

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

PROBLEMA DE LA N-REPRESENTABILIDAD FUNCIONAL EN LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD PARA SISTEMAS CLÁSICOS

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
FÍSICO**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

JAVIER ROLANDO CORREGIDOR MALDONADO
neajavierc@hotmail.com

DIRECTOR: EDUARDO VICENTE LUDEÑA ABARCA, PH.D
popluabe@yahoo.es

CO-DIRECTOR: LUIS ALBERTO CELI APOLO, PH.D
luis.celi@epn.edu.ec

Quito, Abril 2017

DECLARACIÓN

Yo JAVIER ROLANDO CORREGIDOR MALDONADO, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la Normatividad Institucional vigente.

Javier Rolando Corregidor Maldonado

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por JAVIER ROLANDO CORREGIDOR MALDONADO bajo nuestra supervisión.

Eduardo Ludeña, Ph.D
Director del Proyecto

Luis Celi, Ph.D
Co-Director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

En la realización de grandes proyectos, siempre está incluido el esfuerzo, la perseverancia y las ganas, todo incluye una dosis de resistencia que es aquella que forma el carácter de las personas, estas son las enseñanzas que me fueron provistas a través de muchas etapas de la vida. En la presentación de este trabajo, quiero agradecer sobre todo a mis padres, Segundo Corregidor y Esperanza Maldonado, quienes me transmitieron esas enseñanzas por medio de su paciencia y sus valiosos consejos. Debo a ellos todo lo que aprendí en el camino desde mi nacimiento hasta el día de hoy, y además todo lo que aprenderé por medio de su importante legado que con seguridad vivirá por muchos siglos.

A mis hermanos Pedro Vicente Corregidor, Grace Corregidor y Jhonny Corregidor a quienes dedico mis inspiraciones y agradezco el haber compartido con ellos este maravilloso camino recorrido y el que aún falta por recorrer.

Debo también profunda gratitud a mis maestros que me llevaron por el grandioso camino de la ciencia les agradezco sus enseñanzas y afectos. A los profesores Luis Alberto Celi y Oswaldo Aldaz quienes me han guiado con valiosas lecciones de humanidad que son las que le dan el toque cálido a la ciencia. En este punto quiero agradecer especialmente a Eduardo Ludeña quien se ha constituido en un maestro no solo de ciencias sino de vida, a quien debo su valiosa y grata compañía por el camino de la Física Teórica, las vehementes charlas políticas y el humanismo de su actuar en bien de la ciencia y quienes la componen.

A mis amigos y compañeros quienes vivieron conmigo la gran aventura de aprender y cuestionarlo todo, Edison Salazar y Cristian Vega, actuales miembros fundadores del sin par “Club de los Secos” y que han compartido conmigo las alegrías y las tristezas que da la vida.

A los miembros de la ASOFIS y el Grupo DFT Quito, por sostener su amistad y confianza, a quienes prometemos sendas reuniones y conversatorios en los que continuaremos con el camino que antaño con ilusión planeamos.

A mis amigos de la Hermandad, Daniel Tapia, Francisco López, Paúl Villacís, Edwin Guevara, Alex Morejón, Galo Mantilla, Anthony Arcos, grandes amigos de la adolescencia que fueron los cómplices de mis primeras aventuras colegiales.

A las personas que compartieron conmigo mis primeros años universitarios y con quienes discutimos cosas profundas de la vida Grace Boada, Cristian Hidalgo, Cecibel León, Fabricio Flores, David Bastidas, David Pazmiño, Julio Andrade, Juan Núñez, Tamara Heredia, Erick Rundo, Saúl Serrano, Miguel García.

Agradezco también a los sabios consejos de mis amigos Daniel Lagos y Santiago Aguaiza quienes con sus afectos supieron crear en mi, la expectativa de un futuro promisorio.

Mencionaré también a quienes en última instancia han sido mi apoyo y con gran cariño me han ofrecido su amistad y calurosos afectos, Erika Amanta, Pedro Guarderas, Johanna Barros, Francisco Contento, Camilo Castro, Josué Andrade, Nathaly Romero, Juana Pinanjota, Pedro Galindo, Stefy Vinueza, Catherine Ramírez, Edison Alomoto, Jonathan Bonilla, Karen Ayala, Leonardo Medina. Y a quienes forman junto a mi, la Orden de Bubu, Elizabeth Cevallos y José Marín

Agradezco a Dios por darle a la humanidad lo que necesita para construir esta maravillosa herramienta llamada ciencia y por darme el gran privilegio de formar parte de quienes permanentemente la siguen construyendo.

A todos quienes he nombrado y a todos aquellos que conformaron parte importante en mi vida pero que he cometido el pecado de olvidar, los llevo en mi corazón a pesar de mi frágil memoria.

A todos ustedes muchas gracias, sin duda voy por la vida, ¡A HOMBROS DE GIGANTES!

A Segundo y Esperanza,
que son mi fortaleza para
actuar día con con día.

A Yohana Bonilla Gutiérrez,
cuya salsa caleña alegra hoy
a los ángeles del cielo.

Para Eri,
la musa de mi inspiración.

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

El presente trabajo pretende el estudio del problema de la f -representabilidad de la densidad, el cual trata del condicionamiento necesario para que los principios variacionales de la Teoría Clásica de fluidos se cumplan. Este problema se estudia utilizando la Teoría Clásica del Funcional de la Densidad que proporciona herramientas más acordes con la naturaleza del problema subyacente que a final de cuentas resulta ser el problema de los N cuerpos.

Con el fin de llevar a cabo el objetivo descrito en el párrafo anterior relatamos la teoría básica de la Mecánica Estadística Clásica en el capítulo 2 utilizando argumentos y desarrollos tomados, traducidos y adaptados del libro “Theory of Simple Liquids” de Hansen y McDonald en su cuarta edición [10] sobre todo del capítulo 2, que al momento constituye una referencia obligada en cuanto a teoría de fluidos se refiere. El autor de este proyecto de titulación se ha visto en la necesidad de tomar partes de esta referencia en vista de la claridad en la secuencia de los desarrollos que presenta. También se ha tomado de este mismo capítulo la Figura 2.2 la cual se ha digitalizado por medio de código \LaTeX y que en el presente trabajo aparece como Figura 2.1.

En este mismo capítulo, hacemos referencia con iguales comentarios a la publicación “Kinetic Theory” de David Tong, disponible en línea [40] también en su capítulo 2, sobre todo en lo que se refiere a una forma diferente de presentar la Jerarquía BBGKY.

En el Capítulo 3, hacemos una referencia similar a la descrita en el párrafo anterior para describir los fundamentos básicos de la Teoría Clásica del Funcional de la Densidad, se han adaptado algunos de los desarrollos a la manera de Hansen y McDonald [10] en su Capítulo 3 y tomado el camino de la demostración de los teoremas de Hohenberg-Kohn-Mermin.

El Capítulo 4 supone una discusión por medios propios de las referencias ahí citadas con el fin de exponer la problemática existente con respecto del mecanismo de Búsqueda Restringida de Levy tanto para el caso cuántico como para el clásico.

En el Capítulo 5 proponemos un análisis y reformulación del mecanismo de Búsqueda Restringida de Levy en el caso clásico que ha sido discutido profundamente con el Director del presente proyecto y del que al momento no se han hallado registros.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Breve reseña de la Teoría del Funcional de la Densidad, caso cuántico	2
1.2. Breve reseña de la Teoría Clásica del Funcional de la Densidad . . .	3
2. Fundamentos de Mecánica Estadística Clásica para Fluidos	5
2.1. Hamiltoniano clásico para un sistema de N partículas	5
2.2. La Ecuación de Liouville	6
2.3. La Jerarquía BBGKY (BBGKY Hierarchy)	8
2.3.1. Otra forma para la Jerarquía BBGKY	12
2.4. Promedios Temporales y Promedios de Ensamble	15
2.5. Ensamblés Canónico e Isotérmico-Isobárico	18
2.6. El Ensamble Gran Canónico y el Potencial Químico	22
2.7. Densidades de Partícula y Funciones de Distribución	27
2.8. Densidades de partícula en el Ensamble Gran Canónico	33
3. Teoría clásica del Funcional de la Densidad	36
3.1. Introducción	36
3.2. Fluido en un Campo Externo	37
3.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn-Mermin para Sistemas Clásicos	41
3.4. Teoría del Funcional de la Densidad	44
4. Cuestiones acerca de la Búsqueda Restringida de Levy y su extensión a Sistemas Clásicos	47
4.1. Resultados Previos: Teoría de Matrices Reducidas de orden 2	47
4.1.1. Inconsistencias: Bosones unidimensionales de núcleo sólido (hard-core bosons)	49
4.2. Búsqueda Restringida de Levy en la Teoría Cuántica del Funcional de la Densidad	52
4.3. Insuficiencia de las condiciones establecidas por el método de Levy: Matrices Reducidas de orden 2	54
4.4. Método de Búsqueda Restringida de Levy en la Teoría Clásica del Funcional de la Densidad	56
5. Análisis y discusión de resultados	58
5.1. Acerca del Principio Variacional de la Teoría Clásica del Funcional de la Densidad por medio del principio de búsqueda restringida de Levy .	58
5.2. Inclusión de la Función de Distribución de dos partículas en el mecanismo de búsqueda restringida de Levy Extendido	62

Índice de figuras

2.1. Método de Widom para determinar el potencial químico de exceso de un fluido de esferas duras. La línea cortada muestra una esfera centrada sobre una partícula del sistema dentro de la cual el centro de una esfera dura no puede penetrar sin crear solapamiento. Tomado de [10], página 31	27
--	----

RESUMEN

En este trabajo revisamos brevemente la teoría clásica de fluidos orientada al análisis de fluidos no homogéneos. Revisamos los formalismos de la teoría clásica del funcional de la densidad. Analizamos trabajos relacionados al mecanismo de búsqueda restringida propuesto por Levy y sus resultados, también revisamos los argumentos que determinan la insuficiencia de las condiciones de N -representabilidad que se obtuvieron por medio de este mecanismo en el caso cuántico y la reformulación del problema en términos de la N -representabilidad de la matriz de densidad reducida de orden 2 (2-RDM). Se revisan los argumentos que proponen la extensión del mecanismo de búsqueda restringida de Levy al caso clásico y que proponen a la f -representabilidad de la densidad como único condicionante en la búsqueda de la relación funcional entre la densidad de una partícula y la función de distribución de probabilidad en el ensamble canónico. Se propone la insuficiencia de las condiciones de f -representabilidad de la densidad de una partícula argumentando que la estructura interna de los operadores clásicos de energía interna dependen intrínsecamente de la función de distribución de probabilidad reducida de orden 2 en el ensamble canónico; con esto se reformula el problema condicionante en el caso clásico que en la actualidad se creía resuelto.

Palabras clave: Teoría clásica del funcional de la densidad, cDFT, condiciones de f -representabilidad, mecánica estadística clásica, búsqueda restringida de Levy, problema de los N -cuerpos, función de distribución de probabilidad reducida, Jerarquía BBGKY.

ABSTRACT

Some issues on classic theory of fluids which are oriented to explain inhomogeneous fluid behavior are briefly reviewed. Similarly, the formalism on classic density functional theory is reviewed. Previous work related to Levy's constrained search method and their outcomes are reviewed. We focus on N -representability conditions obtained via Levy's method, especially in quantum systems, and their insufficiency for describing the correct conditions under which the density functional would be N -representable. This problem was reformulated with N -representability conditions imposed on 2-body reduced density matrix (2-RDM). Solutions on the new N -representability problem were proposed by Mazziotti recently in 2012. Extending the process of reformulation on quantum systems, a reformulation on f -representability problem is proposed. This proposal is based on the fact that classical internal energy operators are intrinsically dependent of space phase 2-particle reduced distribution function.

Keywords: Classical density functional theory, cDFT, f -representability, classical statistical mechanics, Levy's constrained search method, many body problem, reduced probability distribution function, BBGKY hierarchy.

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad se han logrado muchos avances en lo que corresponde a la Teoría Clásica de fluidos, sobre todo en lo que se refiere a la descripción de la estructura microscópica de fluidos no homogéneos, entendiendo a esto como fluidos para los cuales la densidad promedio de una partícula varía espacialmente, esto a diferencia de fluidos uniformes donde la densidad promedio es constante.[6]

Los casos a analizar en los cuales se presentan fluidos no uniformes provienen del estudio de las interfaces entre líquido-gas, líquido-líquido, cristal-líquido, y en la coexistencia de las fases cristal-gas; esto debido a que la invarianza traslacional se rompe espontáneamente y la densidad promedio varía a lo largo de la región interfacial que separa las fases[6], este es el caso de la aplicación de la teoría en la recuperación mejorada de petróleo.

Situaciones no homogéneas también aparecen en la adsorción de líquidos o gases en sustratos sólidos o paredes; las paredes ejercen un potencial externo $V(\mathbf{r})$ sobre las partículas o átomos del fluido que puede producir distribuciones de densidad altamente estructuradas en las cercanías de las paredes y también da lugar a capas macroscópicamente gruesas (mojado).[6].

También existen problemas al tener fluidos en geometrías confinantes, por ejemplo fluidos confinados en microcanales, o en sólidos porosos. El tamaño finito de los poros y de las interacciones pared-fluido dan lugar a importantes efectos sobre la estructura del fluido y sobre su comportamiento de fase. Como ejemplo de las transiciones de fase por efectos del confinamiento tenemos a la condensación capilar y al llenado capilar.[6]

Como se puede ver, desarrollos en el sentido de una correcta fundamentación de la teoría clásica de fluidos se vuelven muy importantes en el afán de proveer herramientas adecuadas que describan fenómenos presentes en la ingeniería, medicina y un largo etcétera de aplicaciones. En esta dirección la Teoría Clásica del Funcional de la Densidad nos provee de herramientas muy útiles que en el presente han mejorado mucho la forma en la que generamos aproximaciones válidas que describen con precisión a la naturaleza.

La Teoría Clásica del Funcional de la Densidad aparece en el contexto del desarrollo de la DFT para sistemas cuánticos y tiene fundamento en el trabajo de

Mermin [33], quien propone un tratamiento similar a la teoría del funcional de la densidad pero para temperaturas finitas en un ensamble estadístico, para ser más precisos, el ensamble gran canónico.

1.1. Breve reseña de la Teoría del Funcional de la Densidad, caso cuántico

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) nace como una forma de afrontar el problema de los N cuerpos que está presente en todos los problemas de la física y que durante mucho tiempo se ha tratado por medio de aproximaciones numéricas. La Teoría del Funcional de la Densidad presenta al problema de la N -representabilidad como el limitante más importante [26, 1, 3, 8], a pesar de que se ha reconocido esta limitante, los esfuerzos no se han concentrado lo suficiente en imponer las debidas condiciones de N -representabilidad en la construcción de los funcionales usados en DFT, esto dada la facilidad y simpleza de tales funcionales en su uso práctico.

La formulación de DFT se fundamenta en la demostración de los teoremas de Hohenberg y Kohn [11] en los cuales se pone de manifiesto la equivalencia unívoca de la relación funcional entre la densidad como función de la posición, $\rho(\mathbf{r})$ y el potencial externo $v(\mathbf{r})$. Este importante resultado no proporciona ninguna forma de construcción de los funcionales adecuados, sin embargo justifica su búsqueda sin duda alguna. En la versión original de DFT se analiza el hamiltoniano para N partículas dividiendo a este en dos partes; la primera que se compone de la energía cinética junto al potencial electrónico repulsivo y la segunda que corresponde al potencial externo. Como se puede, ver esta primera parte conocida como el “Funcional Universal”, es válida para todos los sistemas de N partículas, sin restricción del potencial externo bajo el cual se encuentren.

Bajo este análisis se proponen las condiciones de N -representabilidad de la densidad como las únicas que se deben tomar en cuenta en la construcción de funcionales apropiados para representar a la energía del sistema. Estas afirmaciones se fortalecieron con el desarrollo del mecanismo de búsqueda restringida presentado por Levy[23], en el que propone la búsqueda restringida de densidades que provengan de funciones de onda que representen al sistema de N partículas (N -representabilidad). Sin embargo a la luz del tratamiento matemático formal se reescribe la primera parte en función de operadores que consideran interacciones de dos partículas, esto permitió identificar que la problemática condicionante a cumplir no eran las condiciones de N representabilidad de la densidad sino las condiciones de N -representabilidad de la matriz densidad reducida de orden 2 (2-RDM)[22, 42].

El problema del condicionamiento de la N -representabilidad de la matriz reducida de orden 2 ha supuesto una problemática abierta durante mucho tiempo, sin embargo la solución de esta condicionante ha sido recientemente propuesta por

Mazziotti en 2012 [32].

1.2. Breve reseña de la Teoría Clásica del Funcional de la Densidad

Luego de haber sido presentado el artículo de Hohenberg y Kohn en donde se detalla la existencia de la relación funcional entre la densidad y el potencial[11], Mermin propone un artículo que hace cosa similar para el caso de sistemas cuánticos a temperaturas finitas, estableciendo como principal actor de este trabajo al gran potencial en el ensamble gran canónico. Esta importante extensión a sistemas con temperatura diferente de cero fue hecha a través de la demostración de los teoremas de Hohenberg-Kohn-Mermin, mismas que revisaremos en el Capítulo 3 del presente trabajo; en estos teoremas se pone de manifiesto la correspondencia funcional unívoca entre la densidad y el potencial externo al que es sometido el sistema. Cabe recalcar que este tratamiento se hace aún a nivel cuántico, sin embargo a partir de este artículo que hace tratamiento estadístico del sistema, se puede ver claramente a la extensión para temperaturas finitas, como la puerta de entrada para análisis similares en sistemas clásicos por medio del gran potencial en el ensamble gran canónico.

Se empieza a hablar del formalismo clásico del funcional de la Densidad a partir de Evans en su artículo de 1979 [5]. Con la propuesta de este formalismo se tiene la herramienta básica con la que se extendió el procedimiento de Levy, en búsqueda de un condicionamiento adecuado para la densidad.

En cDFT en analogía con los razonamientos hechos en el caso clásico se puede analizar al hamiltoniano de manera que consta de dos partes, una correspondiente a la energía cinética junto al potencial de interacción entre partículas y otra parte que contiene al potencial generado por el campo externo al que está sometido el sistema. Esta primera parte que contiene a la energía potencial y al potencial de interacción entre partículas, lo conoceremos como la energía interna del sistema.

Con miras a proponer un resultado por medio de un mecanismo similar al de Levy, Dwandaru et al [4], proponen que el condicionamiento básico que la densidad debe cumplir no tiene que ver con el potencial externo al que está sometido el sistema, sino simplemente con que la densidad cumpla con condiciones de f -representabilidad donde f es la función de distribución de probabilidad de cuya naturaleza hablaremos en el Capítulo 2 del presente trabajo.

Una breve presentación de la aplicación del mecanismo de Búsqueda de Restringida de Levy, para el caso cuántico como para el clásico se harán en el capítulo 4, en el mismo capítulo se discute acerca de la insuficiencia de las condiciones impuestas por Levy para la densidad en sistemas cuánticos, concluyendo con el hecho de que el condicionamiento adecuado para esta no es su N -representabilidad sino la N -representabilidad de la matriz densidad reducida de orden 2.

