

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Corso di Laurea Triennale in Matematica

Tesi di Laurea in Fisica Matematica

**DAL FORMALISMO
HAMILTONIANO ALLA
MECCANICA STATISTICA**

Relatore:
Chiar.mo Prof.
ANDRÉ MARTINEZ

Presentata da:
LARA MORUZZI

Sessione Unica
Anno Accademico 2017/2018

Indice

Introduzione	iii
1 Nozioni preliminari	1
1.1 Basi di meccanica canonica	1
1.2 Teoria ergodica	4
1.2.1 Media spaziale e temporale	4
1.2.2 Teorema del ritorno di Poincaré	6
1.2.3 Il postulato di Gibbs	8
1.2.4 Caso di un sistema isolato	9
2 Meccanica statistica microcanonica	11
2.1 Introduzione	11
2.2 Spazio delle fasi finito e discreto	12
2.3 Commutatori magnetici	13
2.4 Entropia microcanonica	13
3 Meccanica statistica canonica	15
3.1 Sistema non isolato nel caso discreto	15
3.2 Entropia massima e temperatura statistica	16
3.3 Reservoir di energia	17
3.4 Formalismo canonico	18
3.5 Esempi	21
3.5.1 Oscillatore armonico lineare	21
3.5.2 Oscillatore quadratico	21
3.5.3 Oscillatori multipli indipendenti	22
3.5.4 Reservoir commutatrici	22
Bibliografia	25

Introduzione

In fisica, la meccanica statistica consiste nell'applicare la teoria delle probabilità al comportamento termodinamico di sistemi composti da un grande numero di particelle. In particolare si tratta di ritrovare le quantità macroscopiche della termodinamica a partire da nozioni microscopiche. In questa tesi non tratteremo la parte termodinamica per dare più spazio a quella probabilistica: nel primo capitolo l'obiettivo sarà quello di enunciare e dimostrare il Teorema del ritorno di Poincaré. Per fare ciò andremo a richiamare i concetti fondamentali della Meccanica Canonica tra i quali la funzione Hamiltoniana $H(q, p, t)$, il sistema di Hamilton (H) per poi definire il flusso hamiltoniano $\phi_t(q, p)$ ed arrivare infine al ben noto Teorema di Liouville.

Successivamente tratteremo la Teoria Ergodica all'interno della quale verranno definite la media temporale \bar{f} e quella spaziale $\langle f \rangle$. Daremo anche alcune basi di probabilità che ci serviranno per definire la *densità degli stati* $d\rho_t(q, p)$.

Partendo dalla nozione di *ensemble statistico*, nel secondo e terzo capitolo mostreremo le caratteristiche di due importanti campi della meccanica statistica: la *meccanica statistica microcanonica* e quella *canonica*. Introduciamo questi argomenti con le seguenti osservazioni: i *macrostat*i di un sistema sono descritti da quantità macroscopiche come l'energia totale, il numero totale di molecole o la densità media delle particelle per unità di volume. Tutto ciò è in contrasto con il *microstato* del sistema, cioè lo stato microscopico preciso in cui possono essere utilizzate le leggi della meccanica classica. Un certo macrostato corrisponde solitamente ad un ampio insieme di microstati compatibili.

L'*ensemble microcanonico* descrive un sistema isolato con energia E , volume V e numero di particelle N costanti e quindi non scambia materia o energia con il resto dell'universo. Definiremo anche l'*entropia* di un tale sistema (che può solo aumentare durante il moto, lo stato di massima entropia del sistema corrispondendo allo stato di equilibrio termodinamico).

L'*ensemble canonico* invece, descrive un sistema non isolato ma in equilibrio termico con lo spazio circostante, quindi con numero di particelle N , volume

V e temperatura T costanti, ma con energia E non costante e che quindi può scambiare energia con altri sistemi. Ci interesserà molto il caso di due sistemi accoppiati A e B , infatti osserveremo gli scambi di energia E tra loro; inoltre tratteremo il caso particolare del *reservoir di energia*, cioè in cui uno dei due sistemi presi in considerazione sia molto più grande dell'altro. Infine analizzeremo qualche semplice esempio di statistica canonica.

