Lo spazio delle fasi

Iniziamo adesso a guardare lo spazio, che chiameremo Γ, che utilizzeremo per introdurre la meccanica statistica classica e le proprieta' di alcune quantitá definite in questo spazio.

Un punto nello spazio Γ rappresenta lo stato dell'intero sistema di particelle. Useremo la parola particella per individuare, di volta in volta, un atomo, una molecola. In seguito vedremo come generalizzare il concetto di spazio in cui fare statistica nel caso di variabili di spin o di collezioni di oggetti differenti da atomi e molecole. Uno stato di un sistema composto da N atomi puó essere specificato dalle 3N coordinate canoniche $q_1....q_{3N}$ e dai 3N momenti coniugati $p_1....p_{3N}$. Lo spazio a 6N dimensioni, individuato dalle coordinate e dai momenti e' chiamato spazio delle fasi o spazio Γ. Nel caso di molecole che non godono di particolari simmetrie lo spazio avra' dimension $12N$, dovendo includere anche le variabili orientazionali.

Rimaniamo per semplicita' nel caso atomico. In meccanica classica, date le condizioni iniziali (cioé un punto dello spazio Γ) l' evoluzione del sistema e' definite dalle equazioni di Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \tag{1}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \tag{2}$$

dove $\mathcal{H}$ e' l' Hamiltoniana del sistema. Queste equazioni descrivono come un punto rappresentativo si muove nello spazio Γ man mano che il tempo evolve. Supponiamo che l' Hamiltoniana non dipenda da nessuna derivata temporale di p e q (quindi non sono presenti forze dissipative). In questo caso la dinamica e' invariante sotto l'inversione del tempo ($t \to -t$, $p \to -p$). Inoltre la dinamica determina in modo univoco il movimento di un punto rappresentativo per tutti i tempi, quando la posizione del punto rappresentativo è data ad un tempo t arbitrario. Segue immediatamente da queste osservazioni che il luogo di un punto rappresentativo è o una curva chiusa o una curva che non si interseca mai.

Concetto Importante: Le traiettorie distinte al tempo 0 non si intersecano mai (se lo facessero evolverebbero in modo identico nel futuro e sarebbero dovute essere identiche nel passato)

Se pensiamo al nostro sistema fisico come ad un punto nello spazio Γ, possiamo pensare a un osservabile, che nel caso classico sara' funzione delle $3N$ coordinate e dei $3N$ momenti, come ad una funzione del punto rappresentativo (lungo la traiettoria) del sistema in esame. Per esempio, l' osservabile energia sara' il valore della Hamiltoniana calcolato nel punto (p,q). L' energia dipendera' dal tempo attraverso la variazione nel tempo del punto rappresentativo del sistema.

Fare misure fisiche, specialmente all' equilibrio, implica la capacita' di riprodurre i risultati. Quindi ci aspettiamo che in qualche modo gli osservabili che misuriamo siano "simili" per numerosi punti dello spazio delle fasi. E' ovvio che un numero molto grande (di fatto che scala con N) di stati del sistema corrisponde ad una determinata condizione macroscopica. Per esempio, attraverso misure macroscopiche non saremmo in grado di distinguere tra due sistemi esistenti in stati diversi (che corrispondono quindi a due distinti punti rappresentativi) ma che soddisfano le stesse condizioni macroscopiche. Cosí quando si parla di determinate condizioni macroscopiche, ci riferiamo a un numero assai grande di stati. In altre parole, non ci si riferisce mai ad un singolo punto di Γ, ma ad una ampia regione di Γ.

Concetto Importante: Ad uno stato macroscopico si associano un grande numero di stati microscopici

Gibbs, tra i primi, intuí questa relazione tra stati microscopici e stati macroscopici, aggiungendo anche un ulteriore elemento, quello di probabilita' di un microstato. L' utilita' di questo concetto aggiuntivo, che studieremo bene a breve, lo possiamo capire subito nel caso in cui il sistema che studiamo e' isolato. In questo caso sappiamo gia' a priori che i punti di Γ rilevanti per studiare il nostro sistema hanno tutti la stessa energia. In questo caso, a tutti i punti che hanno energia diversa possiamo associare una probabilita' nulla di essere rilevanti nella descrizione del sistema.

