

Un vistazo a la mecánica estadística

A glimpse of statistical mechanics

Byron Jiménez Oviedo y Jeremías Ramírez Jiménez

Recepción: 16/05/2022 **Aceptación:** 13/11/2022 **Publicación:** 31/01/2023


Abstract The aim of this document is to introduce basic concepts of statistical mechanics in equilibrium, and to highlight the relationship that exists between the microscopic and macroscopic worlds. It begins with concepts of thermodynamics. To then conclude with the statistical ensemble. The development of the theory is based on the presentation of illustrative but relevant examples that help the reader to naturally construct the concepts and provide motivation for the theory in general. In addition, simulations supported by the Python language are presented.

Keywords entropy, Ising model, statistical ensemble, thermodynamics.


Resumen Este documento pretende introducir conceptos básicos de mecánica estadística en el equilibrio, y poner sobre la mesa la relación que existe entre los mundos microscópicos y macroscópicos. Se empieza con conceptos básicos de termodinámica. Para luego concluir con la colectividad estadística. El desarrollo de la teoría se basa en la presentación de ejemplos ilustrativos pero relevantes, que ayuden al lector a construir de manera natural los conceptos y proporcionen una motivación en la teoría en general. Además, se presentan simulaciones apoyadas por medio del lenguaje Python.

Palabras Claves colectividad estadística, entropía, modelo de Ising, termodinámica.

Byron Jiménez Oviedo, Ph.D

Profesor asociado, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, e-mail: byron.jimenez.oviedo@una.cr,  <https://orcid.org/0000-0002-5585-8739>

Jeremías Ramírez Jiménez, M.Sc

Profesor asociado, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, e-mail: jeremias.ramirez.jimenez@una.ac.cr,  <https://orcid.org/0000-0001-6608-791X>

1 Introducción

Mecánica estadística es una rama de la física matemática que relaciona los principios de la teoría de probabilidad con el campo de la termodinámica (o más ampliamente con la física cuántica).

El objetivo de la mecánica estadística es explicar los fenómenos macroscópicos en términos de fenómenos microscópicos (sistemas que nuestra visión no capta sin la ayuda de un instrumento). Es decir, a nivel macroscópico las variables involucradas se mantienen invariantes durante el tiempo, pero a nivel microscópico las variables como el momento y posición de las partículas están en constante cambio y con un comportamiento errático. Por ejemplo, al medir la presión bastaría con realizar una medición en 1s. Sin embargo, en este segundo el sistema microscópico habrá pasado por muchos y diferentes microestados (el lector puede profundizar en estos temas en Beale y Pathria (2011); Friedli y Velenik (2017); Swendsen (2020); Graton (2003); Ruelle (1999); Lavis (2001); Garanin (2012); Viot (2014)).

De acuerdo con lo anterior, las interrogantes que salen a la luz son: ¿cómo un sistema caótico a nivel microscópico se auto organiza para que a nivel macroscópico se observe algo “muy bien comportado”?, ¿cuál es la relación que existe entre los estados micro y macroscópicos?.

A modo de respuesta, al menos parcialmente, la mecánica estadística trata de explicar esta brecha que existe entre el sistema micro y macroscópico. Es aquí donde entra el rol de la probabilidad, pues como se ha mencionado anteriormente, a nivel micro, obtener un estado en cierto tiempo, es imposible. Sin embargo, estudiar el comportamiento colectivo de las partículas (su estadística) en lugar de su comportamiento individual es más factible (Guttmann, 1999; Chung y Zhong, 2001; Lange, 2003; Kipnis y Landim, 1998). Es decir, la mecánica estadística estudia los microestados que probablemente ocurrirán (descartando los no probables) y los relaciona con los estados macroestados.

Comprender los conceptos básicos de mecánica estadística es un paso fundamental para el desarrollo y el estudio de nuevos modelos (Bernardin, Gonçalves, y Jiménez-Oviedo, 2021; Bernardin, Goncalves, y Jiménez-Oviedo, 2019; Bernardin y Jiménez-Oviedo, 2016; Gonçalves y Jiménez-Oviedo, 2019; Jiménez-Oviedo y Jiménez, 2021; Jiménez-Oviedo y Vasseur, 2016; Kipnis y Landim, 1998; Liggett, 1985).

En lo que sigue, se comentarán aspectos de termodinámica y mecánica estadística (se seguirá Beale y Pathria (2011); Friedli y Velenik (2017); Simon (2015)). Además, en algunos casos se complementará la teoría o ejemplos utilizando Python con códigos.

2 Conceptos básicos de termodinámica

La termodinámica intenta estudiar y describir propiedades de un sistema a gran escala que está en equilibrio, llamado **sistema macroscópico**, el cual corresponde a

una porción del universo que se aísla para poder realizar un estudio de sus propiedades. Un sistema macroscópico puede referirse a un gas, un líquido o un sólido, entre otros. Todo aquello que no forma parte del sistema se le llama **entorno**. El borde real o ideal que separa el sistema de su entorno se llama **frontera**. La unión del sistema con su entorno es el **universo**. Es importante mencionar que el estudio de las propiedades de estos sistemas macroscópicos no incluyen información sobre las componentes microscópicas del sistema. Es claro que cada sistema macroscópico está constituido por una gran cantidad de partículas microscópicas. Se llama a la descripción microscópica completa como **microestado**. Debido a la gran cantidad de partículas que constituyen el sistema macroscópico (del orden de Avogadro, 10^{23}), se puede decir, que es imposible hacer una descripción completa del sistema microscópico. Sin embargo, como ya se ha mencionado, la termodinámica no se interesa por el comportamiento exacto de cada partícula.

Se pueden tener varios tipos de sistemas, dependiendo por ejemplo del volumen o la cantidad de partículas. Un sistema donde el volumen, la cantidad de partículas y la energía no cambian, se le llama **aislado completamente**. Por otro lado, un sistema donde se puede cambiar la energía, pero no la cantidad de partículas ni el volumen (no intercambia materia con el entorno) se le llama **cerrado**. Por último, se tiene sistemas donde cualquier variable puede cambiar, a este tipo de sistemas se le llama **abierto**.

Los sistemas macroscópicos pueden ser caracterizados por una cantidad pequeña de variables (no necesariamente todas independientes) como temperatura (T), energía (E), volumen (V), número de partículas (N), entropía (S) y presión (p), entre otras. Estas variables son llamadas **variables macroscópicas**. Se denota por \mathbb{X} la tupla de variables macroscópicas del sistema. Por ejemplo, si el sistema fija el volumen, la energía y la cantidad de partículas, entonces, $\mathbb{X} := (V, E, N)$. Además, se denota el conjunto de microestados asociados al sistema con variables macroscópicas \mathbb{X} por $\Omega_{\mathbb{X}}$ y por $|\Omega_{\mathbb{X}}|$ la cantidad de microestados.

Las variables macroscópicas se pueden dividir en dos grupos, de acuerdo con sus características. Primero, las variables **intensivas**, las cuales no dependen del tamaño del sistema, es decir, no dependen de la cantidad de partículas (N) o del volumen (V); la temperatura y la presión son ejemplos de estas. Por otro lado, se tienen las variables **extensivas**, que dependen del tamaño del sistema, como por ejemplo, el volumen, la energía, la entropía y la cantidad de partículas. Una vez que se han establecido y fijado las variables macroscópicas, se dice que se ha establecido el **estado macroscópico**. La relación que existe entre las variables macroscópicas se llama **ecuación de estado**. Por último, se dice que un sistema está en **equilibrio** cuando las variables que determinan el sistema macroscópico permanecen constantes durante el tiempo.

Ejemplo 1 . *Se considera un gas en una caja, la cual está dividida por una pared imaginaria en el medio, dividiéndola en dos subcajas de igual tamaño (una a la izquierda y otra a la derecha). El sistema se compone de N partículas, las cuales no interactúan entre ellas. A cada partícula i se le etiqueta con n_i , con $i \in \{1, 2, \dots, N\}$. Para simplificar el modelo, solo se considera cuando una partícula está en el lado izquierdo, que se indica cuando $n_i = 0$, o en el lado derecho, $n_i = 1$.*

Observe que los microestados del sistema son elementos del conjunto $\Omega_N := \{0, 1\}^N$, que posee $|\Omega_N| = 2^N$ posibles microestados. Por lo cual, se denota un microestado del sistema por el vector

$$n := (n_1, n_2, \dots, n_N).$$

Dado un microestado $n := (n_1, n_2, \dots, n_N)$, es sencillo determinar el número de partículas que se encuentran a la derecha. Para esto, basta realizar la suma

$$N_1 := \sum_{j=1}^N n_j,$$

que precisamente calcula cuantas partículas están en el estado 1, es decir, la cantidad de partículas a la derecha. Ahora, debido a que el modelo es **conservativo**, es decir, la cantidad de partículas iniciales siempre se mantiene; entonces es fácil hallar el número de partículas que se encuentran a la izquierda, esto es $N_0 = N - N_1$. A estos valores se los conoce como macroestados. Es claro que un macroestado podría tener asociado más de un microestado. Por ejemplo, si $N := 6$, los microestados $(1, 0, 0, 1, 0, 0)$ y $(0, 1, 1, 0, 0, 0)$ están asociados al mismo macroestado ($N_0 = 4$ y $N_1 = 2$). Por medio de técnicas de conteo, se puede saber que la cantidad de microestados asociados a un macroestado (N_0, N_1) viene dado por

$$\omega(N_0, N_1) := \frac{N!}{N_0! \cdot N_1!}.$$

Observe que la probabilidad de obtener un estado (N_0, N_1) viene dada por

$$\mathbb{P}(N_0, N_1) = \frac{\omega(N_0, N_1)}{2^N}.$$

Más adelante se verá que el macroestado en equilibrio es el macroestado más probable, es decir, el macroestado que tenga el mayor número de microestados asociados. En este ejemplo, el macroestado en equilibrio sería $\left(\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right)$. Si se interpreta a nivel dinámico, es decir, si se empieza con un macroestado $(N, 0)$ (todas las partículas al lado izquierdo); entonces la dinámica del sistema en el tiempo, lo llevará al estado más probable (en el cual las partículas están igualmente distribuidas en el sistema) y se quedará en este estado para siempre.

En la Figura 1 se ha simulado un sistema de partículas que no interactúan entre sí, y se encuentran dentro de una caja de tamaño 1×1 . El sistema comienza con todas las partículas al lado izquierdo, y conforme va transcurriendo el tiempo, las partículas se distribuyen en la caja.

El ejemplo del gas ideal simplificado a dos estados izquierdo (0) o derecho (1), se puede generalizar.