Capitolo 1

Nozioni preliminari

1.1 Basi di meccanica canonica

Il cosiddetto Formalismo Hamiltoniano coincide con la riformulazione della meccanica di Lagrange nello spazio delle fasi, ovvero consiste nel trasformare le equazioni di Eulero-Lagrange (di grado due) in un sistema di grado uno, in modo da rendere più maneggevole il sistema considerato. Diamo alcune ipotesi preliminari: sia

L una lagrangiana ($L = T - V$ dove T è l'energia cinetica e V l'energia potenziale),

$L : \Omega \times \mathbb{R}^d \times [t_0, t_1] \xrightarrow{C^\infty} \mathbb{R}$ dove Ω è un aperto di \mathbb{R}^d e d è il numero di gradi di libertà

$(q, \dot{q}, t) \longmapsto L(q, \dot{q}, t)$

Definizione 1.1.1. Per L che soddisfa la seguente ipotesi: $\forall (q, t) \in \Omega \times [t_0, t_1]$ l'applicazione $\mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}^d$ che associa $\dot{q} \longmapsto \nabla_{\dot{q}} L(q, \dot{q}, t)$ è un diffeomorfismo globale su \mathbb{R}^d , si pone:

$$H(q, p, t) := \langle p, y(q, p, t) \rangle - L(q, y(q, p, t), t) = v.c._{\dot{q}}(\langle p, \dot{q} \rangle - L(q, \dot{q}, t)) \quad (1.1)$$

dove $v.c._{\dot{q}}$ è il valore critico rispetto a \dot{q}

e $H : \Omega \times \mathbb{R} \times [t_0, t_1] \xrightarrow{C^\infty} \mathbb{R}$ è la *trasformata di Legendre* di L .

Un risultato che vale la pena di ricordare è il seguente:

Teorema 1.1.2. (i) Sia $q : [t_0, t_1] \xrightarrow{C^2} \mathbb{R}^d$
 $t \longmapsto q(t)$ e sia

$$p(t) := (\nabla_{\dot{q}} L)(q(t), \dot{q}(t), t) \quad (1.2)$$

l'impulso generalizzato. Se $q(t)$ è soluzione di Eulero-Lagrange:

$$\frac{d}{dt}[(\nabla_{\dot{q}}L)(q, \dot{q}, t)] = (\nabla_q L)(q, \dot{q}, t), \quad (1.3)$$

allora la coppia $(q(t), p(t))$ è soluzione del sistema di Hamilton:

$$(H) : \begin{cases} \dot{q} = \nabla_p H(q, p, t) \\ \dot{p} = -\nabla_q H(q, p, t) \end{cases} \quad (1.4)$$

(ii) Reciprocamente se un'applicazione $[t_0, t_1] \xrightarrow{C^2} \mathbb{R}^{2d}$
 $t \mapsto (q(t), p(t))$ è soluzione di (H), allora $q(t)$ è soluzione di $(E - L)$ e
 $p(t) = (\nabla_{\dot{q}}L)(q(t), \dot{q}(t), t)$.

Proposizione 1.1.3. Se $H = H(q, p)$ è indipendente dal tempo e $(q(t), p(t))$ è soluzione di (H), allora $H(q(t), p(t))$ è costante, cioè indipendente dal tempo t .

Corollario 1.1.4. Supponiamo che H sia indipendente dal tempo. Sia $q(t)$ soluzione di $(E - L)$. Allora $H(q, (\nabla_{\dot{q}}L)(q, \dot{q}))$ è un integrale primo del moto (*Integrale primo di Jacobi*).

Consideriamo ora $H = H(q, p)$ indipendente dal tempo, ben definita e C^∞ su $\Omega \times \mathbb{R}$. Denotiamo $\phi_t(q_0, p_0) = (q(t, q_0, p_0), p(t, q_0, p_0))$ come unica soluzione di

$$(H) : \begin{cases} \dot{q} = (\nabla_p H)(q, p) \\ \dot{p} = -(\nabla_q H)(q, p) \\ q(0) = q_0 \\ p(0) = p_0 \end{cases} \quad (1.5)$$

definita sull'intervallo $] -T_0, T_1[$ *massimale* con $T_0, T_1 \in]0, +\infty]$, $T_k = T_k(q_0, p_0)$ con $k = 0, 1$ e diamo questa importante definizione:

Definizione 1.1.5. Una *curva di fase* passante per (q_0, p_0) è un insieme del tipo $\{\phi_t(q_0, p_0); t \in] -T_0, T_1[\}$.

