

GRADO EN FÍSICA, CURSO 2023-2024

MECÁNICA ESTADÍSTICA

Apuntes clase de teoría (Prof. J.A. Pons)

1 Tema 1: Introducción a métodos estadísticos

1.1 Introducción. Nociones básicas de probabilidad. Integrales típicas.

1.1.1 Introducción

En esta asignatura estudiaremos sistemas compuestos de muchas partículas, que es uno de los campos de investigación más transversales e importantes de la Física. Uno de los tres trabajos en el *annus mirabilis* de Einstein (1905) trataba precisamente sobre el movimiento Browniano, y se encuadra perfectamente en este curso. La idea subyacente es que, suponiendo que los sistemas macroscópicos estén compuestos a nivel microscópico por muchas partículas (del orden del número de Avogadro), tenemos que tener una formulación rigurosa para pasar de las propiedades microscópicas (posiciones o momentos individuales) a las macroscópicas (densidad, temperatura, presión). La forma de hacerlo es mediante un tratamiento estadístico apropiado, con los promedios adecuados.

Este paso de el mundo microscópico al macroscópico no es nada trivial, en particular cuando las partículas interaccionan entre ellas. La aparición de nuevos efectos o patrones a gran escala, que no se pueden prever simplemente basándose en la interacción microscópica, sino que son lo que se llama propiedades *emergentes*, es una de las características más destacadas del estudio de sistemas complejos. Las interacciones no-lineales combinadas con el hecho de que el sistema esté compuesto por muchas partículas suele ser el origen de muchos fenómenos tanto físicos como químicos o biológicos. Por tanto, la Mecánica Estadística (ME) es un área básica para entender desde el propio ADN o la inteligencia (humana y artificial), hasta escenarios tan exóticos como los agujeros negros.

Notación y terminología.

- Llamaremos a un sistema **microscópico** cuando sus dimensiones sean del orden de las partículas constituyentes, en nuestro caso átomos, y por tanto $\approx 10 \text{ \AA}$.
- Llamaremos a un sistema **macroscópico** cuando sus dimensiones sean de un tamaño visible, del orden de mm o cm, lo cual implica que contiene un gran número de partículas constituyentes ($> 10^{23}$).
- El estudio de las propiedades **macroscópicas** de un sistema (presión temperatura) es la **termodinámica**.
- Si las propiedades macroscópicas no cambian con el tiempo, consideraremos que el sistema está en equilibrio termodinámico.

Notar sin embargo que la definición de escalas micro/macro es arbitraria: podemos usar la mecánica estadística en Cosmología y llamar a una o unas pocas galaxias sistema microscópico (nuestras partículas constituyentes), y nuestro sistema **macroscópico** serían las estructuras a gran escala o el Universo entero.

Históricamente, la termodinámica se desarrolló bastante antes que la ME. A principios y mediados del s. XIX, Carnot, Clausius o Lord Kelvin entre otros ya desarrollaron las leyes de la termodinámica, aun sin saber la composición fundamental de la materia. La aproximación atomística a los sistemas macroscópicos comenzó con la *Teoría cinética* de gases diluidos, donde empezando de la interacción entre partículas se llegan a calcular propiedades termodinámicas. Esta teoría, desarrollada por Clausius, Maxwell y sobre todo Boltzmann fue desarrollada en la segunda mitad del XIX. A principios del s.XX, gracias a los trabajos de Gibbs y Boltzmann la ME estaba bastante desarrollada y basándose en ella, Einstein escribió su famoso artículo sobre el movimiento Browniano en 1905.

El desarrollo de la teoría de Boltzmann más allá de primer orden se debe a Chapman y Enskog (1916-1917), y aún a día de hoy, no está completa. Además, está muy relacionada con uno de los 23 problemas abiertos que propuso Hilbert a principios del s.XX como *problemas del siglo XX*, de los cuales sólo 8 están completamente resueltos.

El enunciado del sexto problema de Hilbert original trataba sobre:
The mathematical treatment of the axioms of physics
 (a) *axiomatic treatment of probability with limit theorems for foundation of statistical physics*
 (b) *the rigorous theory of limiting processes "which lead from the atomistic view to the laws of motion of continua"*

Se considera solo resuelto en parte, dependiendo de como se interprete el enunciado.

