beraz, egoera-puntua aldagai estokastikotzat har daiteke eta fase-espazioko puntuei probabilitate-banaketa bat esle diezaiekegu, sistemari buruz dugun ezagumenduaren arabera. Modu horretan, dinamika hamiltondarrari segitzen dion probabilitate-jariakin moduan aztertu dezakegu fase-espazioa. Horrela, sistemaren deskripzio mekanikoaren eta probabilistikokoaren arteko lotura lortzen dugu. Probabilitate-dentsitateari dagokion higidura-ekuazioaren bilaketaren arazoa jariakin-dinamikaren arazo bihurtu dugu. Gai honetan, berebat, orekako mekanika estatistikoaren oinarriak ezarriko ditugu. *Ergodikoak* diren sistema dinamiko klasikoetarako, orekako probabilitate-dentsitate bat eraiki daiteke; probabilitate-dentsitate hori arras dator bat esperimentuarekin.

Sistema kuantikoak aztertzen ditugunean fase-espazioko aldagaiak ez dira truka-garriak eta, sistema deskribatzeko, koordinatuen adierazpena erabili beharrean beste adierazpenen bat erabiltzea erabilgarria izaten da, askotan. Horrela, probabilitate-dentsitatearen eragilearen (eragile hermitiko definitu positiboa) ideia aurkeztu dugu; probabilitate-dentsitatea edozein aidarazpenetan lortzeko erabili daiteke eragilea. Ondoren, Schrödinger-en ekuazioa erabil dezakegu probabilitate-dentsitatearen eragilearen higidura-ekuazioa lortzeko.

$N$  gorputzeko sistema klasikoaren probabilitate-dentsitaeak sistemari buruz behar

dugun baino informazio gehiago du. Praktikan, probabilitate-dentsitatearen erabilera nagusia da zenbait behagarriren itxarotako balioak edo koerlazio-funtzioak lortzea; izan ere, horiek dira esperimentalki neurtzen ditugunak eta termodinamikan erabiltzen ditugunak. Fisikan aztertzen ditugun behagarriak, generalean, gorputz bakarreko edo bi gorputzezko eragileak dira, eta horien esperotako balioak lortzeko bakarrik behar ditugu gorputz bakarreko edo bi gorputzezko probabilitate-dentsitateak, eta ez  $N$  gorputzezko probabilitate-dentsitate osoak. *Gai berezien* atalean, probabilitate-dentsitate bilduen higidura-ekuazioek BBGKY izeneko (Born, Bogoliubov, Green, Kirkwood eta Yvon ikertzaileen omenez) ekuazioen hierarkia osatzen dute. Ekuazio hooirek ezin dira ebatzi hierarkia bukatzen duen hurbilketa bat aplikatzen ez bada. Izan ere, horixe da deskripzio laburtuen ezaugarri orkorra.

Sistema kuantikoetan, partikularen momentua eta posizioa, biak aldiberean, finkatzen dituzten probabilitate-dentsitateak ezin ditugu erabili, kantitate horiek ez baitira trukagarriak. Halere, formalki haien moduak diren kantiak erabil ditzakegu: Wigner-en funtzioak, hain zuzen ere. Wigner-en funtzioak ez dira probabilitate-dentsitateak, negatibo bihur baitaitezke. Dena dela, sistema klasikoetan egiten den era formal analogoan esperotako balioak lortzeko erabil daitezke eta Wigner-en funtzio bilduek hierarkia bat osatzen dute; hierarkia horren limite klasikoa BBGKY hierarkian biltzen da.

Azkenik, *gai berezien* azken ataletan, dinamika newtondarraren lege itzulgarriak zuzendutako sistemen portaera itzulgarria haiek erakus dezaten bete beharreko baldintzak deskribatuko ditugu.

## 6.2 Probabilitate-dentsitate klasikoa. Liouville-ren higidura-ekuazioa

---

*N gorputzezko sistema hamiltondar klasikoaren fase-espazioko puntuen fluxua jariatzen hartuz, jariatzenaren dinamika Hamilton-en higidura-ekuazioek zuzendutakoa da; orduan, sistema klasikoaren probabilitate-dentsitatearen higidura-ekuazioa, fase-espazioan, ondoriozta dezakegu. Higidura-ekuazio horri Liouville-ren ekuazioa deritzo. Hamilton-en ekuazioek bolumena gordetzen dutenez fase-espazioan, probabilitate-jariakina konprimiezina da; berebat, ez-barreiatkorra., Fokker-Planck-en ekuazioak zuzendutako probabilitate-fluxua ez bezala.*

---

Azter dezagun  $3N$  askatasun-gradu dituen sistema klasiko itxia; esaterako, hiru dimentsioko kutxan sartutako  $N$  partikulak. Horrelako sistema baten egoera  $6N$  aldagai erreal independenteren sortaren bidez  $(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ -erabat finkaturik dago ( $\mathbf{p}^N$  eta  $\mathbf{q}^N$  ikurrek  $\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$  eta  $\mathbf{q}^N = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$  bektoreen sortak adierazten dituzte, hurrenez hurren;  $\mathbf{p}_l$  eta  $\mathbf{q}_l$  dira  $l$ -garren partikularen momentua eta posizioa. Egoera-bektorea,  $\mathbf{X}^N = \mathbf{X}^N(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ , aldiune batean ezaguna bada, orduan, Newton-en legeak erabiliz, beste edozein aldiunetan erabat finkatua da.

Sistemaren hamiltondarra,  $H(\mathbf{X}^N, t)$ , ezaguna bada, orduan,  $\mathbf{p}_l$  eta  $\mathbf{q}_l$  kantitateen denborako eboluzioa hamilton-en ekuazioak ematen dute, hoanako era honetan:

$$\dot{\mathbf{p}}_l \equiv \frac{d\mathbf{p}_l}{dt} = -\frac{\partial H^N}{\partial \mathbf{q}_l} \quad (6.1)$$

$$\dot{\mathbf{q}}_l \equiv \frac{d\mathbf{q}_l}{dt} = -\frac{\partial H^N}{\partial \mathbf{p}_l} \quad (6.2)$$

Hamiltondarrak ez badu denborarekiko mendekotasun esplizitua, higiduraren konstante globala da eta honako eran honetan idatz dezakegu:

$$H^N(\mathbf{X}^N) = E \quad (6.3)$$

Adierazpen horretan,  $E$  da sistemaren energia totala. KAsu honetan sistemari *kontserbakorra* esaten zaio.

Eslei diezaiogun sistemari  $6N$  dimentsioko fase-espazioa bat:  $\Gamma$ . Egoera-bektoreak ( $\mathbf{X}^N(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ ), hortaz, fase-espazioko puntu bat adierazten du. Sistemak denboran eboluzionatzen duen heinean eta haren egoera aldatu, sistemaren  $\mathbf{X}^N$  puntuak ibilbide bat eratuz doa  $\Gamma$  espazioan (ikus 6.1 irudia). Sistema klasiko baten ondorengo higidura hasierako baldintzek soilik determinatzen dutenez, ondorioz, fase-espazioko bi ibilbidek ezin dute elkar ebaki. Posiblea balitz elkar ebakitzea, horietako batek ezin izango luke ibilbidearen ondorengo higidura determinatu.

Sistema fisiko errealak aztertzen ditugunean, ezin dugu inoiz zehatz-mehatz esan zein den sistemaren egoera. Hasierako baldintzekin lotutako ziurgatasuna beti dago. Beraz, erabilgarria da  $\mathbf{X}^N$  aldagai estokastikotzat jotzea eta  $\rho(\mathbf{X}^N, t)$  probabilitate-dentsitatea definitzea fase-espazioan; horren arabera,  $\rho(\mathbf{X}^N, t) d\mathbf{X}^N$  da  $\mathbf{X}^N$  puntua-  
ren  $\mathbf{X}^N \rightarrow \mathbf{X}^N + d\mathbf{X}^N$  bolumen-elemetuan  $t$  aldiunean antzemateko probabilitatea. (Hor  $d\mathbf{X}^N = d\mathbf{q}_1 \times \dots \times d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_1 \times \dots \times d\mathbf{p}_N$  dugu.) Hori guztia egitean, honako irudia onartzen ari gara: fase-espazioa egoera-puntuen *continuum*-a (jariakina) erabiliz beterik dago. Jariakina puntu diskretuen bidez osaturik balego, puntu bakoitzari probabilitate bat esaleituko genioke sistemaren hasierako ezagumenduaren arabera-koa eta sistemak probabilitate hura aldiune guztietan eramngo luke (probabilitatea kontserbatzen da). Sistemaren egoerari buruzko gure ezagumenduaren denborako aldaketa jariakinaren fluxuak finkatzen du. Sistema errealean kasuan egoera-puntuek continuum-a eratzen dutenez,  $\rho(\mathbf{X}^N, t)$  probabilitate-dentsitatea definitu beharrean gaude, fase-espazioan.