Ejemplo 2 Se considera un sistema de N partículas, solo que ahora, en lugar de tener dos estados $\{0, 1\}$, se tiene $r + 1$ posibles estados, con $r \geq 1$, es decir, $n_j \in \{0, 1, 2, 3, \dots, r\}$. El número de microestados posibles es

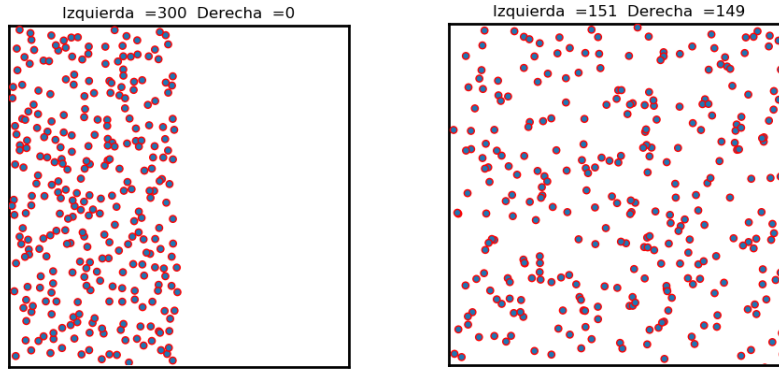


Figura 1: Simulación de $N = 100$ partículas
Fuente: Elaboración propia

$$\omega(N_0, N_1, \dots, N_r) = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \dots N_r!},$$

donde N_i representa la cantidad de partículas que están en el estado $i \in \{0, 1, 2, 3, \dots, r\}$. Observe que la probabilidad de obtener un estado (N_0, N_1, \dots, N_r) , viene dada por

$$\mathbb{P}(N_0, N_1, \dots, N_r) = \frac{\omega(N_0, N_1, \dots, N_r)}{r^N}.$$

Adicionalmente, a cada partícula en un estado i , se le puede asignar una energía e_i para $i \in \{0, 1, \dots, r\}$. Con estas notaciones, y suponiendo que no existe un intercambio de energía, se puede imponer las siguientes restricciones

$$N = \sum_{i=0}^r N_i \quad \text{y} \quad E = \sum_{i=0}^r N_i \cdot e_i.$$

Esto quiere decir que existe una conservación de partículas, y que la energía total es fija.

2.1 Entropía

La termodinámica clásica tiene leyes o principios, que sirven para excluir o incluir la posibilidad de que ciertos fenómenos sucedan. Estos principios permiten definir variables termodinámicas como la temperatura, energía y entropía (ver Beale y Pathria (2011); Friedli y Velenik (2017)). A continuación se presenta de manera

muy simple, tres de las cuatro leyes (para mayor información ver Friedli y Velenik (2017)).

- **La ley zero** establece que si dos sistemas están en equilibrio térmico (no sale ni entra calor) con un tercer sistema, entonces, están en equilibrio térmico entre sí.
- **La primera ley** de la termodinámica establece la conservación de la energía, donde se tiene que la energía interna de un sistema se puede aumentar agregando calor o haciendo trabajo.
- **La segunda ley** establece que existe una magnitud S llamada entropía. Para un sistema aislado que inicialmente está fuera del equilibrio, entonces, este sistema llegará al equilibrio, el cual lo caracteriza la máxima entropía.

Definición 3 *La entropía de Boltzmann asociada a un sistema con macroestado \mathbb{X} , está definida por*

$$S(\mathbb{X}) := \kappa_B \ln |\Omega_{\mathbb{X}}|,$$

donde κ_B es una constante, llamada constante de Boltzmann.

Es interesante observar que la definición 3 relaciona en una sola expresión el estado macroscópico con los estados microscópicos. El ejemplo del gas simplificado permitirá poner en práctica el concepto de entropía de Boltzmann.

Ejemplo 4 *Recuerde que se tienen N partículas que no interactúan entre sí con $r + 1$ estados posibles. Además, a cada partícula en un estado i , se le asigna una energía e_i , para $i \in \{0, \dots, r\}$. Con estas notaciones, y suponiendo que no existe un intercambio de energía, se tienen las restricciones*

$$N = \sum_{i=0}^r N_i \quad \text{y} \quad E = \sum_{i=0}^r N_i \cdot e_i.$$

Lo que quiere decir que existe una conservación de partículas y la energía total es fija. Ahora, de la definición de entropía se tiene que

$$S = \kappa_B \ln \left(\frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \dots N_r!} \right).$$

En consecuencia, para hallar el macroestado más probable (segunda ley), se debe maximizar la entropía S con respecto a N_i , para $i \in \{0, 1, \dots, r\}$, de tal forma que se debe cumplir con las restricciones dadas, es decir,

$$N = \sum_{i=0}^r N_i \quad \text{y} \quad E = \sum_{i=0}^r N_i \cdot e_i.$$

Usando propiedades del logaritmo se tiene que el lagrangiano viene dado por

$$L(N_0, \dots, N_r; \lambda, \gamma) := \ln(N!) - \sum_{i=0}^r \ln(N_i!) + \lambda \left(\sum_{i=0}^r N_i - N \right) + \gamma \left(\sum_{i=0}^r N_i \cdot e_i - E \right).$$

Es importante mencionar que no se ha considerado la constante de Boltzman κ_B , para simplificar los cálculos. Dado que se supone N suficientemente grande, entonces, el lagrangiano se puede simplificar utilizando la fórmula de Stirling¹ (ver apéndice para detalles)

$$\ln(n!) \sim n \ln(n) - n.$$

Utilizando lo anterior para cada $\ln(N_i!)$ en $L(N_0, \dots, N_r; \lambda, \gamma)$, se obtiene que

$$\begin{aligned} L(N_0, \dots, N_r; \lambda, \gamma) &= \ln(N!) - \sum_{i=0}^r (N_i \ln(N_i) - N_i) \\ &+ \lambda \left(\sum_{i=0}^r N_i - N \right) + \gamma \left(\sum_{i=0}^r N_i \cdot e_i - E \right). \end{aligned}$$

Ahora, se debe resolver

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial N_i} = -\ln(N_i) + \lambda + \gamma e_i = 0, & \forall i \in \{0, \dots, r\}, \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda} = \sum_{i=0}^r N_i - N = 0, \\ \frac{\partial L}{\partial \gamma} = \sum_{i=0}^r N_i \cdot e_i - E = 0. \end{cases}$$

Al despejar N_i en las primeras r ecuaciones se obtiene que

$$N_i = e^{\lambda + \gamma e_i}, \quad \forall i \in \{0, 1, \dots, r\}.$$

Es usual nombrar al multiplicador $\gamma = -\beta$. Además, los multiplicadores se pueden obtener de manera implícita en términos de N y E por medio de las restricciones. Observe que, de la expresión anterior y usando el hecho de que $N = \sum_{i=0}^r N_i$ se obtiene

$$N = e^\lambda \sum_{i=0}^r e^{-\beta e_i}.$$

A partir de lo anterior, se define la función $Z(\beta) := \sum_{i=0}^r e^{-\beta e_i}$ llamada **función partición** la cual juega un papel muy importante en mecánica estadística. Con esta notación en mano, se tiene que

¹ Observe que $\ln(n!) = \ln(1) + \ln(2) + \dots + \ln(n) = \sum_{i=1}^n \ln(i) \underset{n \rightarrow \infty}{\sim} \int_1^n \ln(x) dx = n \ln(n) - n + 1 \underset{n \rightarrow \infty}{\sim} n \ln(n) - n.$

$$\lambda = \ln \left(\frac{N}{Z(\beta)} \right),$$

sustituyendo en la expresión anterior obtenida para N_i se obtiene que

$$N_i = \frac{N e^{-\beta e_i}}{Z(\beta)}.$$

Ahora, usando el hecho de que $E = \sum_{i=0}^r N_i \cdot e_i$ se tiene que

$$E = \frac{N}{Z(\beta)} \sum_{i=0}^r e_i e^{-\beta e_i} = -\frac{N}{Z(\beta)} \frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln(Z(\beta))}{\partial \beta}.$$

A partir de lo anterior, también se puede obtener la probabilidad de que una partícula esté en un estado i en términos de β , lo cual se denota como p_i , es decir,

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta e_i}}{Z(\beta)}.$$

Es fácil verificar que

$$\sum_{i=0}^r p_i = 1 \text{ y } \sum_{i=0}^r p_i e_i = E,$$

Además, considerando la energía constante para cada estado, siendo precisamente $e_i = \hat{e} = \frac{E}{N}$, para todo $i \in \{0, \dots, r\}$, entonces se verifica que

$$p_i = \frac{1}{r}, \quad N_i = \frac{N}{r}, \quad \forall i \in \{0, \dots, r\}.$$

Observe que este último resultado demuestra el caso para un escenario donde se tiene N partículas y dos estados (derecho o izquierdo). En particular, la configuración más probable de tener a lo largo del tiempo es $\frac{N}{2}$ partículas a la izquierda y $\frac{N}{2}$ a la derecha, esto con probabilidad $\frac{1}{2}$.

Por otro lado, de la termodinámica clásica se sabe que en un volumen constante se tiene que

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T},$$

donde T es la temperatura del sistema. De esta manera, se expresa S en función de E . Más precisamente

$$\begin{aligned}
S &:= \kappa_B \ln(\omega) \\
&= \kappa_B \ln\left(\frac{N!}{N_0! \cdots N_r!}\right) \\
&= \kappa_B (N \ln(N) - \lambda N - \beta E) \\
&= \kappa_B (N \ln(Z(\beta)) - \beta E),
\end{aligned} \tag{1}$$

recuerde que β depende de E . Así,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \kappa_B \left(N \frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial E} - E \cdot \frac{\partial \beta}{\partial E} + \beta \right) = \kappa_B \left(E \cdot \frac{\partial \beta}{\partial E} - E \cdot \frac{\partial \beta}{\partial E} + \beta \right) = \kappa_B \beta. \tag{2}$$

Combinando el resultado anterior junto con la representación de $\frac{\partial S}{\partial E}$ de la termodinámica clásica, se infiere que β es inverso a la temperatura.

3 Colectividad estadística

Los ejemplos presentados anteriormente ya han dado un panorama relacionado con los objetos que se pueden trabajar, en esta sección se generalizan esas ideas. Primero, la **colectividad estadística** o **ensemble** es una distribución de probabilidad para cada estado posible en el que podría estar el sistema real. Este tipo de enfoque fue introducido por el físico estadounidense Josiah Willard Gibbs. Los tres colectivos tradicionales son los colectivos microcanónicos, canónicos y macrocanónicos (también llamado gran canónico). Estos asignan probabilidades a configuraciones de partículas en la región limitada V .