Gibbs propose di descrivere statisticamente le proprieta' di un sistema macroscopico determinado la distribuzione di probabilita' di tutti i punti dello spazio dele fasi. Un insieme statistico (un ensemble in gergo) e' rappresentato da una distribuzione di punti nello spazio Γ, di solito da una distribuzione continua. Puó essere convenientemente descritto da una funzione probabilità $\rho(p, q, t)$, dove (p, q) è un abbreviazione per $q_1 ... q_N, p_1 ... p_N$, definita in modo tale che

$$\rho(p, q, t) dq_1 ... dq_N, dp_1 ... dp_N$$

quanto concorrano i punti rappresentativi che al tempo t sono contenuti nel volume infinitesimo $dq_1 ... dq_N, dp_1 ... dp_N$ centrato intorno al punto $q_1 ... q_N, p_1 ... p_N$.

Gibbs fa una grossa operazione concettuale. Elimina il tempo (limitandosi allo studio solo delle proprieta' di equilibrio) e elimina il bisogno di valutare la traiettoria di un sistema. Si limita a dire che un sistema puo' essere descritto in termini probabilistici associando ad ogni microstato (punto di Γ) una probabilita'. Un insieme è completamente specificato da $\rho(p, q, t)$. Notate che all' equilibrio, $\rho(p, q, t)$ non dipende dal tempo. Deve essere enfatizzato che i punti dello spazio delle fasi sono sono i membri di un ensemble. Sono copie mentali del sistema e non interagiscono tra loro.

A questo punto, riprendendo quello che abbiamo imparato all' inizio, appara naturale definere una media di un osservabile O come

$$< O >= \frac{\int dp^{3N} dq^{3N} O(p,q) \rho(p,q,t)}{\int dp^{3N} dq^{3N} \rho(p,q,t)}$$

dove il denominatore ha il ruolo di normalizzazione della probabilita'. Questa espressione prende il nome di media termodinamica. La eventuale dipendenza dal tempo e' tutta contenuta della dipendenza dal tempo di $\rho(p,q,t)$.

Dato $\rho(p,q,t)$ in qualsiasi momento t, i suoi valori successivi sono determinati dalla dinamica (nel caso classico)

Ergodicitá

Abbiamo visto come calcolare la media di un osservabile come suggerito da Gibbs. Ma sperimentalmente si misura la quantita' (dove la media la indichiamo con una barretta)

$$\bar{O}(q_0,p_0) = \frac{1}{T} \int_0^T O(q(t), p(t)|_{q_0,p_0}) dt$$

dove q_0, p_0 indicano $q(0), p(0)$. Affinche' la teoria che cercheremo di sviluppare abbia un senso fisico, occorre che le due medie, nello spazio delle fasi mediata dalla probabilita' e lungo la traiettoria diano risultati compatibili. Questo implica anche che la dipendenza dallo stato iniziale debba scomparire.

Per capire cosa implica l' uguaglianza tra le due definizioni, consideriamo che

$$\int dp^{3N} dq^{3N} \delta(q - q(t)) \delta(p - p(t)) = 1$$

e dunque possiamo inserirla nella definizione di $\bar{O}$

$$\bar{O} = \frac{1}{T} \int_0^T dt \int dp^{3N} dq^{3N} \delta(q - q(t)) \delta(p - p(t)) O(q(t), p(t)|_{q_0,p_0})$$

$$= \int dp^{3N} dq^{3N} O(q,p) \frac{1}{T} \int_0^T \delta(q - q(t)) \delta(p - p(t)) dt$$

che mostra in modo vivido che affinche' le due definizioni siano consistenti

$$\rho(q,p,t) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \delta(q - q(t)) \delta(p - p(t)) dt$$

dove T e' un tempo macroscopico molto maggiore dei tempi tipici microscopici (che potete stimare in un gas per esempio come tempo tipico tra 2 collisioni).