La llegada de la Mecánica Cuántica (a la que se suele poner fecha de inicio también con el trabajo de Einstein en 1905 sobre el efecto fotoeléctrico, por el que recibió el premio Nobel), hizo replantearse algunos de los resultados de la ME, pero la base de la teoría siguió siendo válida. No solamente no perdió interés, sino que la interpretación probabilística de la Mecánica Cuántica (Born's rule, interpretación de Copenhagen) abrió las puertas a relaciones insospechadas entre las dos áreas. La validez de la ME no solo se ha mantenido durante todo el s. XX sino que también se ha vuelto una herramienta fundamental en Relatividad General y en cualquier intento de unificación de GR con la Mecánica Cuántica, sea via Quantum Gravity o Teoría de Cuerdas (entropía de los agujeros negros, radiación de Hawking).

Al fin y al cabo, su punto de partida es tan simple que es aplicable con gran generalidad: si tenemos sistemas formados por muchas *partículas*, como debe ser el tratamiento matemático riguroso (estadístico) para obtener las propiedades macroscópicas ?

1.1.2 Nociones básicas de probabilidad.

En **probabilidad clásica** se considera que todos los posibles sucesos del espectro tienen la misma probabilidad. Por ejemplo, si lanzamos un dado, la probabilidad de obtener cualquier valor del 1 al 6 es la misma ($1/6$). Por tanto tendremos que la probabilidad de un suceso i será:

$$P_i = \frac{n_i}{N} \quad (1)$$

donde N es el número total de sucesos posibles y n_i el número total de formas en las que puede ocurrir el suceso i . Notar que la probabilidad está normalizada a la unidad, ya que

$$\sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i}{N} = \frac{\sum_i n_i}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad (2)$$

Otra opción es lo que llamaremos probabilidad empírica, donde no se supone que todos los sucesos son igualmente probables, sino que se realizan experimentos para determinar la frecuencia de cada evento. Por ejemplo, lanzamos un dado 6000 veces y observamos que el 1 ha salido 995 veces, y asignamos $P_1 = 995/6000$.

Como veremos más adelante (y como se insiste reiteradamente en teoría de errores en el laboratorio, lo importante no será solo saber este valor, sino también la incerteza en este procedimiento.

La **ley de los grandes números** nos dice que, a medida que repetimos las medidas un número mayor de veces, la probabilidad empírica se va acercando cada vez más al valor esperado de la probabilidad clásica.

Llamaremos **sucesos independientes** a dos sucesos para los cuales la probabilidad de que ocurra cada uno de ellos no depende en absoluto de que el otro ocurra o no. En este caso la **ley de adición** probabilidad de que ocurra A o B será:

$$P(A \vee B) = P(A) + P(B) . \quad (3)$$

Por ejemplo, en una baraja de poker, la probabilidad de sacar un 4 o un 6 es $\frac{4}{52} + \frac{4}{52} = \frac{8}{52}$, porque son sucesos independientes. En cambio, la probabilidad de sacar un rey o un trébol es

$$P(rey) + P(tr) - P(rey \wedge tr) = \frac{4}{52} + \frac{13}{52} - \frac{1}{52} = \frac{16}{52} = \frac{4}{13}$$

porque no son sucesos independientes.

Para sucesos independientes, la **ley de multiplicación** nos dice que:

$$P(A \wedge B) = P(A)P(B) . \quad (4)$$

Plantear varios ejemplo con dados, barajas, etc.

Llamaremos el **suceso complementario** de una suceso dado A al conjunto de todos los sucesos que no son A . Si llamamos B al complementario, tendremos que:

$$P(B) = 1 - P(A)$$

Recordemos que si repetimos un experimento N veces, y cada vez tenemos K sucesos posibles, si son independientes, el número total de sucesos posibles será K^N . Si los sucesos no son independientes, hay que estar atentos en cada caso a contar de forma correcta el número de sucesos posibles.