Un **sistema termodinámico** involucra las siguientes partes:

- 1) La cantidad de partículas, esta se representa con $N \in \mathbb{N}$.
- 2) Los posibles estados X , y el espacio de estados $\Omega_N = X^N$.
- 3) Una función $H_N : \Omega_N \rightarrow \mathbb{R}$, que se llama el **Hamiltoniano**. Esta función representa las interacciones entre los componentes microscópicos, en forma de energía.
- 4) Restricciones dadas por parámetros macroscópicos (volumen, presión, energía, entre otros).

Se denota por $M(\Omega)$ al conjunto de todas las distribuciones de probabilidad en Ω . Como se asume que $|\Omega| < \infty$, entonces, una distribución $\mu \in M(\Omega)$ queda completamente caracterizada por la probabilidad de cada microestado $\omega \in \Omega$. Más precisamente, μ queda caracterizada por $\{\mu(\omega) : \omega \in \Omega\}$, tal que para cada $\omega \in \Omega$ se cumple $\mu(\omega) \geq 0$ y $\sum_{\omega \in \Omega} \mu(\omega) = 1$. Además, si $f : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ es una variable aleatoria, entonces el valor esperado se denota por

$$\langle f \rangle_\mu := \sum_{\omega \in \Omega} f(\omega) \mu(\omega).$$

3.1 Principio de máxima entropía

En palabras sencillas, el principio de máxima entropía establece que el estado actual de un sistema está mejor representado por la distribución de probabilidad que alcanza mayor entropía. Para determinar dicha distribución se introduce el concepto de entropía de Claude Shannon, quien es considerado el padre de la teoría de la información (ver Soni y Goodman (2017)).

Definición 5 Dada una distribución $\mu \in M(\Omega)$, se define la entropía de μ por

$$S(\mu) := - \sum_{\omega \in \Omega} \mu(\omega) \log(\mu(\omega)) = \sum_{\omega \in \Omega} s(\mu(\omega)),$$

donde $s(x) = -x \log(x)$, con $x \in [0, 1]$. En el caso de que $x = 0$, se toma

$$0 \log(0) := \lim_{x \rightarrow 0^+} x \log(x) = 0.$$

De la definición de la función s , es fácil ver que

$$\frac{d^2(s(x))}{dx^2} = -\frac{\log(e)}{x} < 0,$$

de donde se obtiene que s es una función cóncava en $[0, 1]$. Luego, la suma de funciones cóncavas es una función cóncava. Por lo tanto, se concluye que S es cóncava. De este modo, para $\mu, \nu \in M(\Omega)$ y $\alpha \in (0, 1)$ se cumple que

$$S(\alpha\mu + (1 - \alpha)\nu) \geq \alpha S(\mu) + (1 - \alpha)S(\nu).$$

Con esta propiedad se tiene que el estado más probable, en el espacio finito de estados Ω , es el descrito por la distribución uniforme en Ω .

Proposición 6 La distribución uniforme en Ω , definida por

$$\nu(\omega) := \begin{cases} \frac{1}{|\Omega|}, & \text{si } \omega \in \Omega, \\ 0, & \text{en otro caso,} \end{cases}$$

es la única distribución que maximiza la entropía. Esto es

$$S(\nu) = \sup_{\mu \in M(\Omega)} \{S(\mu)\}.$$

Demostración. Observe que

$$S(\nu) := - \sum_{\omega \in \Omega} \nu(\omega) \log(\nu(\omega)) = \sum_{\omega \in \Omega} \frac{\log(|\Omega|)}{|\Omega|} = \log(|\Omega|),$$

porque $\frac{\log(|\Omega|)}{|\Omega|}$ es constante, y $\sum_{\omega \in \Omega} 1 = |\Omega|$. Ahora, usando el hecho de que s es cóncava, y sabiendo también que $\mu \in M(\Omega)$ se tiene

$$S(\mu) = \sum_{\omega \in \Omega} \frac{|\Omega|}{|\Omega|} s(\mu(\omega)) \leq |\Omega| s\left(\sum_{\omega \in \Omega} \frac{\mu(\omega)}{|\Omega|}\right) = \log(|\Omega|) = S(\nu).$$

Lo que muestra que $S(\mu) \leq S(\nu)$, para cualquier $\mu \in \Omega$.

3.2 Colectivos microcanónicos

Los **colectivos microcanónicos** son una idealización que estudia sistemas aislados en equilibrio. Puesto que el sistema no intercambia energía con su exterior, entonces la energía interna permanece constante.

Para determinar la distribución que gobierna este tipo de colectivo, se aísla un sistema de tal manera que tenga N partículas que están contenidas en un dominio V de volumen $|V|$. Se denota dicho sistema por $\Omega_{N,V}$. Es decir,

$$\Omega_{N,V} := \{\omega \in \Omega_N : \omega \in V\}.$$

Por otro lado, asumiendo que la energía del sistema es E , entonces se define el conjunto de todos los posibles microestados en $\Omega_{N,V}$, tales que la energía de cada microestado sea E , es decir,

$$\Omega_{N,V,E} := \{\omega \in \Omega_N : \omega \in V, H(\omega) = E\}.$$

Con todo esto en mano, lo más natural (respaldado por el principio de máxima entropía) es considerar que cualquier microestado en $\Omega_{N,V,E}$ es equiprobable. Así se tiene la siguiente definición.

Definición 7 (Colectivo microcanónico) *Un colectivo microcanónico de un sistema termodinámico es la colección de todas las distribuciones de probabilidad uniformes en $\Omega_{N,V,E}$, es decir,*

$$\nu_{N,V,E}(\omega) := \begin{cases} \frac{1}{|\Omega_{N,V,E}|}, & \text{si } \omega \in \Omega_{N,V,E}, \\ 0, & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

Es importante mencionar que, a pesar de que un colectivo microcanónico es fácil de definir, este presenta un problema combinatorio, pues es difícil contar las configuraciones en $\Omega_{N,V,E}$.

3.3 Colectivos canónicos

Se fija la temperatura del sistema, y se determina la distribución de probabilidad que lo describe. Puesto que el sistema ya no tiene energía constante, es claro que el sistema ya no está aislado, sino que se que presenta un intercambio de energía por medio de reservorios térmicos. El colectivo canónico no presenta la característica de energía constante (cantidad mecánica) determinada por el Hamiltoniano H .

La estrategia consiste en determinar la mejor distribución de probabilidad ν en $\Omega_{N,V}$ tal que

$$\langle H \rangle_\nu = E,$$

donde $E \in [E_m, E_M]$ con

$$E_m := \min_{\omega \in \Omega_{N,V}} \{H(\omega)\} \quad \text{y} \quad E_M := \max_{\omega \in \Omega_{N,V}} \{H(\omega)\}.$$

Para poder hallar esta distribución se utiliza el principio de máxima entropía con la finalidad de hallar una distribución $\mu \in M(\Omega_{N,V})$ que maximiza la entropía $S(\mu)$ (esto es equivalente a minimizar $-S(\mu)$), con las siguientes restricciones

$$\sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} \mu(\omega) = 1, \quad \text{y} \quad \langle H \rangle_\nu = \sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} H(\omega)\mu(\omega) = E.$$

Utilizando multiplicadores de Lagrange para hallar el valor óptimo. El lagrangiano viene dado por

$$L(\mu; \lambda, \beta) := -S(\mu) + \lambda \left(\sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} \mu(\omega) - 1 \right) + \beta \left(\sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} H(\omega)\mu(\omega) - E \right).$$

Entonces, se debe resolver

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial \omega} = \log(\omega) + 1 + \lambda + \beta H(\omega) = 0, & \forall \omega \in \Omega_{N,V}, \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda} = \sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} \mu(\omega) - 1 = 0, \\ \frac{\partial L}{\partial \beta} = \sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} H(\omega)\mu(\omega) - E = 0. \end{cases}$$

De la primera ecuación se obtiene que $\mu(\omega) = e^{-\beta H(\omega) - \lambda - 1}$ para todo $\omega \in \Omega_{N,V}$. Ahora, sumando sobre todo los estados ω la expresión anterior, se obtiene

$$\sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} \mu(\omega) = \sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} e^{-\beta H(\omega) - \lambda - 1} = e^{-\lambda - 1} \sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} e^{-\beta H(\omega)}.$$

Luego, usando la primera restricción, que simplemente afirma que μ es una distribución de probabilidad, se tiene que

$$e^{\lambda+1} = \sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} e^{-\beta H(\omega)}.$$

Esta última expresión se llama **función de partición canónica**, y se denota por $Z_{N,V,\beta}$. Esta funcionará como una constante de normalización. A la expresión $e^{-\beta H(\omega)}$ se le llama **peso de Boltzmann**. Como se puede observar, se ha parametrizado todo en términos de β . Esto es debido a que $E \in [E_m, E_M]$, entonces siempre se puede usar

$$\sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} H(\omega)\mu(\omega) = E,$$

para determinar dicho parámetro de manera única. En consecuencia, la distribución hallada es denotada por ν_β . Por otro lado, para justificar que siempre es posible hallar de manera única a β , primero se verifica que el mapeo $\beta \mapsto \langle H \rangle_{\nu_\beta}$ pertenece a $C^1[0, 1]$, es decir, tiene derivada continua de primer orden. Para esto, es suficiente ver que

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \langle H \rangle_{\nu_\beta} = -(\langle H^2 \rangle_{\nu_\beta} - \langle H \rangle_{\nu_\beta}^2),$$

es decir, $\frac{\partial}{\partial \beta} \langle H \rangle_{\nu_\beta}$ es el opuesto de la varianza de H con respecto a ν_β , que siempre es negativa. Entonces, además de que el mapeo está en $C^1[0, 1]$, de la expresión anterior también se tiene que es una función estrictamente decreciente, y por lo tanto

$$\lim_{\beta \rightarrow -\infty} \langle H \rangle_{\mu_\beta} = E_M \quad \text{y} \quad \lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle H \rangle_{\mu_\beta} = E_m.$$

En particular, la función es continua y biyectiva sobre el intervalo $[E_m, E_M]$. Luego, para cualquier valor $E \in [E_m, E_M]$, se puede hallar un único valor β tal que

$$\sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} H(\omega)\mu(\omega) = E.$$

Así, la distribución canónica de Gibbs, asociada al parámetro β , del sistema de N partículas en V está dada por

$$\nu_{N,V,\beta}(\omega) = \frac{e^{-\beta H(\omega)}}{Z_{N,V,\beta}}.$$

Adicionalmente, el parámetro β se puede interpretar como el inverso de la temperatura.