Egoera-puntuek beti egon behar dutenez fase-espazioaren tokiren batean, honako normalizazio-baldintza izango dugu:

$$\int_{\Gamma} \rho(\mathbf{X}^N, t) d\mathbf{X}^N = 1 \quad (6.4)$$

Integrazioa fase-espazio osora hedatu beharra dago. Egoera-puntua  $\Gamma$  espazioko  $R$  zonalde txiki finituan,  $t$  aldiunean, antzemateko zer probabilitate dagoen jakiteko, dentsitate-probabilitatea  $R$  zonaldean integratu baino ez dugu egin behar.  $P(R)$ -k

adierazten badu  $R$  zonaldean sistema antzemateko probabilitatea, orduan honakoa idatz dezakegu:

$$P(R) = \int_{\Gamma} \rho(X^N, t) dX^N \quad (6.5)$$

Aldiuneren batean, sistemaren egoerari buruzko zihurgabetasun txikia bakarrik badugu, dentsitate-probabilitatea kontzentratua izango da sistema dagoen zonalde horretan, eta nulua izango da beste edozein zonaldetan. Denborak aurrera egin ahal, probabilitate-dentsitateak segi dezake kontzentratua izaten (nahiz eta funtzioaren gailurrak higi dezakeen fase-espazioan) eta, horrela, ez dugu sistemaren egoerari buruzko inolako informaziorik galduko. Bestalde, ha barreiatuko daiteke eta era nahiko uniformean hedatu; kasu horretan, sistemaren egoerari buruzko informazio guztia galtzen da.

Probabilitatearen portaera fase-espazioan jariakin batena da. Beraz, jariakinen mekanikaren argumentuak erabil ditzakegu probabilitate-dentsitatearen higidura-ekuazioa lortzeko. Onar dezagun  $\dot{\mathbf{X}}^N = (\dot{\mathbf{q}}^N, \dot{\mathbf{p}}^N)$  egoera-puntu baten abiadura adierazteko, eta azter dezagun bolumen elementu txikia,  $V_0$ , fase-espazioko puntu jakin batean. Probabilitatea kontserbatzen denez,  $V_0$  bolumenean eta denbora-unitatean, probabilitate-kantitatearen beherapen osoaren jatorria  $V_0$  bolumenaren azalean zeharreko probabilitate-fluxua da. Orduan, honakoa dugu:

$$\frac{d}{dt}P(V_0) = \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_0} \rho(X^N, t) dX^N = - \oint_{S_0} \rho(X^N, t) \dot{X}^N \cdot dS^N \quad (6.6)$$

Adierazpen horretan,  $S_0$  da  $V_0$  bolumen elementuaren azalera, eta  $dS^N$ , azal elementu diferentziala  $S_0$ -rekiko normala. Gauss-en legea erabiltzen badugu eta aldatzen badugu gainazal-integrala bolumeneko integrala erabiliz, honakoa lortuko dugu:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_0} \rho(\mathbf{X}^N, t) d\mathbf{X}^N = - \int_{V_0} \nabla_{\mathbf{X}^N} \cdot (\rho(\mathbf{X}^N, t) \cdot \mathbf{X}^N) d\mathbf{X}^N \quad (6.7)$$

Adierazpen horretan  $\nabla_{\mathbf{X}^N}$  da fase-espazioko aldagaiekiko gradientea; fase-espazioko aldagaiak hauek dira:  $P$ . Deribatua integralaren barnean egin daiteke  $V_0$  espazioan finkatuta baitago. Aurreko ekuazioko integraletako argumentuen berdintza idatziz honakoa lortzen da:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{X}^N, t) + \nabla_{\mathbf{X}^N} \cdot (\rho(\mathbf{X}^N, t) \dot{\mathbf{X}}^N) = 0 \quad (6.8)$$

Ekuazio hori da  $6N$ -dimentsioko fase-espazioko probabilitate-dentsitatearen balantze-ekuazioa.

Hamilton-en ekuazioak erabil ditzakegu probabilitateak jariakin konprimiezina-ren portaera duela frogatzeko. Fase-espazioko bolumen-elementua honako era honetan aldatzen da denboran:

$$dX_t^N = \mathcal{J}^N(t, t_0) dX_{t_0}^N \quad (6.9)$$

Adierazpen horretan  $\mathcal{J}^N(t, t_0)$ , transformazioaren jacobiarra,  $6N \times 6N$  dimentsioko matrizearen determinantea da, honako era sinbolikoan adieraz daitekeena:

$$\mathcal{J}^N(t, t_0) = \det \begin{vmatrix} \frac{\partial p_t^N}{\partial p_{t_0}^N} & \frac{\partial p_t^N}{\partial q_{t_0}^N} \\ \frac{\partial q_t^N}{\partial p_{t_0}^N} & \frac{\partial q_t^N}{\partial q_{t_0}^N} \end{vmatrix} \quad (6.10)$$

Bi matrizeren determinanteen arteko biderkadura biderkaduraren determinantea dela gogoratuz,  $\mathcal{J}^N(t, t_0)$  jacobiarra honako hau betetzen duela frogatu daiteke:

$$\mathcal{J}^N(t, t_0) = \mathcal{J}^N(t, t_1) \mathcal{J}^N(t_1, t_0) \quad (6.11)$$

Liouville-ren ekuazioa, (6.27), sistema dinamiko klasikoaren probabilitate-dentsitatearen higidura-ekuazioa da. Haren propietateak eta 5. gaian aztertutako Fokker-Planck-en ekuazioarenak erabat diferenteak dira. Liouville eragilea hermitikoa da eta Fokker-Planck eragilea ez. Beraz, Liouville-ren ekuazioaren ebazpenak oszilatuko du eta ez da oreka-egoera bakar batera eroriko. Hare gehiago, (6.28) ekuazioan denbora alderantzten badugu, ez dugu aldatzen probabilitate-dentsitatearen higidura-ekuazioa, Liouville eragileak zeinua aldatzen baitu denbora-alderantzketarekin batera. Hori da Fokker-Planck-en ekuazioan gertatzen ez dena, ekuazio hori beste bat bihurtuko da denbora alderantzten bada. Hortaz, (6.27) ekuazioak ez du onartzen sistemaren oreka-egoera bakar baterako erorketa eta ezin du deskribatu Naturan normalean antzematen den orekarako erorketa. Gainera, onartzen badugu sistemen dinamika Newton-en legeek zuzentzen dutela, horixe da izango dugun guztia. Liouville-ren ekuaziotik erorketa itzulezina lortzearen problema fisika estatistikoaren problema nagusietako bat da, eta ondorengo ataletan gehiago esango dugu horri buruz.

Batzuetan, fase-espazioko funtzioen,  $O^N(\mathbf{X}^N)$ , esperotako balioak lortzea nahi izango dugu.  $O^N(\mathbf{X}^N)$  funtzioaren  $t$  aldiuneko esperotako balioa honako hau da:

$$\begin{aligned} \langle O(t) \rangle &= \int d\mathbf{X}_1 \dots \int d\mathbf{X}_N O^N(\mathbf{X}^N) \rho(\mathbf{X}^N, t) \\ &= \int d\mathbf{X}_1 \dots \int d\mathbf{X}_N O^N(\mathbf{X}^N) e^{-i\hat{L}^N t} \rho(\mathbf{X}^N, 0) \end{aligned} \quad (6.12)$$

Esperotako balioa “Schödinger-en”-en adierazpenean idatzi dugu. Hau da,  $\rho(\mathbf{X}^N, t)$  egoera-funtzioari denboran eboluzionatzen utzi diogu eta  $O^N(\mathbf{X}^N)$  fase-funtzioa finkoa mantendu dugu denboran. Berebat, egin genezakeen fase-funtzioa denboran eboluzionatzen utzi eta egoera-funtzioa finko mantendu. Kontura zaitez Liouville eragileak  $(\hat{L}^N) \mathbf{p}^N$  eta  $\mathbf{q}^N$ -rekiko deribatuak barneratzen dituela. Berretura potentzietan garatzen badugu zatika integratzen badugu, deribatu partzialek zeinu-aldaketa bana izango dute eta honako lor dezakegu:

$$\begin{aligned} \langle O(t) \rangle &= \int d\mathbf{X}_1 \dots \int d\mathbf{X}_N O^N(\mathbf{X}^N, t) \rho(\mathbf{X}^N, 0) \\ &= \int d\mathbf{X}_1 \dots \int d\mathbf{X}_N \rho^N(\mathbf{X}^N, 0) e^{\hat{L}^N t} O(\mathbf{X}^N, 0) \end{aligned} \quad (6.13)$$



Adierazpen hori lortzeko,  $\rho(\mathbf{X}^N, 0) \rightarrow 0$  betetzen dela onartu dugu,  $\mathbf{X}^N$  balio handietarako. Beraz, lortzen dugu “Heisenberg”-en irudiaren bertsio klasikoa. Ikusi denez fase-funtzioek eta egoera-funtzioek lege ezberdinei segituz eboluzionatzen dute. Fase-funtzio bati dagokion higidura-ekuazioa honako hau da:

$$i \frac{\partial O^N(\mathbf{X}^N, t)}{\partial t} = -\hat{L}^N O^N(\mathbf{X}^N, t) \quad (6.14)$$

Adierazpen horrek ematen du  $O^N(X^N, t)$  funtzioaren eboluzioa fase-espazioko puntu jakin batean.

Interesantea da konturatzea ezen  $\rho(X^N, t)$  probabilitate-dentsitatea, batzuetan, sistemen “multzo” moduan interpretatzen dela. Horixe da, hain zuzen, Gibbs-ek erabili zuen irudia. Azter dezagun  $\eta$  sistema identikoz osatutako multzoa ( $\eta$  zenbaki oso handia da). Aldiune jakin batean sistema bati begiratz gero,  $6N$  dimentsioko fase-espazioko puntu batez adierazita izango dugu. Gure sistemen multzoa adieraziko duen puntu-banaketa  $\rho(\mathbf{X}^N, t)$  probabilitate-dentsitatearen proportzionala izango da. Hots, sistemaren puntuen dentsitatea, fase-espazioan,  $\eta\rho(\mathbf{X}^N, t)$  biderkadurak emando digu.