En el capítulo 5 del presente trabajo se propone un análisis acerca de la insuficiencia de las condiciones que se han impuesto en la aplicación de la Búsqueda restringida de Levy para el caso clásico, mostrando una argumentación similar a la mostrada en el caso cuántico, es decir que el término de energía cinética en el hamiltoniano clásico posee una estructura interna en la forma de operador de dos partículas, lo cual nos permitirá proponer una reformulación del término de entropía y con eso proponer una reformulación de la búsqueda restringida de Levy en términos de la función de probabilidad reducida en el espacio de fases de orden 2. Con esto podremos concluir que la problemática condicionante que debe cumplir la densidad es aquella que exige su reformulación, es decir la f representabilidad de la función reducida de orden dos en el espacio de fases.

Capítulo 2

Fundamentos de Mecánica Estadística Clásica para Fluidos

2.1. Hamiltoniano clásico para un sistema de N partículas

Consideremos un sistema macroscópico de N partículas esféricas de masa m , aislado y contenido en un volumen V . En mecánica clásica el estado dinámico de un sistema en cualquier instante está completamente determinado por las $3N$ coordenadas $\mathbf{r}^N \equiv \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ y los $3N$ momentos $\mathbf{p}^N \equiv \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ de sus partículas. Los valores de estas $6N$ variables definen un punto de fase en un espacio de fases $6N$ dimensional. Al recorrido de un punto de fase en el espacio de fases lo llamaremos la trayectoria de fase.

Para analizar el estado, en general, de un sistema de N partículas recurrimos al planteamiento y análisis del hamiltoniano de éste. Así notamos con \mathcal{H} al hamiltoniano del sistema que, escrito en términos generales, tiene la siguiente forma

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + V_N(\mathbf{r}^N) + \Phi_N(\mathbf{r}^N) \quad (2.1)$$

donde K_N es la energía cinética, V_N es la energía potencial interna, es decir entre las partículas que conforman el sistema, y Φ_N es la energía potencial proveniente de algún campo externo que varía espacialmente. Escrito de forma más específica tenemos

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2.2)$$

Este hamiltoniano presenta interacciones entre pares de partículas que están descritas por la energía potencial $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. Esta es la aproximación más simple, pero como se verá más adelante, hay ocasiones en las que se debe recurrir a potenciales que incluyen interacciones de hasta tres partículas, etc. Además en lo futuro llegará un momento en el que deberemos suponer que este potencial es de

corto rango, esto será equivalente a suponer que $U(r) \approx 0$ para $r \gg d$ donde d es escala de distancias atómicas.

2.2. La Ecuación de Liouville

El movimiento de los puntos de fase a lo largo de su trayectoria de fase está determinado por las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \dot{\mathbf{r}}_i, \quad -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \dot{\mathbf{p}}_i \quad (2.3)$$

La intención es que estas ecuaciones sean resueltas sujetas a las $6N$ condiciones iniciales sobre las coordenadas y momentos. Suponiendo que la trayectoria de un punto de fase es totalmente determinada por los los valores de $\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N$ en cualquier tiempo, se tiene que dos trayectoria diferentes no se pueden cruzar en el mismo punto en el espacio de fase.

El objetivo del análisis del equilibrio por medio de la mecánica estadística es calcular propiedades observables de un sistema de interés ya sea sobre trayectorias de fase (método de Boltzmann), o como promedios sobre un ensamble de sistemas, en el que cada uno de ellos es una copia del sistema que nos interesa estudiar (Método de Gibbs).

A modo general retomemos que en la formulación de la mecánica estadística de Gibbs la distribución de puntos de fase del sistema está descrito por una distribución de probabilidad en el espacio de fases $f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$. De este modo, la cantidad $f^{[N]}d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ es la probabilidad de que a un instante t , el sistema físico esté en un estado microscópico representado por un punto de fase que está dentro del elemento infinitesimal $6N$ -dimensional $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ en el espacio de fases. Cómo es evidente, esta definición implica que la integral de $f^{[N]}$ sobre todo el espacio de fases es

$$\iint f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1 \quad \forall t \in [0; +\infty] \quad (2.4)$$

donde:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^N &= \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \\ \mathbf{p}^N &= \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N \\ d\mathbf{r}^N &= d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ d\mathbf{p}^N &= d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \\ d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N &= dV = \prod_{i=1}^N d^3 r_i d^3 p_i \end{aligned} \quad (2.5)$$

Inmediatamente vemos que conocer completamente la densidad de probabilidad, haría posible calcular el valor promedio de cualquier función de las

coordenadas o momentos.

Ahora nos centraremos en la evolución temporal de esta distribución, que conocemos, está gobernada por la ecuación de Liouville que resulta ser un análogo $6N$ dimensional de la ecuación de continuidad para un fluido incompresible; esta describe el hecho de que los puntos de fase del ensamble no se crean ni se destruyen al transcurrir el tiempo. Es decir, cualquier cambio de probabilidad en el espacio de fases debe ser compensado por un flujo hacia sus regiones circundantes. Así, la ecuación de Liouville se puede escribir ya sea

$$\frac{\partial f^{[N]}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) = 0 \quad (2.6)$$

o también de forma compacta

$$\frac{\partial f^{[N]}}{\partial t} = \{ \mathcal{H}, f^{[N]} \} \quad (2.7)$$

donde $\{A, B\}$, denota al corchete de Poisson:

$$\{A, B\} \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (2.8)$$

También podemos usar el operador de Liouville \mathcal{L} , definido por

$$\mathcal{L} \equiv i \{ \mathcal{H}, \quad \} \quad (2.9)$$

con esto la ecuación de Liouville se vería así

$$\frac{\partial f^{[N]}}{\partial t} = -i \mathcal{L} f^{[N]} \quad (2.10)$$

la solución formal para esta puede obtenerse fácilmente y es

$$f^{[N]}(t) = \exp(-i \mathcal{L} t) f^{[N]}(0) \quad (2.11)$$

Una forma aún más compacta de escribir la ecuación de Liouville es

$$\frac{df^{[N]}}{dt} = 0 \quad (2.12)$$

Este resultado es comúnmente conocido como el Teorema de Liouville. Este nos dice que la densidad de probabilidad, vista por un observador que se mueve con un punto de fase a lo largo de su trayectoria de fase, es independiente del tiempo. Analicemos los puntos de fase que a tiempo $t = 0$ están contenidos dentro de la celda de fase $d\mathbf{r}^N(0)d\mathbf{p}^N(0)$. Mientras el tiempo transcurre, la celda puede cambiar en forma pero ningún punto de fase puede entrar en ella o dejarla, de otra forma las trayectorias podrían cruzarse entre si. Por lo tanto el teorema de Liouville implica que el volumen de la celda de fase debe ser siempre el mismo: se dice que el volumen en el espacio de fase se “conserva”. Esta conservación del volumen, matemáticamente hablando, sería equivalente a decir que el determinante de la matriz jacobiana de la transformación

con esto se logra compactar la Ec.(2.16)

$$\int \cdots \int \int \cdots \int f^{[N]}(\mathbf{r}_1; \cdots; \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1 \cdots \mathbf{p}_N; t) \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i = 1 \quad (2.17)$$

y aún más, al usar la notación

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^N &= \mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N \\ \mathbf{p}^N &= \mathbf{p}_1 \cdots \mathbf{p}_N \\ d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N &= \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \end{aligned}$$

logramos la Ec.(2.4), a la que para efectos comparativos escribiremos así

$$\int \int f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1$$

usamos negritas para diferenciar vectores de escalares; y como es evidente, guardamos coherencia en la notación adoptada de forma previa.

Habiendo supuesto que la Ec.(2.4) nos brinda información completa acerca del comportamiento del sistema en el espacio de fases, se puede ver con lo hecho hasta aquí que no hemos facilitado el análisis del problema. En este estado de las cosas, limitaremos nuestro interés a secciones más pequeñas del sistema, con el fin de encontrar partes cuya comprensión nos sea más accesible.

Al fijarnos en un número limitado (digamos n) de partículas, la función de distribución en Ec.(2.4) nos da información que es innecesaria. Esta información puede ser “eliminada” integrando $f^{[N]}$ sobre las coordenadas y momentos de las otras $(N - n)$ partículas. Tomando en cuenta este argumento resulta natural definir la función de distribución reducida en el espacio de fases

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n; t) = \frac{N!}{(N-n)!} \iint f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^{(N-n)} \quad (2.18)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^n &= \mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n \quad ; \quad \mathbf{r}^{(N-n)} \equiv \mathbf{r}_{n+1} \cdots \mathbf{r}_N \\ \mathbf{p}^n &= \mathbf{p}_1 \cdots \mathbf{p}_n \quad ; \quad \mathbf{p}^{(N-n)} \equiv \mathbf{p}_{n+1} \cdots \mathbf{p}_N \\ d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^{(N-n)} &= \prod_{i=n+1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \end{aligned} \quad (2.19)$$

La cantidad $f^{(n)} d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n$ nos da la probabilidad de encontrar un conjunto de n partículas en el elemento reducido $d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n$ en el espacio de fases a tiempo t . Miremos con atención a la fracción en el lado derecho de Ec.(2.18), este factor de carácter combinatorio da cuenta del número de formas que existen de escoger un subconjunto de tamaño n de un conjunto total de N partículas.

Una vez que tenemos la función de distribución reducida, podemos comenzar utilizándola para observar sobre ella, el comportamiento de funciones de una sola partícula que resultaría ser la mínima sección que se puede tomar en el sistema, esto supondrá plantear la función de distribución de una partícula ¹:

$$f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N \iint f^{[N]}(\mathbf{r}, \mathbf{r}^{(N-1)}, \mathbf{p}, \mathbf{p}^{(N-1)}; t) d\mathbf{r}^{(N-1)} d\mathbf{p}^{(N-1)} \quad (2.20)$$

Por comodidad en Ec.(2.20) hemos utilizado $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ y $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1$. Esta función nos permitirá hacer un acercamiento al sistema completo basándonos en funciones que contienen las coordenadas y momentos de una sola partícula. Con el uso de esta función no hemos reducido nuestro problema sino solamente su enfoque, prueba de ello es la presencia del factor N que obliga a $f^{(1)}$ a ser normalizada de la siguiente forma:

$$\iint f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = N \quad (2.21)$$

La forma que tiene $f^{(1)}$ es en ocasiones suficiente para la descripción de un sistema y sus principales características como por ejemplo la densidad promedio de partículas en el espacio real.

Para encontrar una ecuación de movimiento para $f^{(n)}$ consideremos el caso especial cuando la fuerza total que actúa sobre la partícula i es la suma de una fuerza externa \mathbf{X}_i proveniente de un potencial externo $\phi(\mathbf{r}_i)$, y de fuerzas entre pares \mathbf{F}_{ij} debido a otras partículas j , con $\mathbf{F}_{ii} = 0$. Entonces la segunda ecuación de Hamilton en Ec.(2.3) toma la forma

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{X}_i = \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij} \quad (2.22)$$

Y la ecuación de Liouville sería

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{X}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) f^{[N]} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (2.23)$$

Ahora multiplicando a cada lado por $N!/(N-n)!$ e integrando sobre las $3(N-n)$ coordenadas $\mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N$ y $3(N-n)$ momentos $\mathbf{p}_{n+1}, \dots, \mathbf{p}_N$. La densidad de probabilidad $f^{[N]}$ es cero cuando \mathbf{r}_i está fuera del volumen ocupado por el sistema y debe desvanecerse conforme $\mathbf{p}_i \rightarrow \infty$ para asegurar la convergencia de las integrales sobre los momentos en Ec.(2.4). Así $f^{[N]}$ se hace cero en los límites de integración y la derivada de $f^{[N]}$ con respecto a cualquier componente de la posición o momento no contribuirá al resultado cuando sea integrado con respecto de ese componente. En la integración, todos los términos para los cuales $i \geq n$ en Ec.(2.23), desaparecen. Así lo que queda está en función justamente de la definición en Ec.(2.18)

¹Del término en inglés: One-particle distribution function

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) f^{(n)} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{F}_{ij} \cdot \frac{\partial f^{(n)}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{i=1}^n \sum_{j=n+1}^N \iint \mathbf{F}_{ij} \cdot \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^{(N-n)} \quad (2.24)$$

Puesto que las partículas son idénticas, $f^{[N]}$ es simétrica con respecto al intercambio entre en las etiquetas de las partículas y la suma de los términos desde $j = n+1$ hasta N en el lado derecho de Ec.(2.24) puede ser reemplazada por $(N-n)$ veces el valor de cualquier término, es posible reescribir Ec.(2.24) en una forma en la cual se relaciona el comportamiento de $f^{(n)}$ con $f^{(n+1)}$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^n \left(\mathbf{X}_i + \sum_{j=1}^n \mathbf{F}_{ij} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) f^{(n)} = - \sum_{i=1}^n \iint \mathbf{F}_{i,n+1} \cdot \frac{\partial f^{(n+1)}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{p}_{n+1} \quad (2.25)$$

A este sistema de ecuaciones acopladas se lo conoce como la Jerarquía BBGKY. Este nombre fue dado gracias al desarrollo llevado a cabo por Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood e Yvon. La primera referencia a funciones de distribución de N partículas fue escrita por este último en el año de 1935 en su publicación "*La théorie statistique des fluides et l'équation d'état*"[46]. La jerarquía BBGKY de ecuaciones de N partículas fue descrita y aplicada en la obtención de ecuaciones cinéticas por Bogoliubov en el año de 1946 en su "*Kinetic Equations*", que originalmente fue publicado en ruso e inglés. Unos meses más tarde Kirkwood tomaría en cuenta estas ecuaciones cinéticas en "*The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes I*" y su correspondiente segundo volumen en 1947. Casi simultáneamente Born y Green publicarían su "*A General Kinetic Theory of Liquids I. The Molecular Distribution Functions*" en diciembre de 1946.

La jerarquía de ecuaciones en la Ec.(2.25) es una derivación exacta pero limitada en su capacidad de aplicación a sistemas en los cuales las interacciones entre partículas son aditivas entre pares. El conjunto de ecuaciones no es inmediatamente útil puesto que una función desconocida $f^{(n)}$ viene dada en términos de otra función desconocida, $f^{(n+1)}$. Por tanto se requiere de alguna "relación de clausura" aproximada.

Para fines prácticos el miembro más importante de la jerarquía BBGKY es aquel en el que $n = 1$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{X}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right) f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) = - \iint \mathbf{F}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; t) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \quad (2.26)$$

La mayoría del esfuerzo en la resolución aproximada de la Ec.(2.26) se ha puesto en encontrar una forma de relacionar la función de distribución de dos partículas $f^{(2)}$ con la función de distribución de una partícula $f^{(1)}$. Se han intentado numerosas de estas aproximaciones obteniendo resultados medianamente aceptables a nivel experimental, haciendo posible el cálculo de coeficientes de transporte, sin embargo aún resultan ser aproximaciones muy toscas dada la forma en la que se toman en cuenta las correlaciones entre partículas.[10]

En este sentido la aproximación más sencilla que es posible hacer, es aquella en la que se ignoran en conjunto las correlaciones por pares de la siguiente forma

$$f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{p}, \mathbf{p}') \approx f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) f^{(1)}(\mathbf{r}', \mathbf{p}'; t) \quad (2.27)$$

con esto llegamos a la ecuación de Vlasov

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + [\mathbf{X}(\mathbf{r}, t) + \bar{\mathbf{F}}(\mathbf{r}, t)] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) = 0 \quad (2.28)$$

aquí la cantidad

$$\bar{\mathbf{F}}(\mathbf{r}, t) = \iint \mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) f^{(1)}(\mathbf{r}', \mathbf{p}'; t) d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' \quad (2.29)$$

es la fuerza promedio que ejercen las otras partículas, situadas en los puntos \mathbf{r}' , sobre una partícula que a tiempo t está en el punto \mathbf{r} ; esta es una aproximación de tipo campo medio clásico.

Aunque obviamente la ecuación de Vlasov no es aceptable para líquidos, se usa ampliamente en física del plasma, donde el carácter de largo alcance del potencial coulombico justifica el tratamiento de campo medio para las interacciones.[10].

De forma esquemática se puede escribir la Ec.(2.26) de la siguiente forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{X}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right) f^{(1)} = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} \right)_{col} \quad (2.30)$$

En donde el término $(\partial f^{(1)}/\partial t)_{col}$ es la tasa de cambio de $f^{(1)}$ debido a colisiones entre partículas. El término colisiones está dado rigurosamente por el lado derecho de la Ec.(2.26) pero en la ecuación de Vlasov se elimina reemplazando la fuerza externa real $\mathbf{X}(\mathbf{r}, t)$ por un potencial efectivo, precisamente la cantidad que está entre corchetes en la Ec.(2.28), que en parte depende de $f^{(1)}$ en si misma. Por esta razón se conoce a la ecuación de Vlasov como la aproximación "sin colisiones".

2.3.1. Otra forma para la Jerarquía BBGKY

Se puede seguir un esquema diferente e intentar reescribir Ec.(2.26) [40], de modo que nos enfoquemos en conocer cual es la evolución temporal del sistema, así podemos calcular

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(N \iint f^{[N]} d\mathbf{r}^{(N-1)} d\mathbf{p}^{(N-1)} \right) \\
&= N \iint \frac{\partial f^{[N]}}{\partial t} d\mathbf{r}^{(N-1)} d\mathbf{p}^{(N-1)} \\
&= N \iint \{ \mathcal{H}, f^{[N]} \} d\mathbf{r}^{(N-1)} d\mathbf{p}^{(N-1)}
\end{aligned}$$

Donde hemos usado Ec.(2.7), además tendremos que usar el hamiltoniano en Ec.(2.2), así escribiremos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} &= N \iint \left[- \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{r}_j} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{p}_j} + \right. \\
&\quad \left. + \sum_{j=1}^N \sum_{k < l} \frac{\partial U(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l)}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{p}_j} \right] d\mathbf{r}^{(N-1)} d\mathbf{p}^{(N-1)}
\end{aligned}$$

con esto, cuando $j = 2, \dots, N$, podemos integrar por partes con el fin de quitar las derivadas que actúan sobre $f^{[N]}$ y enviarlas hacia los demás términos. En cada caso, el resultado es cero porque cuando la derivada es respecto a \mathbf{r}_j , los otros términos dependen solamente de \mathbf{p}_j y viceversa. Nos quedamos con los términos que involucran derivadas con respecto a \mathbf{r}_1 y \mathbf{p}_1 dado que no podemos integrar por partes. Una vez más y por comodidad usaremos $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ y $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1$, así tendremos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} &= N \iint \left[- \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{p}} + \right. \\
&\quad \left. + \sum_{k=2}^N \frac{\partial U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{p}} \right] d\mathbf{r}^{(N-1)} d\mathbf{p}^{(N-1)} \quad (2.31)
\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta esta última ecuación definamos el hamiltoniano de una partícula

$$\mathcal{H}_1 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

notemos que \mathcal{H}_1 nos brinda información acerca de la fuerza externa provocada por V , que actúa sobre la partícula, pero no hay información acerca de su interacción con las otras partículas.