1.1.3 Nociones básicas de combinatoria.

Recordemos algún concepto básico más:

- Permutaciones: formas distintas de ordenar n objetos en n posiciones $P_n = n!$ (el orden IMPORTA)
- Variaciones: formas distintas de ordenar n objetos tomados de r en r (el orden IMPORTA)

$$V_{n,r} = \frac{n!}{(n-r)!}$$

Notar que $V_{n,n} = P_n$

- Combinaciones de n objetos tomados de r en r (el orden NO IMPORTA)

$$C_{n,r} = \frac{n!}{(n-r)!r!} \equiv \binom{n}{r}$$

- Permutaciones **con repetición**: número de formas distintas de ordenar n objetos de los cuales el primero se repite a veces, el segundo b veces, etc. (el orden IMPORTA)

$$P_{n,r} = \frac{n!}{a!b!\dots r!}$$

- Variaciones **con repetición**: formas distintas de ordenar n objetos tomados de r en r (el orden IMPORTA, pero podemos repetir elementos)

$$VR_{n,r} = n^r$$

- Combinaciones **con repetición** de n objetos tomados de r en r (el orden NO IMPORTA, pero podemos repetir elementos)

$$C_{n,r} = \binom{n+r-1}{r}$$

1.1.4 Nociones básicas de estadística.

Valor medio. Consideremos una variable x que puede tomar N valores distintos x_i de $i = 1, 2, \dots, N$. Si llamamos N_i al número de veces que ha ocurrido el suceso x_i , el valor medio de x es:

$$\bar{x} \equiv \langle x \rangle = \frac{\sum_i N_i x_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i x_i}{N}$$

Como la probabilidad de que ocurra x_i es $P_i = \frac{N_i}{N}$, también podemos escribir

$$\bar{x} = \sum_i P_i x_i$$

Analógamente definimos el valor medio o valor esperado de cualquier función $f(x)$ como

$$\overline{f(x)} \equiv \langle f(x) \rangle = \sum_i P_i f(x_i) \quad (5)$$

y recordar que se cumplen las propiedades:

$$\begin{aligned} \langle f(x) + g(x) \rangle &= \sum_i P_i (f(x_i) + g(x_i)) = \\ &= \sum_i P_i f(x_i) + \sum_i P_i g(x_i) = \langle f(x) \rangle + \langle g(x) \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \langle f(x)g(y) \rangle &= \sum_i \sum_j P_{ij} f(x_i)g(y_j) = \sum_i \sum_j P_i P_j f(x_i)g(y_j) \\ &= \sum_i P_i f(x_i) \sum_j P_j g(y_j) = \langle f(x) \rangle \langle g(y) \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

si son sucesos independientes.

1.1.5 Repaso de algunas integrales típicas.

- Calcular la integral de la Gaussiana.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

- Recordar la función error:

$$\operatorname{erf}(y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx$$

- Demostrar

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = n \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx = n!$$

- Definición de la función $\Gamma(\alpha)$:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx$$

y por tanto $\Gamma(n+1) = n!$, $\Gamma(\alpha+1) = \alpha\Gamma(\alpha)$, y también $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$,
o $\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

- Si definimos

$$I_{\alpha}(n) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$$

probar que

$$\begin{aligned} I_{\alpha}(0) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\ I_{\alpha}(1) &= \frac{1}{2\alpha} \\ I_{\alpha}(2) &= \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-3/2} \\ I_{\alpha}(3) &= \frac{1}{2\alpha^2} \\ I_{\alpha}(n) &= -\frac{\partial I(n-2)}{\partial \alpha} \end{aligned} \tag{8}$$

1.2 Aproximación de Stirling. Camino aleatorio. Distribución binomial. Valores medios del movimiento aleatorio. (Reif 1.1-1.4)

1.2.1 Aproximación de Stirling.

Cuando vayamos a contar estados, hemos visto que para el cálculo de permutaciones o combinaciones aparecen siempre factoriales, que debido a que siempre trabajaremos en el límite de grandes números, son valores enormes. La aproximación de Stirling es una forma de calcular $N!$ de forma aproximada (pero muy precisa si N es grande). Veamos la derivación. Tomando logaritmos de $N!$ tenemos que

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N = \sum_{i=1}^N \ln i \quad (9)$$

Esta suma corresponde aproximadamente al área debajo de la curva $y = \ln(x)$ (hacer dibujo y razonar). Los mayores errores se concentran en la zona de valores de x pequeños, por tanto, a medida que N aumenta la aproximación será mejor. Tenemos pues:

$$\ln N! \approx \int_1^N dx \ln x = [x \ln(x) - x]_1^N = N \ln(N) - N + 1 \approx N \ln(N) - N \quad (10)$$

y, dado que $N \gg 1$, la aproximación de Stirling consiste en tomar

$$\ln N! \approx N \ln(N) - N. \quad (11)$$

Esto lo usaremos repetidas veces durante el curso.