### 6.3 Teoria ergodikoa eta mekanika estatistikoaren oinarriak

---

*Teoria ergodikoa matematikariek ladu zuten nagusiki, gaureguno ordenadoreak etorri ziren arte. Dena dela, gaur egun ikerkuntza-gai askoz garrantzitsuago bihurtu da oso ezbedinak diren esparrutan erakutsi duen garrantziagatik, besteak beste, zeru-mekanika (Eguzki-sistemaren egonkortasuna), kimika (isolatutako molekula kitzikatuen egonkortasuna) eta galdetzen dituen itaunak mekanika estatistikoaren oinarri-oinarrian baitaude.*

---

Ikusiko dugunez, probabilitatearen fluxua fase-espazioan mota oso berezikoa da. Fluxu horretan ez dago, inolaz ere, difusio-prozesurik. Historikoki, bi probabilitate-fluxuen motek izan dute garrantzia fase-epazioaren portaera ulertu ahal izateko. Fluxu ergodikoa duten sistemetan, probabilitate-dentsitate geldikor bakarra lortzen dugu (konstante bat energia-gainazalean); eta horrek ezaugarritzen ditu orekan energia finkoa duten sistemak. Halere, fluxu ergodikoa duen sistema batek ez du zertan oreka-egoera horretan bukatu, hortik abiatzen ez bada. Orekan bukatzeko, gutxienez nahastura-propietate gehigarria behar dugu. Nahasturaduneko sistemak ergodikoak dira (nahiz eta aldererantzizkoa beti ez den egia) eta zorizko portaera erakust dezakee. Gainera, oreka-egoera batera erortzen diren banaketa-funtzio bilduak defini daitezke. Nahasturaduneko fluxuen adibideak gai berezien atalean emango ditugu (6D Atala).

Normalean, sistema errealetan zaila da esaten portaera ergodikoa eta nahasturakoa dagoen ala ez. Dena dela, badago sistema kontserbakorren multzo handi bat, osziladore anharmonikoak hain zuzen ere, garrantzi handikoak direnak mekanika, kimika eta solidoen teorian. Sistema horiek ez dira ergodikoak ezta nahasturadunekoak ere, abaina erakusten duten portaerak bien kutsua du haien fase-espazioko zonalde lokaletan. Azken urteetan, ordenadoreak erbiliz, sakonean aztertu izan dira eta fase-espazioko fluxuen portaerari nahikoa argia eman diote eta baita ere Izadian

antzematen dugun itzulezinasunaren mekanismoa posibleari. Horrelako sistemak gainetik aztertuko ditugu gai berezien atalean, S6.E atalean, hain zuzen.

Defini dezagun fluxu ergodikoa. Azter dezagun  $3N$  askatasun-graduko sistema hamiltondar bat; haniltondarra  $H(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = E$  da. Momentu-koordinatuak biretiketatzen baditugu honako era honetan:  $p_1 = p_{x,1}, p_2 = p_{y,1}, p_3 = p_{z,1}, p_4 = p_{x,2}, \dots, p_{3N} = p_{z,N}$  (antzerakoa eginez posizio-koordinatuen kasuan), orduan, Hamilton-en ekuazioak honako eran idatz daitezke:

$$\frac{dq_1}{(\partial H / \partial p_1)} = \dots = \frac{dq_1}{(\partial H / \partial p_{3N})} = \dots = \frac{dq_1}{(\partial H / \partial q_1)} = \dots = \frac{dq_1}{(\partial H / \partial q_{3N})} = dt \quad (6.15)$$

(6.33) ekuazioak fase-espazioko koordinatuen arteko  $6N - 1$  ekuazio ematen dizkigu; behin ebatzita, horiek higiduraren  $6N - 1$  konstante, edo integral, ematen dizkigute; honako hauek hain zuzen ere:

$$f(p_1, \dots, p_{3N}, q_1, \dots, q_{3N}) = C_i \quad (6.16)$$

Adierazpen horretan  $i = 1, 2, \dots, 6N - 1$  da; eta  $C_i$ , konstantea. Dena dela, higiduraren integral horiek bi motatan sailka daitezke: isolatzaileak eta ez-isolatzaileak. Integral isolatzaileek gainazal oso bat definitzen dute fase-espazioan eta garrantzitsuak dira teoria ergodikoan; aldiz, ez-isolatzaileak ez dute gainazal bat definitzen eta ez dute garrantzirik. Teoria ergodikoaren erazo nagusietako bat da determinatze zenbat integral isolatzaile dituen sistema jakin batek. Integral isolatzailearen adibide gisa energia totala aipatuko dugu; hots,  $H(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = E$ . Kutxa batean dauden  $N$  partikulen kasuan, horixe da integral isolatzaile bakarra, behintzat esfera trikoak badira partikulak.

Azter dezagun sistema bat zeinak higiduraren integral isolatzaile bakarra duen, energia total, eta oar dezagun sistemaren energia total  $E$  dela. Orduan,  $\Gamma$  espazioko ( $6N$  dimentsioko fase-espazioa)  $E$  energiako ibilbideak  $S_E$  energia-gainazalean egotera mugatuak dira. Energia-gainazala,  $S_E$ ,  $H(p_1, \dots, p_{3N}, q_1, \dots, q_{3N}) = E$  higiduraren integral globalari esker existitzen den ( $6N - 1$ ) dimentsioko “gainazala” da fase-espazioan. Energia-gainazaleko egoera-puntuen fluxua *ergodikoa* da ia-ia gainazaleko puntu guztiak,  $\mathbf{X}(p_1, \dots, p_{3N}, q_1, \dots, q_{3N})$ , haien higiduran, energia-gainazaleko  $R_E$  zonalde txiki finitu guztiak zeharkatzen badituzte. Edo, beste modu batean esanda, puntu guztiek ingurune txikiak miatzen dituzte, gainazal osoa, higitzen ari diren heinean (puntu jakin bat,  $\mathbf{X}(p_1, \dots, p_{3N}, q_1, \dots, q_{3N})$ , ezin da gainazaleko puntu guztietatik pasatu, zeren eta autoebakitzen ez den lerroak ezin du bi dimentsioko edo gehiagoko gainazala bete). Kontura zaitez puntu guztiek ez dutela gainazala miatu behar; bakarrik, “ia-ia denek”. Eskakizun horretatik zero neurriko talde bat aska dezakegu.

Birkhoff-ek asmatu zuen irizpide bat sistema ergodikoa den determinatzeko; irizpideari *teorema ergodikoa* deritzo. Azter dezagun  $\mathbf{X}^N$  fase-espazioko egoera-puntu baten  $f(\mathbf{X}^N)$  fase-funtzio integragarria. Honako ekuazioa erabilz defini dezakegu  $f(\mathbf{X}^N)$  funtzioaren fase-batezbestekoa energia-gainazalean:

$$\langle f \rangle_S = \frac{1}{\sum(E)} \int_{S_E} f(\mathbf{X}^N) dS_E = \frac{1}{\sum(E)} \int_{\Gamma} \delta(H^N(\mathbf{X}^N) - E) f(\mathbf{X}^N) d\mathbf{X}^N \quad (6.17)$$

Adierazpen horretan,  $dS_E$  da energia-gainazaleko azalera-elementu aldaezina (haren tamaina ez da aldatzen) sistemaren eboluzioan eta  $\sum(E)$ , energia-gainazalaren azalera. Azken hori honako eran definituta dago (6B ataleko notazio erabiliz):

$$\sum(E) = \int_{S_E} dS_E = \int_{\Gamma} \delta(H^N(\mathbf{X}^N) - E) d\mathbf{X}^N \quad (6.18)$$

$f(\mathbf{X}^N)$  funtzioaren denborako batez bestekoa honako ekuazioren bidez defini daiteke:

$$\langle f \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_o}^{t_o+T} f(\mathbf{X}^N(t)) dt \quad (6.19)$$

denborako batez bestekoa definitua duten ibilbide guztietarako. Birkhoff-ek erakutsi zuen (3.37) ekuazioko denborako batez besteko existitzen dela interes fiskoa duten fase-funtzio integragarrietarako; hots, funtzio leunetarako.