Ahora que tenemos la Ec.(2.32), podemos reescribir la Ec.(2.31), así

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} = \{ \mathcal{H}_1, f^{(1)} \} + N \iint \sum_{k=2}^N \frac{\partial U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{p}} d\mathbf{r}^{(N-1)} d\mathbf{p}^{(N-1)} \quad (2.33)$$

En la Ec.(2.31) se puede ver la información relacionada con la interacción con las demás partículas expresada en el segundo término de la parte derecha de la ecuación con $U(\mathbf{r}-\mathbf{r}_k)$. Se puede ver que la evolución de una función de distribución de una partícula está descrita por la suma de un término que tiene un aspecto parecido a una ecuación de Liouville, y un término extra. Así, podemos escribir

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} = \{\mathcal{H}_1, f^{(1)}\} + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{col} \quad (2.34)$$

El primer término a la derecha es usualmente conocido como término de transferencia; este término nos dice cómo se mueven las partículas en ausencia de colisiones. El segundo término es conocido como integral de colisión. Dado que todas las partículas son iguales, cada uno de los $(N-1)$ elementos en la sumatoria en esta ecuación también son idénticos por tanto

$$\left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{col} = N(N-1) \iint \frac{\partial U(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \iint f^{[N]}(\mathbf{r}, \mathbf{r}^{(N-1)}, \mathbf{p}, \mathbf{p}^{(N-1)}) d\mathbf{r}^{(N-2)} d\mathbf{p}^{(N-2)} \right] d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \quad (2.35)$$

Como se ve, esta ecuación no se puede expresar en términos de funciones de distribución de una partícula. Esto no resulta sorprendente, dado que como el nombre lo sugiere, la integral de colisión describe las interacciones de una partícula con las demás. La función $f^{(1)}$ aún no contiene información acerca del lugar donde las otras partículas tienen relación con la primera. Sin embargo, la información al respecto está contenida en la función de distribución de dos partículas

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; t) = N(N-1) \iint f^{[N]}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}^{(N-2)}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}^{(N-2)}) d\mathbf{r}^{(N-2)} d\mathbf{p}^{(N-2)} \quad (2.36)$$

con esto, la integral de colisión se puede escribir

$$\left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{col} = \iint \left(\frac{\partial U(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}} \right) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \quad (2.37)$$

Así nos queda claro que si nos interesamos en la evolución de una función de distribución de una partícula, es necesario conocer también acerca de la función de distribución de dos partículas. Si repetimos el procedimiento que seguimos para $f^{(1)}$ pero ahora con $f^{(2)}$, es sencillo mostrar que también evoluciona con un término parecido a la ecuación de Liouville (con modificaciones para $f^{(2)}$), sumado con un término que incluye conocer información acerca de $f^{(3)}$ y así sucesivamente.

Las modificaciones para cada una de las $f^{(n)}$ se deben introducir mediante un hamiltoniano adecuado para cada una, a saber

$$\mathcal{H}_n = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j \leq n} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2.38)$$

hace que $f^{(n)}$ evolucione según la siguiente ecuación

$$\frac{\partial f^{(n)}}{\partial t} = \{\mathcal{H}_n, f^{(n)}\} + \sum_{i=1}^n \iint \frac{\partial U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{n+1})}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial f^{(n+1)}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{p}_{n+1} \quad (2.39)$$

Salvo por la forma en la que se escriben, ambas, Ec.(2.25) y Ec.(2.39) son totalmente equivalentes.

La densidad de probabilidad en el espacio de fases de un sistema en equilibrio termodinámico es una función de las coordenadas y momentos que varían con el tiempo, pero es independiente de t en cada punto en el espacio de fases. En adelante usaremos $f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ para denotar a la densidad de probabilidad en el equilibrio; de la Ec.(2.7) se tiene que una condición suficiente para que la densidad de probabilidad describa a un sistema en equilibrio es que ésta sea alguna función del hamiltoniano.

Si integramos $f_0^{[N]}$ sobre un subconjunto de coordenadas y momentos de la forma prevista en Ec.(2.18) se producen un conjunto de funciones de distribución en el equilibrio en el espacio de fases $f_0^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)$. El caso cuando $n = 1$ corresponde a la función de distribución de una partícula en el equilibrio; si no existe campo externo la distribución es independiente de \mathbf{r} y tiene una “familiar forma maxwelliana” [10], es decir

$$\begin{aligned} f_0^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{\rho \exp(-\beta|\mathbf{p}|^2/2m)}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \\ &= \rho f_M(\mathbf{p}) \end{aligned} \quad (2.40)$$

donde $f_M(\mathbf{p})$ es la distribución de momentos de Maxwell, normalizada bajo la condición

$$\int f_M(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = 1 \quad (2.41)$$

La correspondiente distribución de velocidades, \mathbf{u} , es

$$\phi_M(\mathbf{u}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} m\beta |\mathbf{u}|^2 \right) \quad (2.42)$$

2.4. Promedios Temporales y Promedios de Ensamble

Ciertos problemas termodinámicos de un sistema físico pueden ser escritos como promedios de funciones de las coordenadas y momentos de sus partículas constituyentes. Estos promedios son conocidos como propiedades “mecánicas” del sistema, dentro de las cuales están incluidas la energía interna y la presión; las propiedades “térmicas” como la entropía no se pueden expresar de esta forma. En el estado de equilibrio térmico estos promedios deben ser independientes del

tiempo. Con el fin de evadir complicaciones innecesarias supongamos nuevamente que el sistema de interés consiste de N partículas esféricas idénticas². Si el sistema está aislado de su entorno, su energía total es constante, es decir, el hamiltoniano es una constante de movimiento.

Como antes, sea $B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ alguna función de $6N$ variables en el espacio de fases y sea $\langle B \rangle$ su valor promedio, donde $\langle \cdot \rangle$ representa un proceso de promediado de una naturaleza que aún no hemos especificado.

Dadas las coordenadas y los momentos de las partículas en algún instante, sus valores en cualquier tiempo posterior o anterior, pueden en principio ser obtenidos como la solución a las ecuaciones de Newton del movimiento, es decir, como soluciones a un conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas que, en ausencia de un campo externo tendrían la forma:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}_i = -\nabla_i V_N(\mathbf{r}^N) \quad (2.43)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza total sobre la partícula i . Por lo tanto es natural ver a $\langle B \rangle$ como un promedio temporal sobre la "historia dinámica" del sistema [10], es decir

$$\langle B \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau B[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] dt \quad (2.44)$$

Un ejemplo simple para el uso de Ec.(2.44) se produce en el cálculo de la temperatura termodinámica del sistema partiendo del promedio temporal de la energía cinética total. Si

$$\mathcal{I}(t) = \frac{2}{3Nk_B} K_N(t) = \frac{1}{3Nk_B m} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i(t)|^2 \quad (2.45)$$

entonces

$$T \equiv \langle \mathcal{I} \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{I}(t) dt \quad (2.46)$$

Para dar un ejemplo más interesante se puede usar Ec.(2.44) y Ec.(2.46) para mostrar que la ecuación de estado está relacionada con el promedio temporal de la *función virial* de Clausius.

La función virial se define como

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (2.47)$$

De la formulación previa, y valiéndonos de la técnica de integración por partes,

²estrictamente para sistemas clásicos en general, las partículas constituyentes podrían tener forma arbitraria

se puede encontrar que

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{V} \rangle_t &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t) dt \\
 &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot m \ddot{\mathbf{r}}_i(t) dt \\
 &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N m |\dot{\mathbf{r}}_i(t)|^2 dt \\
 &= -3Nk_B T
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

o también

$$\langle \mathcal{V} \rangle_t = -2 \langle K_N \rangle_t \tag{2.49}$$

La Ec.(2.49) es el teorema del virial de la mecánica clásica. La función virial total puede ser separada en dos partes[10]: una, \mathcal{V}_{int} , que proviene de las fuerzas entre partículas y otra, \mathcal{V}_{ext} que provienen de las fuerzas ejercidas por las paredes y está relacionado de manera simple con la presión P . La fuerza ejercida por elemento de superficie dS localizado en \mathbf{r} es $-P \mathbf{n} dS$, donde \mathbf{n} es un vector unitario dirigido hacia afuera de la superficie, y su contribución al virial promedio es $-P \mathbf{r} \cdot dS$. Al integrar sobre toda la superficie, se encuentra que

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{V}_{ext} \rangle &= -P \int \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} dS \\
 &= -P \int \nabla \cdot \mathbf{r} dV \\
 &= -3PV
 \end{aligned} \tag{2.50}$$

La Ec.(2.49) se puede reacomodar con el fin de obtener la ecuación virial:

$$\begin{aligned}
 PV &= Nk_B T + \frac{1}{3} \langle \mathcal{V}_{int} \rangle_t \\
 &= Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot \nabla_i V_N [\mathbf{r}^N(t)] \right\rangle_t
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

o también

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\beta}{3N} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot \nabla_i V_N [\mathbf{r}^N(t)] \right\rangle_t \tag{2.52}$$

En ausencia de interacciones entre partículas, es decir, cuando $V_N = 0$, la ecuación virial se reduce a la ecuación de estado de un gas ideal, $PV = Nk_B T$.

La alternativa al procedimiento de promediación temporal descrito por Ec.(2.44) es promediar sobre un “ensamble” adecuadamente construido. Un ensamble

mecánico estadístico es una colección arbitrariamente grande de sistemas imaginarios, cada uno de los cuales es una réplica del sistema físico de interés y está caracterizado por los mismo parámetros macroscópicos. Los sistemas del ensamble difieren entre sí en la asignación de las coordenadas y momentos de las partículas y la dinámica del ensamble como un todo está representada por el movimiento de una nube de puntos de fase distribuidos en el espacio de fases de acuerdo con la densidad de probabilidad $f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$ que se introdujo en la Sección 2.2. El promedio de ensamble en equilibrio de la función $B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ viene dada por

$$\langle B \rangle_e = \iint B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.53)$$

donde $f_0^{[N]}$ es la densidad de probabilidad en el equilibrio. Por ejemplo, la energía termodinámica interna es el promedio de ensamble del hamiltoniano:

$$U \equiv \langle \mathcal{H} \rangle_e = \iint \mathcal{H} f_0^{[N]} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.54)$$

La forma explícita de la probabilidad en el equilibrio depende de los parámetros macroscópicos que describen el ensamble. El caso más simple es cuando se asume que los ensambles tienen el mismo número de partículas, el mismo volumen y la misma energía total, digamos E . A un ensamble construido de esta manera se lo llama **ensamble microcanónico** y describe un sistema que no intercambia calor o materia con sus alrededores. La densidad de probabilidad microcanónica en el equilibrio es

$$f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = C \delta(\mathcal{H} - E) \quad (2.55)$$

donde $\delta(\dots)$ es la función delta de Dirac y C es una constante de normalización. Por tanto, los sistemas de un ensamble microcanónico están uniformemente distribuidos sobre la región del espacio de fases correspondiente a la energía total E ; de la Ec.(2.55) vemos que la energía interna es igual al valor del parámetro E . La restricción de energía total constante nos recuerda a la condición de energía total constante cuando se tomaban promedios temporales. Además, los promedios temporales y los promedios de ensamble son idénticos si el sistema que estamos analizando es *ergódico*[10], lo cual significa que después de un lapso aceptable de tiempo, la trayectoria de fase del sistema habrá pasado un igual número de veces a través de cada uno de los elementos en el espacio de fases en la región definida por Ec.(2.55). Sin embargo, en la práctica, casi siempre resulta más fácil calcular promedios de ensamble en uno de los ensambles que describiremos en las dos secciones siguientes.

2.5. Ensambls Canónico e Isotérmico-Isobárico

Un ensamble canónico es una colección de sistemas caracterizados por los mismos valores de N , V y T . Por lo tanto representa a un sistema inmerso en

un “baño de calor” de temperatura fija. La densidad de probabilidad en el equilibrio para un sistema de partículas esféricas idénticas es ahora

$$f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\exp(-\beta \mathcal{H})}{\mathcal{Q}_N} \quad (2.56)$$

donde h es la constante de Planck y la constante de normalización \mathcal{Q}_N es la función de partición canónica, dada por

$$\mathcal{Q}_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \exp(-\beta \mathcal{H}) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.57)$$

La inclusión del factor $1/h^{3N}$ en estas definiciones asegura que ambos, $f_0^{[N]} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ y \mathcal{Q}_N sean adimensionales y consistentes en forma con las correspondientes cantidades de la mecánica cuántica estadística, mientras que la división para $N!$ asegura que los estados microscópicos están correctamente contados.

El potencial termodinámico apropiado a una situación en la cual N , V y T se escogen como variables termodinámicas independientes, es la energía libre de Helmholtz, F , definida por

$$F = U - TS \quad (2.58)$$

donde S es la entropía. El uso del término “potencial” se refiere al hecho de que el equilibrio a valores constantes de N , V y T se alcanza cuando F es un mínimo con respecto a variaciones en cualquier restricción interna. El enlace entre la mecánica estadística y la termodinámica se establece mediante la relación entre el potencial termodinámico y la función de partición:

$$F = -k_B T \ln \mathcal{Q}_N \quad (2.59)$$

Supongamos que no hay un campo externo y así que el sistema de interés es homogéneo. Entonces el cambio en la energía interna proveniente de cambios infinitesimales en N , V y S es

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (2.60)$$

donde μ es el potencial químico. Dado que N , V y S son todas variables extensivas se tiene que

$$U = TS - PV + \mu N \quad (2.61)$$

La combinación de la Ec.(2.60) con la forma diferencial de la Ec.(2.58) muestra que el cambio en la energía libre en un proceso infinitesimal es

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (2.62)$$

Así N , V y T son las variables naturales de F ; si F es una función conocida de esas variables, todas las otras funciones termodinámicas pueden ser obtenidas por diferenciación:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (2.63)$$

y

$$U = F + TS = \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} \right)_{V,N} \quad (2.64)$$

A cada una de tales funciones termodinámicas le corresponde una relación equivalente en términos de la función de partición. Por ejemplo, se tiene de Ec.(2.54) y de Ec.(2.56) que

$$U = \frac{1}{h^{3N} N! \mathcal{Q}_N} \iint \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}_N}{\partial \beta} \right)_V \quad (2.65)$$

Este resultado, junto con la relación fundamental en Ec.(2.59), es equivalente a la fórmula termodinámica en Ec.(2.64). De forma similar, la expresión para la presión dada por Ec.(2.63) puede ser reescrita así

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}_N}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (2.66)$$

y se puede mostrar que es equivalente a la ecuación virial en Ec.(2.65).

Si el hamiltoniano se separa en términos de energía potencial y cinética como en Ec.(2.1), las integraciones sobre los momentos en la Ec.(2.57) que define a \mathcal{Q}_N pueden ser realizados analíticamente, produciendo así un factor $(2\pi m k_B T)^{1/2}$ para cada uno de los $3N$ grados de libertad. Esto nos permite reescribir la función de partición de la siguiente forma

$$\mathcal{Q}_N = \frac{1}{N!} \frac{Z_N}{\Lambda^{3N}} \quad (2.67)$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie definida por

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{1/2} \quad (2.68)$$

y

$$Z_N = \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N \quad (2.69)$$

es la *integral de configuración*. Si $V_N = 0$:

$$Z_N = \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = V^N \quad (2.70)$$

Así la función de partición de un gas ideal, uniforme es

$$\mathcal{Q}_N^{id} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} = \frac{q^N}{N!} \quad (2.71)$$

donde $q = V/\Lambda^3$ es la función de partición traslacional de una sola partícula. Usando la aproximación de Stirling para $\ln N!$, la energía libre de Helmholtz es

$$\frac{F^{id}}{N} = k_B T (\ln \Lambda^3 \rho - 1) \quad (2.72)$$

y el potencial químico es

$$\mu^{id} = k_B T \ln \Lambda^3 \rho \quad (2.73)$$

La función de partición de un sistema de partículas interactuantes se escribe convenientemente de la forma

$$\mathcal{Q}_N = \mathcal{Q}_N^{id} \frac{Z_N}{V^N} \quad (2.74)$$

Por tanto al tomar el logaritmo a ambos lados, la energía libre de Helmholtz se separa naturalmente en dos partes, una “ideal” y otra de “exceso”:

$$F = F^{id} + F^{ex} \quad (2.75)$$

donde F^{id} está dada por Ec.(2.72) y la parte de exceso es

$$F^{ex} = -k_B T \ln \frac{Z_N}{V^N} \quad (2.76)$$

La parte de exceso contiene las contribuciones a la energía libre que provienen de las interacciones entre partículas. En el caso de un fluido no homogéneo también habrá una contribución que depende explícitamente del potencial externo. También se puede hacer una división similar, en parte ideal y parte de exceso, de cualquier función termodinámica obtenida por diferenciación de F ya sea con respecto a V o T . Por ejemplo, la energía interna deducida de Ec.(2.65) y Ec.(2.74) es

$$U = U^{id} + U^{ex} \quad (2.77)$$

donde $U^{id} = \frac{3}{2} N k_B T$ y

$$U^{ex} = \langle V_N \rangle = \frac{1}{Z_N} \int V_N \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N \quad (2.78)$$

Notar la simplificación comparada con la Ec.(2.65); puesto que V_N es una función solamente de las coordenadas de la partícula, las integraciones sobre los momentos se cancelan entre el numerador y el denominador.

En el ensamble Isotérmico-Isobárico, se fija como parámetro a la presión en lugar del volumen. El potencial termodinámico para un sistema habiendo especificado valores de N , P y T es la energía libre de Gibbs, G , definida por

$$G = F + PV \quad (2.79)$$

y otras funciones de estado se obtienen por diferenciación de G con respecto a las variables independientes. El enlace entre la mecánica estadística se hace ahora a través de la relación

$$G = -k_B T \ln \Delta_N \quad (2.80)$$

donde la función de partición isotérmica-isobárica Δ_N se escribe generalmente como una transformada de Laplace de la función de partición canónica:

$$\begin{aligned}\Delta_N &= \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV \iint \exp[-\beta(\mathcal{H} + PV)] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \\ &= \frac{1}{V_0} \int_0^\infty \exp(-\beta PV) \mathcal{Q}_N dV\end{aligned}\quad (2.81)$$

donde V_0 es un volumen de referencia, cuya inclusión hace que Δ_N sea adimensional.

La forma de Ec.(2.81) implica que el proceso de formación del promedio de ensamble Isotérmico-Isobárico involucra calcular primero el promedio de ensamble canónico a un volumen V y luego promediándolo sobre V con un factor de peso $\exp(-\beta PV)$

2.6. El Ensamble Gran Canónico y el Potencial Químico

La discusión de los ensambles ha sido restringida a sistemas uniformes que contienen un número fijo de partículas (sistemas “cerrados”). Ahora extendamos nuestros argumentos a situaciones en las cuales el número de partículas puede variar por intercambio con sus alrededores, pero conservamos la suposición de que el sistema es homogéneo. El estado termodinámico de un sistema “abierto” está definido al especificar los valores de μ , V y T y el correspondiente potencial termodinámico es el gran potencial, Ω , definido en términos de la energía libre de Helmholtz por

$$\Omega = F - N\mu \quad (2.82)$$

Cuando la energía interna está dada por Ec.(2.61), el gran potencial se reduce a

$$\Omega = -PV \quad (2.83)$$

y la forma diferencial de Ec.(2.82) es

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (2.84)$$

Las funciones termodinámicas S , P y N vienen por tanto dadas como derivadas de Ω por

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (2.85)$$

Un ensamble de sistemas que tienen los mismos valores de μ , V y T se conoce como el *ensamble gran canónico*. El espacio de fases del ensamble gran canónico es la unión del espacio de fases correspondiente a todos los valores de la variable N

para valores dados de V y T . Por lo tanto la densidad de probabilidad de ensamble es una función de N así como también de las variables del espacio de fases $\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N$, en el equilibrio toma la forma

$$f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{H} - N\mu)]}{\Xi} \quad (2.86)$$

donde

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(N\beta\mu)}{h^{3N} N!} \iint \exp(-\beta\mathcal{H}) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N \quad (2.87)$$

es la función de gran partición y

$$z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3} \quad (2.88)$$

es la *actividad*. La definición en Ec.(2.86) significa que f_0 está normalizada de modo que

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \iint f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1 \quad (2.89)$$

Y el promedio de ensamble de una variable microscópica $B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ es

$$\langle B \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \iint B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.90)$$

El enlace con la termodinámica está establecido por medio de la relación

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi \quad (2.91)$$

La Ec.(2.73) muestra que $z = \rho$ para un gas ideal, uniforme y en ese caso la Ec.(2.87) se reduce a

$$\Xi^{id} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\rho^N V^N}{N!} = \exp(\rho V) \quad (2.92)$$

la cual, junto con Ec.(2.83), produce la ecuación de estado en la forma $\beta P = \rho$.