Osservazione 1.1.6. Ne esiste una sola. Se due curve di fase si incontrano, allora coincidono.

Teorema 1.1.7 (Proprietà di flusso). Sia $s \in] -T_0, T_1[$ e sia $t \in] -T_0 - s, T_1 - s[$.

$$\Rightarrow \Phi_{t+s}(q_0, p_0) = \Phi_t(\Phi_s(q_0, p_0)) \quad (1.6)$$

Siamo quindi pronti per dare la definizione di trasformazione canonica:

Definizione 1.1.8. Siano due aperti $\Omega, \Omega' \in \mathbb{R}^{2d}$ e sia $\chi : \Omega \xrightarrow{C^1} \Omega'$ $(q, p) \mapsto \chi(q, p) = (q', p')$ diffeomorfismo. χ è una *trasformazione canonica* $\Leftrightarrow \forall [t_0, t_1] \ni t \xrightarrow{C^1} (q(t), p(t))$ e $\forall H : \Omega \xrightarrow{C^1} \mathbb{R}$ $(q, p) \rightarrow H(q, p)$ si ha l'equivalenza tra i due sistemi di Hamilton: $(H) :$

$$\begin{cases} \dot{q} = (\nabla_p H)(q(t), p(t)) \\ \dot{p} = -(\nabla_q H)(q(t), p(t)) \end{cases} \Leftrightarrow (H') : \begin{cases} \dot{q}' = (\nabla_{p'} H')(q'(t), p'(t)) \\ \dot{p}' = -(\nabla_{q'} H')(q'(t), p'(t)) \end{cases} \quad \text{dove}$$

$(q'(t), p'(t)) = \chi(q(t), p(t))$ e $H' = H \circ \chi^{-1}$.

Sia ora $H = H(q, p)$ una Hamiltoniana - cioè la trasformata di Legendre nel caso in cui L sia la lagrangiana di un sistema meccanico - indipendente dal tempo.

Definizione 1.1.9. Per $(q, p) \subset \Omega \subset \mathbb{R}^{2d}$ aperto limitato, sia

$$\phi_t(q, p) := (\exp(tF_H))(q, p) \quad (1.7)$$

il *flusso hamiltoniano* dove $F_H = (\nabla_p H, -\nabla_q H)$. Se H è C^∞ , anche l'applicazione $(t, q, p) \mapsto \phi_t(q, p)$ è C^∞ .

In particolare per ogni t fissato abbastanza piccolo, l'applicazione $\phi_t : (q, p) \mapsto \phi_t(q, p)$ è anche un diffeomorfismo locale su \mathbb{R}^{2d} . Si può provare il seguente teorema:

Teorema 1.1.10. ϕ_t è una trasformazione canonica.

E' molto importante il seguente corollario, soprattutto nell'ambito delle nostre argomentazioni.

Corollario 1.1.11 (Teorema di Liouville). Φ_t conserva il volume in \mathbb{R}^{2d} . Cioè $\forall \Omega \subset \mathbb{R}^{2d}$ aperto,

$$\text{vol}(\phi_t(\Omega)) = \text{vol}(\Omega) \quad (1.8)$$

Dimostrazione. Consideriamo χ canonica. Abbiamo:

$$\text{vol}(\chi(\Omega)) = \iint_{\chi(\Omega)} dqdp = \iint_{\Omega} |\det d\chi(q, p)| dqdp \quad (1.9)$$

e, dato che $|\det d\chi(q, p)| = 1$ otteniamo:

$$\text{vol}(\chi(\Omega)) = \iint_{\Omega} dqdp = \text{vol}(\Omega) \quad (1.10)$$

□

Osservazione 1.1.12. Come applicazione alla teoria cinetica dei gas, il teorema di Liouville implica che esistono un'infinità di tempi $t_1 < t_2 < \dots < +\infty$ tali che, per $t = t_k$, tutte le particelle di gas ritornano vicine alla loro posizione iniziale.

Questo è alla base del teorema che andremo ad analizzare nel capitolo seguente e che è proprio all'origine dell'elaborazione della meccanica statistica.