3.4 Colectivos macrocanónicos

Ahora se considera un sistema que no está aislado y que además de intercambiar energía puede intercambiar partículas. La forma de proceder es muy similar a lo realizado anteriormente en el colectivo canónico. Es decir, se considera el valor esperado de la energía y del número de partículas. Primero se define el espacio de estado con una cantidad de partículas arbitrarias en un dominio V :

$$\Omega_V = \bigcup_{n \geq 0} \Omega_{n,V}.$$

Se define $N : \Omega_V \rightarrow \mathbb{N}$ como la función que cuenta el número de partículas, dada una configuración de Ω_V . Usando el principio de máxima entropía se debe hallar una distribución $\nu \in M(\Omega_V)$ que maximice $S(\mu)$, tal que satisfaga

$$\sum_{\omega \in \Omega_V} \nu(\omega) = 1, \quad \langle H \rangle_\nu = \sum_{\omega \in \Omega_V} H(\omega)\nu(\omega) = E, \quad \text{y} \quad \langle N \rangle_\nu = \sum_{\omega \in \Omega_V} N(\omega)\nu(\omega) = n.$$

Para lo anterior se considera el Lagrangiano

$$\begin{aligned} L(\nu, \lambda, \beta, \gamma) = & -S(\nu) + \lambda \left(\sum_{\omega \in \Omega_V} \nu(\omega) - 1 \right) \\ & + \beta \left(\sum_{\omega \in \Omega_V} H(\omega)\nu(\omega) - E \right) + \gamma \left(\sum_{\omega \in \Omega_V} N(\omega)\nu(\omega) - n \right). \end{aligned}$$

Entonces, se debe resolver

$$\left\{ \begin{array}{l} \log(\omega) + 1 + \lambda + \beta H(\omega) = 0, \quad \forall \omega \in \Omega_V, \\ \sum_{\omega \in \Omega_V} \nu(\omega) = 1, \\ \sum_{\omega \in \Omega_V} H(\omega)\nu(\omega) = E, \\ \sum_{\omega \in \Omega_V} N(\omega)\nu(\omega) = n. \end{array} \right.$$

Con procedimientos similares a los realizados en los colectivos canónicos se obtiene la distribución macrocanónica asociada a los parámetros β y γ del sistema de N partículas en V . Esta distribución está definida en $\Omega_{N,V}$ y está dada por

$$\nu_{V,\beta,\mu}(\omega) = \frac{e^{-\beta(H(\omega)+\mu N)}}{Z_{V,\beta,\mu}},$$

donde la función partición viene dada por

$$Z_{V,\beta,\mu} = \sum_{N \geq 0} \sum_{\omega \in \Omega_{V,N}} e^{-\beta(H(\omega) + \mu N)}.$$

Aplicando razonamientos similares a los casos anteriores se puede deducir que el parámetro β es el inverso de la temperatura, mientras que el parámetro $\mu = \frac{\gamma}{\beta}$ se interpreta como el potencial químico².

3.5 Noción del límite termodinámico

Para poder explicar de forma sencilla la noción del límite termodinámico, se considera un nuevo modelo en el conjunto

$$\mathbb{Z}^2 := \{i := (i_1, i_2) \in \mathbb{R}^2 : i_1, i_2 \in \mathbb{Z}\}.$$

En esta representación, cada $i \in \mathbb{Z}^2$ representa una celda del mallado. Además, cada celda i puede contener a lo sumo una partícula. Por otro lado, se considera una región finita $\Lambda \subset \mathbb{Z}^2$. Así, un microestado η representa una función, que indica si una celda i contiene una partícula o no. Más precisamente,

$$\begin{aligned} \eta : \Lambda &\rightarrow \{0, 1\}, \\ i &\mapsto \eta_i, \end{aligned}$$

donde $\eta_i = 1$ indica que la celda i está ocupada por una partícula, mientras que $\eta_i = 0$ indica que la celda i está vacía. Finalmente, se denota por Ω_Λ al conjunto de todos los microestados, es decir,

$$\Omega_\Lambda := \{0, 1\}^\Lambda.$$

Es posible contar la cantidad de celdas de la región Λ , este es el volumen de Λ y se denota por $V := |\Lambda|$. Utilizando las definiciones anteriores también se puede contar la cantidad de partículas en Λ , para esto, basta considerar la función

$$\begin{aligned} N_\Lambda : \Lambda &\rightarrow \mathbb{N}, \\ \eta &\mapsto N_\Lambda(\eta) = \sum_{i \in \Lambda} \eta_i. \end{aligned}$$

Para comenzar, se considera N partículas en Λ , o de forma equivalente, $N_\Lambda = N$. Luego, para determinar la energía se define el **Hamiltoniano** por

² Es importante observar que en este contexto μ denota el potencial químico. No obstante, a lo largo de este escrito también se ha utilizado μ para representar una distribución genérica, que claramente tiene otra interpretación diferente, por lo que se aclara esta diferencia.

$$H_\Lambda : \Omega_\Lambda \rightarrow \mathbb{R},$$

$$\eta \mapsto H_\Lambda(\eta) = \sum_{i,j \in \Lambda} p(i,j) \eta_i \eta_j,$$

donde p es una función tal que $p : \Lambda \rightarrow \mathbb{R}$, y que usualmente depende de la distancia entre las celdas i y j . Por último, se fija la energía, es decir, $H_\Lambda(\eta) = E$. El conjunto de microestado es

$$\Omega_{N,V,E} = \{\eta \in \Omega_\Lambda : N_\Lambda(\eta) = N, H_\Lambda(\eta) = E\}.$$

En el caso de que $E = 0$ simplemente se escribe $\Omega_{N,V}$. También, es posible contar el número de microestados asociados a N partículas, esto es

$$|\Omega_{N,V,E}| = \binom{V}{N}.$$

En el siguiente ejemplo se consideran valores específicos para los parámetros que permiten ilustrar lo comentado anteriormente.

Ejemplo 8 Sea $\Lambda := \{0, 1, 2\} \times \{0, 1, 2\}$. En consecuencia, el volumen es $V := |\Lambda| = 9$. Suponga que Λ tiene $N = 5$ partículas. Una posible configuración es $\eta_{(0,0)} = 1$, $\eta_{(1,0)} = 0$, $\eta_{(2,0)} = 0$, $\eta_{(0,1)} = 1$, $\eta_{(1,1)} = 0$, $\eta_{(2,1)} = 1$, $\eta_{(0,2)} = 0$, $\eta_{(1,2)} = 1$ y $\eta_{(2,2)} = 1$, tal como se muestra en la Figura 2.

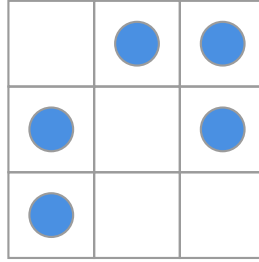


Figura 2: Microestado de Λ .

Fuente: Elaboración propia

Suponiendo que $p = 0$, entonces $\eta \in \Omega_{5,9}$. El microestado η es uno de los $|\Omega_{5,9}| = \binom{9}{5} = 126$ microestados posibles.

Ahora, suponiendo dos regiones Λ_1 y Λ_2 de igual volumen, es decir, $|\Lambda_1| = |\Lambda_2| = V$. En la región Λ_1 se va a tener N_1 partículas y en la región Λ_2 se va a tener N_2 partículas. Se supone que la energía es cero, es decir, $E = 0$. Se colocan dichas regiones en contacto, de tal manera que se pueda dar un intercambio de partículas entre dichas regiones. Se define la región $\Lambda = \Lambda_1 \cup \Lambda_2$, la cual tiene $N = N_1 + N_2$ partículas.

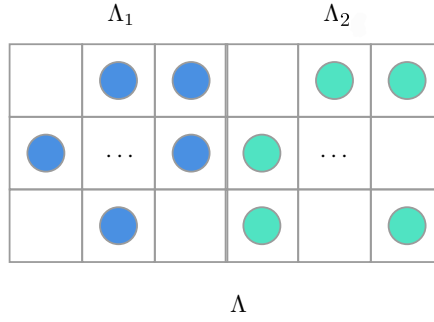


Figura 3: Microestado de $\Lambda = \Lambda_1 \cup \Lambda_2$
Fuente: Elaboración propia

Una vez que se admite la interacción entre las partículas, estas empezarán a distribuirse, siempre buscando el estado de equilibrio. De acuerdo con la mecánica estadística, el sistema está descrito por la distribución de probabilidad

$$\nu_{N,2V}(\omega) := \begin{cases} \frac{1}{|\mathcal{Q}_{N,2V}|}, & \text{si } \omega \in \mathcal{Q}_{N,2V}, \\ 0, & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

Por otro lado, puesto que se fijaron N partículas en Λ , entonces la probabilidad de observar N_1 partículas en Λ_1 y $N_2 = N - N_1$ en Λ_2 está dada por

$$\frac{|\mathcal{Q}_{N_1,V}| \cdot |\mathcal{Q}_{N_2,V}|}{|\mathcal{Q}_{N,2V}|} = \frac{\binom{V}{N_1} \binom{V}{N_2}}{\binom{2V}{N}}. \quad (3)$$

En particular, se busca el estado (N_1, N_2) más probable, con la restricción $N = N_1 + N_2$. Para hallarlo, basta con maximizar (3). En este caso, como el denominador no depende de N_1 o N_2 , basta maximizar el numerador. Usando la restricción, se observa que

$$\begin{aligned} \max_{N_1} \left\{ \binom{V}{N_1} \binom{V}{N - N_1} \right\} &= \max_{N_1 \in \mathbb{N}} \left\{ \frac{(V!)^2}{N_1!(V - N_1)!(N - N_1)!(V - N + N_1)!} \right\} \\ &:= \min_{N_1 \in \mathbb{N}} \{F(N_1)\}, \end{aligned}$$

donde $F(N) := N_1!(V - N_1)!(N - N_1)!(V - N + N_1)!$. Observe que

$$F\left(\frac{N}{2}\right) = \left(\left(\frac{N}{2}\right)!\right)^2 \left(\left(V - \frac{N}{2}\right)!\right)^2,$$

lo que sugiere que en $\frac{N}{2}$ se alcanza el valor mínimo para F . Esto se prueba comparando términos para valores $N_1 < \frac{N}{2}$ y $N_1 > \frac{N}{2}$. Se considera en detalle el caso $N_1 < \frac{N}{2}$, el otro caso es similar. Observe que N_1 y $N - N_1$ están a la misma distancia de $\frac{N}{2}$, dicha distancia se denota por $d_N := \left| \frac{N}{2} - N_1 \right|$. Sabiendo que $N_1 < \frac{N}{2}$ y $N - N_1 > \frac{N}{2}$ entonces

$$(N_1)! = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\prod_{i=1}^{d_N} \left(\frac{N}{2} - i\right)} \quad \text{y} \quad (N - N_1)! = \left(\frac{N}{2}\right)! \cdot \prod_{i=1}^{d_N} \left(\frac{N}{2} + i\right).$$