La probabilidad $p(N)$ de que en equilibrio, un sistema de ensamble contenga precisamente N partículas, sin importar sus coordenadas y momentos, es

$$p(N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint f_0 d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{1}{\Xi} \frac{z^N}{N!} Z_N \quad (2.93)$$

El número promedio de partículas en el sistema es

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N p(N) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} \quad (2.94)$$

Que es equivalente a la última de las relaciones en Ec.(2.85). Una medida de la fluctuación en el número de partículas alrededor de su valor promedio viene dado

por la desviación cuadrática media, la expresión para esta se obtiene al derivar Ec.(2.94) respecto al $\ln z$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln z} &= z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N \right) \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \frac{z^N}{N!} Z_N - \left(\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N \right)^2 \\ &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \equiv \langle (\Delta N)^2 \rangle\end{aligned}\quad (2.95)$$

o

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{k_B T}{\langle N \rangle} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (2.96)$$

El lado derecho de esta ecuación es una cantidad extensiva y por tanto el lado izquierdo debe tener la misma propiedad. Así la desviación cuadrática media relativa, $\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} / \langle N \rangle$, tiende a cero cuando $\langle N \rangle \rightarrow \infty$. En el límite termodinámico, es decir, el límite $\langle N \rangle \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ con $\rho = \langle N \rangle / V$ constante, el número de partículas en el sistema de interés (la variable termodinámica N) puede ser identificada con el promedio gran canónico, $\langle N \rangle$. De forma más general en el mismo límite, las propiedades termodinámicas calculadas en diferentes ensambles se vuelven idénticas.

La relación intensiva en Ec.(2.96) está relacionada a la compresibilidad isotérmica χ_T la cual está definida por

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.97)$$

Para mostrar esto notemos primero que dado que la energía libre de Helmholtz es una propiedad extensiva, esta debe poder expresarse en la forma

$$F = N\phi(\rho, T) \quad (2.98)$$

donde ϕ , la energía libre por partícula, es una función de las variables intensivas ρ y T . De Ec.(2.63) encontramos que

$$\mu = \phi + \rho \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right)_T \quad (2.99)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T = 2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right)_T + \rho \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \rho^2} \right)_T \quad (2.100)$$

mientras que

$$P = \rho^2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right)_T \quad (2.101)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 2\rho \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right)_T + \rho^2 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \rho^2} \right)_T = \rho \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T \quad (2.102)$$

Dado que $(\partial P/\partial \rho)_T = -(V^2/N)(\partial P/\partial V)_{N,T} = 1/\rho\chi_T$ y además que $(\partial \mu/\partial \rho)_T = V(\partial \mu/\partial N)_{V,T}$ se tiene que

$$N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V,T} = \frac{1}{\rho\chi_T} \quad (2.103)$$

y así, de Ec.(2.96), se tiene

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \chi_T \quad (2.104)$$

Así la compresibilidad no puede ser negativa, pues $\langle N^2 \rangle$ es siempre mayor o igual a $\langle N \rangle^2$.

La Ec.(2.104) y otras formulaciones de fluctuaciones de tipo similar pueden ser derivadas por medio de argumentos puramente termodinámicos.

Las definiciones en Ec.(2.56) y Ec.(2.86), junto con Ec.(2.93), muestra que las densidades de probabilidad de ensamble canónico y gran canónico están relacionados por

$$\frac{1}{h^{3N} N!} f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = p(N) f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (2.105)$$

El promedio de ensamble gran canónico de cualquier variable macroscópica está dado por una suma pesada de promedios de la misma variable en el ensamble canónico, usando como factor de pesado a la probabilidad $p(N)$ de que el sistema contenga precisamente N partículas.

Adicionalmente a su significado como un parámetro fijo del ensamble gran canónico, el potencial químico también puede ser expresado como un promedio de ensamble canónico. Este resultado, propuesto por Benjamin Widom [44], nos provee un panorama muy útil en el significado del potencial químico. De la Ec.(2.63) y Ec.(2.76) vemos que

$$\mu^{ex} = F^{ex}(N+1, V, T) - F^{ex}(N, V, T) = k_B T \ln \frac{V Z_N}{Z_{N+1}} \quad (2.106)$$

o

$$\frac{V Z_N}{Z_{N+1}} = \exp(\beta \mu^{ex}) \quad (2.107)$$

donde Z_N , Z_{N+1} son las integrales de configuración para sistemas que contienen N o $N+1$ partículas respectivamente. La relación Z_{N+1}/Z_N es

$$\frac{Z_{N+1}}{Z_N} = \frac{\int \exp[-\beta V_{N+1}(\mathbf{r}^{N+1})] d\mathbf{r}^{N+1}}{\int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} \quad (2.108)$$

Si la energía potencial total del sistema de $(N+1)$ partículas se escribe

$$V_{N+1}(\mathbf{r}^{N+1}) = V_N(\mathbf{r}^N) + \epsilon \quad (2.109)$$

donde ϵ es la energía de interacción de la partícula $(N+1)$ con todas las otras, así Ec.(2.108) puede ser representado así

$$\frac{Z_{N+1}}{Z_N} = \frac{\int \exp(-\beta \epsilon) \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{N+1}}{\int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} \quad (2.110)$$

Si el sistema es homogéneo, la invarianza traslacional nos permite tomar \mathbf{r}_{N+1} como origen para los N vectores posición restantes e integrar sobre \mathbf{r}_{N+1} ; esto nos da un factor V y la Ec.(2.110) se vuelve

$$\frac{Z_{N+1}}{Z_N} = \frac{V \int \exp(-\beta\epsilon) \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N}{\int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N} = V \langle \exp(-\beta\epsilon) \rangle \quad (2.111)$$

donde los corchetes angulares denotan un promedio de ensamble canónico para el sistema de N partículas. Al sustituir Ec.(2.111) en Ec.(2.106) nos da

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta\epsilon) \rangle \quad (2.112)$$

Así el potencial químico de exceso es proporcional al logaritmo del factor medio de Boltzmann de una partícula de prueba introducida aleatoriamente en el sistema.

A la Ec.(2.112) se la conoce de forma común como la fórmula de inserción de Widom, de forma particular en conexión con su uso en simulaciones computacionales, donde provee un método potente y fácilmente implementable para determinar el potencial químico de un fluido. Este también es conocido como el teorema del potencial de distribución, puesto que puede ser escrito en la forma

$$\beta\mu^{ex} = -\ln \int \exp(-\beta\epsilon) p(\epsilon) d\epsilon \quad (2.113)$$

donde la cantidad $p(\epsilon)d\epsilon$ es la probabilidad de que la energía potencial de la partícula de prueba esté en el rango $\epsilon + d\epsilon$. Dado un modelo microscópico de la función de distribución $p(\epsilon)$, el uso de Ec.(2.113) nos provee de un posible camino para el cálculo del potencial químico de, por ejemplo, una molécula de soluto en un solvente líquido.

La Ec.(2.112) tiene una interpretación particularmente simple para un sistema de esferas duras. La inserción de una esfera dura de prueba puede tener dos posibles resultados: o bien la esfera que ha sido añadida se solapa con una o más de las esferas ya presentes, en cuyo caso ϵ es infinito y el factor de Boltzmann en Ec.(2.112) es cero, o no hay solapamiento, en cuyo caso $\epsilon = 0$ y el factor de Boltzmann es uno.

El potencial químico de exceso puede entonces ser escrito así

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln p_0 \quad (2.114)$$

donde p_0 es la probabilidad de que una esfera dura pueda ser introducida en un punto escogido arbitrariamente en el sistema sin crear solapamiento. El cálculo de p_0 supone un problema sencillo puesto que la densidad es baja. Tal como ilustra la Figura 2.1, centrado sobre cada partícula del sistema hay una esfera de radio d y volumen $v_x = \frac{4}{3}\pi d^3$, u ocho veces el volumen de una esfera dura, a partir del cual el centro de la partícula de prueba se excluye si se busca evadir el solapamiento.

Si la densidad es suficientemente baja, el volumen total excluido en un sistema de N esferas duras es una buena aproximación a N veces el volumen de una esfera. Por eso tiene

$$p_0 \approx \frac{V - Nv_x}{V} = 1 - \frac{4}{3}\pi\rho d^3 \quad (2.115)$$

Y por tanto, de Ec.(2.114), se tiene que a bajas densidades:

$$\beta\mu^{ex} \approx \frac{4}{3}\pi\rho d^3 \quad (2.116)$$

Este término es el resultado correcto en la expansión virial de la ecuación de estado, para la expansión de densidad del potencial químico de exceso de un fluido de esferas duras. Sin embargo, el argumento que usamos aquí para esta aproximación no se mantiene conforme crece la densidad, puesto que no se puede ignorar los solapamientos con las partículas circundantes, una aproximación de este estilo en casos de densidad considerable, sobreestimaría los coeficientes de todos los términos de mayor orden en la expansión.

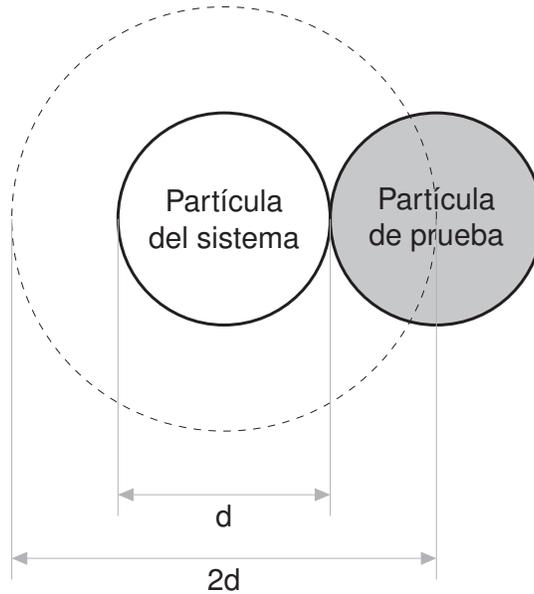


Figura 2.1: Método de Widom para determinar el potencial químico de exceso de un fluido de esferas duras. La línea cortada muestra una esfera centrada sobre una partícula del sistema dentro de la cual el centro de una esfera dura no puede penetrar sin crear solapamiento. Tomado de [10], página 31

2.7. Densidades de Partícula y Funciones de Distribución

Se mostró en la Sección 2.5 que la factorización de la densidad de probabilidad de equilibrio en el espacio de fases $f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ en términos potencial y cinético, permite una separación natural de las propiedades termodinámicas en partes ideales y de exceso. Una factorización similar se puede hacer con la función de probabilidad reducida en el espacio de fases $f_0^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)$ que fue definida en la Sección 2.3. Supongamos nuevamente que no hay campo externo y por lo tanto el hamiltoniano es $\mathcal{H} = K_N + V_N$, donde K_N es una suma de términos independientes. Para un sistema de N , V y T fijos, $f_0^{[N]}$ está dado por la distribución canónica en

Ec.(2.56). Si retomamos de la Sección 2.5 que la integración sobre cada uno de los componentes de momento produce un factor $(2\pi mk_B T)^{1/2}$, vemos que $f_0^{(n)}$ puede ser escrito

$$f_0^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) f_M^{(n)}(\mathbf{p}^n) \quad (2.117)$$

donde

$$f_M^{(n)}(\mathbf{p}^n) = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3n/2}} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^n \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}\right) \quad (2.118)$$

es el producto de n distribuciones de Maxwell independientes, de la forma definida por Ec.(2.40) y $\rho_N^{(n)}$, la densidad de n -partículas en equilibrio es

$$\begin{aligned} \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{\mathcal{Q}_N} \iint \exp(-\beta \mathcal{H}) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^N \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^{(N-n)} \end{aligned} \quad (2.119)$$

La cantidad $\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n$ determina la probabilidad de encontrar n partículas del sistema con coordenadas en el elemento de volumen $d\mathbf{r}^n$ sin importar las posiciones de las partículas restantes y sin importar ningún momento. Las densidades de partícula y sus *funciones de distribución de partículas* altamente relacionadas, definidas abajo, proveen una descripción completa de la estructura de un fluido, mientras que conocer funciones de distribución de partículas de menor orden, en particular la densidad de pares $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, es con frecuencia suficiente para calcular la ecuación de estado y otras propiedades termodinámicas del sistema.

La definición de la densidad de n partículas significa que

$$\int \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (2.120)$$

y en particular que

$$\int \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.121)$$

la densidad de una partícula de un fluido uniforme es igual a la densidad

$$\rho_N^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho \quad (2.122)$$

En el caso especial de un gas ideal, uniforme, conocemos a partir de Ec.(2.70) que $Z_N = V^N$. Así la densidad de pares de partículas es

$$\rho_N^{(2)} = \rho^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \quad \text{gas ideal uniforme} \quad (2.123)$$

La aparición del término $1/N$ en Ec.(2.123) refleja el hecho de que en un sistema que contiene un número fijo de partículas, la probabilidad de encontrar una partícula

en el elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$, dado que otra partícula está en el elemento de volumen $d\mathbf{r}_2$, es proporcional a $(N - 1)/V$ en lugar de ρ

La función de distribución de n partículas está definida en función de las densidades de partícula correspondientes, así

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (2.124)$$

y en el caso de un sistema homogéneo se reduce a

$$\rho^n g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) \quad (2.125)$$

Las funciones de distribución de partículas miden el grado al cual la estructura de un fluido se desvía de la aleatoriedad completa. Si el sistema es también isotrópico, la función de distribución de pares de partículas $g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es una función de la separación $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$; por tanto suele ser conocida como la *función de distribución radial* y se escribe simplemente como $g(r)$. Cuando r es mucho más grande que el rango del potencial entre partículas, la función de distribución radial alcanza el límite del gas ideal; de Ec.(2.123) este límite puede ser identificado como $(1 - 1/N) \approx 1$.

Las densidades de partículas definidas por Ec.(2.119) también se pueden expresar en términos de la función delta de posiciones en una forma que resulta conveniente para propósitos posteriores. Partiendo de la definición de la función delta tenemos que

$$\begin{aligned} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle &= \frac{1}{Z_N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}^N \\ &= \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (2.126)$$

Así podemos definir el operador de densidad de una partícula

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.127)$$

El promedio de ensamble en Ec.(2.126) es una función de la coordenada \mathbf{r} pero es independiente de la etiqueta de la partícula (aquí se ha tomado 1). Una suma sobre todas las etiquetas de las partículas por tanto es igual a N veces la contribución de cualquier partícula individual. Comparando con la Ec.(2.119) se tiene que

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (2.128)$$

que representa el promedio de ensamble de una densidad microscópica de partícula $\rho(\mathbf{r})$. De forma similar se puede mostrar que al definir el operador de densidad de dos partículas

$$\hat{\rho}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \quad (2.129)$$

se tiene

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{\rho}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (2.130)$$

En esta fórmula no se debe tomar en cuenta el término cuando $i = j$. Finalmente, se puede obtener una representación muy útil usando la función delta para la función de distribución radial. Se tiene que

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_i) \right\rangle &= \left\langle \frac{1}{N} \int \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}' \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \int \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.131)$$

Así, si el sistema es homogéneo e isotrópico:

$$\left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_i) \right\rangle = \frac{\rho^2}{N} \int g_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \rho g(r) \quad (2.132)$$

Haremos la omisión del término cuando $i = j$ en las Ec.(2.131) y Ec.(2.132)

La función de distribución radial juega un papel importante en la física de líquidos monoatómicos. Hay varias razones para esto. Primero, $g(r)$ es medible por experimentos de dispersión de radiación. En los resultados de tales experimentos, $g(r)$ para el argón líquido muestra un patrón de picos que es típico de todos los líquidos monoatómicos, tiende a uno para r grande, y se hace cero cuando r tiende a cero como consecuencia de las fuerzas fuertemente repulsivas que actúan a separaciones pequeñas entre las partículas. Segundo, la forma de $g(r)$ nos provee un panorama considerable en lo que significa la estructura de un líquido, al menos en lo que se refiere a correlaciones por pares. La definición de $g(r)$ implica que en promedio el número de partículas que está en el rango entre r y $r + dr$ desde un partícula de referencia es $4\pi r^2 \rho g(r) dr$ y los picos en $g(r)$ representan “capas” de vecindades alrededor de la partícula de referencia. La integración de $4\pi r^2 \rho g(r)$ depende de la posición del primer mínimo por tanto provee un estimado del “número de coordinación” de la vecindad más cercana. El concepto de una “capa” de vecindades y un “número de coordinación” son obviamente más apropiados a sólidos que a líquidos, pero nos proveen de medida útiles de la estructura de un líquido dado que la analogía con sólidos no se analiza demasiado. El número de coordinación que se calcula de la función de distribución para el argón (≈ 12.2) es bastante cercano al número de coordinación (12) de las vecindades más cercanas en la estructura cúbica centrada en las caras que es aquella en la que el argón se cristaliza. Finalmente, si los átomos interactúan por medio de fuerzas aditivas por pares, las propiedades termodinámicas pueden ser expresadas en términos de integrales sobre $g(r)$, como vamos a mostrar ahora.

Consideremos un fluido uniforme para el que la energía potencial está dada por la suma de términos de acción entre pares:

$$V_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N v(r_{ij}) \quad (2.133)$$

De acuerdo con la Ec.(2.78), la energía interna de exceso es

$$U^{ex} = \frac{N(N-1)}{2} \int v(r_{12}) \left(\frac{1}{Z_N} \int \cdots \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.134)$$

porque que la doble suma sobre i, j en Ec.(2.133) da lugar a $\frac{1}{2}N(N-1)$ términos, cada uno de los cuales produce el mismo resultado después de la integración. Usar Ec.(2.119) y Ec.(2.125), permite reescribir Ec.(2.134) así

$$U^{ex} = \frac{N^2}{2V^2} \iint v(r_{12}) g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.135)$$

Ahora tomemos la posición de la partícula 1 como el origen de coordenadas, hagamos $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ e integremos sobre la coordenada \mathbf{r}_1 (lo cual produce un factor V) para dar

$$U^{ex} = \frac{N^2}{2V^2} \iint v(r_{12}) g(r_{21}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_{12} = \frac{N^2}{2V} \int v(r) g(r) dr \quad (2.136)$$

o

$$\frac{U^{ex}}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty v(r) g(r) r^2 dr \quad (2.137)$$

este resultado, al que usualmente nos referimos como la *ecuación de energía*, también puede ser deducida de una forma más intuitiva. El número medio de partículas a una distancia entre r y $r + dr$ desde una partícula de referencia es $n(r)dr = 4\pi r^2 \rho g(r) dr$ y la energía total de interacción con la partícula de referencia es $v(r)n(r)$ entre $r = 0$ y $r = \infty$ y se divide el resultado para dos para evitar contar cada interacción dos veces.