1.2 Teoria ergodica

1.2.1 Media spaziale e temporale

Cominciamo considerando la media temporale di un singolo sistema meccanico con una funzione hamiltoniana indipendente dal tempo. Il sistema ha N gradi di libertà e la sua posizione nello spazio delle fasi Γ al tempo t è:

$$X(t) = (q_1(t), p_1(t), \dots, q_N(t), p_N(t)) \quad (1.11)$$

dove (q_i, p_i) sono le variabili canoniche.

Osservazione 1.2.1. Una soluzione traccia una *traiettoria* nello spazio delle fasi; inoltre le traiettorie sono incluse nell'insieme di livello dell'energia di costante H .

La traiettoria $X(t) := \phi_t(q, p)$ è una curva nello spazio delle fasi Γ parametrizzata col tempo t .

Definizione 1.2.2. Per ogni funzione $f : \Gamma \ni X \mapsto f(X) \in \mathbb{R}$ la *media temporale* di $f(X)$ lungo la traiettoria $\{X(t); t \geq 0\}$ è data da

$$\bar{f} \equiv \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(X(t)) dt \quad (1.12)$$

a patto che il limite esista.

Introduciamo prima alcuni fondamenti di probabilità:

Definizione 1.2.3. Uno *spazio misurabile* è una coppia (Ω, \mathcal{F}) dove:

- i) Ω è un insieme non vuoto;
- ii) \mathcal{F} è una σ -algebra su Ω , ossia \mathcal{F} è una famiglia non vuota di sottoinsiemi di Ω che soddisfa le seguenti proprietà:
 - a) se $A \in \mathcal{F}$ allora $A^c := \Omega \setminus A \in \mathcal{F}$;
 - b) l'unione numerabile di elementi di \mathcal{F} appartiene ad \mathcal{F} .

Definizione 1.2.4. Una *misura* sullo spazio misurabile (Ω, \mathcal{F}) è una funzione

$\mu : \mathcal{F} \rightarrow [0, +\infty]$ tale che:

i) $\mu(\emptyset) = 0$;

ii) μ è σ -additiva su \mathcal{F} , ossia per ogni successione $(A_n)_{n \in \mathbb{N}}$ di elementi disgiunti di \mathcal{F} vale

$$\mu\left(\bigcup_{n=1}^{\infty} A_n\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(A_n) \quad (1.13)$$

Definizione 1.2.5. Una *variabile aleatoria* (v.a.) su uno spazio di probabilità (Ω, \mathcal{F}, P) , cioè uno spazio con misura $(\Omega, \mathcal{F}, \mu)$ in cui $\mu(\Omega) = 1$ e $\mu = P$ misura di probabilità, a valori in \mathbb{R}^d è una funzione $X : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^d$ tale che $X^{-1}(\mathcal{B}_d) \subseteq \mathcal{F}$, cioè $(X \in H) \in \mathcal{F} \forall H \in \mathcal{B}_d$ boreliano.

Definizione 1.2.6. Sia X una v.a. su (Ω, \mathcal{F}, P) a valori in \mathbb{R}^d e $B \in \mathcal{F}$ con $P(B) > 0$. Allora la *distribuzione di X condizionata a B* è la distribuzione definita da

$$\mu_{X|B}(H) := P(X \in H|B) = \frac{P((X \in H) \cap B)}{P(B)}, H \in \mathcal{B}_d. \quad (1.14)$$

Teorema 1.2.7 (Teorema del Limite Centrale). Sia $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ una successione di v.a. reali indipendenti, identicamente distribuite in $L^2(\Omega, P)$ (sommabili). Allora la successione $(G_n)_{n \in \mathbb{N}}$ ottenuta normalizzando la media μ e la varianza σ :

$$G_n := \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{k=1}^n \frac{X_k - \mu}{\sigma} \quad (1.15)$$

converge in distribuzione ad una v.a. con distribuzione normale standard:

$$G_n \xrightarrow{d} X \sim \mathcal{N}_{0,1}. \quad (1.16)$$

Osservazione 1.2.8. Se, in qualche senso, la traiettoria $\{X(t), t \geq 0\}$ ricopre sufficientemente bene l'insieme di livello Σ_E di energia E , ci si può aspettare che:

$$\mu(A) = Prob\{X \in A\} \quad (1.17)$$

e

$$\bar{f} = \int_{\Sigma_E} f d\mu \quad (1.18)$$

Questo è il soggetto della cosiddetta *teoria ergodica*.