Entonces, multiplicando miembro a miembro se obtiene

$$(N_1)!(N - N_1)! = \frac{\left(\left(\frac{N}{2}\right)!\right)^2 \prod_{i=1}^{d_N} \left(\frac{N}{2} + i\right)}{\prod_{i=1}^{d_N} \left(\frac{N}{2} - i\right)} \leq \left(\left(\frac{N}{2}\right)!\right)^2.$$

De manera similar se obtiene que

$$(V - N_1)!(V - N + N_1)! \leq \left(\left(V - \frac{N}{2}\right)!\right)^2.$$

De lo anterior, la función F alcanza el mínimo cuando $N_1 = \frac{N}{2}$. Es decir, el estado más probable es precisamente cuando se tiene la misma cantidad de partículas en ambas regiones. En conclusión,

$$\max_{N_1 \in \mathbb{N}} \left\{ \binom{V}{N_1} \binom{V}{N - N_1} \right\} = \binom{V}{N/2} \binom{V}{N/2}.$$

Aplicado el logaritmo natural a ambos lados de la ecuación anterior, y usando el hecho que \ln es una función estrictamente creciente, se obtiene que

$$\max_{N_1 \in \mathbb{N}} \{ \ln(\mathcal{Q}_{N_1, V}) + \ln(\mathcal{Q}_{N - N_1, V}) \} = \ln(\mathcal{Q}_{N/2, V}) + \ln(\mathcal{Q}_{N/2, V}).$$

Adicionalmente, la fórmula anterior se puede escribir en términos de la entropía, es decir,

$$\max_{N_1 \in \mathbb{N}} \{ S(N_1, \Lambda_1) + S(N - N_1, \Lambda_2) \} = S(N/2, \Lambda_1) + S(N/2, \Lambda_2).$$

En particular, el estado más probable se obtiene cuando (N_1, N_2) maximiza la entropía del sistema.

Es interesante observar, a pesar de que el estado más probable se alcanza mientras se tiene igual número de partículas distribuidas en las regiones, cuando el volumen y la cantidad de partículas es muy grande; la probabilidad de tener este estado es pequeña. Se puede observar esto al aplicar la desigualdad de Stirling para obtener que

$$\frac{\binom{V}{N_1} \binom{V}{N_2}}{\binom{2V}{N}} = \frac{C(N, V) \sqrt{V}}{\sqrt{N} \sqrt{2V - N}},$$

donde $C(N, V) \rightarrow 1$, cuando N, V son grandes. Por otro lado, es claro que debe exigirse que $2V > N$, o equivalentemente, que la densidad (número de partículas por unidad de volumen) denotada por $\rho(N, V) := \frac{N}{2V}$ esté en $(0, 1)$. En consecuencia, de

lo anterior se deduce que el orden de $\frac{\binom{V}{N_1} \binom{V}{N_2}}{\binom{2V}{N}}$ es $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Ahora, teniendo en cuenta

esta información, es claro que en un sistema grande, en cuanto al volumen y la cantidad de partículas, la probabilidad de obtener el estado más probable puede ser tan pequeña como se quiera, simplemente escogiendo N cada vez más grande. Esto tiene dos consecuencias, la primera es que la probabilidad de obtener otros estados se vuelve bastante similar a la del estado de equilibrio, y la segunda, que probabilísticamente hablando, es difícil llegar al equilibrio.

Esta inconsistencia motiva a dar una solución cuando el sistema es grande, es decir, $V, N \rightarrow \infty$. Lo que se hace en este caso es fijar la densidad de sistemas grandes, por ejemplo, ρ , y por lo tanto se pide que

$$\rho(N, V) \rightarrow \rho,$$

cuando $N, V \rightarrow \infty$. Esta forma de proceder se llama **Límite Termodinámico**. De igual manera, como se ha fijado la densidad de partículas por volumen del sistema, también se puede fijar la densidad de energía por unidad de volumen, es decir,

$$e(E, V) \rightarrow e,$$

cuando $E, V \rightarrow \infty$.

Suponiendo la existencia del límite termodinámico se puede dar una definición de entropía a nivel termodinámico, a través de la entropía de Boltzmann. En realidad no es difícil verificar esto para el modelo con el que se ha estado trabajando (ver Friedli y Velenik (2017)).

Definición 9 Sean ρ y e fijos. Además, suponga que

$$\rho(N, V) \rightarrow \rho, \text{ y } e(E, V) \rightarrow e,$$

cuando N, E y $V \rightarrow \infty$, y Λ es creciente, en el sentido que $|\Lambda| = V \rightarrow \infty$. Entonces, se define la densidad de la entropía de Boltzmann como el siguiente límite

$$s(e, \rho) := \lim \frac{1}{V} S(N, E, \Lambda).$$

siempre que este límite exista.

Asumiendo la existencia de $s(e, \rho)$ y que satisface las propiedades termodinámicas usuales, se puede definir la temperatura en el colectivo macrocanónico. Para esto, considere el conjunto

$$\mathcal{E} := \{e : H(\omega) = e, \text{ para } \omega \in \Omega_{N,V}\}.$$

Utilizando lo anterior, se reescribe la función de partición del colectivo canónico, esto es

$$\begin{aligned} Z_{N,V,\beta} &= \sum_{\omega \in \Omega_{N,V}} e^{-\beta H(\omega)} \\ &= \sum_{E \in \mathcal{E}} e^{-\beta E} |\Omega_{N,V,E}| \\ &= \sum_{E \in \mathcal{E}} e^{-\beta E} e^{\ln |\Omega_{N,V,E}|} \\ &= \sum_{E \in \mathcal{E}} e^{-\beta E} e^{S(N,V,E)}. \end{aligned} \tag{4}$$

Suponiendo que se cumplen las hipótesis del límite termodinámico

$$\frac{N}{V} \rightarrow \rho \quad \text{y} \quad \frac{E}{V} \rightarrow e,$$

se puede utilizar esta información, y calcular el límite termodinámico en la última expresión de 4 obteniendo que

$$Z_{N,V,\beta} = \sum_{E \in \mathcal{E}} e^{-(\beta e - s(\rho, e))V}. \tag{5}$$

Tomando $f(\beta, \rho) := \inf_e \{E(\beta, \rho, e)\}$, con $E(\beta, \rho, e) := \beta e - s(\rho, e)$, es fácil ver que

$$e^{-Vf(\beta, \rho)} \leq Z_{N,V,\beta} \leq |\mathcal{E}| e^{-Vf(\beta, \rho)},$$

es decir, en el límite termodinámico se tiene que

$$\lim \frac{1}{V} \ln(Z_{N,V,\beta}) = -f(\beta, \rho).$$

Suponga que existe un e^* que minimiza $\beta e - s(\rho, e)$. Entonces, en el límite termodinámico la densidad de la energía se concentra en e^* , es decir,

$$\mu_{N,V,\beta}(E_\varepsilon) = 0, \quad \forall \varepsilon > 0,$$

donde

$$E_\varepsilon := \left\{ e \in \frac{\mathcal{E}}{V} : |E(\beta, \rho, e) - E(\beta, \rho, e^*)| > \varepsilon \right\}.$$

Para esto, se realiza un procedimiento similar al anterior, es decir, se usan las hipótesis del límite termodinámico y se calcula el límite. Más precisamente, se obtiene que

$$\begin{aligned} \mu_{N,V,\beta}(E_\varepsilon) &= \frac{\sum_{e \in E_\varepsilon} e^{-V(\beta e - s(\rho, e))}}{\sum_{e \in \frac{\mathcal{E}}{V}} e^{-V(\beta e - s(\rho, e))}} \\ &\leq \frac{|E_\varepsilon| e^{-V(e^* + \varepsilon)}}{e^{-e^* V}} \\ &\leq e^{-V\varepsilon} \end{aligned} \tag{6}$$

Por otro lado, observe que el límite cuando $V \rightarrow \infty$ de la última expresión en 6 es cero, para todo $\varepsilon > 0$. Finalmente, se deduce que las densidades de la energía se concentran en e^* , en consecuencia, es natural decir que e^* es el estado de equilibrio de la densidad de la energía. Además, observe que

$$s(e^*, \rho) = \beta e^* - f(\beta, \rho),$$

entonces, asumiendo que s es diferenciable se define a β como el inverso de la temperatura

$$\frac{\partial s}{\partial e}(e^*, \rho) = \beta.$$

El lector interesado en conocer la definición de otras propiedades termodinámicas, tanto en el colectivo canónico como el macrocanónico puede consultar Beale y Pathria (2011); Friedli y Velenik (2017).

3.6 El modelo de Ising (simulación)

Para terminar, se presenta un modelo llamado el modelo de Ising. Este fue desarrollado por Ernst Ising como parte de su tesis de doctorado, bajo la tutoría de Wilhelm Lenz, quien fue su creador, en 1920. Además, se utilizará el algoritmo de Monte Carlo - Hastin con el lenguaje Python para simularlo (Unpingco, 2016; Ciaburro, 2020; Malthe-Sorensen y Dysthe, 2017).