Es posible expresar la ecuación de estado en Ec.(2.52) como una integral sobre $g(r)$. Dado el supuesto de aditividad por pares de las fuerzas entre partículas, la contribución interna a la función virial puede ser reescrita, ayudándonos con la tercera ley de Newton, así

$$\mathcal{V}_{int} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} v'(r_{ij}) \quad (2.138)$$

donde $v'(r) \equiv dv(r)/dr$. Entonces, empezando de Ec.(2.52) y continuando con los pasos involucrados en la deducción de Ec.(2.137) pero con $v(r_{ij})$ reemplazado por $r_{ij}v'(r_{ij})$:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} \int_0^\infty v'(r) g(r) r^3 dr \quad (2.139)$$

La Ec.(2.139) es conocida como la *ecuación de la presión* o, al igual que Ec.(2.52) como la ecuación virial.

Las ecuaciones en Ec.(2.137) y Ec.(2.139) son más superficialmente simples en forma que Ec.(2.78) y Ec.(2.52), pero la dificultad se ha trasladado solamente a determinar la función de distribución radial a partir del potencial de pares por medio de Ec.(2.119) y Ec.(2.124). El problema es aún más complicado si hay fuerzas de muchos cuerpos actuando entre partículas o si el potencial no es esféricamente simétrico. La presencia de fuerzas de tres cuerpos, por ejemplo, da lugar a la aparición, en las expresiones de energía interna y presión, de integrales sobre funciones de distribución de tripletes $g_N^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$.

Puesto que la ecuación de presión involucra la derivada del potencial por pares, no es directamente aplicable en el cálculo de la ecuación de estado de esferas duras, u otro sistema para el cual el potencial por pares contenga una discontinuidad. El problema se puede superar reescribiendo Ec.(2.139) en términos de una función $y(r)$ definida así

$$y(r) = \exp[\beta v(r)]g(r) \quad (2.140)$$

Esta ecuación es conocida como la función de distribución de cavidades y es una función continua de r aún cuando haya discontinuidades en $v(r)$ y por tanto en $g(r)$. Al introducir la Ec.(2.140) en Ec.(2.139) encontramos que

$$\begin{aligned} \frac{\beta P}{\rho} &= 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} \int_0^\infty v'(r)e(r)y(r)r^3 dr \\ &= 1 + \frac{2\pi\rho}{3} \int_0^\infty e'(r)y(r)r^3 dr \end{aligned} \quad (2.141)$$

donde

$$e(r) = \exp[\beta v(r)] \quad (2.142)$$

es el factor de Boltzmann para un par de partículas separadas por una distancia r y $e'(r) \equiv de(r)/dr$. En el caso de esferas duras, $e(r)$ es una función de salto unitario, cuya derivada es una función delta, es decir, $e(r) = 0$ para $r < d$, $e(r) = 1$ para $r > d$ y $e'(r) = \delta(r - d)$, donde d es el diámetro de la esfera dura. Así

$$\begin{aligned} \frac{\beta P}{\rho} &= 1 + \frac{2\pi\rho}{3} \int_0^\infty r^3 y(r) \delta(r - d) dr \\ &= 1 + \frac{2\pi\rho}{3} \lim_{r \rightarrow d^+} r^3 y(r) \\ &= 1 + \frac{2\pi\rho}{3} d^3 g(d) \end{aligned} \quad (2.143)$$

La presión del fluido de esferas duras es por tanto determinado po el valor de la función de distribución radial al contacto de las esferas, donde $g(r)$ va de forma

discontinua a cero. Como veremos más adelante $g(r) \approx e(r)$ y por tanto $g(d) \rightarrow 1$ en el límite $\rho \rightarrow 0$. Así a bajas densidades;

$$\frac{\beta P}{\rho} \approx 1 + \frac{2}{3}\pi\rho d^3 \quad (2.144)$$

2.8. Densidades de partícula en el Ensamble Gran Canónico

El hecho de que en el ensamble canónico la función de distribución de pares de partículas se comporte asintóticamente como $(1 - 1/N)$ en lugar de tender estrictamente a la unidad es frecuentemente irrelevante dado que el término de orden $1/N$ se hace cero en el límite termodinámico.

Por otro lado si un término de ese orden es integrado sobre el volumen del sistema, se obtiene un resultado de orden V/N , que usualmente no puede ser ignorado. Las dificultades que en ocasiones crea esta situación pueden evitarse al trabajar en el ensamble Gran Canónico.

En el ensamble gran canónico la densidad de n partículas está definida en términos de las contrapartes del ensamble canónico como la suma

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) &= \sum_{N \geq n}^{\infty} p(N) \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^{(N-n)} \end{aligned} \quad (2.145)$$

donde $p(N)$ es la probabilidad en Ec.(2.93). La integración de Ec.(2.145) sobre las coordenadas $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ muestra que $\rho^{(n)}$ está normalizada así

$$\int \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle \quad (2.146)$$

En particular:

$$\int \rho^{(1)} d\mathbf{r} = \langle N \rangle \quad (2.147)$$

y

$$\iint \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \quad (2.148)$$

La Ec.(2.147) confirma que la densidad de una partícula en un sistema homogéneo es

$$\rho^{(1)} = \frac{\langle N \rangle}{V} \equiv \rho \quad \text{fluido uniforme} \quad (2.149)$$

Conocemos de la Sección 2.6 que en el caso de un gas ideal, homogéneo, la actividad z es igual a ρ , mientras que la integral en Ec.(2.145) es igual a $V^{(N-n)}$. Por lo tanto las densidades de partícula del gas ideal son

$$\rho^{(n)} = \rho^n \quad \text{gas ideal uniforme} \quad (2.150)$$

La relación entre la densidad gran canónica de n partículas y la correspondiente función de distribución es la misma que en el ensamble canónico, es decir

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (2.151)$$

o $\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ si el sistema es homogéneo, pero ahora $g^{(n)}(\mathbf{r}^n) \rightarrow 1$ para todo n mientras las separaciones mutuas entre de todas las partículas se vuelven suficientemente grandes. En particular, la *función de correlación de pares*, definida por

$$h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \quad (2.152)$$

se hace cero en el límite $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \rightarrow \infty$. Si introducimos la Ec.(2.145) en Ec.(2.151) obtenemos una expansión de la función de distribución de n partículas de un fluido uniforme como una serie potencias en z , e la cual empieza por

$$\Xi \left(\frac{\rho}{z} \right)^n g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^n)] + \mathcal{O}(z) \quad (2.153)$$

El primer término en el lado derecho es el correspondiente al caso $N = n$ en Ec.(2.145). Conforme $\rho \rightarrow 0$, se sigue de las definiciones anteriores que $z \rightarrow 0$, $\rho/z \rightarrow 1$ y $\Xi \rightarrow 1$. Por lo tanto, tomando $n = 2$, encontramos que el límite de baja densidad para la función de distribución radial es igual al factor de Boltzmann del potencial de pares

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = \exp[-\beta v(r)] \quad (2.154)$$

La representación de $\rho_N^{(1)}(\mathbf{r})$, $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y $g(r)$ dadas en Ec.(2.117), Ec.(2.130) y Ec.(2.132) respectivamente, que fueron hechas en función de funciones delta, también son útiles en el ensamble gran canónico (sin utilizar el subíndice N), del mismo modo que las ecuaciones de energía y presión en Ec.(2.137) y Ec.(2.139) respectivamente. Por otro lado, la ecuación de compresibilidad, la cual expresa χ_T como una integral sobre $g(r)$, puede ser deducida solamente en el ensamble gran canónico puesto que la compresibilidad está relacionada a las fluctuaciones en un sistema abierto por medio de Ec.(2.104). Las normalizaciones en Ec.(2.147) y Ec.(2.148) muestran que

$$\iint [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (2.155)$$

En el caso homogéneo se tiene inmediatamente que

$$1 + \rho \int [g(r) - 1] d\mathbf{r} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \chi_T \quad (2.156)$$

A diferencia de las ecuaciones de energía y presión, la aplicabilidad de esta relación no recae en el supuesto de la aditividad por pares de las fuerzas entre partículas. Para un gas ideal en el ensamble gran canónico, $g(r) = 1$ para todo r ; se sigue de Ec.(2.156) que $\chi_T^{id} = \beta/\rho$, en acuerdo co el resultado obtenido por diferenciación de la ecuación de estado del gas ideal.

Capítulo 3

Teoría clásica del Funcional de la Densidad

3.1. Introducción

La presente introducción (que empieza formalmente en el siguiente párrafo) ha sido tomada, traducida y adaptada a partir del artículo “Density Functional Theory: Its origins, rise to prominence, and future” cuyo autor es R.O. Jones, puesto que recoge una visión resumida del estado del arte en lo que a la Teoría General del Funcional de la Densidad se refiere. El contenido corresponde específicamente a la Sección VI.C.1 Classical Density Functional Theory.

El trabajo en esta área se enfoca en la termodinámica de los sistemas interactuantes con potenciales clásicos y está basa en la formulación de Hohenberg-Kohn-Mermin a temperaturas finitas. Nos enfocamos en la energía libre de Helmholtz y sus expresiones como un funcional de la densidad. Los estándares habituales de la Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica suelen considerar sistemas muy grandes, del orden del número de Avogadro, en ese sentido cDFT hará igual y además nos brinda la posibilidad de estudiar transiciones de fase. Trabajos anteriores han descrito una “Teoría de Van der Waals generalizada”, usando un funcional de la energía libre definida en términos de una densidad de partícula de “granulado grueso”(Coarse grained particle). Estudios en el campo del Funcional de la Densidad han mostrado que tanto la versión electrónica como clásica tienen mucho en común. La teoría del funcional de la densidad electrónica necesita aproximaciones para la energía de intercambio-correlación, en la contraparte clásica es necesaria una expresión para la energía libre de exceso proveniente de las interacciones en el sistema. La energía libre se escribe como la suma de términos que involucran un sistema de referencia (por ejemplo un líquido) y un segundo sistema, en el que enfocamos nuestra atención (digamos, un sólido), y la técnica de “Integración de acoplamiento constante¹” puede ser usada para cambiar de una densidad a otra o de un sistema “no interactuante” a uno “interactuante”. En particular, para mencionar similitudes, hagamos referencia a las aproximaciones pesadas de densidad (WD approximations) para la energía

¹del inglés: coupling -constant integration

libre de exceso en un líquido homogéneo, donde la densidad de energía libre en un punto dado se toma como aquella correspondiente a un sistema homogéneo con una densidad determinada por la asignación de un “peso” (en analogía con un peso estadístico) sobre una región físicamente relevante. Esta es precisamente la motivación de la aproximación WD en sistemas electrónicos, donde la “región físicamente relevante” está determinada por el hueco de intercambio-correlación

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}') \int_0^1 [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda) - 1] d\lambda \quad (3.1)$$

En la aproximación WD este hueco de intercambio-correlación se puede escribir así

$$n_{xc}^{WD}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}') G^{WD}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tilde{n}(\mathbf{r})) \quad (3.2)$$

donde G^{WD} es una función modelo de correlación por pares, y $\tilde{n}(\mathbf{r})$ es un parámetro no local escogido de modo que satisfaga la regla de la suma:

$$\int n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}' = -1 \quad (3.3)$$

G^{WD} se puede elegir de modo que satisfaga requerimientos adicionales, tales como reproducir el resultado de LD (local density) en un sistema homogéneo o reproducir la forma correcta de un potencial fuera de una superficie [13].

3.2. Fluido en un Campo Externo

Consideremos un sistema de partículas esféricas idénticas en un volumen V . El hamiltoniano para este sistema en presencia de un potencial externo $\phi(\mathbf{r})$ está dado por Ec.(2.1)

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + V_N(\mathbf{r}^N) + \phi_N(\mathbf{r}^N)$$

donde

$$K_N = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \quad (3.4)$$

Se supone que el campo externo está acoplado a la densidad de partículas cuyo operador $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ está definido como la suma de funciones δ de la forma

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3.5)$$

Así la energía potencial total debida al campo es

$$\Phi_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i) = \int \hat{\rho}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.6)$$

La densidad promedio en el punto \mathbf{r} es la densidad de una partícula, o *perfil de densidad*, $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$:

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

donde los corchetes angulares a la izquierda de Ec.(3.7) denotan el promedio sobre el ensamble gran canónico. Así el valor promedio de Φ_N es

$$\langle \Phi_N \rangle = \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

Fluctuaciones en la densidad local alrededor de su promedio se describen por una función de correlación densidad-densidad, $H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, definida por

$$\begin{aligned} H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle [\hat{\rho}(\mathbf{r}) - \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle][\hat{\rho}(\mathbf{r}') - \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle] \rangle \\ &= \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \rho^{(1)}(\mathbf{r})\rho^{(1)}(\mathbf{r}') \\ &= \rho^{(1)}(\mathbf{r})\rho^{(1)}(\mathbf{r}')h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.9)$$

donde $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ está dada en el ensamble gran canónico por

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \quad (3.10)$$

y $h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la función de correlación de pares dada por Ec.(2.152)

$$h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1$$

siendo $g^{(2)}(\mathbf{r}^2)$ la relación entre la densidad gran canónica de dos partículas y su correspondiente función de distribución de una partícula, dada por

$$g^{(2)}(\mathbf{r}^2) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \quad (3.11)$$

La función $H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ representa a la primera en la jerarquía de funciones de correlación de densidad que tienen la forma general

$$H^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \langle [\rho(\mathbf{r}_1) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)] \cdots [\rho(\mathbf{r}_n) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_n)] \rangle \quad (3.12)$$

para $n \geq 2$. Cada función $H^{(2)}$ es una combinación lineal de todas las densidades hasta $\rho^{(n)}$, inclusive.

La inclusión del campo externo en el hamiltoniano requiere ciertas modificaciones. Como antes, la función de gran partición está relacionada con el gran potencial por medio de $\Xi = \exp(-\beta\Omega)$, solo que ahora tiene la siguiente forma

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \exp(-\beta V_N) \left(\prod_{i=1}^N z \exp[-\beta \phi(\mathbf{r}_i)] \right) d\mathbf{r}^N \quad (3.13)$$

donde por Ec.(2.88)

$$z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3}$$

con Λ la longitud de onda térmica de DeBroglie definida por Ec.(2.68)

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

y la definición de las densidades de partícula, antes dadas por Ec.(2.145)

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) &= \sum_{N \geq n} p(N) \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^{(N-n)} \end{aligned}$$

será reemplazada por

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{1}{(N-n)!} \int \exp(-\beta V_N) \left(\prod_{i=1}^N z \exp[-\beta \phi(\mathbf{r}_i)] \right) d\mathbf{r}^{(N-n)} \quad (3.14)$$

la Ec.(3.13) puede ser reescrita así

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp(-\beta V_N) \left(\prod_{i=1}^N \Lambda^{-3} \exp[\beta \psi(\mathbf{r}_i)] \right) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (3.15)$$

donde

$$\psi(\mathbf{r}) = \mu - \phi(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

La cantidad $\psi(\mathbf{r})$ es conocida como el *potencial químico intrínseco*. Este es la contribución a μ que no es explícitamente dependiente de $\phi(\mathbf{r})$.

El potencial químico intrínseco aparece naturalmente en una descripción termodinámica del sistema. Suponemos que la definición de $\phi(\mathbf{r})$ incluye el potencial de confinamiento, es decir, la interacción entre las partículas y las paredes que las contienen². La variable termodinámica usual V puede ser reemplazada por $\phi(\mathbf{r})$, siendo el volumen accesible a las partículas aquella región del espacio en la cual $\phi(\mathbf{r})$ es finito. El cambio en U resulta de un cambio infinitesimal en el estado de equilibrio, así

$$\delta U = T\delta S + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mu\delta N \quad (3.17)$$

que proviene de Ec.(2.60)

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

²Podrían también haber contribuciones de una fuente externa como un campo eléctrico o gravitacional

En la Ec.(3.17) la integral se extiende sobre todo el espacio en lugar de un volumen grande pero finito. La definición de la energía libre de Helmholtz sigue siendo $F = U - TS$ y el cambio en F en un proceso infinitesimal es por lo tanto

$$\delta F = -S\delta T + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mu\delta N \quad (3.18)$$

Por analogía con Ec.(3.16), se puede definir una energía libre intrínseca, \mathcal{F} , como

$$\mathcal{F} = F - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.19)$$

de ese modo

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{F} &= -S\delta T - \int \delta\rho^{(1)}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mu\delta N \\ &= -S\delta T + \int \delta\rho^{(1)}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Así $\psi(\mathbf{r})$ aparece como la variable de campo conjugado a $\rho^{(1)}$. Finalmente, el gran potencial $\Omega = F - N\mu$, expresada en términos de \mathcal{F} , es

$$\Omega = \mathcal{F} + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N\mu \quad (3.21)$$

con la diferencial dada por

$$\begin{aligned} \delta\Omega &= -S\delta T + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N\delta\mu \\ &= -S\delta T - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Vemos de Ec.(3.20) y Ec.(3.22) que es natural tomar \mathcal{F} y Ω como funciones de T y funcionales, respectivamente, de $\rho^{(1)}$ y ψ ; las relaciones funcionales se expresan por medio de la notación $\mathcal{F}[\rho^{(1)}]$ y $\Omega[\psi]$. Por lo tanto el cambio en \mathcal{F} , digamos, creado por un cambio en $\rho^{(1)}$ se determina por medio de la derivada funcional de \mathcal{F} con respecto de $\rho^{(1)}$.

También se puede escribir la energía libre intrínseca como un promedio de ensamble. La definición de la densidad de probabilidad gran canónica $f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N)$ dada por Ec.(2.86)

$$f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{H} - N\mu)]}{\Xi}$$

muestra que en presencia de un campo externo

$$\ln f_0 = \beta\Omega - \beta K_N - \beta V_N - \beta\Phi_N + N\beta\mu \quad (3.23)$$

Así

$$\langle K_N + V_N + k_\beta T \ln f_0 \rangle = \Omega + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \mathcal{F} \quad (3.24)$$

Si no hay correlación entre partículas, el potencial químico intrínseco en un punto \mathbf{r} está dado por la expresión en Ec.(2.73)

$$\mu^{id} = k_B T \ln \Lambda^3 \rho$$

que describe al potencial químico de un sistema de partículas no interactuantes pero con la densidad $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ reemplazada en lugar de ρ . Así el potencial químico de un gas ideal no homogéneo es

$$\mu^{id} = k_B T \ln[\Lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r})] + \phi(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

donde el primer término de la parte derecha es la parte intrínseca. Ec.(3.25) se podría reescribir, dando así la bien conocida ley barométrica:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = z^{id} \exp[-\beta\phi(\mathbf{r})] \quad (3.26)$$

donde la actividad $z^{id} = \Lambda^{-3} \exp(\beta\mu^{id})$ es igual a la de densidad del gas uniforme al mismo potencial químico. La energía libre intrínseca de un gas ideal también tiene una forma puramente 'local', dada por una integral sobre \mathbf{r} de la energía libre por unidad de volumen de un sistema no interactuante con densidad $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{F}^{id} = k_B T \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) (\ln[\Lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r})] - 1) d\mathbf{r} \quad (3.27)$$

En el caso uniforme, esta expresión se reduce a Ec.(2.72)

$$\frac{F^{id}}{N} = k_B T (\ln \Lambda^3 \rho - 1)$$

El cual es el resultado que se espera con esa condición

3.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn-Mermin para Sistemas Clásicos

En noviembre del año de 1964, Hohenberg y Kohn presentaron su célebre pero polémico artículo "Gas Electrónico No Homogéneo"³ en el cual se sustenta la investigación actual en DFT⁴. Este artículo provee la demostración acerca de la existencia y unicidad de la relación funcional entre la densidad como función de la posición, $\rho(\mathbf{r})$ y el potencial externo $v(\mathbf{r})$.