Batezbestekoak erabiliz, *teorema ergodikoa* honako era honetan enuntziatu daiteke: *sistema bat ergodikoa da baldin eta fase-funtzio guztietarako,  $f(\mathbf{X}^N)$ -tarako: (i) denborako batez bestekoa,  $\langle f \rangle_T$ , ia-ia  $\mathbf{X}^N$  guztietarako existitzen bada (denetarako, zero neurriko talde baterako izan ezik), eta (ii) existitzen denean fase-batezbestekoaren berdina bada,  $\langle f \rangle_T = \langle f \rangle_S$ .*

Gainazal-elementu aldaezinaren ( $dS_E$ ) forma lortzeko, idatz dezagun, lehenik,  $E$  energia baino txikiagoko fase-espazioaren bolumenari ( $\Omega(E)$ ) dagokion adierazpen bat -hots,  $0 < H^N(\mathbf{X}^N) < E$  baldintza betetzen duen fase-espazioaren zonalderako-. Onartuko dugu fase-espazioa energia ezbedineko geruzetan banatu daitekeela, eta geruza horiek handituz doan energian ordenatu daitezkeela (hori posiblea da aztertuko ditugun sistema guztietan). Bolumena ( $\Omega(E)$ ) honako eran idatz daiteke:

$$\Omega(E) = \int_{0 < H^N(\mathbf{X}^N) < E} d\mathbf{X}^N = \int_{0 < H^N(\mathbf{X}^N) < E} dA_H dn_H \quad (6.20)$$

Adierazpen horretan,  $dA_H$  energia konstanteko gainazaleko gainazal-elementua da eta  $dn_H$  gainazal horrekiko normala da.  $\nabla_{\mathbf{X}} H^N$  bektorea  $H^N(\mathbf{X}^N)$  gainazalarekiko perpendikularra denez, honako hau idatz dezakegu:  $dH^N = |\nabla_{\mathbf{X}} H^N| dn_H$ , eta bolumenaren forma honako da:

$$\Omega(E) = \int_0^E dH^N \Sigma(H^N) \quad (6.21)$$

Sistema bat ergodikoa bada, haren  $X^N(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$  egoerak energia-gainazalaren  $R_E$  zonalderen batean pasatzen duen denbora-frakzioa eta  $R_E$  zonaldeak  $S_E$  gainazalean

betetzen duen frakzioa berdina dira. Azter dezagun honako hau betetzen duen  $\phi(R_E)$  funtzio bat:  $\phi(R_E) = 1$ ,  $X^N$  puntua  $R_E$  zonaldean dagoenean, eta  $\phi(R_E) = 0$  beste edozein kasutarako. Erraza da ikustea honako hau betetzen dela, sistema ergodiko baterako:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\tau_{R_E}}{T} = \frac{\Sigma(R_E)}{\Sigma(E)} \quad (6.22)$$

Adierazpen horretan,  $\tau_{R_E}$  da ibilbideak  $R_E$  zonaldean pasatzen duen denbora eta  $\Sigma(R_E)$ ,  $R_E$ -k betetzen duen azalera.

Sistema batek fluxu ergodikoa erkust dezake energia-gainazalean baldin eta higiduraren beste integral isolatzaileraren batek sahiesten ez badu ibilbideak era askean higitzen energia-gainazalean. Beste integral isolatzailerik existitzen ez bada, sistema metroikoki trukakorra dela esaten da (ibilbideak era askean higitzen dira energia-gainazalean). Sistema ergodikoa bada, denbora-tarte bedinetan energia-gainazaleko azalera berdineko zonaldeetan egongo da. Neurketak egiten baditugu sistemaren puntua gainazelean non dagoen erabakitzeke, horixe da lortu beharko dugun emaitza. Berebat, galde diezaiokegu gure buruari energia-gainazaleko  $R_E$  zonalde jakin batean sistema antzemateko probabilitateari buruz. Ez dugunez tresnarik zonaldeak elkarrengandik distingitzeke, egin dezakegun erabakirik egokiena da onartzea  $R_E$  zonaldean sistema antzemateko  $P(R_E)$  probabilitatea eta energia-gainazalaren  $R_E$  zonaldeak betetzen duen frakzioa berdina direla. Orduan, honakoa izango dugu:

$$P(R_E) = \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{R_E} dS_E = \frac{\Sigma(R_E)}{\Sigma(E)} \quad (6.23)$$

Azken ekuazio horretatik erraza da idaztea probabilitate-dentsitate normalizatua, energia-gainazalerako; hots, honako hau:

$$\rho(\mathbf{X}^N, S_E) = \frac{1}{\Sigma(E)} \quad (6.24)$$

Aurreko ekuazioari *oinarrizko banaketa-legea* deritzo Khintchine-k eta Gibbs-ek, *talde mikrokanonikoa*. Energiaren funtzioa baino ez denez, (6.27) Liouville-ren ekuazioaren egoera geldikorra da. Ekuazioak esaten du energia-gainazaleko egoera guztiak probabilitate berekoak direla. (6.46) ekuazioa da orekako mekanika estatistiko dena eta ia-ia ez-orekako mekanika estatistiko osoa eraikita dauden oinarria. Ekuazioaren garrantzia azpimarratzea !!!!!. 6.2 ariketan fluxu ergodikoaren adibide erraza aztertzen dugu.

Atal honetan sistema klasikoaren teoria ergodikoa aztertu dugu. Haatik, sistema kuantikoetarako berdin antzeko definizioak egitea posiblea da. Izatez, irizpidea nahiko sinplea da. Sistema kuantiko bat ergodikoa da baldin eta soilik baldin energia-espektro ez-endakatua badu. Beraz, horren arabera, ez daude hamiltondarrarekin trukakorrak diren beste behagarriak.

## 6.4 Probabilitate-dentsitatearen eragile kuantikoa

---

*Sistema kuantiko eta, fase-espazioko koordinatuak ez dira trukakorrak eta, beraz, ezin dugu definitu probabilitate-dentsitate funtzioa zuzenean fase-espazioan. Fase-espazioko koordinatuen trukakortasun eza dela eta, ezin ditugu aldi berean ezagutu fase-espazioko koordinatu guztien balioak. Hori sahisteko, probabilitate-dentsitate eragilea edo dentsitate eragilea (normalean deritzenez) definituko dugu. Dentsitate eragileak sistema kuantikoaren egoerari buruzko informazio guztia barneratzen du. Nahi izanez gero, eragile hori erabil dezakegu Wigner-en banaketa eraikitzeke; banaketa hori probabilitate-dentsitate klasikora biltzen da Planck-en konstantea zerorantz doan limitean.*

---

$\hat{\rho}(t)$  probabilitate-dentsitate eragileak (dentsitate eragilea deituko dugu) sistema kuantikoaren egoerari buruzko informazio guztia dauka. Eragile hermitiko positibo definitua da. Sistema baten  $\hat{\rho}(t)$  dentsitate eragilea ezaguna bada, edozein  $\hat{O}$  behagarriren  $t$  aldiuneko esperotako balioa lortzeko erabil dezakegu. Esperotako balioa honako eran definituta dago:

$$\langle O(t) \rangle = \text{Tr } \hat{O} \hat{\rho}(t) \quad (6.25)$$

Adierazpen horretan  $\text{Tr}$ -k traza adierazten du. Dentsitate eragilea normalizaturik dago; hots, honakoa dugu:

$$\text{Tr } \hat{\rho}(t) = 1 \quad (6.26)$$

Aurreko bi ekuazioetan, traza kalkulatu daiteke egoera-talde egokia erabiliz. Esaterako,  $\hat{O}$  eragilearen autoegoerak erabil genitzake, edo beste edozein  $\hat{A}$  eragile hermitikorenak era bai (zeina  $\hat{O}$ -rekiko trukakorra izan daitekeen edo ez).  $\hat{O}$  eta  $\hat{A}$  eragileen autoegoera ortonormalen talde osoak  $\{|o_i\rangle\}$  eta  $\{|a_i\rangle\}$  dira, hurrenez hurren; eta haien autobalioak,  $\{o_i\}$  eta  $\{a_i\}$ ; hots, hauxe betetzen da:  $\hat{O}|o_i\rangle = o_i|o_i\rangle$  eta  $\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$ . Gauzak errazteko, Dirac-en notazioa erabiliko dugu. Traza oinarri horietako edozeinean kalkulatu daite; orduan, honako idatz dezakegu:

$$\langle O(t) \rangle = \sum_i o_i \langle o_i | \hat{\rho}(t) | o_i \rangle = \sum_i \sum_j \langle a_i | \hat{O} | a_j \rangle \langle a_j | \hat{\rho}(t) | a_i \rangle \quad (6.27)$$

Adierazpen horretan,  $o_i = \langle o_i | \hat{O} | o_i \rangle$  da eta osotasun-erlazioa erabili dugu; hots,  $\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \hat{1}$ , non  $\hat{1}$  unitate eragilea den. Matrizearen  $\langle o_i | \hat{\rho}(t) | o_i \rangle$  ( $\langle a_i | \hat{\rho}(t) | a_i \rangle$ ) diagonaleko elementuak ematen digu sistema  $|o_i\rangle$  ( $|a_i\rangle$ ) egoeran,  $t$  aldiunean, antzemateko probabilitatea.  $\langle a_j | \hat{\rho}(t) | a_i \rangle$  zenbakien sortak dentsitate eragilearen matrize-adierazpena eratzen du (*dentsitate matrizea* deritzoguna),  $\{|a_i\rangle\}$  oinarri-egoerekiko. Dentsitate matrizea hermitiko positibo definitua da. Diagonaletik kanpoko elementuak,  $\langle a_j | \hat{\rho}(t) | a_i \rangle$  ( $i \neq j$ ), ezin dira probabilitate moduan interpretatu.