En el caso general, si necesitamos un cálculo más preciso, un método práctico es hacer uso de la forma integral (válida para $N > 0$)

$$N! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^N dx \quad (12)$$

es decir, la función Gamma $\Gamma(z)$, que está bien definida para todo número complejo, y que para los enteros cumple $\Gamma(n+1) = n!$.

Desde este punto de vista, $N!$ es el área debajo de la curva dada por $f(x) = e^{-x} x^N$ en el semiplano $x > 0$. Si dibujamos esta función, vemos que está picada alrededor de $x = N$, que es su único máximo.

Ejercicio: comprobar que el único máximo es $x = N$.

Truco: Tomar logaritmos que es más fácil.

Como la función está picada, sólo contribuirán significativamente a la integral los valores cercanos a $x = N$. Por tanto, vamos a reescribir el integrando haciendo una expansión en serie de Taylor alrededor de $x = N$. Consideremos $x = N + \xi$, con $\xi \ll N$:

$$\begin{aligned}
\ln(x^N e^{-x}) &= N \ln(x) - x = N \ln(N + \xi) - (N + \xi) \\
&= N \ln(N) + N \ln(1 + \xi/N) - (N + \xi) \\
&= N \ln(N) - (N + \xi) + N \left(\frac{\xi}{N} - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{N^2} + \dots \right) \\
&\approx N \ln(N) - N - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{N} .
\end{aligned} \tag{13}$$

donde hemos usado que $\ln(1 + x) = x - x^2/2 + \dots$

Ahora ya podemos calcular $N!$ haciendo la integral:

$$N! = \int_{-N}^{\infty} N^N e^{-N} e^{-\xi^2/2N} d\xi \approx N^N e^{-N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2/2N} d\xi \tag{14}$$

que no es más que la integral de una Gaussiana ($= \sqrt{2\pi N}$). Por tanto tenemos:

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \tag{15}$$

Notar que este resultado nos da la siguiente corrección a la aproximación de Stirling

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N). \tag{16}$$

1.2.2 Camino aleatorio y la distribución binomial.

El camino aleatorio (o *random walk*) consiste en considerar un movimiento aleatorio cambiando de dirección, donde cada paso tiene la misma longitud, y suponiendo que la dirección de un paso es independiente del anterior (esto también se conoce como cadena de Markov). Empecemos por el caso más simple, en una dimensión espacial, donde la dirección solo puede ser derecha o izquierda.

Consideremos una partícula inicialmente en el origen ($x = 0$), y queremos calcular donde estará después de N saltos. Obviamente, dado que los pasos son todos iguales, digamos de longitud l , se habrá desplazado un número entero de veces l , es decir

$$x = ml \quad , \quad -N \leq m \leq N$$

Veamos como obtener la probabilidad $P_N(m)$ de encontrar a la partícula en un punto dado $x = ml$ después de m saltos. Llamemos n_1 al número de saltos hacia la derecha y n_2 al número de saltos hacia la izquierda. Por tanto, el número total de saltos $N = n_1 + n_2$ y el desplazamiento neta será $m = n_1 - n_2 = 2n_1 - N$.

Llamemos p a la probabilidad de que el paso sea hacia la derecha y $q = 1 - p$ la probabilidad de que el paso sea hacia la izquierda. Tras N saltos, la probabilidad de haber dado n_1 saltos a la derecha y n_2 a la izquierda es (son sucesos independientes):

$$P(n_1, n_2) = p^{n_1} q^{n_2}$$

Pero tenemos que tener en cuenta que hay muchas formas de dar el mismo número total de pasos en cada dirección (distintos órdenes), por tanto esta probabilidad se debe multiplicar por el número de **combinaciones** que llevan al mismo resultado final. Por tanto, tendremos que:

$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1} . \quad (17)$$

que es lo que llamamos **distribución binomial**.

Ejercicio: comprobar que está normalizada (aplicar el teorema del binomio de Newton).

La probabilidad de tener un desplazamiento neto m la obtenemos simplemente poniendo n_1 en función de m con $n_1 = (N + m)/2$.

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} (1 - p)^{\frac{N-m}{2}} . \quad (18)$$

En el caso $p = q = 1/2$ tendremos

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N. \quad (19)$$

Ejercicio: considerar $l = 1$ y $p = 1/2$ y calcular la probabilidad de encontrarnos en $x = 0, 1, 2, 3$ tras realizar 3 saltos.