1.2.2 Teorema del ritorno di Poincaré

Definizione 1.2.9. Sia $D \subseteq \Gamma$. Il volume di D è

$$\text{vol}(D) = \iint_D dqdp \quad (1.19)$$

dove $p = p_1, \dots, p_N$ e $q = q_1, \dots, q_N$. D è *limitato* se $\text{vol}(D) < \infty$.

Definizione 1.2.10. Uno sottoinsieme di Γ è *invariante* se tutte le traiettorie che vi si originano non lo abbandonano mai, cioè D è invariante se

$$\forall (q, p) \in D, \forall t, \phi_t(q, p) \in D \quad (1.20)$$

Esempio 1.2.11. Per esempio la separatrice nel diagramma dello spazio delle fasi per il pendolo (Figura 1.1) è la frontiera di uno spazio invariante finito.

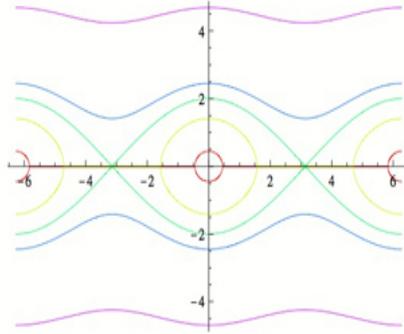


Figura 1.1: Spazio delle fasi del pendolo

Le variabili canoniche in (1.11) sono soluzione del sistema di Hamilton:

$$\frac{d}{dt}(q, p) = F(q, p) \quad (1.21)$$

dove $F(q, p) := (\frac{1}{m}p, -\nabla V(q))$ e $F : \mathbb{R}^{2d} \rightarrow \mathbb{R}^{2d}$ campo Hamiltoniano.

Sia E fissata, allora $\{H = E\}$ è invariante nel moto. Supponiamo $\nabla H \neq 0$ su $\{H = E\}$, allora si può definire una misura di superficie $d\sigma_E$ su $\{H = E\}$ indotta dalla misura di Lebesgue, in questo modo:

Definizione 1.2.12. $\forall \Omega \subset \{H = E\}$ aperto abbiamo:

$$\sigma_E(\Omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\epsilon} \text{vol}(\Omega_\epsilon) \quad (1.22)$$

con $\Omega_\epsilon = \bigcup_{|s| \leq \epsilon} (\exp s \frac{\nabla H}{|\nabla H|})(\Omega)$.
Quindi si pone:

$$\mu_E(\Omega) := \frac{1}{\Lambda(E)} \int_{\Omega} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|} \quad (1.23)$$

misura di Liouville con

$$\Lambda(E) = \int_{\{H=E\}} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|} \quad (1.24)$$

che supponiamo finito.

Abbiamo la seguente proposizione:

Proposizione 1.2.13. μ_E è invariante per $\exp(tF)$.

Dimostrazione. Utilizziamo questo lemma:

Lemma 1.2.14. Per ogni $f \in C^0$ vale

$$\int_{\{H=E\}} \frac{fd\sigma_E}{|\nabla H|} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\int_{\{H \leq E\}} f(q, p) dq dp \right) \quad (1.25)$$

Quindi, con $\phi_t = \exp tF$, abbiamo:

$$\int_{\{H=E\}} (f \circ \phi_t) d\mu_E = \frac{\partial}{\partial E} \int_{\{H \leq E\}} (f \circ \phi_t) dq dp \quad (1.26)$$

che, per Liouville, è uguale a

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\int_{\underbrace{\phi_t(\{H \leq E\})}_{\{H \leq E\}}} f dq dp \right) = \int_{\{H=E\}} f d\mu_E \quad (1.27)$$

□

Finalmente possiamo enunciare il teorema:

Teorema 1.2.15 (Del ritorno di Poincaré). Sia $\Omega \subset \{H = E\}$ con $\mu_E(\Omega) > 0$. Allora:

i) $\exists T_1 < T_2 < \dots < +\infty$ tale che

$$(\exp T_k F)(\Omega) \cap \Omega \neq \emptyset \quad (1.28)$$

con $k = 1, \dots, N$

ii) $\forall t_0$

$$\mu_E(\{(q, p) \in \Omega; \{\exp tF(q, p); t > t_0\} \cap \Omega = \emptyset\}) = 0 \quad (1.29)$$

Cioè, dopo qualsiasi tempo, quasi nessuna traiettoria può restare fuori da un intorno arbitrariamente piccolo della sua posizione iniziale.