Concetto Importante: La traiettoria spende in vicinanza di un punto un tempo proporzionale alla probabilita' di quel punto

Altre maniere di definire l' ergodicita' si basano sui seguenti considerazioni:

Un sistema e' ergodico se partendo da un punto nello spazio delle fasi, nel tempo posso arrivare arbitrariamente vicino a qualsiasi altro punto accessibile (per esempio stessa energia se il sistema e' isolato).

Questa definizione fa capire anche che un sistema e' ergodico se il suo spazio delle fasi non e' scisso in sottoparti.

Teorema di Liuville

Torneremo a breve sul problema erogidico. Prima pero' discutiamo di una proprieta' importante della probabilita' $\rho(q,p,t)$. Abbiamo discusso che le traiettorie nello spazio delle fasi non si intersecano. Inoltre non possono esistere punti punti nello spazio delle fasi dove nascono o muoiono traiettorie. Questo ci fa capire che esiste una legge di conservazione che regola $\rho(q,p,t)$.

Come avete imparato, quando esiste una legge di conservazione, la variazione nel tempo della $\rho(q,p,t)$ soddisfa l' equazione di continuitá

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v})$$

dove $\vec{v}$ indica in modo compatto le derivate temporali delle variabili associate a ρ.

Se non ricordate questa relazione, potete considerare un volume Ω chiuso da una superficie S e considerando che non ci sono sorgenti o pozzi scrivere che per ogni dS (con normale $\vec{n}$) i punti che escono o entrano nel tempo dt sono quelli contenuti in volume infinitesimo $\rho\vec{v} \cdot \vec{n} dt dS$. La variazione di ρ per unita di tempo e' dunque scrivibile come

$$\frac{d}{dt} \int_\Omega \rho(p,q,t) dp^{3N} dq^{3N}$$

Questo integrale puo' essere riscritto, visto che si integra sulle q e p e quindi la quantita' che si deriva e' solo funzione di t, come solo derivata (parziale) rispetto al tempo.

$$\int_\Omega \frac{\partial \rho}{\partial t} dp^{3N} dq^{3N}$$

La variazione nel tempo della ρ dipende solo dai punti che entrano o escono dalla superficie S e dunque scrivibile come

$$\int_\Omega \frac{\partial \rho}{\partial t} dp^{3N} dq^{3N} = -\int_S \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dS$$

e ricordando il teorema della divergenza

$$\int_S \vec{X} \cdot \vec{n} dS = \int_\Omega \vec{\nabla} \cdot \vec{X} d\Omega$$

$$\int_\Omega \frac{\partial \rho}{\partial t} dp^{3N} dq^{3N} = - \int_\Omega \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) dp^{3N} dq^{3N}$$

che coincide con la equazione di continuita' sopra scritta.

Se applichiamo questa relazione alla densitá di Gibbs, indicando con $\dot{q}, \dot{p}$ le derivate temporali di q e p troviamo

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_i \left[\frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right]$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right]$$

ed utilizzando l'eq.1,

$$= \sum_i \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} - \rho \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \right] = \sum_i \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right]$$

cosi che'

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = 0 = \frac{d\rho}{dt}$$

Questa relazione prende il nome di Teorema di Liuville e indica che la distribuzione della probabilita' nello spazio delle fasi si propaga come un fluido incompressibile.

Notiamo infine che possiamo anche scrivere sinteticamente la stessa espressione usando le parentesi di Poisson

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0$$

che ci indica vividamente che all' equilibrio (dove $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$) $\{\rho, H\} = 0$. La distribuzione ρ deve dunque "commutare" con H, e quindi puo' essere funzione di H o, in linea di principio, di altre costanti del moto (momento totale, momento angolare totale).

Alcune considerazioni sulle traiettorie

E' interessante anche osservare la struttura delle traiettorie nello spazio delle fasi.