Ejercicio: hacer un programa en Python que calcule la distribución binomial dado N y grafique el histograma con las probabilidades en función de m .

1.2.3 Valores medios del movimiento aleatorio.

Calculemos el valor medio del número total de pasos hacia la derecha.

$$\overline{n_1} = \sum_{n_1=0}^N n_1 P_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N n_1 \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \quad (20)$$

Para hacer este tipo de cálculos hay truco que simplifica mucho el cálculo y usaremos de forma recurrente. Notemos que

$$n_1 p^{n_1} = p \frac{\partial}{\partial p} p^{n_1} \quad (21)$$

por tanto

$$\begin{aligned} \overline{n_1} &= \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p \frac{\partial}{\partial p} p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = N p (p+q)^{N-1} = N p \end{aligned} \quad (22)$$

donde hemos aplicado el Teorema del Binomio

$$\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} = (p+q)^N \quad (23)$$

Así por ejemplo, si $p = 1/2$, tenemos que $\overline{n_1} = \frac{N}{2}$. Procediendo de forma análoga llegamos a que

$$\overline{n_2} = Nq,$$

Definimos el **n-ésimo momento** de una distribución como el valor esperado de la potencia n-ésima. Por ejemplo, el **segundo momento** de n_1 es:

$$\begin{aligned}\overline{n_1^2} &= \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} n_1^2 p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &= \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &= \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p+q)^N \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (N p (p+q)^{N-1}) \\ &= p (N (p+q)^{N-1} + p N (N-1) (p+q)^{N-2}) \\ &= pN + p^2 N^2 - p^2 N = p^2 N^2 + Np(1-p)\end{aligned}\quad (24)$$

Llamaremos **varianza o dispersión** al valor medio del segundo momento de la desviación sobre la media $\Delta x = x - \bar{x}$. A partir de los resultados anteriores, podemos obtener varios más de forma simple.

- Valor medio del desplazamiento:

$$\overline{m} = \overline{n_1 - n_2} = \overline{n_1} - \overline{n_2} = Np - Nq = N(p - q) \quad (25)$$

- El valor medio de la desviación es

$$\overline{(\Delta n_1)} = \overline{n_1 - \overline{n_1}} = \overline{n_1} - \overline{n_1} = 0 \quad (26)$$

- Calculemos ahora la dispersión de n_1 :

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta n_1)^2} &= \overline{(n_1 - \overline{n_1})^2} = \overline{n_1^2 - 2\overline{n_1}n_1 + \overline{n_1}^2} = \overline{n_1^2} - 2\overline{n_1}\overline{n_1} + \overline{n_1}^2 \\ &= \overline{n_1^2} - \overline{n_1}^2 = \cancel{p^2 N^2} + Np(1-p) - \cancel{(Np)^2} = Npq\end{aligned}\quad (27)$$

Denotaremos por

$$\Delta^*_{n_1} = \sqrt{(\Delta n_1)^2}$$

a la **desviación estándar**. Por ejemplo, para $p = q = 1/2$ obtenemos $\Delta^*_{n_1} = \sqrt{N}/2$ como desviación estándar (va como \sqrt{N}). La anchura relativa de la distribución será

$$\frac{\Delta^*_{n_1}}{n_1} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{pN}} \quad (28)$$

Ejercicio: calcular la desviación estándar del desplazamiento:

$$\Delta^*_m = \sqrt{N}.$$

1.3 La distribución de Poisson. Distribución Gaussiana. Densidad de probabilidad. (Reif 1.5-1.8)

1.3.1 Distribución de Poisson.

Consideremos ahora un caso límite de la distribución binomial, aquel en el que $p \ll 1$ y por tanto $n_1 \ll N$. Recordemos que

$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} (1 - p)^{N - n_1} . \quad (29)$$

y obtengamos por separado los límites de los distintos factores. Por un lado tenemos que:

$$\frac{N!}{(N - n_1)!} = N(N - 1)(N - 2) \dots (N - n_1 + 1) \approx N^{n_1} . \quad (30)$$

Por otro lado, consideremos el factor $(1 - p)^{N - n_1}$. Tomando logaritmos y usando Taylor

$$\ln(1 - p)^{N - n_1} = (N - n_1) \ln(1 - p) \approx N(-p) \quad (31)$$

por tanto $(1 - p)^{N - n_1} \approx e^{-Np}$.