El trabajo original de Hohenberg y Kohn para sistemas cuánticos propone el problema de hallar la energía por medio del siguiente funcional

$$E \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.28)$$

En donde $F[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde a un funcional universal independiente del potencial $v(\mathbf{r})$ y que proviene de la suma de los términos de energía cinética y

³Título del artículo en inglés "Inhomogeneous Electron Gas"

⁴Teoría del Funcional de la Densidad, por sus siglas en inglés

repulsión electrón-electrón.

Casi 4 meses más tarde en marzo de 1965, Mermin publica su artículo acerca de las “Propiedades Térmicas de los Gases Electrónicos”⁵ en el que basado en los resultados presentados por Hohenberg y Kohn, propone una extensión en la que considera teoremas similares para sistemas cuánticos a una temperatura finita lo que en la actualidad constituye una base para FT-DFT⁶.

En este artículo [33], Mermin trabajó en el ensamble gran canónico a temperatura y potencial químico fijos y mostró que existe un funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$, independiente de $v(\mathbf{r})$, de modo que

$$\Omega \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (3.29)$$

En esta sección nos ocuparemos de la demostración de los así denominados teoremas de Hohenberg-Kohn-Mermin. Para hacerlo usaremos el esquema establecido por Hansen y McDonald [10] y una notación en la que

$$Tr(\cdot) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N!} \int \int (\cdot) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (3.30)$$

que se conoce como la traza clásica haciendo analogía con la operación similar en sistemas cuánticos. La definición de la función de gran partición Ξ y la normalización de la función densidad de probabilidad en el equilibrio, en el espacio de fases, f_0 , puede ser expresada en la forma compacta

$$\Xi = Tr(\exp[-\beta(\mathcal{H} - N\mu)]), \quad Tr f_0 = 1 \quad (3.31)$$

antes se probará el lema que describimos a continuación

Lema 3.1. *Sea f una densidad de probabilidad normalizada en el espacio de fases y sea $\Omega[f]$ el funcional definido como*

$$\Omega[f] = Tr_{cl} f(\mathcal{H} - N\mu + k_B T \ln f) \quad (3.32)$$

Entonces

$$\Omega[f] \geq \Omega[f_0] \quad (3.33)$$

con f_0 la densidad de equilibrio en el espacio de fases.

Demostración. De la definición de f_0 en Ec.(2.86) se tiene que

$$\Omega[f_0] = Tr_{cl} f_0(\mathcal{H} - N\mu - k_B T \ln \Xi - \mathcal{H} + N\mu) = -k_B T \ln \Xi \equiv \Omega \quad (3.34)$$

donde Ω es el gran potencial. Así

$$\Omega[f] - \Omega[f_0] = k_B T [Tr_{cl}(f \ln f) - Tr_{cl}(f \ln f_0)] \quad (3.35)$$

⁵Título original en inglés “Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas

⁶siglas en inglés para, Finite Temperature - Density Functional Theory

El término dentro de los corchetes puede ser escrito de la siguiente forma

$$\mathrm{Tr}_{\mathrm{cl}}(f \ln f) - \mathrm{Tr}_{\mathrm{cl}}(f \ln f_0) = \mathrm{Tr}_{\mathrm{cl}} f_0 \left[\left(\frac{f}{f_0} \right) \ln \left(\frac{f}{f_0} \right) - \frac{f}{f_0} + 1 \right] \quad (3.36)$$

Se puede ver que el lado derecho de esta ecuación siempre es no negativo, dado que

$$x \ln x \geq x - 1 \quad \forall x > 0$$

De esta forma se verifica la desigualdad en Ec.(3.33). □

Este resultado es un ejemplo de las desigualdades de Gibbs-Bogoliubov, que son esencialmente una consecuencia de la convexidad de la función exponencial.

Teorema 3.2. Para V_N, T y μ dados, el funcional intrínseco de energía libre

$$\mathcal{F}[\rho^{(1)}] = \mathrm{Tr}_{\mathrm{cl}} f_0 (K_N + V_N + k_B T \ln f_0) \quad (3.37)$$

es un funcional único de la densidad de equilibrio de una partícula $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$.

Demostración. La densidad de probabilidad en el equilibrio en el espacio de fases f_0 es un funcional de $\phi(\mathbf{r})$. Por tanto lo mismo es cierto para la densidad de una partícula $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \mathrm{Tr}_{\mathrm{cl}} f_0 \rho(\mathbf{r})$, donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad microscópica. Recurramos al método de reducción al absurdo y supongamos que existe un potencial externo diferente, digamos $\phi'(\mathbf{r}) \neq \phi(\mathbf{r})$ de modo que ambos dan lugar al mismo perfil de densidad $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$. Asociemos la densidad de equilibrio en el espacio de fases f'_0 y el gran potencial Ω' con el hamiltoniano $\mathcal{H}' = K_N + V_N + \Phi'_N$.

La desigualdad en Ec.(3.33) implica que

$$\begin{aligned} \Omega' &= \mathrm{Tr}_{\mathrm{cl}} f'_0 (\mathcal{H}' - N\mu + k_B T \ln f'_0) \leq \mathrm{Tr}_{\mathrm{cl}} f_0 (\mathcal{H}' - N\mu + k_B T \ln f_0) \\ &= \Omega + \mathrm{Tr}_{\mathrm{cl}} [f_0 (\Phi'_N - \Phi_N)] \end{aligned} \quad (3.38)$$

o también

$$\Omega' < \Omega + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) [\phi'(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.39)$$

Como vemos, no supone dificultad alguna, desarrollar el mismo argumento para llegar a una relación similar con cantidades primadas y no primadas intercambiadas, es decir

$$\Omega < \Omega' + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) [\phi(\mathbf{r}) - \phi'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.40)$$

Podemos sumar Ec.(3.39) y Ec.(3.40); esto da lugar a la siguiente contradicción

$$\Omega + \Omega' < \Omega' + \Omega \quad (3.41)$$

mostrando así que la suposición que hicimos respecto de $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ debe ser falsa. Por tanto se concluye que existe solamente un potencial externo que da lugar a una

densidad de una partícula específicamente. Dado que f_0 es un funcional de $\phi(\mathbf{r})$, se tiene que es también un único funcional de $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$. Esto en cambio implica que la energía libre intrínseca Ec.(3.37) es un funcional único de $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ y que su forma funcional es la misma para todos los potenciales externos. \square

Teorema 3.3. *Sea $n(\mathbf{r})$ un promedio de la densidad microscópica. Entonces el funcional*

$$\Omega_\phi[n] = \mathcal{F}[n] + \int n(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.42)$$

tiene su valor mínimo cuando $n(\mathbf{r})$ coincide con la densidad de una partícula en el equilibrio $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$.

Demostración. Sea $n(\mathbf{r})$ la densidad de una partícula asociada con la densidad de probabilidad en el espacio de fases f' . El gran funcional potencial es

$$\begin{aligned} \Omega[f'] &= \text{Tr}_{\text{cl}} f'(\mathcal{H} - N\mu + k_B T \ln f') \\ &= \mathcal{F}[\rho'] + \int n(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \Omega_\phi[n] \end{aligned} \quad (3.43)$$

La desigualdad en Ec.(3.33) permite ver que $\Omega[f_0] = \Omega[f']$. De este modo $\Omega_\phi[\rho^{(1)}] \leq \Omega[n]$, el funcional $\Omega_\phi[\rho']$ es minimizado cuando $n(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r})$ y su valor mínimo es igual al del gran potencial \square

3.4. Teoría del Funcional de la Densidad

El gran potencial tiene a la temperatura y al potencial químico intrínseco como sus variables naturales. Sin embargo resultará más provechoso tratar con $\rho^{(1)}$ en lugar de ψ como variable de campo fundamental. La Ec.(3.14) muestra que $\rho^{(1)}$ es un funcional de ϕ . Lo que no resulta obvio es el hecho de que para una función de energía potencial entre partículas V_N dada y valores fijos de T y μ , hay solamente un potencial externo que da lugar a un perfil de densidad específico. Este resultado, que mostramos en la sección anterior, tiene implicaciones de gran alcance. La densidad de probabilidad gran canónica f'_0 definida en Ec.(2.86) es un funcional de ϕ . Así, cualquier cantidad que, dados V_n , T y μ , esté totalmente determinada por f_0 , es necesariamente un funcional de $\rho^{(1)}$ y su dependencia funcional de $\rho^{(1)}$ es independiente del potencial externo. En particular, dado que la energía libre intrínseca es el promedio de ensamble de $K_N + V_N + k_B T \ln f_0 =$ (Ec.(3.24)), se tiene que $\mathcal{F}[\rho^{(1)}]$ es un funcional único de $\rho^{(1)}$.

Sea $n(\mathbf{r})$ una función de la densidad microscópica, no necesariamente la de equilibrio, y sea $\Omega_\phi[n]$ un funcional de n , fijado para un potencial externo fijo por medio de

$$\Omega_\phi[n] = \mathcal{F}[n] + \int n(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.44)$$

En el equilibrio, $n(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}$, y Ω_ϕ se reduce al gran potencial, es decir

$$\Omega_\phi[\rho^{(1)}] = \Omega \quad (3.45)$$

mientras que la diferenciación de Ec.(3.44) con respecto a $n(\mathbf{r})$ nos da

$$\begin{aligned} \frac{\delta\Omega_\phi}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{n=\rho^{(1)}} &= \frac{\delta\mathcal{F}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{n=\rho^{(1)}} - \mu + \phi(\mathbf{r}) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.46)$$

El lado derecho se hace cero pues se puede tratar por medio de la Ec.(3.20), de este modo, a temperatura constante

$$\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r})} = \psi(\mathbf{r}) \quad (3.47)$$

junto con Ec.(3.16) vemos que se anulan entre si. Como se puede ver Ω_ϕ es estacionario con respecto a las variaciones en $n(\mathbf{r})$ alrededor de la densidad de equilibrio. Tampoco resulta complicado mostrar que

$$\Omega_\phi[n] \geq \Omega \quad (3.48)$$

en donde la igualdad se alcanza solamente cuando $n(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r})$. En otras palabras, el funcional Ω_ϕ tiene como cota inferior al gran potencial exacto del sistema, la prueba fue dada también en la sección anterior.

Ambas, Ec.(3.46) y Ec.(3.48) son esenciales para un cálculo variacional del perfil de densidad y del gran potencial de un fluido no homogéneo.

Sabemos que la energía libre intrínseca \mathcal{F} puede ser dividida en una parte ideal y una parte de *exceso* en la forma

$$\mathcal{F}[\rho^{(1)}] = \mathcal{F}^{id}[\rho^{(1)}] + \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}] \quad (3.49)$$

donde la parte ideal \mathcal{F}^{id} está dada por Ec.(3.27) y su derivada funcional es

$$\frac{\delta\mathcal{F}^{id}}{\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r})} = k_B T \ln[\Lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r})] \quad (3.50)$$

Con la finalidad de hacer a la teoría más manejable se requiere una parametrización del funcional de la energía libre $\mathcal{F}[n]$ en términos de $n(\mathbf{r})$. Como ya hemos visto la parte del funcional que corresponde al comportamiento ideal se conoce exactamente, por tanto la dificultad radica en encontrar una forma adecuada para $\mathcal{F}^{ex}[n]$.

Nos queda claro que las mejores estimaciones para $\rho^{(1)}$ y Ω han de obtenerse por medio de la minimización del funcional $\Omega_\phi[n]$ con respecto a las variaciones en $n(\mathbf{r})$.

Los esfuerzos en la optimización del funcional $\Omega_\phi[n]$, al igual que en la mayoría de problemas variacionales, requieren la solución de las correspondiente ecuaciones de Euler-Lagrange; al estudio de los esquemas de cálculo de este tipo se conocen como Teoría Clásica del Funcional de la Densidad

Capítulo 4

Cuestiones acerca de la Búsqueda Restringida de Levy y su extensión a Sistemas Clásicos

4.1. Resultados Previos: Teoría de Matrices Reducidas de orden 2

Como antesala de nuestras discusiones ponemos de manifiesto la dificultad práctica de resolver de forma exacta las ecuaciones que describen el comportamiento de un sistema de un número arbitrario N de cuerpos, en tal virtud se abordan algunas alternativas mediante las cuales evadir este problema, cDFT es uno de tales intentos, sin embargo, previo a los avances propuestos por la teoría del funcional de la densidad, se desarrolló la teoría de matrices de densidad reducida de orden n . Dentro de esta teoría nos enfocaremos en las matrices de densidad reducida de orden 2.

En nuestros estudios siempre estaremos interesados en aquellas cantidades que tengan significado físico en un sistema cuántico, estas cantidades bastante conocidas nos proveen de un norte para comprobación de posibles predicciones de carácter teórico, y son:

- La densidad de partículas

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (4.1)$$

- La función de correlación de dos partículas

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (4.2)$$

- La densidad de momentos

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{N}{2\pi^3} \int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \times \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (4.3)$$

donde

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

Con el afán de proponer una formulación nueva, que nos facilite calcular sobre sistemas de N cuerpos, vemos que se podrían calcular las cantidades en Ec.(4.1.4.2,4.3) (y en general cualquier cantidad que dependa solamente de las coordenadas o de los momentos de a lo más una o dos partículas al mismo tiempo) si tenemos en cuenta los siguientes objetos matemáticos llamados “Matrices Densidad”:

- Matriz de densidad de una partícula

$$\gamma(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = N \int \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.4)$$

- Matriz de densidad de dos partículas

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = N(N-1) \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \times \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.5)$$

De las definiciones en Ec.(4.4,4.5) se pueden extraer las siguientes propiedades de las matrices de densidad:

1. Simetría

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \Gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_1) \quad (4.6)$$

2. Relación entre γ y Γ

$$\gamma(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \frac{1}{N-1} \int \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}', \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (4.7)$$

3. Traza

$$tr(\Gamma) = \int \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N(N-1) \quad (4.8)$$

4. Nonegatividad de Γ como operador

$$(g, \Gamma g) \geq 0 \quad \text{para cualquier } g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.9)$$

5. Hermiticidad

$$\Gamma(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Gamma^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \quad (4.10)$$

Garrod y Percus en su artículo de 1963, titulado "Reduction of the N-particle Variational Problem"[7], proponen otra forma de cálculo para las densidades de interés en Ec.(4.1,4.3), en las que se tienen en cuenta tanto la densidad de una partícula como la densidad de dos partículas, así:

$$\rho(\mathbf{k}) = \gamma(\mathbf{r}|\mathbf{r}) \quad (4.11)$$

y

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \gamma(\mathbf{r}|\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (4.12)$$

Al recalcular las densidades de partículas y momentos, el cálculo inicial de la energía

$$E[\psi] = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (4.13)$$

Se puede replantear de la siguiente forma:

$$E[\psi] = \frac{\hbar^2}{2M} \int k^2 \rho(\mathbf{k}) d\mathbf{k} + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.14)$$

Y dado que $\rho(\mathbf{k})$, $\rho(\mathbf{r})$ y $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ son funciones de las matrices de densidad reducida antes mencionadas, es evidente que la energía que intentamos encontrar depende también de estas.

Con este resultado las funciones de onda antisimétricas de N partículas quedarían relegadas a un estado intermedio en el que se pasa de este conjunto de funciones de onda a las matrices de densidad reducida. En este punto cabe preguntarse si existe la posibilidad de evadir a las funciones de onda de N partículas y usar solamente a las matrices de densidad como funciones variacionales.

En otras palabras planteamos la interrogante de si los objetos matemáticos que cumplen con las propiedades de las matrices reducidas (de orden uno y dos), sirven para describir un sistema físico.

La respuesta es NO, sin antes hacer una revisión exhaustiva acerca de las condiciones que deben cumplir estas matrices que hemos propuesto como candidatas a desempeñar un papel protagónico en esta nueva formulación. La necesidad de esta revisión se encontrará por medio de la discusión del siguiente (contra)ejemplo.

4.1.1. Inconsistencias: Bosones unidimensionales de núcleo sólido (hard-core bosons)

Analicemos un sistema de bosones de núcleo sólido. En este sistema nos centraremos en encontrar la energía del sistema en el estado base [7], el potencial

de interacción entre partículas será

$$U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \begin{cases} 0 & \text{si } |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > d \\ \infty & \text{si } |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < d \end{cases} \quad (4.15)$$

donde d es el diámetro del “núcleo sólido”.

Para nuestro sistema, el número de partículas N , es muy grande y están colocadas en una caja unidimensional de longitud $L = N/\rho_0$. Para esto despreciaremos las correcciones de borde en el cálculo de las integrales de energía. Por comodidad haremos un cambio de variables de modo que

$$x = r_1 - r_2 \quad \text{y} \quad R = \frac{1}{2}(r_1 + r_2) \quad (4.16)$$

Con el fin de evadir posibles divergencias en el valor de la energía potencial, imponemos

$$\rho(r_1, r_2) = 0 \quad \text{para} \quad |x| \leq d \quad (4.17)$$

Ahora elijamos como nuestra matriz de densidad al conjunto uniparamétrico

$$\Gamma(r_1, r_2 | r'_1, r'_2) = 0 \quad \text{si} \quad |x| < d \quad \text{ó} \quad |x'| < d \quad (4.18)$$

de otra forma

$$\Gamma(r_1, r_2 | r'_1, r'_2) = C(1 - e^{-\beta(|x|-d)})(1 - e^{-\beta(|x'|-d)}) \quad (4.19)$$

donde C es una constante positiva de normalización, que tras ser calculada mediante la propiedad 3

$$tr(\Gamma) = \int \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N(N - 1)$$

Tiene un valor

$$C = \frac{N(N - 1)}{L(L - 3/\beta)} \quad (4.20)$$

para valores muy grandes de N y L , se tiene

$$C = \rho_0^2 \quad (4.21)$$

El hamiltoniano de nuestro sistema se vería así

$$\mathcal{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N U(r_i - r_j) \quad (4.22)$$

Utilizando que

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_{ij}^2} + 2 \frac{\partial^2}{\partial x_{ij}^2} \quad (4.23)$$

podemos reacomodar el término de energía cinética en la siguiente forma

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} &= \frac{1}{N-1} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} \right) \\ &= \frac{1}{N-1} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_{i,j}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_{i,j}^2} \right) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Puesto que la matriz de densidad ha sido construida de modo que el valor esperado de la energía potencial da cero, solo necesitamos evaluar la energía cinética[7]. Recurriendo a la definición de Γ en Ec.(4.5) y debido a la simetría, solo necesitaremos calcular la energía cinética de un par de partículas y multiplicar por el número de pares $(N(N-1))$ [7], vemos que el valor esperado de la energía al utilizar nuestra matriz de densidad de prueba es

$$\begin{aligned} E &= -\frac{4C}{(N-1)M} \int_0^{L/2} dR \int_d^{L-2R} (1 - e^{-\beta(x-d)}) \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} (1 - e^{-\beta(x-d)}) \right] dx \\ &= C \hbar^2 \beta \frac{L}{(N-1)M} \end{aligned} \quad (4.25)$$

Utilizando el resultado en Ec.(4.21) para C , obtenemos

$$E = \frac{\hbar^2 \beta}{2M} \frac{N}{L - 3\beta} \longleftrightarrow \frac{\hbar^2 \rho_0 \beta}{2M} \quad \text{para } N \text{ y } L \text{ muy grandes} \quad (4.26)$$

De este resultado se pueden hacer dos conclusiones:

- La energía total no solamente permanece constante mientras que N crece, sino que además puede hacerse arbitrariamente pequeña dependiendo de nuestra elección del parámetro β , el cual puede ser elegido arbitrariamente pequeño.
- El hecho más desastroso y sin embargo más iluminador [7] es que nuestro conjunto uniparamétrico de matrices densidad de prueba se comportan perfectamente para un d que podría ser mayor que L/N . Pero no es posible ajustar N partículas de núcleo sólido de tal tamaño en una longitud menor que L/N .