3.6.1 Descripción del Modelo

El modelo de Ising modela la ferromagnetización y paramagnetización. Para describirlo, se considera una caja $B \in \mathbb{Z}^2$ de sitios. Luego, a cada sitio $x \in B$ se le asigna el valor de 1 o -1 , a cada uno de estos valores se le llama **espín**. Un microestado del sistema se denota por $\omega \in \Omega$, donde

$$\Omega_B := \{-1, 1\}^B.$$

Es claro que si $\omega \in \Omega_B$, entonces, para todo $x \in B$ se tiene que

$$\omega(x) = \pm 1.$$

Para simplificar, tome $n > 1$, y considere una caja de la forma

$$B_n := [0, n-1]_{\mathbb{Z}} \times [0, n-1]_{\mathbb{Z}},$$

donde $[0, n]_{\mathbb{Z}} := [0, n] \cap \mathbb{Z}$. Es inmediato que $|B_n| = n^2$. Luego, como solo se tienen dos posibles estados, entonces se tiene $2^{|B_n|}$ cantidad de posibles configuraciones, es decir,

$$|\Omega_{B_n}| = 2^{|B_n|}.$$

Por ejemplo, para $n = 3$, entonces

$$B_3 = [0, 2]_{\mathbb{Z}} \times [0, 2]_{\mathbb{Z}} = \{(0, 0), (1, 0), (2, 0), (0, 1), (1, 1), (2, 1), (0, 2), (1, 2), (2, 2)\}.$$

En este caso, un posible microestado es

$$\omega = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \end{bmatrix}.$$

La configuración anterior en la forma matricial permite resumir toda la siguiente información,

$$\begin{aligned} \omega(0, 0) = 1, \omega(0, 1) = -1, \omega(0, 2) = -1, \omega(1, 0) = -1, \omega(1, 1) = 1, \omega(1, 2) = -1, \\ \omega(2, 0) = 1, \omega(2, 1) = 1, \omega(2, 2) = -1. \end{aligned}$$

Continuando con la caracterización del modelo, en B_n , se denota por ∂B_n la frontera, es decir,

$$\partial B_n := \{(0, x), (x, 0), (n-1, x), (x, n-1) : x \in [0, n-1]_{\mathbb{Z}}\}.$$

Es claro que todo sitio $x \in B_n - \partial B_n$ está conectado a otros 4 sitios de B_n , pues solo se considera la interacción horizontal o vertical. Dos sitios $x, y \in B_n$ son vecinos si la distancia (horizontal o vertical) entre ellos es 1, y se denota $x \sim y$. Además,

se asocia a cada configuración en Ω_{B_n} una energía, por medio de un Hamiltoniano. Para establecer el Hamiltoniano se establecen algunas condiciones:

1. Solo los espines vecinos tienen interacción.
2. Espines vecinos alineados van a disminuir la energía total del sistema, mientras que espines vecinos desalineados van a aumentar la energía del sistema. Es decir, la energía del sistema cambia de acuerdo con el criterio

$$-\omega(x)\omega(y) = \begin{cases} -1 & \text{si } \omega(x) = \omega(y), \\ 1 & \text{si } \omega(x) \neq \omega(y). \end{cases}$$

3. Se tiene un campo magnético de intensidad constante $h \in \mathbb{R}$. En el caso de que $h \in \mathbb{R}^+$ entonces la energía disminuye en h para cada espín positivo, y la energía aumenta en h para cada espín negativo. De manera inversamente similar, si $h \in \mathbb{R}^-$. Es claro que, en el caso donde $h = 0$, entonces no se tiene presencia de un campo magnético.

Con las condiciones anteriores se define el Hamiltoniano, que proporciona la energía del sistema, de la siguiente manera

$$H(\omega) := - \sum_{x \sim y} \omega(x)\omega(y) - h \sum_{x \in B_n} \omega(x),$$

donde $\omega \in \Omega_{B_n}$. Por ejemplo, para la configuración

$$\omega = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \end{bmatrix}.$$

y $h \in \mathbb{R}$, la energía es

$$H(\omega) = -(-1+1+1-1+1+1-1-1-1+1-1-1) - h(1-1-1+1+1-1+1-1+1) = 2-h.$$

Ahora, la distribución canónica de Gibbs está dada por

$$\mu_{B_n, \beta, n}(\omega) = \frac{e^{-\beta H(\omega)}}{\sum_{\omega \in \Omega_{B_n}} e^{-\beta H(\omega)}} = \frac{e^{-\beta H(\omega)}}{Z_{B_n, \beta, n}}.$$

Recuerde que β se interpreta como el inverso de la temperatura. Si $\beta = 0$ ($T = \infty$) entonces se tiene una distribución uniforme (microcanónica). Si $\beta > 0$ entonces la distribución de Gibbs coloca más masa en configuraciones con energía baja. Si $\beta < 0$ entonces la distribución coloca más masa en configuraciones con energía alta.

Es posible utilizar un lenguaje de programación para simular computacionalmente el modelo de Ising. En el apéndice 6 se presenta una simulación utilizando Python. El lector podrá replicarlo con facilidad pues se presenta todo el código utilizado.

4 Conclusiones

Es claro que el área de la mecánica estadística es muy amplia y posee muchas subáreas bellas, interesantes y complejas. Por tal razón este documento no pretende ser exhaustivo ni autocontenido. La presente obra ha pretendido dar un panorama general de la mecánica estadística tratando de explicar las ideas de forma sencilla; y además, en la medida de lo posible mediante el formalismo propio del área.

Por otro lado, se observa que mediante ejemplos sencillos es posible establecer la relación de la estadística y probabilidad con la mecánica. Siempre es usual relacionar la probabilidad al lanzamiento de dados, a seleccionar bolas de urnas, a seleccionar una carta de una baraja de naipes, los cuales son ejemplos válidos, agradables y muy ilustrativos (algunos de estos ejemplos se pueden ver en Ross (2020); Bertsekas y Tsitsiklis (2008)). Sin embargo, con una buena noción de probabilidad se pueden dar ejemplos diferentes, aplicados a otras áreas, como la física. Esto permite, a partir de ejemplos accesibles, entender el papel que tienen la estadística y la probabilidad en la mecánica estadística, la cual tiene un impacto en diferentes fenómenos naturales.

Además, el documento también presenta una oportunidad de dar ejemplos de optimización, utilizando multiplicadores de Lagrange, partiendo desde la modelización de la función a optimizar la imposición natural de las restricciones, hasta su resolución. Esto provee también, para lectores con conocimiento de cálculo de varias variables, un ejemplo diferente y contextualizado donde se aplican las técnicas usuales de optimización para funciones de varias variables.

También, es importante mencionar que la utilización de lenguajes de programación, en este caso Python, permiten realizar experimentos más sofisticados, que ilustran un poco más las ideas presentadas a partir de definiciones formales, modelos y representar situaciones. En particular, esto permite ejemplificar las ideas clave mencionadas en el documento, como lo es la entropía, a través de experimentos fácilmente replicables por el lector.

Si bien es cierto que este documento da una visión introductoria a la mecánica estadística, permite visualizar en cierta medida como existe cierta tendencia natural en los sistemas de transformarse con el paso del tiempo hasta llegar al equilibrio. En este caso, esta descripción no solo es conjeturada a partir de los ejemplos, sino que se puede formalizar y comprobar utilizando las herramientas propias de la matemática.

Se espera que el lector se motive a profundizar en áreas y temas que hoy en día están siendo investigados. Se cita como ejemplo: el sistema de partículas en interacción es un área que ha tenido un crecimiento muy intenso en los últimos 40 años; debido a que este tipo de sistemas son matemáticamente tratables y presentan muchas de las características colectivas que se encuentran en un sistema físico real. Dos modelos muy clásicos y que aún se siguen estudiando (por las razones anteriores) son el proceso de exclusión y el proceso de rango cero (ver Spitzer (1991); Bertini, De Sole, Gabrielli, Jona-Lasinio, y Landim (2007); Kipnis y Landim (1998)). El estudio riguroso de estos modelos de partículas han llevado en muchos casos a una comprensión más detallada del mecanismo microscópico detrás de esos fenómenos colectivos.

La teoría actual se interesa tanto en sistemas en equilibrio como fuera del equilibrio, en los cuales se utilizan técnicas avanzadas para probar límites hidroestáticos o hidrodinámicos. El comportamiento macroscópico que genera este tipo de modelos es descrito a través de una ecuación diferencial parcial (ver Bernardin et al. (2019); Bernardin y Jiménez-Oviedo (2016); Bertini et al. (2007); Kipnis y Landim (1998)).

A medida que se imponen nuevas condiciones a los modelos se pueden ir obteniendo resultados más complejos e interesantes. Por ejemplo, para el proceso de exclusión simple (cada partícula en una malla discreta puede brincar con cierta probabilidad a un sitio vecino vacío más cercano) en contacto con reservorios, es posible obtener que a nivel macroscópico puede estar descrito por una ecuación de calor (el operador diferencial es el Laplaciano) con condiciones de frontera (Dirichlet, Neumann, Robin) según sean los parámetros con que las partículas interactúan con la frontera (ver Baldasso, Menezes, Neumann, y Souza (2017); Bertini et al. (2007); Kipnis y Landim (1998); Gonçalves y Jiménez-Oviedo (2019)). Ahora, si se modifica el caso de saltos al sitio más cercano por el de saltos largos, en el cual la partícula puede brincar cualquier sitio vacío de la malla, entonces, el operador que puede aparecer es el Laplaciano fraccionario ((Bernardin y Jiménez-Oviedo, 2016; Bernardin et al., 2021; Jara, 2008; Bernardin, Cardoso, Goncalves, y Scotta, 2020; Oviedo y Jiménez, 2021)). Por lo tanto, este documento pretende también dar a conocer de manera breve temas que posiblemente puedan acaparar y atraer a futuros investigadores en dicha área.

5 Agradecimientos

Los autores esperamos la difusión de este contenido, y aprovechamos para agradecer a la Universidad Nacional por el auspicio (proyecto 0497-18) y a los estudiantes Nathalia Arroyo Jaén, Dylan Soto Umaña y Esteban Miranda Martínez por su participación proactiva.

6 Bibliografía

Referencias

- Baldasso, R., Menezes, O., Neumann, A., y Souza, R. R. (2017). Exclusion process with slow boundary. *Journal of Statistical Physics*, 167(5), 1112–1142.
- Beale, P. D., y Pathria, R. (2011). *Statistical mechanics*. Elsevier Science.
- Bernardin, C., Cardoso, P., Goncalves, P., y Scotta, S. (2020). Hydrodynamic limit for a boundary driven super-diffusive symmetric exclusion. *arXiv preprint arXiv:2007.01621*.

- Bernardin, C., Gonçalves, P., y Jiménez-Oviedo, B. (2019). Slow to fast infinitely extended reservoirs for the symmetric exclusion process with long jumps. *Markov Processes And Related Fields*.
- Bernardin, C., Gonçalves, P., y Jiménez-Oviedo, B. (2021). A microscopic model for a one parameter class of fractional laplacians with dirichlet boundary conditions. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 239(1), 1–48.
- Bernardin, C., y Jiménez-Oviedo, B. (2016). Fractional fick’s law for the boundary driven exclusion process with long jumps. *Latin American Journal of Probability and Mathematical Statistics* 14.
- Bertini, L., De Sole, A., Gabrielli, D., Jona-Lasinio, G., y Landim, C. (2007). Stochastic interacting particle systems out of equilibrium. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2007(07), P07014.
- Bertsekas, D., y Tsitsiklis, J. N. (2008). *Introduction to probability* (Vol. 1). Athena Scientific.
- Chung, K. L., y Zhong, K. (2001). *A course in probability theory*. Academic press.
- Ciaburro, G. (2020). *Hands-on simulation modeling with python: Develop simulation models to get accurate results and enhance decision-making processes*. Packt Publishing Ltd.
- Friedli, S., y Velenik, Y. (2017). *Statistical mechanics of lattice systems: a concrete mathematical introduction*. Cambridge University Press.
- Garanin, D. (2012). Statistical thermodynamics-fall 2009.
- Gonçalves, P., y Jiménez-Oviedo, B. (2019). Proceso de exclusión simple simétrico y la ecuación de calor. *Revista Digital: Matemática, Educación e Internet*, 19(2).
- Gratton, J. (2003). Termodinámica e introducción a la mecánica estadística. *Departamento de Física, Buenos Aires*.
- Guttmann, Y. M. (1999). *The concept of probability in statistical physics*. Cambridge University Press.
- Jara, M. (2008). Hydrodynamic limit of particle systems with long jumps. *arXiv preprint arXiv:0805.1326*.
- Jiménez-Oviedo, B., y Jiménez, J. R. (2021). Hydrostatic limit for the symmetric exclusion process with long jumps: Supper-diffusive case. *Revista de Matemática: Teoría y Aplicaciones*, 28(1), 79–94.