Dimostrazione. i) Sia $A_t = (\exp tF)(\Omega) \subset \{H = E\}$. Inoltre $\mu_E(A_t) = \mu(\Omega) > 0$ e $\bigcup_{t>0} A_t \subset \{H = E\}$ con $\mu_E(\{H = E\}) = 1$. Allora $\exists 0 < t_1 < t_2$ tale che $A_{t_1} \cap A_{t_2} \neq \emptyset$ (altrimenti esisterebbero $(t_k)_{k \in \mathbb{N}}$ tali che gli A_{t_k} siano disgiunti a due a due e allora $\mu_E(\{H = E\}) = +\infty$). Allora $\exp t_1 F(A_{t_2-t_1} \cap \Omega) \neq \emptyset \Rightarrow A_{T_1} \cap \Omega \neq \emptyset$ avendo posto $T_1 = t_2 - t_1$.

Quindi esisteranno $0 < t_3 < t_4$ con $t_4 > T_1 + t_3 + 1$ tali che $A_{t_3} \cap A_{t_4} \neq \emptyset$ (altrimenti come sopra). Allora $A_{T_2} \cap \Omega \neq \emptyset$ con $T_2 = t_4 - t_3 > T_1 + 1$ e così via ricorsivamente. $\Rightarrow T_{k+1} > T_k + 1$ con $A_{T_k} \cap \Omega \neq \emptyset$.

ii) Sia $A = \{(q, p) \in \Omega; \{\exp tF(q, p); t > t_0\} \cap \Omega = \emptyset\}$.

Per assurdo se $\mu_E(A) \neq 0$, la i) implicherebbe che $\exists T_1 < T_2 < \dots < +\infty$ tale che $A_{T_h} \cap A \neq \emptyset \forall h$. Sia $q_h \in A_{T_h} \cap A$, quindi $q_h \in \Omega$ ed $\exists y_h \in (A \setminus q_h) = \exp T_h F(y_h)$. E questo è in contraddizione col fatto che $T_h > t_0$. \square

Tale teorema è però in contraddizione con la nostra percezione della realtà; un esempio tipico e rappresentativo è quello del gas contenuto in una parte di una scatola chiusa da una parete. Se la parete viene tolta, le particelle di gas si diffondono in tutta la scatola; ma, per il teorema di Poincaré, dopo un tempo abbastanza lungo tutte le particelle torneranno nella porzione iniziale della scatola (con posizioni e velocità diverse da quelle iniziali). Infatti, come accennavamo prima, il teorema ci dice che il sistema considerato può trovarsi in uno stato arbitrariamente vicino a quello di partenza dopo un tempo sufficientemente lungo.

1.2.3 Il postulato di Gibbs

Il matematico e fisico Willard Gibbs intuì che uno stato macroscopico corrisponde in realtà a molti stati microscopici che non si possono distinguere l'uno dall'altro a livello macroscopico. Infatti, per la nostra percezione statistica, per $N \gg 1$, non si riesce ad osservare il ritorno di Poincaré.

Un tale insieme di stati microscopici è chiamato *ensemble statistico*.

Andiamo adesso ad enunciare il principio più importante formulato da Gibbs:

Postulato fondamentale della meccanica statistica

All'equilibrio, se i valori delle grandezze macroscopiche dei gas (P, V, T) - cioè pressione, volume e temperatura - sono uguali, tutti gli stati dell'ensemble sono ugualmente probabili.

Osservazione 1.2.16. Tale ensemble si descrive con una misura di probabilità $d\rho_t(q, p)$ su \mathbb{R}^{2N} , chiamata *densità* (o densità degli stati).

$\forall \Omega \subset \mathbb{R}^{2N} : \int_{\Omega} d\rho_t(q, p)$ è la probabilità che, al tempo t , le variabili $(q, p) = (q_1, \dots, q_N; p_1, \dots, p_N)$, cioè posizioni e impulsi delle molecole, siano in Ω .