Dentsitate eragilearen bidez sistema kuantiko baten Schödinger-en ekuazioaren bidezko baino deskripzio orokorragoa lortzen da. Ikusiko dugunez, oreka eta orekatik gertuko gorputz anitzezko sistemaren egoerak deskribatzeko ere erabil daiteke. Hori

horrela dela ikusteko, erabilgarria da “egoera puruak” eta “nahastura-egoerak” distingitzea. Azter dezagun  $|\psi(t)\rangle$  egoeran dagoen Schödinger-en ekuazioaren arabera eboluzionatzen duen sistema kuantikoa; honako da Schödinger-en ekuazioa:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\psi(t)\rangle \quad (6.28)$$

Ekuazio horretan,  $\hat{H}$  Hamiltondar eragilea da eta  $\hbar$ , Planck-en konstantea. “Egoera puru” hori deskribatzen duen dentsitate eragilea honako hau da:

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \quad (6.29)$$

Nahastura-egoera da  $|\psi_i(t)\rangle$  egoeren nahastura inkoherentea; hots,

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i p_i |\psi_i(t)\rangle\langle\psi_i(t)| \quad (6.30)$$

Adierazpen horretan,  $p_i$  da  $|\psi_i(t)\rangle$  egoeran egoteko probabilitatea eta  $|\psi_i(t)\rangle$  egoera bakoitzak Schödinger-en ekuazioa betetzen du. Gorputz anitzeko sistemen oreka- eta ezoreka-egoerak mota horretakoak dira.

Schödinger-en ekuazioa erabiliz, erraza da ikusten dentsitate eragilearen higidura-ekuazioa honako hau dela:

$$i\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] = \hat{L}\hat{\rho}(t) \quad (6.31)$$

Ekuazio horretan,  $[\hat{H}, \hat{\rho}(t)]$  da  $\hat{H}$  hamiltondarraren eta  $\hat{\rho}(t)$  dentsitatearen trukatzailea, eta  $\hat{L} \equiv \frac{1}{\hbar} [\hat{H}]$  eragilea eskuin aldean edozer duela  $\hat{H}$  hamiltondarraren proportzionala da.  $\hat{L}$  eragilea da *Liouville-ren eragilearen* bertsio kuantikoa eta hermitikoa da. Aurreko ekuazioari *Liouville-ren ekuazioa* deritzo eta horrek ematen du sistema baten *egoera* baten eboluzioa (Schödinger-en adierazpenean). Dentsitate eragilea  $t = 0$  aldiunean ezaguna bada, haren balioa  $t$  aldiunean honako hau da:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \hat{\rho}(0) e^{+\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \quad (6.32)$$

(6.54) ekuazio (6.47) ekuazioan ordezkatzuz gero eta kontuan izanik traza aldaezina dela eragileen rotazio ziklikoen pean, orduan, (6.47) ekuazioa honako eran idatz daiteke:

$$\langle O(t) \rangle = \text{Tr } \hat{O}(t) \hat{\rho}(0) \quad (6.33)$$

Adierazpen horretan honako hau da  $\hat{O}(t)$  eragilea:

$$\hat{O}(t) = e^{+\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \hat{O}(0) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \quad (6.34)$$

$\hat{O}$  eragileak higidura-ekuazio ezberdinari segitzen dio:

$$-i \frac{\partial \hat{O}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} [\hat{H}, \hat{O}(t)] = \hat{L}\hat{O}(t) \quad (6.35)$$

Ekuazio hori ez da dentsitate matrizeari dagokiona. Ekuzio horrek ematen du sistemaren eboluzioa “Heisenber”-en adierazpenean.

Batzuetan, onuragarria da dentsitate eragilea  $\hat{H}$  hamiltondarraren  $\{|E_i\rangle\}$  autoegoera ortonormalen multzo osoaren funtzioan garatzea;  $E_i$  da  $|E_i\rangle$  autoegoerari dagokion autobalioa. Kontuan hartuz osotasun-eralazioa,  $\sum_i |E_i\rangle\langle E_i| = \hat{1}$ , (6.54) ekuazioa honako eran idatz daiteke:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i \sum_j \langle E_i | \hat{\rho}(t) | E_j \rangle^{-\left(\frac{i}{\hbar}\right)(E_i - E_j)t} \quad (6.36)$$

(6.58) ekuaziotik ondoriozta daitekeenez,  $\hat{\rho}_s$  egoera geldikorra agertzen da  $\hat{\rho}(0)$ -ren diagonaletik kanpoko matrize-elementu guztiak,  $\langle E_i | \hat{\rho}(t) | E_j \rangle$  ( $i \neq j$ ), anulatzen direnean,  $E_i \neq E_j$  betetzen denean. Beraz, energia-maila endekatugabeko sistemaren  $\hat{\rho}_s$  egoera geldikorrak diagonalak izan behar du energiaren oinarrian. Hori bakarrik gerta daiteke  $\hat{\rho}_s$  egoera bera hamiltondarraren funtzioa bada; hots, honakoa badugu:

$$\hat{\rho}_s = f(\hat{H}) \quad (6.37)$$

Energia-maila endekatuak dituen sistema baten kasuan, oraindik ere  $\hat{\rho}$  eta  $\hat{H}$  aldi berean diagonalizatu daitezke; horretarako,  $\hat{H}$  hamiltondarrarekin eta elkarrekin konmutatzen duten higiduraren  $\hat{I}$  aldaezin gehigarriak kontuan hartu behar dira. Generalean, beraz, elkarrekin konmutatzen duten  $\{\hat{H}, \hat{I}_1, \dots, \hat{I}_n\}$  eragileen funtzioa da egoera geldikorra; hots, honako hau:

$$\hat{\rho}_s = f(\hat{H}, \hat{I}_1, \dots, \hat{I}_n) \quad (6.38)$$

Oreka termodinamikotik gertu dauden sistemetan, egoera geldikorra oreka-egoeretakoa bat izan daiteke.

## 6.5 Probabilitate-dentsitate bilduak eta BBGKY hierarkia

---

*Bi gorputzeko fase-funtzioaren esperotako balioa ezagutzeko bi gorputzeko probabilitate-dentsitate bildua baino ez dugu behar.*

---

$N$  partikulako probabilitate-dentsitateak ( $\rho(X^{\mathbf{N}}, t)$ ) inoiz behar edo nahi izango genukeen baino informazio gehiago barneratzen du. Esperimentalki neurtzen ditugun kantitate gehienak gorputz bakarreko edo bi gorputzeko fase-funtzioen bidez adieraz daitezke. Gorputz bakarreko fase-funtzioak honako eran idatz daitezke, normalean:

$$O_{(1)}^N(\mathbf{X}^N) = \sum_{i=1}^N O(\mathbf{X}_i) \quad (6.39)$$

eta bi gorputzezko fase-funtzioak, honakoan:

$$O_{(2)}^N(\mathbf{X}^N) = \sum_{i < j}^{N(N-1)/2} O(\mathbf{X}_i \mathbf{X}_j) \quad (6.40)$$

Gorputz bakarreko fase-funtzioaren adibide gisa  $N$  partikulez osatutako sistemaren  $\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$  energia zinetikoa dugu. Bi gorputzezko fase-funtzioaren adibidea  $N$  partikulez osatutako sistemaren energiala potentziala:  $\sum_{i < j}^{N(N-1)/2} V(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$ . Gorputz bakarreko fase-espazioko funtzio baten esperotako balioa lortzeko gorputz bakarreko probabilitate-dentsitate bildua baino ez dugu ezagutu behar. Modu berean, bi gorputzezko fase-funtzioaren esperotako balioa ezagutzeko bi gorputzezko probabilitate-dentsitate bildua baino ez dugu behar.

Honakoa da gorputz bakarreko probabilitate-dentsitate bildua:

$$\rho_1(\mathbf{X}_1, t) = \int \dots \int d\mathbf{X}_2 \dots \mathbf{X}_N \rho(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t) \quad (6.41)$$

Adierazpen horretan,  $\rho(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t) \equiv \rho(\mathbf{X}^N, t)$  dugu.  $s$  gorputzezko probabilitate-dentsitate bilduaren adierazpena honako hau da:

$$\rho_s(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_s, t) = \int \dots \int d\mathbf{X}_{s+1} \dots \mathbf{X}_N \rho(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t) \quad (6.42)$$

$\rho(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t)$  probabilitate-dentsitate bildua  $t$  aldiunean ezagutzen bada, orduan,  $t$  aldiuneko gorputz bakarreko fase-funtzioaren esperotako balioa honako da:

$$\langle O_{(1)}(t) \rangle = \sum_{i=1}^N \int \dots \int d\mathbf{X}_1 \dots \mathbf{X}_N O(\mathbf{X}_i) \rho(\mathbf{X}^N, t) = N \int d\mathbf{X}_1 O(\mathbf{X}_1, t) \rho_1(\mathbf{X}_1, t) \quad (6.43)$$

Berebat, bi gorputzezko fase-funtzioaren esperotako balioa honakoa da:

$$\begin{aligned} \langle O_{(2)}(t) \rangle &= \sum_{i < j}^{N(N-1)/2} \int \dots \int d\mathbf{X}_1 \dots \mathbf{X}_N O(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) \rho(\mathbf{X}^N, t) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \int d\mathbf{X}_1 d\mathbf{X}_2 O(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, t) \rho_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, t) \end{aligned} \quad (6.44)$$



Aurreko bi ekuazioetan onartu dugu probabilitate-dentsitatea simetrikoa dela partikulen etiketen aldaketa egitean, hamiltondarra simetrikoa bada.