Claramente la matriz de densidad que obtendríamos en el caso $d > L/N$ nunca podría haber sido obtenida a partir de ninguna función de onda de N partículas como se ha intentado establecer de acuerdo a la Ec.(4.5) [7].

De este modo, si se quiere evadir resultados absurdos en nuestra nueva formulación debemos añadir como condición auxiliar que solo podemos utilizar como matrices de densidad de prueba a aquellas que se pueden obtener a partir de alguna función de onda simétrica (o antisimétrica en el caso de fermiones) de

N partículas. Una forma de asegurarnos de esto es que comencemos con algún conjunto de funciones de onda simétricas de N partículas y luego obtener las matrices de densidad correspondientes, pero eso es exactamente lo que buscamos evadir, dada la dificultad de ejecutar los cálculos propios del problema de N cuerpos [7].

De todo lo que hemos podido ver en esta sección hay un hecho que al momento ha pasado desapercibido y que invocaremos mirando a la expresión en Ec.(4.23), esta expresión nos dice que el operador de energía cinética se puede escribir como un operador de dos partículas. Esta no solo resulta ser una forma diferente de escribir al mismo operador, sino que revela que este tiene una estructura interna descrita en función de dos partículas.

Este hecho será clave en lo que a nuestro trabajo se refiere y nos permitirá inferir resultados que estando presentes en teoría cuántica del funcional de la densidad son igualmente válidos en teoría clásica del funcional de la densidad

4.2. Búsqueda Restringida de Levy en la Teoría Cuántica del Funcional de la Densidad

Consideremos un sistema de N electrones en presencia de un potencial local externo $\hat{v}(\mathbf{r})$. El Hamiltoniano para este sistema, en términos de operadores, sería

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} \quad (4.27)$$

donde \hat{T} y \hat{V}_{ee} son el operador de energía cinética y el operador de repulsión electrónica, respectivamente y el potencial externo es $V = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$

En el trabajo de Hohenberg y Kohn [11] se mostró correspondencia unívoca del potencial externo $v(\mathbf{r})$ con la densidad del sistema en el estado base $\rho_0^v(\mathbf{r})$. Sin embargo nos enfrentamos al problema de que no todos los potenciales son capaces de producir densidades de estados base. En este sentido Englisch y Englisch han dado ejemplos de potenciales $v'(\mathbf{r})$ que no están asociados a ninguna densidad $\rho_0^{v'}(\mathbf{r})$ de un estado base

Con el fin de encontrar la energía del estado base del Hamiltoniano en Ec.(4.27), se conoce de antemano que es posible aplicar procedimientos variacionales, esto por las demostraciones hechas para la versión cuántica de DFT[11]. En palabras de Levy [23], "...mostraron que para este propósito existe un funcional universal válido, $F[\rho]$, el cual da la suma de las energías cinética y de repulsión electrón-electrón de cada densidad electrónica de prueba ρ ."

En diciembre de 1979, Mel Levy, propone un método de búsqueda restringida para encontrar el mínimo del funcional universal $F[\rho]$ [23, 22], esta búsqueda viene

definida por

$$F[\rho] := \min_{\substack{\rho \in \mathcal{P}_N \\ \Psi \rightarrow \rho \text{ (fijo)} \\ \Psi \in \mathcal{L}_N}} \left\{ \langle \Psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho \rangle \right\} \quad (4.28)$$

con

$$\mathcal{P}_N \equiv \left\{ \rho : \rho \geq 0, \int \rho = N, \rho^{1/2} \in H^1(\mathbb{R}^3) \right\}$$

aquí $\Psi_\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ es una función de onda arbitraria de N partículas perteneciente a la clase de funciones antisimétricas “admisibles” \mathcal{L}_N y a su vez, $\mathcal{L}_N \in \mathcal{L}_\sigma^2(\mathbb{R}^{3N} \otimes \mathbb{Z}_2^N)$ donde $\mathcal{L}_\sigma^2(\mathbb{R}^{3N} \otimes \mathbb{Z}_2^N)$ es el espacio de Hilbert de todas las funciones de onda antisimétricas de N electrones y que tienen cuadrado integrable. [22] Por tanto también se asume que $\Psi \in \mathcal{L}_N$ está normalizado a la unidad de modo que $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.

De esta forma, se puede reescribir el principio variacional para la energía así

$$E_0[N, v] = \inf_{\rho \in \mathcal{P}_N} \left\{ F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} \quad (4.29)$$

En donde todo depende de la densidad, permitiendo a esta ser aquella que “varíe” y nos devuelva un valor en el cual la expresión entre llaves sea el mínimo.

Es claro que el valor más bajo de Ec.(4.29) coincide con el valor propio de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}_v \Psi_0(\mathbf{r}^N, v) = E_0(v) \Psi_0(\mathbf{r}^N, v) \quad (4.30)$$

cuando la densidad $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}; v)$ donde

$$\rho(\mathbf{r}; v) = N \iint |\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; v(\mathbf{r}))|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.31)$$

Con este procedimiento esbozado en la Ec.(4.28) se pretendía haber superado las condiciones de v -representabilidad de la densidad, quedando como condicionante primordial la N -representabilidad de la densidad; la cual puede cumplirse siempre que $\rho(\mathbf{r}; v) \in \mathcal{P}$ [8]. Al soslayar el problema de la v -representabilidad y al requerir que solamente la N -representabilidad de la densidad sea necesaria para la definición del funcional de la densidad $F[\rho]$ en el esquema de variación restringida, Levy llega a la conclusión de que el funcional $F[\rho]$ está bien definido y que no requiere de ninguna otra condición para garantizar que llegue al mínimo de la energía

$$E_0 = E[\rho_0(\mathbf{r}; v)] = F[\rho_0(\mathbf{r}, v)] + \int v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}, v)d\mathbf{r} \quad (4.32)$$

Sin embargo se ha demostrado [28, 26] que debido a la similaridad que existe entre la variación restringida de Levy y la formulación del problema cuántico basado en la matriz reducida de orden 2, la definición de funcional $F[\rho]$ lleva implícita la satisfacción de las condiciones de N -representabilidad de la matriz 2. En el Capítulo

5 extendemos estas consideraciones al caso clásico.

4.3. Insuficiencia de las condiciones establecidas por el método de Levy: Matrices Reducidas de orden 2

La solución de Levy se consideró novedosa lo suficiente para ser adoptada por Walter Kohn [16] en su artículo para la ceremonia del Premio Nobel, que le fuera conferido junto con John A. Pople en 1998. Sin embargo no se había tomado en consideración que el funcional “universal” contiene internamente una estructura de operador de dos partículas [30, 22].

Para argumentar esta idea, veremos al operador de energía interna reducido de dos partículas, cabe comentar, que en años anteriores se había trabajado arduamente en lo que se refiere a la teoría de matrices reducidas, cuyo trabajos aparecieron a partir de formulaciones en mecánica estadística.

En el caso cuántico la energía correspondiente al hamiltoniano dado por la Ec.(4.28) es

$$E_0 = \min_{\Psi \in \mathcal{L}_N} \left\{ \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_v | \Psi \rangle \right\} \quad (4.33)$$

es decir

$$E_0 = \min_{\Psi \in \mathcal{L}_N} \left\{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \right\} \quad (4.34)$$

Introduzcamos el operador de energía interna reducido de dos partículas

$$\begin{aligned} \hat{T} + \hat{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left[-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{2(N-1)} + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \hat{K}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \end{aligned} \quad (4.35)$$

es decir que la Ec.(4.35) nos habilita para escribir al operador $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$ como un operador de dos partículas, más aún, este resultado nos brinda la posibilidad de escribir lo siguiente:

$$E_0 = \min_{\Psi \in \mathcal{L}_N} \left\{ \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} \hat{K}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho_{\Psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (4.36)$$

así, tomando solo el primer término de la suma entre corchetes se tiene

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Psi \rangle &= \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} \hat{K}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right| \Psi \right\rangle \\ &= Tr \left[\hat{K}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) D_{\Psi}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \right] \end{aligned} \quad (4.37)$$

donde se ha supuesto que $D_{\Psi}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ proviene de una función de onda Ψ por medio de

$$D_{\Psi}^2 = \frac{N(N-1)}{2} \iint \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_N \quad (4.38)$$

que es la matriz de densidad reducida de dos partículas.

El término

$$\hat{K}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) D_{\Psi}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \quad (4.39)$$

requiere que D_{Ψ}^2 provenga de una función de onda Ψ , es decir, que se N -representable.

Observemos al funcional

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \equiv Tr[\hat{K}_0 D_{\Psi}^2] \quad (4.40)$$

como se puede ver, el lado derecho de esta ecuación es explícito. Eso quiere decir que dado que conocemos el operador \hat{K}_0 y buscamos la función D_{Ψ}^2 , no existe ninguna aproximación en Ec.(4.40), por tanto esta es exacta.

Por otro lado si interpretamos al estilo de Levy en la Ec.(4.28) vemos que aquí

$$F[\rho] = \min_{\substack{\rho \in \mathcal{P}_N \\ \Psi \rightarrow \rho \text{ (fijo)} \\ \Psi \in \mathcal{L}_N}} \left\{ \langle \Psi_{\rho} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho} \rangle \right\}$$

el funcional no es explícito ya que involucra la densidad y no conocemos la forma que adquiere $Tr[\hat{K}_0 D_{\Psi}^2]$ cuando está expresada como funcional de la densidad.

Ahora debido a la equivalencia en Ec.(4.40)

$$F[\rho] = \min_{\substack{\rho \in \mathcal{P}_N \\ \Psi \rightarrow \rho \text{ (fijo)} \\ \Psi \in \mathcal{L}_N}} \left\{ \langle \Psi_{\rho} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho} \rangle \right\} = \min \left\{ Tr \hat{K}_0 D_{\Psi_{\rho}}^2 \right\} \quad (4.41)$$

tomando en cuenta el lado derecho de esta igualdad se puede escribir

$$F[\rho] = \min_{\substack{\rho \in \mathcal{P}_N \\ \Psi \in \mathcal{L}_N \\ D_{\Psi}^2 = \hat{L}_2^N D_{\Psi}^N \\ D_{\Psi}^N = |\Psi_{\rho}\rangle \langle \Psi_{\rho}|}} \left\{ Tr \hat{K}_0 D_{\Psi_{\rho}}^2 \right\} \quad (4.42)$$

De donde resulta obvio que el requerimiento de la N -representabilidad de D_{Ψ}^2 implica que $F[\rho]$ debe ser construida de forma que se cumplan las condiciones de N -representabilidad de la matriz $D_{\Psi\rho}^2$.

Si reescribimos

$$F[\rho] = \min_{D^2 \in \mathcal{P}_N^2} \left\{ \text{Tr} \hat{K}_0 D^2 \right\} \quad (4.43)$$

le habremos transferido las condiciones de N -representabilidad de D_{Ψ}^2 a una función $D^2 \in \mathcal{P}_N^2$, en donde \mathcal{P}_N^2 es el conjunto de todas las funciones que cumplen con las condiciones necesarias y suficientes de N -representabilidad de D^2 . La determinación de estas condiciones en el caso cuántico constituye un problema al que Mazziotti [32] le ha dado una solución formal tan solo recientemente en 2012.

4.4. Método de Búsqueda Restringida de Levy en la Teoría Clásica del Funcional de la Densidad

Al haber propuesto Mermín, la extensión de DFT para sistemas de N partículas (todavía cuánticas) ahora con la particularidad de presentar una temperatura diferente de cero y un potencial químico fijo, se pudo enlazar conceptos importantes que facilitan el análisis en sistemas clásicos, como ya referimos en el Capítulo 3.

Con el fin de usar argumentos similares a los utilizados por Levy, trabajemos en el ensamble gran canónico de un sistema clásico de partículas; asumamos que existe la distribución de probabilidad en el equilibrio para N partículas a una temperatura T , y que está dada por la Ec.(2.86)

$$f_0 = \Xi^{-1} \exp(-\beta(\mathcal{H}_N - \mu N))$$

donde \mathcal{H}_N es el Hamiltoniano de N partículas, y como habíamos señalado en el Capítulo 2, $\beta = 1/(k_B T)$, con k_B la constante de Boltzmann y μ el potencial químico.

La constante de normalización es la suma de partición gran canónica en Ec.(2.87)

$$\Xi = \text{Tr}_{\text{cl}} \exp(-\beta(\mathcal{H}_N - \mu N))$$

aquí hemos usado el operador Tr_{cl} que es la traza clásica definida en Ec.(3.30). El gran potencial es un funcional de la distribución de probabilidad de muchos cuerpos [4]:

$$\Omega[f] = \text{Tr}_{\text{cl}} f(\mathcal{H}_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f) \quad (4.44)$$

donde f es una distribución de probabilidad arbitraria de prueba que cumple con la condición de normalización

$$\text{Tr}_{\text{cl}} f = 1 \quad (4.45)$$

En este punto es importante tomar en cuenta la naturaleza de f , que como objeto matemático juega el papel de argumento de la Ec.(4.44), y por tanto, nada tiene que ver con potencial alguno (por lo menos en esta etapa).

El resultado central propuesto por Dwuandaru y Schmidt [4] consiste en, emulando a Levy, extender la minimización al caso clásico de la siguiente forma:

$$\mathcal{F}_L[\rho] = \min_{f \rightarrow \rho} \left[\text{Tr}_{\text{cl}} f \left(\sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + U + \beta^{-1} \ln f \right) \right] \quad (4.46)$$

donde el proceso de minimización busca a todas las posibles distribuciones de probabilidad f , que cumpliendo con Ec.(4.45), producen una densidad de un cuerpo de prueba fija ρ por medio de la relación

$$\rho(\mathbf{r}) = \text{Tr}_{\text{cl}} f \hat{\rho}(\mathbf{r}) \quad (4.47)$$

donde tenemos a $\hat{\rho}$ que fue definido en Ec.(2.127) y es el operador de densidad de una partícula, definido en términos de la función δ de Dirac.

Esto nos permite escribir

$$\Omega[\rho] = \mathcal{F}[\rho] + \int (v(\mathbf{r}) - \mu) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.48)$$

En la Ec.(4.46), $f \rightarrow \rho$, indica la relación Ec.(4.47). Al respecto de estas dos últimas relaciones hay que tomar en cuenta dos aspectos. Primero que en general habrá muchas formas de f , que produzcan el mismo ρ y luego que, con excepción de la normalización no se impone ningún requerimiento extra sobre f . De esta forma podemos concluir como resultado (de la aplicación del método de variación restringida de Levy), que ρ necesita ser simplemente f -representable y no necesariamente v -representable [4].

El cumplimiento de $\Omega_L[\rho]$ respecto de los principios variacionales puede ser revisado de forma rigurosa en [4].

Capítulo 5

Análisis y discusión de resultados

5.1. Acerca del Principio Variacional de la Teoría Clásica del Funcional de la Densidad por medio del principio de búsqueda restringida de Levy

En la Sección 4.2 se hizo un resumen acerca del problema de la N -representabilidad del funcional de la densidad obtenida por medio del mecanismo de búsqueda restringida propuesto por Levy, también se hizo una discusión breve de la problemática que enfrentaba con respecto a que el funcional universal se podía reescribir en la forma de un operador de dos partículas, por tanto el método de Levy es equivalente al problema de la matriz densidad reducida de orden 2. En esta dirección haremos una argumentación similar para el caso clásico.

Para el siguiente argumento nos fijaremos en el hamiltoniano planteado en la forma de la Ec.(2.2), y escribimos algo más general:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (5.1)$$

como se dijo en la Sección 2.1, la Ec.(2.2) es una aproximación simple, puesto que la interacción entre partículas se tomó como $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, sin embargo la forma del potencial de interacción podría ser mucho más general como en la Ec.(5.1). Para nuestro análisis supongamos que el término de interacción entre partículas, se da entre pares, lo cual es muy común en los tratamientos de fluidos simples y otros fenómenos físicos. Ahora pongamos nuestra atención en el primer y tercer término del lado derecho de la Ec.(5.1), es decir lo que podría considerarse como la parte “universal” en el contexto de que siempre se trata del mismo término independientemente del potencial externo que esté actuando sobre el sistema, de esta forma escribamos

$$K_N(\mathbf{p}^N) + \phi_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (5.2)$$

Se puede mostrar que el primer término de la Ec.(5.2) puede ser escrito de forma que manifieste una estructura de interacción entre dos partículas, veamos

Proposición 5.1.

$$\sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} \quad (5.3)$$

Demostración. Usaremos el método de inducción matemática, para ello comenzaremos nuestra prueba en $N = 2$ pues es el menor número de partículas que se pueden tener dada la naturaleza de interacción por pares.

Sea $N = 2$

Por demostrar:

$$\sum_{i=1}^2 \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} = \sum_{i=1}^1 \sum_{j=2}^2 \frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m} \quad (5.4)$$

Al abrir al lado izquierdo tenemos

$$\sum_{i=1}^2 \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} = \frac{|\mathbf{p}_1|^2 + |\mathbf{p}_2|^2}{2m}$$

Y al lado derecho tenemos

$$\sum_{i=1}^1 \sum_{j=2}^2 \frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m} = \sum_{j=2}^2 \frac{|\mathbf{p}_1|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m} = \frac{|\mathbf{p}_1|^2 + |\mathbf{p}_2|^2}{2m}$$

Por tanto se cumple Ec.(5.4).