In particolare osserviamo che per il flusso hamiltoniano definito in (1.7), vale:

$$\int_{\Omega} d\rho_{t_0}(q, p) = \int_{\phi_t(\Omega)} d\rho_{t_0+t}(q, p) \quad (1.30)$$

e, all'equilibrio (cioè per $t_0 \rightarrow +\infty$), si deve avere

$$\int_{\Omega} d\rho_{\infty} = \int_{\phi_t(\Omega)} d\rho_{\infty} \quad (1.31)$$

cioè $d\rho_{\infty}(q, p)$ è invariante per il flusso.

L'idea è che questo valore $\int_{\Omega} d\rho_t(q, p)$ non dipenda dalla conoscenza esatta delle funzioni $q_k(t)$ e $p_k(t)$ con $1 < k < N$.

1.2.4 Caso di un sistema isolato

Consideriamo N, V, E fissati cioè numero di molecole, volume ed energia del sistema considerato. Siano $H = H(q, p)$ l'Hamiltoniana e $\nabla H \neq 0$ su $\Sigma_E = \{H = E\}$.

Ipotesi di Gibbs

All'equilibrio la densità è data dalla distribuzione uniforme sulla superficie di energia E , cioè:

$$d\rho(q, p) = \mu_E = \frac{1}{\Lambda_V(E)} \frac{\sigma_E}{|\nabla H|} \quad (1.32)$$

con

$$\Lambda_V(E) = \int_{\mathbb{V}^N \times \mathbb{R}^{3N} \cap \Sigma_E} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|} \quad (1.33)$$

con $\mathbb{V} \subset \mathbb{R}^3$ e $vol(\mathbb{V}) = V$.

In questo caso si parla di *ensemble microcanonico* e quindi di *densità microcanonica* che analizzeremo meglio nel prossimo capitolo.

Giustificeremo questa ipotesi tra poco ma prima osserviamo che è legata ad un'altra nozione, cioè:

Definizione 1.2.17 (Ipotesi ergodica). Il flusso ϕ_t è detto *ergodico* su Σ_E se e solo se per ogni f continua su Σ_E e per quasi tutte le coppie $(q, p) \in \Sigma_E$ si ha:

$$\frac{1}{T} \int_0^T f(\phi_t(q, p)) dt \xrightarrow{T \rightarrow +\infty} \int_{\Sigma_E} f d\mu_E. \quad (1.34)$$

Cioè la media temporale converge alla *media spaziale* $\langle f \rangle$.

Ovvero, in parole povere, nonostante in generale la media temporale e la media spaziale siano diverse, se la trasformazione è ergodica e la misura è invariante, allora la media temporale è uguale alla media spaziale quasi ovunque.

Abbiamo allora la seguente proposizione, che giustifica la (1.32):

Proposizione 1.2.18. Supponiamo che il flusso ϕ_t sia ergodico e che ρ sia invariante, allora l'unica misura di probabilità invariante è μ_E .

Dimostrazione. Infatti, nel caso in cui \mathbb{V} sia abbastanza grande e tale che $\Sigma_E \subset \mathbb{V}^N \times \mathbb{R}^{3N}$, abbiamo che

$$\frac{1}{T} \int_0^T \int_{\Sigma_E} (f \circ \phi_t) d\rho dt = \int_{\Sigma_E} \left(\frac{1}{T} \int_0^T f \circ \phi_t dt \right) d\rho \quad (1.35)$$

che, per $T \rightarrow +\infty$, tende a

$$\int_{\Sigma_E} \left(\int_{\Sigma_E} f d\mu_E \right) d\rho = \int_{\Sigma_E} f d\mu_E \quad (1.36)$$

D'altra parte

$$\frac{1}{T} \int_0^T \left(\int_{\Sigma_E} (f \circ \phi_t) d\rho \right) dt = \frac{1}{T} \int_0^T \left(\int_{\underbrace{\phi_t(\Sigma_E)}_{\Sigma_E}} \underbrace{f(\phi_t d\rho)}_{d\rho} \right) dt = \int_{\Sigma_E} f d\rho. \quad (1.37)$$