$\rho_s(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t)$ -ren higidura-ekuazioa Liouville-ren ekuaziotik lor daiteke. Haatik, lehenik, beste kantitate bat,  $F_s(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_s, t)$ , definitzea komenigarria da; hots, honako era honetan:

$$F_s(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_s, t) \equiv V^s \int \dots \int d\mathbf{X}_{s+1} \dots d\mathbf{X}_N \rho(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t) \quad (6.45)$$

Onar dezagun sistemaren eboluzio honako hamiltondar honek ematen duela:

$$H^N(\mathbf{X}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m} + i \sum_{i < j}^{N(N-1)/2} \phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \quad (6.46)$$

Adierazpen horretan,  $\phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$  da  $i$  eta  $j$  partikulen arteko esferikoki simetrikoa den elkarrekintza potentziala. Liouville eragilea honako hau da:

$$\hat{L}^N = -i \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} + i \sum_{i < j}^{N(N-1)/2} \hat{\Theta}_{ij} \quad (6.47)$$

zeinean honakoa dugun:

$$\hat{\Theta}_{ij} = \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{q}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \quad (6.48)$$

Horretan,  $\phi_{ij} = \phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$  egin dugu. Liouville-ren (6.27) ekuazioa  $\mathbf{X}_{s+1}, \dots, \mathbf{X}_N$  aldagaiekin integratzen badugu eta  $V^s$  erabiliz biderkatzen badugu, honakoa lortzen da:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial t} + i \hat{L}^s F_s &= V^s \int \dots \int d\mathbf{X}_{s+1} \dots d\mathbf{X}_N \\ &\times \left\{ - \sum_{i=s+1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} + \sum_{i \leq s; s+1 \leq j \leq N} \hat{\Theta}_{ij} + \sum_{s+1 \leq k < l} \hat{\Theta}_{kl} \right\} \\ &\times \rho^N(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t) \end{aligned} \quad (6.49)$$

Onartzen badugu  $\rho(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t) \rightarrow 0$  betetzen dela,  $X_i$ -ren balio handietarako, orduan, (6.72) ekuazioko eskuin aldeko lehenengo eta hirugarren atalek zerora jotzen dute. Hori Gauss-en teorema erabiliz eta bolumeneko integrazioa gainazaleko integrazioa aldatuz ikus daiteke. Sistema handi baten kasuan,  $\rho(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t)$ -k gainazalean ematen duen ekarpina zerora doa. Eskuin aldeko bigarren atala honako eran idatz daiteke:

$$\begin{aligned}
& V^s \int \dots \int d\mathbf{X}_{s+1} \dots d\mathbf{X}_N \sum_{i \leq s; s+1 \leq j \leq N} \hat{\Theta}_{ij} \rho^N(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t) \\
& = V^s (N-s) \sum_{i=1}^s \int d\mathbf{X}_{s+1} \hat{\Theta}_{i,s+1} \int \dots \int d\mathbf{X}_{s+2} \dots d\mathbf{X}_N \rho^N(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t) \\
& = \frac{(N-1)}{V} \sum_{i=1}^s \int d\mathbf{X}_{s+1} \hat{\Theta}_{i,s+1} F_{s+1}(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{s+1}, t)
\end{aligned} \tag{6.50}$$

Orduan, (6.72) ekuazioa honako eran idatziko dugu:

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} + i \hat{L}^s F_s = \frac{(N-1)}{V} \sum_{i=1}^s \int d\mathbf{X}_{s+1} \hat{\Theta}_{i,s+1} F_{s+1}(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{s+1}, t) \tag{6.51}$$

$s$ -ren balio finkorako,  $N \rightarrow \infty$  eta  $V \rightarrow \infty$  limiteak egin daitezke  $v \equiv V/N$  konstante mantenduz (horri limite termodinamikoa deritzo) eta (6.73) ekuazioak honako forma hau hartuko du:

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} + i \hat{L}^s F_s = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^s \int d\mathbf{X}_{s+1} \hat{\Theta}_{i,s+1} F_{s+1}(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{s+1}, t) \tag{6.52}$$

(6.74) ekuazioak  $F_s(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N, t)$  probabilitate-dentsitate bilduen higidura-ekuazioen hierarkia damaigu. Hierarkia horri BBGKY hierarkia deritzo: Bogoliubov, Born eta Green, Kirkwood eta Yvon zientzilarien omenez. Hierarkia horretan ekuazio erabilgarrienak  $F_1(\mathbf{X}_1, t)$  eta  $F_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, t)$  funtzioei dagozkienak dira; hots, honako bi hauek:

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{q}_1} = \frac{1}{v} \int d\mathbf{X}_2 \hat{\Theta}_{12} F_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, t) \tag{6.53}$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial t} + \left( \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_2} - \hat{\Theta}_{12} \right) F_2 = \frac{1}{v} \int d\mathbf{X}_3 (\hat{\Theta}_{13} + \hat{\Theta}_{23}) F_3(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3, t) \tag{6.54}$$

kontura zaitez  $F_1$ -en higidura-ekuazioak  $F_2$ -rekiko mendekotasuna duela; berbat,  $F_2$ -ren higidura-ekuazioak  $F_3$ -ren mendekotasuna du, eta abar. Hori dela-eta, hierarkiako ekuazioak ezin dira ebatzi, hierarkia bera etengo duen baldintzaren bat aurkitzen ez badugu behintzat. Esaterako, posiblea balitz  $F_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, t)$  funtzioa  $F_1(\mathbf{X}_1, t)$  eta  $F_1(\mathbf{X}_2, t)$  erabiliz idaztea, orduan, printzipioz, (6.75) ekuazioa,  $F_1(\mathbf{X}_1, t)$  probabilitate-dentsitaterako, posiblea izango litzateke ebaztea. (6.75) ekuazioari *ekuazio zinetikoa* deritzo.

## 6.6 Dentsitate-matrize bilduak eta Wigner-en banaketa

---

*Sistema mekaniko kuantiko baten kasuan partikulen koordinatuak ez dira trukakorrak eta, onodrioz, ezinezko da partikulen momentua eta posizio ladiberean adieraztea. Beraz, ezin da probabilitate-dentsitate moduan interpretatu daitekeen banaketa-funtzioa definitu, fase-espazioan. Haatik, Wigner izan zen lehena frogatzen posiblea dela definitzen funtzio bat probabilitate-dentsitate klasikoaren analogoa den, forman, eta horretara biltzen dena, limite klasikoan.*

---

Wigner-en funtzioa aztertu baino lehen, erabilgarria da gorputz bakarreko eta bi gorputzeko dentsitate matrizeen ideia finkatzea. Mekanika kuantikoan, mekanika klasikoan gertatzen den antzera, gorputz bakarreko eragileak erabili ohi dira; hots, honakoaren moduak

$$\hat{O}_{(1)}^N = \sum_{i=1}^N \hat{O}(\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{q}}_i) \quad (6.55)$$

$N$  gorputzeko energia zinetikoa eragilearen modukoa, eta, gainera, bi gorputzeko eragileak ere erabiltzen dira, elkarrekintza-potentzialren modukoak; hots,

$$\hat{O}_{(2)}^N = \sum_{i < j}^{N(N-1)/2} \hat{O}(\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{p}}_j, \hat{\mathbf{q}}_i, \hat{\mathbf{q}}_j) \quad (6.56)$$

Gorputz bakarreko eragile baten traza, posizioaren oinarria, honako era honetan idatz daiteke:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O}_{(1)}(t) \rangle &= \text{Tr } \hat{O}_{(1)}^N \hat{\rho}(t) \\ &= \sum_{i=1}^N \int dx_1 \dots \int dx_N \int dx'_1 \dots \int dx'_N \langle x_1, \dots, x_N | \hat{O}_i | x'_1, \dots, x'_N \rangle \\ &\quad \times \langle x'_1, \dots, x'_N | \hat{\rho}(t) | x_1, \dots, x_N \rangle \\ &= N \int dx_1 \dots \int dx_N \int dx'_1 \langle x_1 | \hat{O}_1 | x'_1 \rangle \langle x'_1, x_2, \dots, x_N | \hat{\rho}(t) | x_1, \dots, x_N \rangle \\ &\equiv \int dx_1 \int dx'_1 \langle x_1 | \hat{O}_1 | x'_1 \rangle \langle x'_1 | \hat{\rho}(t) | x_1 \rangle \end{aligned} \quad (6.57)$$

Adierazpen horretan,  $\hat{O}_i = \hat{O}(\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{q}}_i)$  dugu eta, berebat, honako hau, gorputz bakarreko dentsitate matrize bildua:

$$\langle x'_1 | \hat{\rho}_{(1)}(t) | x_1 \rangle = N \int dx_2 \dots \int dx_N \langle x'_1, x_2, \dots, x_N | \hat{\rho}(t) | x_1, \dots, x_N \rangle \quad (6.58)$$

Bi gorputzezko dentsitate matrize bildua antzerako eran definituta dago. Bi gorputzezko eragilearen traza, posizioaren oinarrian, honako eran idatz daiteke:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O}_{(2)}(t) \rangle &= \text{Tr } \hat{O}_{(2)}^N \hat{\rho}(t) \\
&= \sum_{i < 1}^{N(N-1)/2} \int dx_1 \dots \int dx_N \int dx'_1 \dots \int dx'_N \langle x_1, \dots, x_N | \hat{O}_{i,j} | x'_1, \dots, x'_N \rangle \\
&\quad \times \langle x'_1, \dots, x'_N | \hat{\rho}(t) | x_1, \dots, x_N \rangle \\
&= \frac{N(N-1)}{2} \int dx_1 \dots \int dx_N \int dx'_1 \int dx'_2 \langle x_1, x_2 | \hat{O}_{1,2} | x'_1, x'_2 \rangle \\
&\quad \times \langle x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_N | \hat{\rho}(t) | x_1, \dots, x_N \rangle \\
&\equiv \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \int dx'_1 \int dx'_2 \langle x_1, x_2 | \hat{O}_{1,2} | x'_1, x'_2 \rangle \langle x'_1, x'_2 | \hat{\rho}(t) | x_1, x_2 \rangle
\end{aligned} \tag{6.59}$$