- Jiménez-Oviedo, B., y Vavasseur, A. (2016). Hydrostatic limit and fick's law for the symmetric exclusion with long jumps. En *Meeting on particle systems and pde's* (pp. 81–104).
- Kipnis, C., y Landim, C. (1998). *Scaling limits of interacting particle systems* (Vol. 320). Springer Science & Business Media.
- Lange, K. (2003). *Applied probability* (Vol. 224). Springer.
- Lavis, D. (2001). The concept of probability in statistical mechanics. En *Frontiers of fundamental physics 4* (pp. 293–308). Springer.
- Liggett, T. M. (1985). *Interacting particle systems* (Vol. 2). Springer.
- Malthe-Sorensen, A., y Dysthe, D. (2017). Statistical and thermal physics using python. *Department of Physics, University of Oslo, Norway*.
- Oviedo, B. J., y Jiménez, J. R. (2021). Hydrostatic limit for the symmetric exclusion process with long jumps: Supper-diffusive case. *Revista de Matemática: Teoría y Aplicaciones*, 28(1), 79–94.
- Robbins, H. (1955). A remark on stirling's formula. *The American mathematical monthly*, 62(1), 26–29.
- Ross, S. M. (2020). *Introduction to probability and statistics for engineers and scientists*. Academic press.
- Ruelle, D. (1999). *Statistical mechanics: Rigorous results*. World Scientific.
- Simon, M. (2015). First principles of statistical mechanics.
- Soni, J., y Goodman, R. (2017). *A mind at play: how claude shannon invented the information age*. Simon and Schuster.
- Spitzer, F. (1991). Interaction of markov processes. En *Random walks, brownian motion, and interacting particle systems* (pp. 66–110). Springer.
- Swendsen, R. (2020). *An introduction to statistical mechanics and thermodynamics*. Oxford University Press, USA.
- Unpingco, J. (2016). *Python for probability, statistics, and machine learning* (Vol. 1). Springer.
- Viot, P. (2014). Numerical simulation in statistical physics lecture in master 2 “physics of complex systems” and “modeling, statistics and algorithms for

out-of-equilibrium systems. *Laboratoire de Physique Theorique de la Matiere Condensee, Paris.-2014.*

Apéndice

Simulación del modelo de Ising

Se usa el método de Metropolis-Hastings para realizar la simulación. El objetivo es encontrar el estado de equilibrio ω_{ss} para una temperatura particular $\frac{1}{\beta}$. Lo primero que se hace es generar una configuración inicial de tamaño $n \times n$, a este microestado se le llama inicial. Esto se muestra en las siguientes líneas de código.

```
import numpy as np
from numpy.random import rand
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy import signal
import cv2

def microestado_inicial(n):
    w = 2*np.random.randint(2, size=(n,n)) -1
    #toma aleatoriamente una matriz de tamaño de (n ,n)
    # de 1's y -1's.
    return w
```

Para tener una mejor idea del resultado obtenido se representa un matriz como una imagen. Donde, el azul representa al 1 y el blanco al -1 . El código correspondiente es el que aparece a continuación.

```
def mostrar_estado(w, i):
    plt.imshow(w, cmap= 'Blues')
    plt.title('Microestado %i'%i, fontweight = "bold")
    plt.gca().axes.get_yaxis().set_visible(False)
    plt.gca().axes.get_xaxis().set_visible(False)
```

Por ejemplo, en la Figura A1, se puede apreciar la representación de un microestado inicial de tamaño 30×30 .

Lo siguiente es calcular la energía del sistema. Para esto se utiliza el siguiente código.

```
def energia(w,h): #parametros , w configuracion , h campo magnetico
    e = 0 #se incia la energia en 0
    n = len(w) # Se extrae el tamaño de la configuracion (n,n)
    C = np.array([[0, 1, 0], [1, 0,1],[0,1,0]]) #kernel que
    #considera los vecinos de un sitio
    e = -(signal.convolve(w,C, mode='same') * w).sum() /2
    #convolucion con el kernel arriba, se suma todo
    # y dividimos entre dos para quitar repetido
    if h!=0: Si h es diferente de 0 entonces se suma la parte que
    da la campo magnetico
        for i in range(n):
            for j in range(n):
                e+= -h*w[i, j]
    return e
```

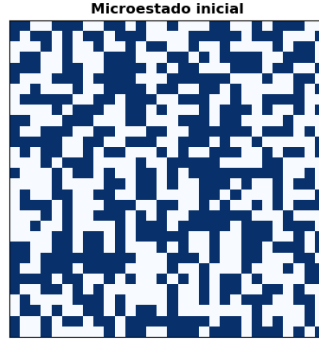


Figura A 1: Configuración $\Omega_{B_{30}}$.
Fuente: Elaboración propia

Para hallar la energía de la configuración dada en la Figura A1, con $h = -1, 0, 1$ basta ejecutar el siguiente código.

```
energia(w, -1)
energia(w, 0)
energia(w, 1)
```

obteniendo como resultado 20, 10, 0 respectivamente.

Ahora, para moverse hacia un nuevo estado, se selecciona uniformemente un sitio $(i, j) \in B_n$, y se decide si el espín de este sitio se cambia o se mantiene igual. Para tomar dicha decisión, es decir, cambiar a una nueva configuración desde ω , se definen las siguientes configuraciones:

1. ω_{ij}^{\times} es igual a ω donde se censura a la posición (i, j) .
2. ω_{ij}^{+} es igual a ω donde se fija el valor de 1 en la posición (i, j) .
3. ω_{ij}^{-} es igual a ω donde se fija el valor de -1 en la posición (i, j) .

Entonces, simplificando la notación $\mu_{B_n, \beta, n} = \mu_n$ se tiene que

$$\mu_n(\omega(i, j) = 1 | \omega_{ij}^{\times}) = \frac{\mu_n(\omega_{ij}^{+})}{\mu_n(\omega_{ij}^{\times})} = \frac{\mu_n(\omega_{ij}^{+})}{\mu_n(\omega_{ij}^{+}) + \mu_n(\omega_{ij}^{-})} = \frac{1}{1 + e^{\beta(H(\omega_{ij}^{+}) - H(\omega_{ij}^{-}))}}.$$

Es fácil verificar que

$$H(\omega_{ij}^{+}) - H(\omega_{ij}^{-}) = -2 \left[\sum_{x \sim (i, j)} \omega(x) + h \right].$$

En consecuencia, la probabilidad de que en la nueva configuración el sitio (i, j) tenga espín 1, dado que los valores de los espines en el resto de sitios son conocidos, viene dada por

$$\frac{1}{1 + e^{-2\beta[\sum_{x-(i,j)} \omega(x)+h]}}$$

Observe que la probabilidad solo depende de los vecinos de (i, j) . Luego, la probabilidad de que en la nueva configuración tenga un -1 en el sitio (i, j) , dado que se conocen los valores de los espines en el resto de sitios sería el complemento de la probabilidad anterior. La programación del salto viene dado en el siguiente código.

```
def MH_salto(w, beta, h): # Parametros: w estado actual, inverso
    # de la temperatura beta, el campo h
    w1 = np.pad(w, 1, mode='constant') #Se considera un borde de
    # 0's
    N = len(w1)

    #Se toma aleatoriamente el sitio (i,j)
    i = np.random.randint(1, N-1)
    j = np.random.randint(1, N-1)

    suma_vecinos = w1[i, j+1]+w1[i, j-1]+ w1[i-1, j]+ w1[i+1, j]
    #Suma de los vecinos a (i,j)

    dHij = suma_vecinos+ h

    if rand() < 1/(1 + np.exp(-2*beta *dHij)):
        #Se decide si se coloca 1 o un -1 con la probabilidad dada
        w[i-1, j-1] = 1 # el sitio es (i-1,j-1) pues se considera
        # los indices de la matriz con borde 0
    else:
        w[i-1, j-1] = -1

    return w # devuelve el nuevo estado
```

Se puede simular el modelo de Ising para diferentes valores de β con el siguiente código.

```
def sim(w, beta, N, h): # Parametros: w estado inicial, beta
    # inverso de la temp, N repeticiones, h campo
    w = w.copy() # copia del estado
    n = len(w) #tamano del estado
    figs={ } # Diccionario que guarda los estados para
    # ver la evolucion
    E = np.zeros(N) # Energia de cada estado
    M = np.zeros(N) # Magnetizacion
    for i in range(N): # Iteraciones
        w = MH_salto(w, beta, h)
        E[i]= energia(w, h)
        M[i]= w.sum()
        figs[i] = w
    M = M/n*n # Dividimos entre el tama~no de la caja
    # para que sea intensivo
    return E, M, figs
```

Algunos de los resultados para $\beta = 0.6, 0.2, 0, -0.5$ después de 100000 iteraciones se pueden ver en la Figuras A2 y A3. Específicamente, cuando $\beta = 0.6$ el sistema es atractivo, la energía disminuye y en este caso, la magnetización crece hacia un valor positivo, pues existen más espines alineados hacia 1 (ver primer fila de la Figura A2).

En el caso $\beta = 0.2$ y $\beta = 0$, se puede ver un microestado final menos atractivo, donde la energía y la magnetización fluctúan alrededor de cero (ver segunda y tercer fila de la Figura A2).