- Prima di tutto, se abbiamo punti distinti a tempo 0, le traiettorie non si incontreranno mai nel futuro (e neanche nel passato). Quindi, una traiettoria non potra' mai esplorare TUTTI i punti dello spazio delle fasi, ma solo quelli generati dalla dinamica hamiltoniana, dati p_0 e q_0. Ció nonostante, ogni arbitraria traiettoria deve consentire di calcolare la stessa media temporale !

- Ogni traiettoria per tempi infiniti copre uniformemente lo spazio

- Traiettorie infinitesimamente vicine al tempo 0, si allontanano tra loro nel tempo
- Se prendiamo tutte le traiettorie che compongono una superficie chiusa al tempo 0, e le evolviamo nel tempo, continueremo ad avere una superficie chiusa anche in tempi successivi. Nessuno dei punti che e' dentro potra' uscire e nessun punto esterno potra' entrare. In piú, l' elemento di volume $dp^{3N}(0)dq^{3N}(0)$ sara' uguale a $dp^{3N}(t)dq^{3N}(t)$, visto che $d\rho/dt = 0$. (Questo si dimostra calcolando lo Jacobiano della trasformazione da $q(0)$ a $q(t)$ e mostrando che e' uno).

Guardate il video `https://physics.nyu.edu/pine/hydrodynamic_reversibility.html`

Ancora sull' ipotesi ergodica

Negli anni successivi a Gibbs c'e' stato un continuo lavoro teso a stabilire le condizioni di validita' della ipotesi ergodica, alla base della quale possiamo fare meccanica statistica. Due sono i problemi non banali: 1) la dipendenza dallo stato iniziale e 2) il valore di T per il quale il limite converge. Senza entrare troppo in dettaglio (ci sono i corsi di sistemi dinamici a questo scopo) vediamo i teoremi che sono stati dimostrati e le conseguenze per noi.

G.D. Birkhoff ha dimostrato i seguenti due teoremi, che sono qui enunciati qualitativamente

- 1. Per quasi tutte le condizioni iniziali X_0, la media su un tempo infinito di

  $$\bar{A}(X_0) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(U^\dagger X_0) dt$$

  esiste e il limite non dipende dalla scelta del punto iniziale della traiettoria.

- 2. Affinche' un sistema sia ergodico, lo spazio delle fasi non deve essere partizionato in sottoparti dalla dinamica prescelta. Cioe', la traiettoria deve visitare tutto lo spazio delle fasi, non deve essere limitata ad una sua parte. Attenzione che questo non vuol dire che la traiettoria deve visitare tutti i punti dello spazio delle fasi. Ma che deve andare arbitrariamente vicino a ogni punto.

Sebbene questi due teoriemi sono gia' tranquillizzanti (anche se mostrare la indecomposibilita' richiesta dal secondo teorema non e' banale) e risolvono il problema delle condizioni iniziali, nulla ci dicono rispetto all' aspetto importante di quando debba essere grande T.

Ci sono due casi che vale la pena discutere, perche' ci danno una idea del tipo di osservabile per i quali il teorema ergodico vale. Il primo caso riguarda un osservabile microscopico, il secondo un osservabile macroscopico.

Iniziamo dal primo. Definiamo un osservabile A come

$$A(\mathbf{X}) = \begin{cases} 1 & \text{se} \quad \mathbf{X} \in G \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

dove G e' una regione finita dello spazio Γ, che possiamo assumere per comodita' come un ipercubo di dimensioni $6N$ di lato ϵ.