Adierazpen horretan,  $\hat{O}_{i,j} = \hat{O}(\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{p}}_j, \hat{\mathbf{q}}_i, \hat{\mathbf{q}}_j)$  dugu eta, berebat, honako hau, bi gorputzezko dentsitate matrize bildua:

$$\begin{aligned}
\langle x'_1, x'_2 | \hat{\rho}_2(t) | x_1, x_2 \rangle &= N(N-1) \int dx_3 \dots \int dx_N \\
&\quad \times \langle x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_N | \hat{\rho}(t) | x_1, \dots, x_N \rangle
\end{aligned} \tag{6.60}$$

Orain, gorputz bakarreko eta bi gorputzezko Wigner-en funtzio bilduak defini ditzakegu. Gorputz bakarreko Wigner-en funtzio biduaren definizioa honako hau da:

$$f_1(\mathbf{k}, \mathbf{R}, t) \equiv \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \langle \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} | \hat{\rho}_1(t) | \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} \rangle \tag{6.61}$$

eta bi gorputzezkoarena, honako beste hau:

$$\begin{aligned}
f_1(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; t) &\equiv \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} \\
&\quad \times \langle \mathbf{R}_1 + \frac{\mathbf{r}_1}{2}; \mathbf{R}_2 + \frac{\mathbf{r}_2}{2} | \hat{\rho}_2(t) | \mathbf{R}_1 - \frac{\mathbf{r}_1}{2}; \mathbf{R}_2 - \frac{\mathbf{r}_2}{2} \rangle
\end{aligned} \tag{6.62}$$

Ordena handiagoko Wigner-en funtzioak antzerako moduan defini daitezke.

Banaketa-funtzio klasikoaren antzera, partikula bakarreko Wigner-en funtzioak honako bi erlazio hauek betetzen ditu:

$$\int \frac{dk}{(2\pi)^3} f_1(\mathbf{k}, \mathbf{R}, t) = \langle \mathbf{R} | \hat{\rho}_1(t) | \mathbf{R} \rangle = n(\mathbf{R}, t) \quad (6.63)$$

adierazpenean,  $n(\mathbf{R}, t)$  da batezbesteko partikula kopurua,  $\mathbf{R}$  puntuan eta  $t$  aldiunean, eta

$$\int d\mathbf{R} f_1(\mathbf{k}, \mathbf{R}, t) = \langle \mathbf{k} | \hat{\rho}_1(t) | \mathbf{k} \rangle = n(\mathbf{k}, t) \quad (6.64)$$

adierazpenean,  $n(\mathbf{k}, t)$  da batezbesteko partikula kopurua,  $\mathbf{k}$  uhin-bektorearekin,  $t$  aldiunean. Wigner-en funtzioa fase-espazioko batez bestekoak egiteko erabil daiteke, banaketa-funtzio klasiakoak erabiltzen diren modu berean. Esaterako, batezbesteko korreontea honako eran definituta dago:

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{R}, t) \rangle = \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \hbar \mathbf{k} f_1(\mathbf{k}, \mathbf{R}, t) \quad (6.65)$$

Adierazpen horretan,  $\hbar$  da Planck-en konstantea. Dena dela, Wigner-en funtzioa negatibo bihur daiteke eta, beraz, ezin da beti probabilitate-dentsitatetzat jo.

$f_1(\mathbf{k}, \mathbf{R}, t)$  funtzioaren higidura-ekuazioa ondoriozta dezakegu, honako hamilton-darreko sistemaren kasuan:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} + \sum_{i < j}^{N(N-1)/2} V(|\hat{\mathbf{q}}_i - \hat{\mathbf{q}}_j|) \quad (6.66)$$

partikula bakarreko dentsitate matrize bilduaren higidura-ekuazioa honako da:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r}_1 | \hat{\rho}_{(1)}(t) | \mathbf{r}_2 \rangle &= -\frac{i\hbar}{2m} (\nabla_{\mathbf{r}_1} + \nabla_{\mathbf{r}_2}) \cdot (\nabla_{\mathbf{r}_1} - \nabla_{\mathbf{r}_2}) \langle \mathbf{r}_1 | \hat{\rho}_{(1)}(t) | \mathbf{r}_2 \rangle \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \int d\mathbf{r}' [V(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}') - V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}')] \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}' | \hat{\rho}_{(2)}(t) | \mathbf{r}_2, \mathbf{r}' \rangle \end{aligned} \quad (6.67)$$

Adierazpen horretan,  $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | V(\hat{\mathbf{q}}_i - \hat{\mathbf{q}}_j) | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle$  dugu.

Aldatu ditzagun koordenatuak, erlatibo eta masa-zentrukoetara; hots,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  eta  $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$  koordenatu erlatibo eta masa-zentrurenak, hurrenez hurren, erabil ditzagun.  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  faktoreaz biderkatu eta  $d\mathbf{r}$ -rekiko integratzen dugunean, honakoa hau lortzen dugu:

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} | \hat{\rho}_1(t) | \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} \rangle &= -\frac{i\hbar}{m} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} | \hat{\rho}_1(t) | \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} \rangle \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [V(\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} - \mathbf{r}') - V(\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} - \mathbf{r}')] \\
&\quad \times \langle \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{r}' | \hat{\rho}_1(t) | \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{r}' \rangle
\end{aligned} \tag{6.68}$$

Aurreko ekuazioan, eskuin aldeko lehen atala zatika integra dezakegu,  $\mathbf{r}$ -rekiko deribazioa desagertarazteko. Berebat, eskuin aldeko bigarren atalean aldagai mutuak erabil ditzakegu eta (6.83) eta (6.84) ekuazioetako definizioak erabili honako lortzeko:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} f_1(\mathbf{k}, \mathbf{R}, t) &= -\frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} f_1(\mathbf{k}, \mathbf{R}, t) \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r}' [V(\mathbf{R} - \mathbf{r}' - \frac{1}{2i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}) - V(\mathbf{R} - \mathbf{r}' + \frac{1}{2i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}})] \\
&\quad \times f_2(\mathbf{k}, \mathbf{R}; \mathbf{k}', \mathbf{r}'; t)
\end{aligned} \tag{6.69}$$

Aurreko ekuazioa da partikula bakarreko Wigner-en funtzio bilduaren ekuazio zinetiko kunatikoa. Momentuak,  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  eta  $\mathbf{p}' = \hbar\mathbf{k}'$ , erabiliz idazten badagu, honakoa lortzen dugu:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} f'_1(\mathbf{p}, \mathbf{R}, t) + \frac{\mathbf{p}}{m} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} f'_1(\mathbf{p}, \mathbf{R}, t) &= -\frac{i}{\hbar} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r}' [V(\mathbf{R} - \mathbf{r}' - \frac{1}{2i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}) - V(\mathbf{R} - \mathbf{r}' + \frac{1}{2i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}})] \\
&\quad \times f'_2(\mathbf{p}, \mathbf{R}; \mathbf{p}', \mathbf{r}'; t)
\end{aligned} \tag{6.70}$$

Adierazpen horretan, honakoa dugu:

$$f'_n(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1; \dots; \mathbf{p}_n, \mathbf{r}_n; t) = \frac{1}{\hbar^{3n}} f'_n(\frac{1}{\hbar} \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1; \dots; \frac{1}{\hbar} \mathbf{p}_n, \mathbf{r}_n; t) \tag{6.71}$$

Eskuin aldeko potentziala  $\hbar$ -ren berreturetan gara dezakegu eta, ondoren,  $\hbar \rightarrow 0$  limitea aztertu. Horrela, ekuazio zinetiko klasikoa lortuko dugu.