Definiendo el parámetro $\lambda = Np$ y sustituyendo los resultados anteriores en la expresión de la probabilidad tenemos:

$$P_N(n_1) = \frac{\lambda^{n_1}}{n_1!} e^{-\lambda} . \quad (32)$$

Esta es la **distribución de Poisson**, para la cual tenemos que $\overline{n_1} = \lambda$. Vemos que en este caso, la distribución queda totalmente definida por solo el primer momento (solo depende de λ).

1.3.2 Distribución normal o Gaussiana.

Consideremos ahora otro caso límite, el caso de N muy grande. Como hemos visto, para N grandes la distribución binomial tiene un pico muy acusado centrado en $n_1 = \langle n_1 \rangle$, y de anchura relativa $\propto \frac{1}{\sqrt{N}}$. Veamos pues si podemos obtener este caso de forma más detallada. Partimos de:

$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} (1 - p)^{N - n_1} . \quad (33)$$

La idea principal es que, cerca del máximo, y que $N \gg n_1 \gg 1$, por tanto una variación de una unidad (o unas pocas) no van a cambiar mucho la probabilidad, es decir

$$|P_N(n_1 + 1) - P_N(n_1)| \ll P_N(n_1) \quad (34)$$

por tanto podemos aproximar la distribución de probabilidad discreta por una función continua. En ese caso, al máximo corresponderá a la condición $\frac{dP(n_1)}{dn_1} = 0$, o lo que es más conveniente

$$\frac{d \ln P(n_1)}{dn_1} = 0.$$

donde

$$\ln P(n_1) = \ln N! - \ln n_1! - \ln(N - n_1)! + n_1 \ln p + (N - n_1) \ln q . \quad (35)$$

Además, considerando un entorno $n_1 = \langle n_1 \rangle + \eta$, con $|\eta| \ll \langle n_1 \rangle$, podemos hacer un desarrollo de Taylor alrededor del máximo, es decir :

$$\ln P(n_1) = \ln P(\langle n_1 \rangle) + \left[\frac{d \ln P(n_1)}{dn_1} \right]_{n_1=\langle n_1 \rangle} \eta + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2 \ln P(n_1)}{dn_1^2} \right]_{n_1=\langle n_1 \rangle} \eta^2 + \dots$$

El término lineal se va a anular (por definición, estamos en el máximo) y necesitamos calcular el término cuadrático. Obtengamos las derivadas. Para ello consideremos que

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{\ln(n+1)! - \ln(n)!}{1} = \ln \left(\frac{(n+1)!}{n!} \right) = \ln(n+1) \approx \ln n \quad (36)$$

Por tanto:

$$\frac{d \ln P(n_1)}{dn_1} \approx -\ln n_1 + \ln(N - n_1) + \ln p - \ln q = \ln \frac{(N - n_1)p}{n_1 q} . \quad (37)$$

Sustituyendo en $n_1 = \langle n_1 \rangle$, usando que $p+q = 1$ e igualando a cero obtenemos

$$\langle n_1 \rangle = Np$$

como era de esperar.

La segunda derivada será:

$$\frac{d^2 \ln P(n_1)}{dn_1^2} \approx -\frac{1}{n_1} - \frac{1}{(N - n_1)} \quad (38)$$

que en el máximo vale

$$\left[\frac{d^2 \ln P(n_1)}{dn_1^2} \right]_{n_1=\langle n_1 \rangle} = -\frac{1}{Np} - \frac{1}{(N - Np)} = -\frac{1}{N} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{1-p} \right) = -\frac{1}{Npq} \quad (39)$$

Así pues tenemos que

$$\ln P(n_1) = \ln P(\langle n_1 \rangle) - \frac{1}{2} \frac{1}{Npq} \eta^2 + \dots$$

y por tanto

$$P(n_1) = P(\langle n_1 \rangle) e^{-\frac{\eta^2}{2Npq}}$$

Ejercicio: normalizar la distribución de probabilidad y obtener que

$$P(\langle n_1 \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}$$

Hemos llegado por tanto a que, si N es muy grande, la probabilidad de dar n_1 pasos a la derecha, y por tanto un desplazamiento neto m , será

$$P(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-\frac{(n_1 - \langle n_1 \rangle)^2}{2Npq}} \quad (40)$$

y recordemos que $n_1 = (N + m)/2$ y $\langle n_1 \rangle = pN$.