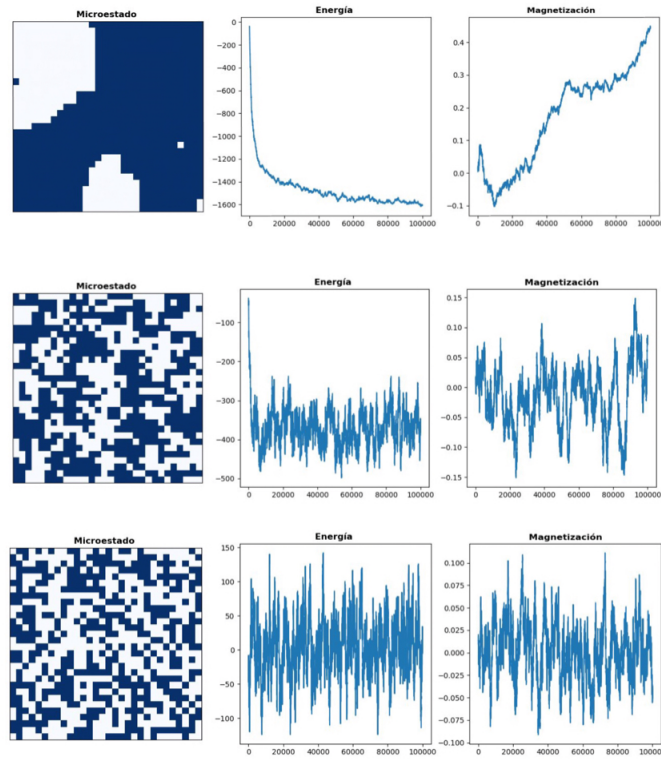


Figura A 2: $\beta = -0.5$.

Fuente: Elaboración propia

En el último caso, se tiene un comportamiento uniforme, la energía crece y la magnetización fluctúa más cerca a cero (ver Figura A3).

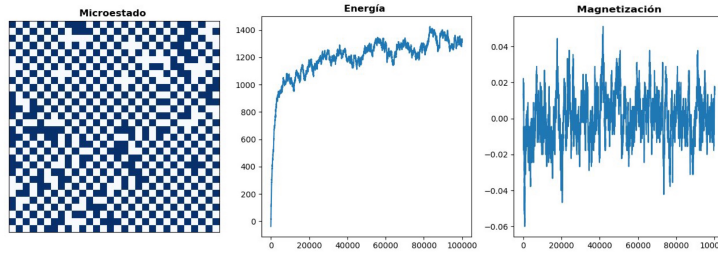


Figura A 3: $\beta = -0.5$.
Fuente: Elaboración propia

Aproximación de Stirling

Como es conocido, la función discreta $n!$ tiene una extensión continua mediante la función Γ de Euler. No obstante, esta extensión es un poco complicada de manejar, de modo que, en algunos casos es mejor trabajar con una aproximación continua. Una de estas se puede deducir por el método de Stirling. Para un primer acercamiento, observe que

$$\begin{aligned} \ln(n!) &= \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n) \\ &= \ln(1) + \cdots + \ln(n) \\ &= \sum_{i=1}^n \ln(i). \end{aligned}$$

La suma anterior tiene un comportamiento asintótico en el infinito, a la integral

$$\begin{aligned} \int_1^n \ln(x) dx &= x \ln(x) - x \\ &= (n \cdot \ln(n) - n) - (1 \cdot \ln(1) - 1) \\ &= n \cdot \ln(n) - n + 1. \end{aligned}$$

Esta última expresión, es también asintótica a $n \ln(n) - n$, cuando $n \rightarrow \infty$. Así, en un primer intento, se tiene que

$$\ln(n!) \approx n \ln(n) - n,$$

o de forma equivalente,

$$n! \approx n^n e^{-n},$$

cuando $n \rightarrow \infty$. Como segundo paso, se aplica un argumento geométrico. Recuerde que se tiene

$$\ln(n!) = \sum_{i=1}^n \ln(i) = \sum_{i=2}^n \ln(i).$$

Se puede dar una interpretación geométrica de la suma anterior. Más precisamente, $\ln(n!)$ se puede interpretar como la suma de las áreas de los rectángulos cuya medida de la base es 1 y su altura es $\ln(i)$, tal como se presenta en la Figura A4.

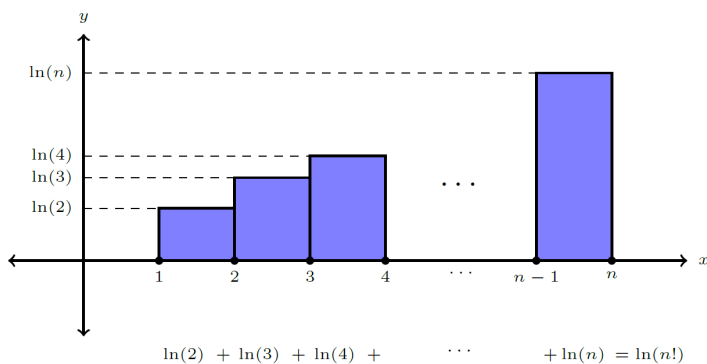


Figura A 4: Representación geométrica de $\ln(n!)$.

Fuente: Elaboración propia

Luego, cada rectángulo se puede descomponer mediante diferentes figuras, tal como se muestra en la Figura A5. Más precisamente, se divide el rectángulo de altura $\ln(i)$ a la mitad, pero también se incluye el área bajo la curva $y = \ln(x)$, en el intervalo $[i-1, i]$, junto con el rectángulo de altura $\ln(i-1)$.

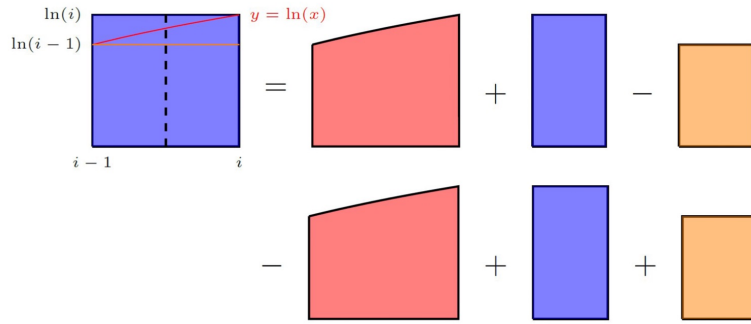


Figura A 5: Descomposición de un rectángulo.

Fuente: Elaboración propia

Esto se puede representar algebraicamente de acuerdo con la fórmula

$$\ln(i) = \int_{i-1}^i \ln(x)dx + \frac{1}{2}(\ln(i) - \ln(i-1)) - \left[\int_{i-1}^i \ln(x)dx - \frac{1}{2}(\ln(i) + \ln(i-1)) \right].$$

Así, usando sumas telescópicas se tiene que

$$\begin{aligned} \ln(n!) &= \sum_{i=2}^n \ln(i) \\ &= \int_1^n \ln(x)dx + \frac{1}{2}(\ln(n) - \ln(1)) - \left[\sum_{i=2}^n \left((x \ln(x) - x) - \frac{1}{2}(\ln(i) + \ln(i-1)) \right) \right] \\ &= n \ln(n) - n + 1 + \ln(\sqrt{n}) - \left[\sum_{i=2}^n \left(\left(i - \frac{1}{2} \right) \ln(i) - \left(i - \frac{1}{2} \right) \ln(i-1) - 1 \right) \right] \\ &= n \ln(n) - n + 1 + \ln(\sqrt{n}) - \left[\sum_{i=2}^n \left(\left(1 - \frac{1}{2} \right) \ln\left(\frac{i}{i-1} \right) - 1 \right) \right] \\ &= n \ln(n) - n + 1 + \ln(\sqrt{n}) - \left[\sum_{i=2}^n \left(\left(1 - \frac{1}{2} \right) \ln\left(\frac{i-1}{i} \right) + 1 \right) \right] \\ &= n \ln(n) - n + 1 + \ln(\sqrt{n}) - \left[\sum_{i=2}^n \left(\left(1 - \frac{1}{2} \right) \ln\left(i - \frac{1}{i} \right) + 1 \right) \right]. \end{aligned}$$

Denotando por $l(i) := \left(i - \frac{1}{2}\right) \ln\left(1 - \frac{1}{i}\right) + 1$, entonces se puede escribir lo anterior de la siguiente manera

$$\ln(n!) = n \ln(n) - n + 1 + \ln(\sqrt{n}) + \sum_{i=2}^{\infty} l(i) - \sum_{i=n+1}^{\infty} l(i).$$

Despejando $n!$ al lado izquierdo de la ecuación se obtiene que

$$n! = n^n \cdot e^{-n} \cdot e^1 \cdot \sqrt{n} \cdot e^{\sum_{i=1}^{\infty} l(i)} \cdot e^{-\sum_{i=n+1}^{\infty} l(i)},$$

que también se puede escribir como

$$n! = n^n \cdot e^{-n} \cdot \sqrt{n} \cdot e^{1 + \sum_{i=1}^{\infty} l(i)} \cdot e^{-\sum_{i=n+1}^{\infty} l(i)}.$$

Ahora, se analiza la convergencia del término $e^{1 - \sum_{i=1}^{\infty} l(i)}$. Observe que, por el criterio de la integral

$$\begin{aligned} \sum_{i=2}^{\infty} l(i) &\sim \int_2^{\infty} l(x) dx \\ &= \frac{1}{2} \lim_{b \rightarrow \infty} \left[b \left((b-1) \ln\left(1 - \frac{1}{b}\right) + 1 \right) - \left(2 \ln\left(\frac{1}{2}\right) + 2 \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - 2 \ln\left(\frac{1}{2}\right) - 2 \right) \\ &= \frac{1}{4} - \ln\left(\frac{1}{2}\right) - 1 \\ &= \ln(2) - \frac{3}{4}. \end{aligned}$$

Así, se tiene que

$$\sum_{i=2}^{\infty} l(i) = l < \infty.$$

Se puede mostrar que $e^{1+l} = \sqrt{2\pi}$. No obstante, se asume este resultado en lo que sigue. Luego, como $\sum_{i=2}^{\infty} l(i)$ converge, entonces su cola converge a cero, es decir,

$$\hat{\ell}(n) := \sum_{i=n+1}^{\infty} l(i) \rightarrow 0,$$

por lo tanto, $e^{-\hat{\ell}(n)} \rightarrow 1$, cuando $n \rightarrow \infty$. Hasta aquí, se tiene una expresión exacta para $n!$. Esto es

$$n! = n^n \cdot e^{-n} \cdot \sqrt{n} \cdot \sqrt{2\pi} \cdot e^{-\ell(n)}. \quad (1)$$

Con esto se obtiene la aproximación

$$n! \approx n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}.$$

Además, también de (1), se puede ver que existen constantes $C_1(n)$ y $C_2(n)$, tales que

$$C_1(n), C_2(n) \rightarrow 1,$$

cuando $n \rightarrow \infty$, y que satisfacen las desigualdades

$$C_1(n) \cdot n^n \cdot e^{-n} \cdot \sqrt{2\pi n} \leq n! \leq n^n \cdot e^{-n} \cdot \sqrt{2\pi n} \cdot C_2(n).$$

Para mayor detalle puede consultarse Robbins (1955).