Sea $N = n$, supongamos que se cumple

$$\sum_{i=1}^n \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(n-1)} \quad (5.5)$$

Ahora, sea $N = n + 1$, queda por demostrar que

$$\sum_{i=1}^{n+1} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^{n+1} \frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2mn} \quad (5.6)$$

Partiremos del lado derecho de la Ec.(5.6)

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^{n+1} \frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2mn} &= \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^{n+1} (|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2) \\
&= \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n+1} (|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2) + \frac{1}{2mn} \sum_{j=n+1}^{n+1} (|\mathbf{p}_n|^2 + |\mathbf{p}_j|^2) \\
&= \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^{n-1} \left(\sum_{j=i+1}^n (|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2) + |\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_{n+1}|^2 \right) + \frac{|\mathbf{p}_n|^2 + |\mathbf{p}_{n+1}|^2}{2mn} \\
&= \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n (|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2) + \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^{n-1} (|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_{n+1}|^2) + \\
&\quad \underbrace{= (n-1) \sum_{i=1}^n |\mathbf{p}_i|^2}_{\text{por Ec.(5.5)}} \\
&\quad + \frac{|\mathbf{p}_n|^2 + |\mathbf{p}_{n+1}|^2}{2mn} \\
&= \frac{1}{2mn} (n-1) \sum_{i=1}^n |\mathbf{p}_i|^2 + \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^{n-1} |\mathbf{p}_i|^2 + \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^{n-1} |\mathbf{p}_{n+1}|^2 + \\
&\quad + \frac{|\mathbf{p}_n|^2 + |\mathbf{p}_{n+1}|^2}{2mn} \\
&= \frac{n}{2mn} \sum_{i=1}^n |\mathbf{p}_i|^2 - \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^n |\mathbf{p}_i|^2 + \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^{n-1} |\mathbf{p}_i|^2 + \frac{|\mathbf{p}_{n+1}|^2}{2mn} \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} 1}_{=n-1} + \\
&\quad + \frac{|\mathbf{p}_n|^2 + |\mathbf{p}_{n+1}|^2}{2mn} \\
&= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n |\mathbf{p}_i|^2 - \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^{n-1} |\mathbf{p}_i|^2 - \frac{|\mathbf{p}_n|^2}{2mn} + \frac{1}{2mn} \sum_{i=1}^{n-1} |\mathbf{p}_i|^2 + \frac{(n-1)}{2mn} |\mathbf{p}_{n+1}|^2 + \\
&\quad + \frac{|\mathbf{p}_n|^2}{2mn} + \frac{|\mathbf{p}_{n+1}|^2}{2mn} \\
&= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n |\mathbf{p}_i|^2 + \frac{(n-1)|\mathbf{p}_{n+1}|^2}{2mn} + \frac{|\mathbf{p}_{n+1}|^2}{2mn} \\
&= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n |\mathbf{p}_i|^2 + \frac{n|\mathbf{p}_{n+1}|^2 - |\mathbf{p}_{n+1}|^2 + |\mathbf{p}_{n+1}|^2}{2mn} \\
&= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n |\mathbf{p}_i|^2 + \frac{|\mathbf{p}_{n+1}|^2}{2m} \\
&= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{n+1} |\mathbf{p}_i|^2
\end{aligned}$$

De esta forma se puede concluir que se cumple la Ec.(5.3)

□

volviendo sobre la Ec.(5.2) podemos reescribirla así

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} + u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Así podemos regresar sobre la Ec.(5.1) y reescribirla del siguiente modo

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} + u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) \quad (5.8)$$

Ahora introducimos la Ec.(5.8) en Ec.(4.44), así tendremos

$$\begin{aligned} \Omega[f] &= \text{Tr}_{\text{cl}} f (\mathcal{H}_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f) \\ &= \text{Tr}_{\text{cl}} f \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} + u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) + V(\mathbf{r}) - \mu N + \beta^{-1} \ln f \right) \end{aligned} \quad (5.9)$$

Por medio de la Ec.(3.44) vemos lo siguiente

$$\begin{aligned} \Omega[f] &= \text{Tr}_{\text{cl}} f \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} + u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) + \beta^{-1} \ln f \right) + \\ &\quad + \int (V(\mathbf{r}) - \mu) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Usemos $\phi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - \mu$, de esta forma nos queda

$$\begin{aligned} \Omega[f] &= \text{Tr}_{\text{cl}} f \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} + u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) + \beta^{-1} \ln f \right) + \\ &\quad + \int \phi(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5.11)$$

por comparación con la Ec.(4.48), escribimos

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\rho] &= \text{Tr}_{\text{cl}} f \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} + u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) + \beta^{-1} \ln f \right) \\ &= \text{Tr}_{\text{cl}} f \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} + u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) \right) + \text{Tr}_{\text{cl}} f (\beta^{-1} \ln f) \end{aligned} \quad (5.12)$$

Mirando la ecuación anterior podemos escribir lo siguiente

$$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N K^{(2)}(i, j) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} + u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) \quad (5.13)$$

donde hemos hecho uso de la siguiente notación

$$K^{(2)}(i, j) \equiv K^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) \equiv \frac{|\mathbf{p}_i|^2 + |\mathbf{p}_j|^2}{2m(N-1)} + u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (5.14)$$

5.2. Inclusión de la Función de Distribución de dos partículas en el mecanismo de búsqueda restringida de Levy Extendido

En la Sección 4.4 se tenía como principal resultado la Ec.(4.46)

$$\mathcal{F}_L[\rho] = \min_{f \rightarrow \rho} \left[\text{Tr}_{\text{cl}} f \left(\sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + U + \beta^{-1} \ln f \right) \right]$$

en este caso las condiciones que se exigían eran que $\rho(\mathbf{r})$ proviniera de una función f a través de la Ec.(4.47), y la condición de normalización en Ec.(4.45).

Sin embargo emulando al procedimiento que esbozamos en la Sección 4.3, proponemos la introducción de un problema similar en el caso clásico, en esta ocasión usando las herramientas descritas en la Sección 4.4.

Si usamos el resultado en la Ec.(5.14) reescribimos $\mathcal{F}[\rho]$ así

$$\mathcal{F}[\rho] = \text{Tr}_{\text{cl}} f \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N K^{(2)}(i, j) + \beta^{-1} \ln f \right) \quad (5.15)$$

de este modo reformulamos el resultado de Dwandaru y Schmid en la Ec.(4.46) que hace aplicación del mecanismo de búsqueda restringida para sistemas que presentan interacción por pares

$$\mathcal{F}_L[\rho] = \min_{f \rightarrow \rho} \left[\text{Tr}_{\text{cl}} f \left(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N K^{(2)}(i, j) + \beta^{-1} \ln f \right) \right] \quad (5.16)$$

al tomar en cuenta el término con doble sumatoria, postulamos la siguiente forma

$$\text{Tr}_{\text{cl}} f \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N K^{(2)}(i, j) = \text{Tr}_{\text{cl}} f^{(2)} K^{(2)}(i, j) \quad (5.17)$$

por medio de la cual se prevé que $\rho(\mathbf{r})$ no solamente debe provenir de una función f (función de distribución de probabilidad en el espacio de fases para un ensamble

gran canónico), sino que además debe provenir de una función reducida de orden 2 en el espacio de fases de un ensamble gran canónico. De esta forma escribiremos

$$\mathcal{F}_L = \min_{\substack{f^{(2)} \rightarrow \rho \\ f \rightarrow \rho}} [\text{Tr}_{\text{cl}} f^{(2)} K^{(2)}(i, j) + \beta^{-1} \text{Tr}_{\text{cl}} f \ln f] \quad (5.18)$$

Esta estructura de función reducida de dos partículas incluso postula una condición de entropía para f , si nos fijamos en la segunda expresión entre corchetes en el lado derecho de la Ec.(5.18), la estructura general nos sugiere lo siguiente

$$S^{(2)} \equiv \beta^{-1} \text{Tr}_{\text{cl}} f^{(2)} \ln f^{(2)} \quad (5.19)$$

haciendo uso de la Ec.(5.19) en la Ec.(5.18) tenemos

$$\mathcal{F}_L = \min_{f^{(2)} \rightarrow \rho} [\text{Tr}_{\text{cl}} f^{(2)} (K^{(2)}(i, j) + \beta^{-1} \ln f^{(2)})] \quad (5.20)$$

donde es necesario que $f^{(2)}$ provenga de f , por lo tanto presenta condiciones de f -representabilidad de $f^{(2)}$.

Con esto hemos argumentado la presencia del problema de f -representabilidad de $f^{(2)}$ que es un problema que guarda similitud con el problema de N -representabilidad en el caso cuántico en el cual se requieren condiciones de N -representabilidad para $D^{(2)}$.

Una vez que se ha puesto de manifiesto el problema de la f -representabilidad hemos hecho un avance en lo que a fundamentación de la Teoría Clásica del Funcional de la Densidad se refiere, sin embargo aún queda por someter a los desarrollos ya expuestos al rigor del cumplimiento de los principios variacionales. Esto implica mostrar el cumplimiento de la desigualdad de Gibbs adaptada a los formalismos propios de las funciones reducidas de orden 2.

Existen casos interesantes en los que se reportan inclusive interacciones de naturaleza de tres cuerpos, este es el caso de la determinación de la estructura de semiconductores elementales en los cuales las fuerzas de tres cuerpos representan el papel de la covalencia [12].

Obviamente la presencia de términos de interacción de 3 cuerpos hace que el problema de la f -representabilidad en el caso clásico se vuelva más complicado ya que las interacciones de 3 cuerpos dan lugar a una formulación de un funcional de la densidad expresado en términos de la función de distribución de orden 3.

La formulación del problema de los N -cuerpos es diferente en los casos clásico y cuántico. En este último, formulado en el contexto de la matriz 2, aparece el problema de establecer las condiciones necesarias y suficientes para garantizar que algún objeto variacional que se introduzca en la expresión de la energía cumpla con la N -representabilidad. Estas condiciones fueron buscadas a lo largo de 50 años y finalmente conseguidas de manera formal en 2012 por Mazziotti [32].

En el caso clásico las condiciones de f -representabilidad de la función de distribución reducida en el espacio de fase de orden 2 no se han examinado ni determinado. Existe sin embargo, la jerarquía de ecuaciones BBGKY que conecta los varios órdenes de las funciones de distribución reducida. Ciertamente estas ecuaciones serán de importancia en la determinación de estas condiciones para el caso clásico.

En el presente trabajo hemos puesto de manifiesto que la formulación del problema de N -cuerpos en mecánica estadística clásica realizada a través de la teoría del funcional de la densidad clásico, cDFT, no contiene todas las condiciones que garanticen los aspectos variacionales del problema. Justamente nuestra investigación abre la posibilidad de examinar este problema en detalle y al igual que lo que se hizo en el caso cuántico, encontrar las condiciones de f -representabilidad para la función de distribución reducida de orden 2 en el espacio de fases.

Capítulo 6

Conclusiones

El objetivo fundamental del presente trabajo ha sido el de mostrar que en el caso de la teoría clásica del funcional de la densidad sobrevive el problema de la f -representabilidad de la función de distribución reducida de orden 2. Este problema guarda profunda similitud con el problema de la N -representabilidad de la matriz dos en el caso cuántico

Con miras a cumplir con el objetivo fundamental, hemos estudiado la naturaleza del enlace de la mecánica estadística clásica con la teoría clásica del funcional de la densidad por medio del análisis de los ensambles estadísticos, sobre todo orientándonos a la descripción del comportamiento clásico de fluidos no uniformes, ya sea en equilibrio como fuera de este. La revisión de este punto se ha hecho en el Capítulo 2 utilizando la información conocida existente tanto en artículos como en textos de mecánica estadística de fluidos [5, 6, 10].

En el Capítulo 3 se hace una revisión de las propuestas hechas por varios autores [33, 5, 14, 22, 10] sobre la formulación de la teoría clásica del funcional de la densidad, cDFT, mostrando como la utilización de esta teoría nos produce resultados ya conocidos para el caso de fluidos uniformes en equilibrio. Además se discuten los teoremas fundamentales en los que se basa cDFT.

El Capítulo 4 está dedicado a revisar brevemente el procedimiento de la búsqueda restringida propuesto por Levy, con el que se pretende justificar que solamente se requieren las condiciones de N -representabilidad de la densidad. También se revisa la argumentación [26, 19, 1] sobre la insuficiencia de tales condiciones, siendo reemplazados de modo que permanecen los problemas de N representabilidad de la densidad reducida de orden 2, problema de condicionamiento que fuera resuelto recientemente en 2012 [32]. De igual manera se analiza la argumentación del mecanismo de búsqueda restringida de Levy aplicado al operador de energía interna del gran potencial, esto para el caso de la teoría clásica de fluidos.

El Capítulo 5, en el que se concentran nuestros esfuerzos, propone una argumentación similar a la hecha en el Capítulo 4. En esta argumentación nos concentramos principalmente en demostrar que el operador de energía interna tiene

dependencia intrínseca de la función de probabilidad reducida de dos cuerpos en el espacio de fases. Esta dependencia nos permite mostrar que el condicionamiento producido por la búsqueda restringida de Levy para garantizar que las funciones a utilizarse nos produzcan un mínimo en la energía del estado base no son suficientes.

Acorde con lo expuesto presentamos las siguientes conclusiones:

- Las condiciones de f -representabilidad de la densidad no aseguran el cumplimiento de los principios variacionales para el potencial gran canónico.
- Se demuestra que el operador clásico de energía cinética presenta una estructura intrínseca de dos cuerpos. Proposición 5.1.
- Se propone una definición alternativa para \mathcal{F}_ρ , basado en la dependencia de la función reducida de dos cuerpos. Ec.(5.15).
- Concluimos que las condiciones de f -representabilidad, tratadas a la actualidad por medio del mecanismo de búsqueda restringida de Levy no son suficientes.
- Tomando en cuenta la estructura de dos partículas que presenta la formulación propuesta, sugerimos una nueva forma para la entropía S . Ec.(5.19).
- Se reformula la aplicación del método de búsqueda restringida de Levy en el caso Clásico, requiriendo para ello condiciones de f -representabilidad para la función distribución reducida de dos partículas. Ec.(5.20).

Bibliografía

- [1] Paul W Ayers and Shubin Liu. Necessary and sufficient conditions for the N-representability of density functionals. *Physical Review A*, 75(2):022514, 2007.
- [2] Libero J Bartolotti. Time-dependent extension of the hohenberg-kohn-levy energy-density functional. *Physical Review A*, 24(4):1661, 1981.
- [3] Rogelio Cuevas-Saavedra, Debajit Chakraborty, Sandra Rabi, Carlos Cárdenas, and Paul W Ayers. Symmetric nonlocal weighted density approximations from the exchange-correlation hole of the uniform electron gas. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(11):4081–4093, 2012.
- [4] Wipsar Sunu Brams Dwandaru and Matthias Schmidt. Variational principle of classical density functional theory via Levy’s constrained search method. *Physical Review E*, 83(6):061133, 2011.
- [5] R Evans. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Advances in Physics*, 28(2):143–200, 1979.
- [6] R Evans. Density functional theory for inhomogeneous fluids i: Simple fluids in equilibrium. *Lectures at 3rd Warsaw School of Statistical Physics, Kazimierz Dolny*, 27, 2009.
- [7] Claude Garrod and Jerome K Percus. Reduction of the N-Particle Variational Problem. *Journal of Mathematical Physics*, 5(12):1756–1776, 1964.
- [8] TL Gilbert. Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials. *Physical Review B*, 12(6):2111, 1975.
- [9] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, chapter 5, page 123. Springer Science & Business Media, 2012.
- [10] Jean-Pierre Hansen and Ian Randal McDonald. *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter*. Academic Press, 2013.
- [11] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864, 1964.
- [12] Hiroshi Iyetomi and P Vashishta. Generalisation of the density-functional theory and three-body interactions in classical fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(10):1899, 1989.

- [13] Robert O Jones. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of Modern Physics*, 87(3):897, 2015.
- [14] Gerhard Kahl and Hartmut Löwen. Classical density functional theory: an ideal tool to study heterogeneous crystal nucleation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(46):464101, 2009.
- [15] Jaime Keller and Eduardo Ludeña. Density functional theory formalism. *International Journal of Quantum Chemistry*, 32(S21):171–180, 1987.
- [16] Walter Kohn. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5):1253–1266, 1999.
- [17] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [18] Eugene S Kryachko. Hohenberg-Kohn theorem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 18(4):1029–1035, 1980.
- [19] Eugene S Kryachko and Eduardo V Ludeña. Formulation of N-and v-representable density-functional theory. I. Ground states. *Physical Review A*, 43(5):2179, 1991.
- [20] Eugene S Kryachko and Eduardo V Ludeña. Formulation of N-and v-representable density functional theory. V. Exchange-only self-consistent field. *International journal of quantum chemistry*, 43(6):769–782, 1992.
- [21] Eugene S Kryachko and Eduardo V Ludeña. *Energy density functional theory of many-electron systems*, volume 4. Springer Science & Business Media, 2012.
- [22] Eugene S Kryachko and Eduardo V Ludeña. Density Functional Theory: Foundations Reviewed. *Phys Rep*, 544(2):123–239, 2014.
- [23] Mel Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12):6062–6065, 1979.
- [24] Mel Levy, John P Perdew, and Viraht Sahni. Exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system. *Physical Review A*, 30(5):2745, 1984.
- [25] Hartmut Löwen. Density Functional Theory for Inhomogeneous Fluids ii (Freezing, Dynamics, Liquid Crystals). *Lecture Notes, 3rd Warsaw School of Statistical Physics (Warsaw UP, Warsaw, 2010)*, pages 87–121, 2010.
- [26] Eduardo V Ludeña, Francesc Illas, and Alejandro Ramirez-Solis. On the N-Representability and Universality of $F[\rho]$ in the Hohenberg-Kohn-Sham Version of Density Functional Theory. *International Journal of Modern Physics B*, 22(25n26):4642–4654, 2008.

- [27] Eduardo V Ludeña, V Karasiev, R López-Boada, E Valderrama, and J Maldonado. Local-scaling transformation version of density functional theory: application to atoms and diatomic molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 20(1):155–183, 1999.
- [28] EV Ludeña, V Karasiev, A Artemiev, and D Gómez. Functional N-representability in Density Matrix and Density Functional Theory: An Illustration for Hooke's Atom. In *Many-Electron Densities and Reduced Density Matrices*, pages 209–230. Springer, 2000.
- [29] GC Maitland, M Rigby, E Brian Smith, and WA Wakeham. *Intermolecular Forces Clarendon*, chapter 5. Oxford, 1981.
- [30] David A. Mazziotti. Geminal functional theory: A synthesis of density and density matrix methods. *The Journal of Chemical Physics*, 112(23), 2000.
- [31] David A Mazziotti. Two-electron reduced density matrix as the basic variable in many-electron quantum chemistry and physics. *Chemical Reviews*, 112(1):244–262, 2011.
- [32] David A. Mazziotti. Structure of Fermionic Density Matrices: Complete n -Representability Conditions. *Phys. Rev. Lett.*, 108:263002, Jun 2012.
- [33] N David Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 137(5A):A1441, 1965.
- [34] Maho Nakata, Mitsuhiro Fukuda, and Katsuki Fujisawa. Variational Approach to Electronic Structure Calculations on Second-Order Reduced Density Matrices and the N-Representability Problem. *Lecture Note Series*, 9:1–32, 2012.
- [35] T Tung Nguyen-Dang, Eduardo V Ludena, and Y Tal. Variation of the energy functional of the reduced first-order density operator. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 120:247–264, 1985.
- [36] Linda E Reichl. *A modern course in statistical physics*, chapter 6, page 289. John Wiley, 1998.
- [37] Pierre MV Résibois and Michel De Leener. *Classical kinetic theory of fluids*. John Wiley & Sons, 1977.
- [38] Erich Runge and Eberhard KU Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12):997, 1984.
- [39] M Schmidt, M Burgis, WSB Dwandaru, G Leithall, and P Hopkins. Recent developments in classical density functional theory: Internal energy functional and diagrammatic structure of fundamental measure theory. *Condensed Matter Physics*, 15(4):43603: 1–15, 2012.
- [40] David Tong. Kinetic Theory. Online: <http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/kintheory/kt.pdf>, 2012.

- [41] SB Trickey. Approximate electron removal energies in density-functional theory from post-hoc correction of local-spin-density eigenvalues. *Physical Review Letters*, 56(8):881, 1986.
- [42] Dimitri Van Neck and Paul W Ayers. Necessary conditions for the N-representability of the second-order reduced density matrix: Upper bounds on the P and Q matrices. *Physical Review A*, 75(3):032502, 2007.
- [43] John D Weeks. External fields, density functionals, and the Gibbs inequality. *Journal of statistical physics*, 110(3-6):1209–1218, 2003.
- [44] Ben Widom. Some topics in the theory of fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 39(11):2808–2812, 1963.
- [45] Raphael Wittkowski and Hartmut Löwen. Dynamical density functional theory for colloidal particles with arbitrary shape. *Molecular Physics*, 109(23-24):2935–2943, 2011.
- [46] Jacques Yvon. *La théorie statistique des fluides et l'équation d'état*, volume 203. Hermann & cie, 1935.