Consideremos ahora la distribución para el desplazamiento real $x = ml$. Como N es muy grande, aunque la distribución es discreta, es muy densa, y dentro de un intervalo dx habrá muchos posibles valores posibles (es decir $dx \gg l$). Por ejemplo, supongamos que l tiene escala atómica o molecular,

pero estamos interesados en dx macroscópicos del orden de mm o cm . Para pasar al continuo, consideremos

$$x = ml = (2n_1 - N)l \quad (41)$$

$$dx = 2l\Delta n_1 \quad (42)$$

$$P(n_1)\Delta n_1 = P(x)dx \quad (43)$$

$$P(x) = \frac{P(n_1(x))}{2l} \quad (44)$$

donde a $P(x)$, la llamamos **densidad de probabilidad**, y tiene unidades (en este caso inversa de longitud, cm^{-1} , por ejemplo).

Definiendo las siguientes dos cantidades:

$$\begin{aligned} \mu &= (p - q)Nl \\ \sigma &= \sqrt{4Npq} \, l . \end{aligned} \quad (45)$$

obtendremos

$$P(n_1) = \frac{1}{l\sqrt{8\pi Npq}} e^{-\frac{\left(\frac{(x/l+N)}{2} - pN\right)^2}{2Npq}} \quad (46)$$

$$P(n_1) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x+Nl-2pNl)^2}{2\sigma^2}} \quad (47)$$

$$P(n_1) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-Nl(2p-1))^2}{2\sigma^2}} \quad (48)$$

y la probabilidad de que el desplazamiento haya sido entre x y $x + dx$ es

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (49)$$

Ejercicio: comprobar que $\langle x \rangle = \mu$ y que $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sigma^2$. Es decir, μ es la media y σ la desviación típica .

1.4 Cálculo general de valores medios en un camino aleatorio. (Reif 1.9-1.11)

Consideremos de nuevo el problema del camino aleatorio en una dimensión, pero en el caso general donde el desplazamiento de cada paso puede ser diferente. Denotemos por s_i el desplazamiento (que puede ser positivo o negativo) en el paso i -ésimo, y por $w(s_i)$ la probabilidad de que en el paso i -ésimo estamos entre s_i y $s_i + ds_i$. Estamos suponiendo de nuevo que esta probabilidad es independiente de los pasos que hayamos dado anteriormente. Por simplificar, supongamos que w es la misma para cualquier paso, aunque lo que hagamos se puede hacer en el caso completamente general, para cualquier distribución de probabilidad que también pueda variar para distintos pasos.

Queremos calcular el desplazamiento total x , tras N pasos aleatorios. En particular, nos interesaría la probabilidad $\mathcal{P}(x)dx$ de que después de N pasos estemos entre x y $x+dx$. Con esto también podremos calcular el valor medio, y en general cualquier momento de x . Pero vamos el planteamiento general sin conocer $\mathcal{P}(x)dx$ a priori.

El desplazamiento total será:

$$x = s_1 + s_2 + \dots + s_N = \sum_{i=1}^N s_i \quad (50)$$

y tomando medias

$$\langle x \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle. \quad (51)$$

Ahora tenemos en cuenta que $w(s_i)$ es la misma para cualquier i , lo que nos lleva a que todos los desplazamientos medios en cada paso $\langle s_i \rangle = \int s w(s) ds \equiv \langle s \rangle$ son iguales, y por tanto:

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle = N \langle s \rangle. \quad (52)$$

Calculemos ahora la dispersión:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle. \quad (53)$$

Recordemos que

$$\Delta x = x - \langle x \rangle = \sum_{i=1}^N (s_i - \langle s \rangle) \equiv \sum_{i=1}^N \Delta s_i \quad (54)$$

y por tanto

$$(\Delta x)^2 = \left(\sum_{i=1}^N \Delta s_i \right) \left(\sum_{j=1}^N \Delta s_j \right) = \sum_{i=1}^N (\Delta s_i)^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Delta s_i \Delta s_j. \quad (55)$$