Wigner-en funtzioa erabil daiteke momentuaren eta posizioaren funtzio ordinarioen multzo handi baten funtzioen batez besteko balioak lortzeko; halere, zenbait kasutan, erantzun okerra emango digu. Posizioaren funtzioa soilik edo bakarrik momentuaren funtzioa den edozein kantitatearen batezbesteko balioa beti kalkulatu daiteke (hori argi dago (6.85) eta (6.86) ekuazioetan). Haatik, aldiberean posizioa eta momentua barneratzen dituzten funtzioak, eragile kuantiko eta klasikoen arteko Weyl-en

korrespondentzia betetzen dutenak, bakarrik erabil daitezke. Hori horrela dela ikus-teko, azter dezagun fase-espazioko  $\mathbf{p}$  eta  $\mathbf{q}$  aldagien  $O(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  funtzio klasikoa. Funtzio horren bertsio kunatikoa ondoren ikusiko den moduan lor daiteke. Lehenik, defini dezagun haren Fourier-en trasformatua,  $\tilde{O}(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\eta})$ , honako era honetan:

$$O(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \iint d\boldsymbol{\sigma} d\boldsymbol{\eta} \tilde{O}(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\eta}) e^{i(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{q})} \quad (6.72)$$

$O(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ -ri dagokion eragile kuantikoaren matrize-elementuak lor daitezke  $\tilde{O}(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\eta})$  Fourier-en transformatutik eta honako ekuazio honen bidez:

$$\langle \mathbf{r}' | \hat{O} | \mathbf{r}'' \rangle = \iint d\boldsymbol{\sigma} d\boldsymbol{\eta} \tilde{O}(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\eta}) \langle \mathbf{r}' | e^{i(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \boldsymbol{\eta} \cdot \hat{\mathbf{q}})} | \mathbf{r}'' \rangle \quad (6.73)$$

Adierazpen horretan,  $\hat{\mathbf{p}}$  eta  $\hat{\mathbf{q}}$  momentu eta posizio eragileak dira, hurrenez hurren.  $O(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  funtzio klasikoaren eta horri dagokion  $\hat{O}$  eragile kuantikoaren matrize-elementuak aurreko prozedurari segituz lotzen badira,  $\hat{O}$ -ren esperotako balioa honako eran idatz daiteke:

$$\langle O(t) \rangle = \iint d\mathbf{p} d\mathbf{r} O(\mathbf{p}, \mathbf{r}) f_1'(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) \quad (6.74)$$

Kasu batzuk daude zeintzuetan Weyl-en prozedurak ez duen ematen eragile klasiko eta kuantikoen arteko korrespondentzia egokia; besteak beste,  $[\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{r}}]_-$  trukatzaila, hamiltondarraren  $\hat{H}^2$  berretura, momentu angeluarraren  $\hat{\mathbf{L}}^2$  berretura. Kasu horietan, Wigner-en funtzioak okerreko emaitza ematen du. Orduan, beharrezkoa da fase-espazioko banaketa kuantiko orokorrak definitzea, generalean, horiek funtzio konplexuak izan daitezke.

## 6.7 Balantze-ekuazio mikroskopikoak

---

*Irismen txikiko eta uhin-luzera handiko inhomogeneitateko sistema kuantikoetan, partikula-dentsitatearen, momentu-dentsitatearen eta energia-dentsitatearen balantze-ekuazio mikroskopikoak ondorioztatu ditzekegu, sistema klasikoetan ondorioztatzen diren antzeko eran.*

---

Dena dela, lehenik, kontuan har ditzagun momentu eta posizio eragileek betetzen dituzten trukatzailak:

$$[\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{p}}_j]_- = 0, \quad [\hat{\mathbf{q}}_i, \hat{\mathbf{q}}_j]_- = 0, \quad [\hat{\mathbf{q}}_i, \hat{\mathbf{p}}_j]_- = i\hbar \delta_{ij} \quad (6.75)$$

$\hat{\mathbf{p}}_i$  momentu eragilearen eta koordenatu eragileen arbitrarioa den funtzioaren arteko trukatzaila honako hau da:

$$[\hat{\mathbf{p}}_i, F(\hat{\mathbf{q}}_1, \dots, \hat{\mathbf{q}}_N)]_- = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (6.76)$$

Eta, berebat,  $\hat{\mathbf{q}}_i$  posizio eragilearen eta momentu eragileen arbitrarioa den  $G(\hat{\mathbf{p}}_1, \dots, \hat{\mathbf{p}}_N)$  funtzioaren arteko trukatzailea honako beste hau da:

$$[\hat{\mathbf{q}}_i, G(\hat{\mathbf{p}}_1, \dots, \hat{\mathbf{p}}_N)]_- = i\hbar \frac{\partial G}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (6.77)$$

Onar dezagun sistemaren dinamika zuzentzen duen hamiltondarraren forma honako hau dela:

$$\hat{H}^N = \sum_{i=1}^N \frac{|\hat{\mathbf{p}}_i|^2}{2m} + \sum_{i < j}^{(1/2)N(N-1)} V(|\hat{\mathbf{q}}_i - \hat{\mathbf{q}}_j|) \quad (6.78)$$

Orduan, (6.57) ekuazioa erabiliz, ikus daiteke  $\hat{\mathbf{q}}_i$  eragilearen higidura-ekuazioa honako dela:

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{q}}_i}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mathbf{q}}_i]_- = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i}{m} \quad (6.79)$$

Berebat,  $\hat{\mathbf{p}}_i$  eragilearen higidura-ekuazioa honako da:

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{p}}_i}{\partial t} = - \sum_{l \neq i} \left[ \frac{\partial V(|\hat{\mathbf{q}}_i - \hat{\mathbf{q}}_l|)}{\partial \hat{\mathbf{q}}_i} \right] = \sum_{l \neq i} \hat{\mathbf{F}}_{il} \quad (6.80)$$

Ekuazio horiek ekuazio klasikoek duten forma berbera dute.

Sistema kuantikoetan, dentsitateen adierazpen mikroskopikoek hermitikoak izan behar dute, behagarriak izateko. Beraz, momentua eta posizioa barneratzen dituzten eragiletarako, adierazpen simetrizatuak izan behar ditugu. Aurreko ekuazioak eta (6.57) ekuazioa erabiliz, partikula kopuruaren dentsitatearen balantze-ekuazioa honako hau dela frogatu dezakegu:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{n}(\hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) = - \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{J}}^n(\hat{\mathbf{q}}^N, \hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) \quad (6.81)$$

Partikulen dentsitatea honako eran definiturik dago:

$$\hat{n}(\hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \quad (6.82)$$

eta partikulen korrante-dentsitatea era honetan:



$$\hat{\mathbf{J}}^n(\hat{\mathbf{p}}^N, \hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}_i}{m} \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) + \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \frac{\hat{\mathbf{p}}_i}{m} \right] \quad (6.83)$$

Ohikoa denez,  $\hat{\mathbf{p}}^N$  ikurrak  $(\hat{\mathbf{p}}_1, \dots, \hat{\mathbf{p}}_N)$  momentuen multzoa adierazten du eta  $\hat{\mathbf{q}}^N$  ikurrak,  $(\hat{\mathbf{q}}_1, \dots, \hat{\mathbf{q}}_N)$  pozisioen multzoa.

Momentu-dentsitatearen balantze-ekuazioa honako hau da:

$$m \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{J}}^n(\hat{\mathbf{p}}^N, \hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) = - \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{J}}^p(\hat{\mathbf{p}}^N, \hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) \quad (6.84)$$

Adierazpen horretan agertzen den  $\hat{\mathbf{J}}^n(\hat{\mathbf{p}}^N, \hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R})$  momentu-korrontearen tentsorea honako eran definitzen da:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^p(\hat{\mathbf{q}}^N, \hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) &= \frac{1}{4m} \sum_{i=1}^N [\hat{\mathbf{p}}_i \hat{\mathbf{p}}_i \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) + (\hat{\mathbf{p}}_i \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \hat{\mathbf{p}}_i)^T \\ &\quad + \hat{\mathbf{p}}_i \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \hat{\mathbf{p}}_i + \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \hat{\mathbf{p}}_i \hat{\mathbf{p}}_i] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq l}^N \sum_{i \neq l}^N (\hat{\mathbf{q}}_i - \hat{\mathbf{q}}_l) \cdot \mathbf{F}_{il} \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (6.85)$$

(6.106) eta (6.107) ekuazioetan honako notazio hau erabili dugu:

$$\nabla_{\mathbf{R}} \cdot (\hat{\mathbf{p}}_i \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \hat{\mathbf{p}}_i)^T \equiv \hat{\mathbf{p}}_i \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \hat{\mathbf{p}}_i \quad (6.86)$$

Azkenik, energia-dentsitatearen balantze-ekuazioa honako eran idatz daiteke:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{h}(\hat{\mathbf{p}}^N, \hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) = - \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{J}}^h(\hat{\mathbf{p}}^N, \hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) \quad (6.87)$$

Energia-dentsitatearen definizioa honako dau da:

$$\hat{h}(\hat{\mathbf{p}}^N, \hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[ \hat{h}_i \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) + \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \hat{h}_i \right] \quad (6.88)$$

honako hau eginez,

$$\hat{h}_i = \frac{|\hat{\mathbf{p}}_i|^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(|\hat{\mathbf{q}}_i - \hat{\mathbf{q}}_j|) \quad (6.89)$$

eta honako era honetan definituz energiaren korronte-dentsitatea:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{J}}^h(\hat{\mathbf{p}}^N, \hat{\mathbf{q}}^N; \mathbf{R}) &\equiv \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N [\hat{h}_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i}{m} \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) + \hat{h}_i \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \frac{\hat{\mathbf{p}}_i}{m} \\
&\quad + \frac{\hat{\mathbf{p}}_i}{m} \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \hat{h}_i + \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \frac{\hat{\mathbf{p}}_i}{m} \hat{h}_i] \\
&\quad + \frac{1}{4} \sum_{i \neq l}^N \sum_{i \neq l}^N (\frac{\hat{\mathbf{p}}_i + \hat{\mathbf{p}}_l}{m}) \cdot \mathbf{F}_{ij}(\hat{\mathbf{q}}_i - \hat{\mathbf{q}}_l) \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R}) \\
&\quad + \delta(\hat{\mathbf{q}}_i - \mathbf{R})(\hat{\mathbf{q}}_i - \hat{\mathbf{q}}_l) \mathbf{F}_{ij} \cdot (\frac{\hat{\mathbf{p}}_i + \hat{\mathbf{p}}_l}{m})
\end{aligned} \tag{6.90}$$

(6.112) ekuazioa ondorioztatzeko, kontuan hartu behar da masa-zentruaren koordinatuak eta koordinatu erlatiboak trukutzen direla.