Assumendo per semplicita' il caso ideale in cui $\rho(q,p)$ =costante, la media statistica di A darebbe

$$< A >= \frac{\epsilon^{6N}}{\text{Volume di } \Gamma}$$

quindi essenzialmente il rapporto tra il volume di G e il volume dello spazio delle fasi. Affinche' la traiettoria campioni bene questo rapporto, e' necessario che trascorra un tempo dell' ordine del tempo richiesto per trovare il volume G. Se assumiamo che ogni particella si trova in G con un tempo

$$\tau \sim \epsilon^{-\gamma}$$

Il valore di γ e' irrilevante e dipende dalla dinamica microscopica. Qui stiamo solo dicendo che la dinamica fissa quanto velocemente si esplora lo spazio. Affinche tutte' le particelle si trovino in G simultaneamente occorrera' un tempo

$$T \sim \tau^N \sim \epsilon^{-\gamma N}$$

cioe' un tempo esponenzialmente grande per N grandi. Quindi per osservabili *microscopici* che sono di fatto il prodotto di (ordine) N osservabili microscopici, come per esempio per

$$A(\mathbf{X}) = \prod_n \chi_n(p_n, q_n)$$

(dove $\chi_n(p_n, q_n)$ e' un osservabile che dipende solo dalla particella n) non sara' possibile fare meccanica statistica.

Passiamo adesso a considerare un osservabile macroscopico, cioe' un osservabile del tipo "somma" invece che "prodotto"

$$A(\mathbf{X}) = \sum_n \chi_n(p_n, q_n)$$

L'energia di un sistema e' il caso classico di un osservabile macroscopico. Differentemente dal caso microscopico, una variazione di $\chi_n(p_n, q_n)$ ha un effetto $1/N$ su $A(\mathbf{X})$. Le funzioni somma sono dunque "buone" funzioni macroscopiche, perche' non sono sensibili ai dettagli microscopici.

Per questi osservabili ”somma” A. J. Khinchin ha dimostrato i seguenti teoremi, validi quando l' Hamiltoniana del sistema e' somma di Hamiltoniane di singola particella, simili ai teoremi utilizzati nella legge dei grandi numeri

La probabilita' che l' osservabile f si distacchi dal suo valore medio $< f >$ per una quantita' a soddisfa

$$Prob\left(\left|\bar{f}- < f > \right| > a\right) < \frac{4}{a}(< |f- < f > | >$$

Poiche' per la disuguaglianza di Schwatz

$$< |f- < f > | > \leq < (f- < f >)^2 >^{1/2}$$

possiamo anche scrivere (indicando la varianza $< (f- < f >)^2 >= \sigma^2$

$$Prob\left(\left|\bar{f}- < f > \right| > a\right) < \frac{4}{a}\sigma$$

e dividendo per $< f >$ le condizioni della probabilita'

$$Prob\left(\left|\frac{\bar{f}}{< f >} - 1\right| > \frac{a}{< f >}\right) < \frac{4}{a}\sigma$$

Ricordandoci che per variabili indipendenti, la media e σ^2 scalano entrambe con N, e scegliendo $a = \sigma^{3/2}$,

$$Prob\left(\left|\frac{\bar{f}}{< f >} - 1\right| > \frac{K_1}{N^{1/4}}\right) < \frac{K_2}{N^{1/4}}$$

dove K_1 e K_2 sono due costanti positive arbitrarie. Quindi la differenza tra la media nel tempo e la media statistica tende a zero per $N \to \infty$.

E' interessante notare che la stessa derivazione vale anche per f. In altre parole

$$Prob\left(\left|\frac{f}{< f >} - 1\right| > \frac{K_3}{N^{1/4}}\right) < \frac{K_4}{N^{1/4}}$$

che indica che le osservabili fisicamente rilevanti sono automedianti per grandi valori di N. Ma se sono automedianti, e' lecito supporre che T non debba essere particolarmente grande.

I teoremi di Khinchin sono basati sulla ipotesi di Hamiltoniana somma di Hamiltoniane indipendenti. Ma se i sistemi a cui siamo interessati interagiscono a range corto e' possibile considerare il sistema studiato come somma di sottosistemi indipendenti, recuperando nel limite termodinamico le ipotesi di Khinchin. Un ulteriore esempio che conoscete e' fornito dai modi normali, dove una opportuna trasformazione elimina tutte le interazioni tra le particelle a favore di modi normali indipendenti.

Armati di queste considerazioni, siamo pronti per affrontare la meccanica statistica degli insiemi vera e propria.