Ahora ya podemos tomar la media de esta expresión

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta s_i)^2 \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \Delta s_i \Delta s_j \rangle \quad (56)$$

pero el segundo término va a ser cero, porque estamos suponiendo que cada i, j distintos son independientes, y por tanto

$$\langle \Delta s_i \Delta s_j \rangle = \langle \Delta s_i \rangle \langle \Delta s_j \rangle = 0 \quad (57)$$

porque $\langle \Delta s_i \rangle = \langle s_i - \langle s \rangle \rangle = \langle s \rangle - \langle s \rangle = 0$. Así pues llegamos a

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta s_i)^2 \rangle \quad (58)$$

En otras palabras, la media de todos los términos cruzados es cero, porque en promedio tenemos las mismas contribuciones negativas y positivas, pero el término de los cuadrados siempre es positivo y suma. Además, como las probabilidades eran las mismas para todo paso i , tendremos $(\Delta s_i)^2 = (\Delta s)^2$ y de nuevo podemos hacer la suma

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = N \langle (\Delta s)^2 \rangle \quad (59)$$

donde

$$\langle (\Delta s)^2 \rangle = \int w(s) (\Delta s)^2 ds \quad (60)$$

es la dispersión del desplazamiento en cada paso individual. La desviación cuadrática media, por tanto, irá como \sqrt{N} , lo cual implica que en términos relativos

$$\frac{\Delta^{rms}x}{\langle x \rangle} = \frac{\Delta^{rms}s}{\langle s \rangle} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (61)$$

es decir, la dispersión relativa de los valores de la distribución respecto a la media se va haciendo cada vez más pequeña a medida que N crece.

NOTA: Para repasar y recordar el concepto de la delta de Dirac podemos consultar por ejmplo el Apéndice A7 del Reif. Recordemos la representación integral:

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x-x_0)} \quad (62)$$

1.4.1 Cálculo de la distribución de probabilidad.

Veamos como podemos calcular la probabilidad $\mathcal{P}(x)dx$ de encontrar x entre los valores x y $x + dx$. recordemos que el desplazamiento total tras N pasos es:

$$x = s_1 + s_2 + \dots + s_N = \sum_{i=1}^N s_i . \quad (63)$$

Como estamos considerando que cada paso es un suceso independiente, la probabilidad total será el producto de las probabilidades de cada paso. Si llamamos $w(s_i)$ a la probabilidad de desplazarse entre s_i y $s_i + ds_i$ en el paso i -ésimo, tendremos:

$$w(s_1)ds_1 \cdot w(s_2)ds_2 \dots w(s_N)ds_N . \quad (64)$$

Esto corresponde a una realización particular. Para encontrar la probabilidad total tendremos que **sumar sobre todas las posibles combinaciones de s_i , siempre sujetas a la condición** que la suma de desplazamientos total caiga en el intervalo entre x y $x + dx$. Es decir:

$$\mathcal{P}(x)dx = \int \int \dots \int w(s_1)w(s_2) \dots w(s_N)ds_1ds_2 \dots ds_N \quad (65)$$

PERO sujeto a la restricción

$$x < \sum_{i=1}^N s_i < x + dx . \quad (66)$$

Si conocemos las expresiones de las s_i y podemos hacer la integral, tenemos el problema resuelto. Aunque esto no parece fácil, ya que no está claro como podemos imponer las restricciones.

Una forma de hacerlo es integrar sobre todo el espacio de parámetros, pero introduciendo las restricciones en el integrando, mediante el uso de la delta de Dirac.

$$\mathcal{P}(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} w(s_1)w(s_2) \dots w(s_N) \left[\delta \left(x - \sum_{i=1}^N s_i \right) dx \right] ds_1 ds_2 \dots ds_N \quad (67)$$

Si ahora recordamos la siguiente representación analítica

$$\delta \left(x - \sum s_i \right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x - \sum s_i)} \quad (68)$$

podemos reordenar la integral como sigue:

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{ikx} \int ds_1 w(s_1) e^{-iks_1} \int ds_2 w(s_2) e^{-iks_2} \dots \int ds_N w(s_N) e^{-iks_N} \quad (69)$$

lo cual no es más que el producto de N veces la misma integral. Si denotamos por:

$$\mathcal{Q}(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} ds w(s) e^{-iks} \quad (70)$$

podemos escribir

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{ikx} [\mathcal{Q}(k)]^N , \quad (71)$$

es decir, hemos reducido el problema a realizar una transformada de Fourier y una transformada inversa.