Quindi necessariamente $d\rho = d\mu_E$. □

Capitolo 2

Meccanica statistica microcanonica

2.1 Introduzione

Consideriamo lo spazio delle fasi del pendolo (Figura 1.1) e denotiamo l'area all'interno della separatrice con S . S è un sottospazio finito invariante, tuttavia non possiamo sostituire la media temporale con quella spaziale su S perché una traiettoria in quest'area conserva l'energia e quindi segue un insieme di livello di H . Infatti qualunque $H = E$ in S crea una decomposizione metrica di S in due sottospazi invarianti separati. La meccanica statistica fallirebbe se considerassimo il sottospazio più piccolo di S definito da $H \in [E_1, E_2]$ per due differenti valori dell'energia E_1, E_2 . Questo perché possiamo sempre trovare un valore intermedio tra E_1 ed E_2 che crea un'ulteriore decomposizione metrica. Per cui consideriamo il volume *infinitesimale* di uno spazio delle fasi in un intorno di $H = E$; sia il sottospazio:

$$D(E, \delta E) = \{X \in S : H(X) \in [E, E + \delta E]\} \quad (2.1)$$

Nell'esempio del pendolo in (Figura 1.1), questo corrisponde all'area tra due ellissi vicine di costante H . Osserviamo che in un sistema con una quantità conservata $H(X)$, le superfici di costante H riducono lo spazio delle fasi in porzioni di sottospazi invarianti; ciò contraddice l'ipotesi ergodica:

Questa ipotesi, infatti, si può applicare solo intorno ad una superficie di costante $H = E$. Argomenti analoghi si applicano ad altre quantità conservate come il *momento angolare* $\hat{M}(X)$, dove dobbiamo considerare le intersezioni:

$$D(E, \delta E, M, \delta M) = \{X \in S : H(X) \in [E, E + \delta E], \hat{M}(X) \in [M, M + \delta M]\} \quad (2.2)$$

e così via.

Finora la presenza di quantità conservate ci ha portato alle restrizioni necessarie in (2.2) sugli spazi D in cui l'ipotesi ergodica potesse essere applicata. Nella meccanica statistica *microcanonica* possiamo supporre che queste condizioni siano altrettanto valide. È interessante notare che la (2.2) dipenda solo dal macrostato del sistema.

In poche parole la meccanica statistica microcanonica implica che le proprietà statistiche delle traiettorie con le stesse E ed M e così via, siano identiche. Adesso considereremo le conseguenze della meccanica statistica microcanonica nella più semplice impostazione dei sistemi, ovvero con uno spazio delle fasi finito e discreto.

2.2 Spazio delle fasi finito e discreto

In questa sezione analizziamo una classe di sistemi con uno spazio delle fasi Γ finito e discreto. I vantaggi di questo tipo di spazi in meccanica statistica sono i seguenti:

- la misura di probabilità si riduce ad un numero finito di possibilità;
- i valori delle quantità conservate possono cambiare solo in passi finiti;
- necessariamente tutti i sottoinsiemi di Γ sono finiti.

Sia Γ un insieme finito (spazio delle fasi) e $H : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ come di consueto l'Hamiltoniana. Assumiamo che l'unica quantità conservata in sistemi siffatti sia l'energia data da $H(X) = E$. Consideriamo E come fissata e denotiamo con $\omega(E)$ il numero di stati che hanno energia E . Lo spazio delle fasi ammissibile è quindi

$$D(E) = \{X \in \Gamma : H(X) = E\} \quad (2.3)$$

e

$$\omega(E) = \text{vol}(D) \quad (2.4)$$

vale se $\text{vol}(D)$ corrisponde al numero di stati in D .

Per definizione, la probabilità microcanonica per ogni specifico stato $X \in \Gamma$ è zero se $X \notin D$ ed è uguale ad una costante se $X \in D$, quindi μ_E diventa:

$$\mu_E(X) = \text{Prob}\{X|H = E\} = \begin{cases} 0, & \text{se } H(X) \neq E \\ \frac{1}{\omega(E)}, & \text{se } H(X) = E \end{cases} \quad (2.5)$$

ovvero la *densità microcanonica* per uno spazio delle fasi discreto.

Osservazione 2.2.1. Due stati X_1 e X_2 che hanno la stessa energia hanno anche la stessa probabilità.

Infatti (Principio di ragione insufficiente), non abbiamo ragione di distinguere in probabilità diversi stati che condividono gli stessi valori per quantità conservate.

2.3 Commutatori magnetici

L'esempio più semplice in cui può essere trattata la meccanica statistica microcanonica è dato da un insieme di N commutatori s_i , ognuno dei quali può stare precisamente in due stati, chiamati $s_i = -1$ ("off") o $s_i = +1$ ("on"). Lo stato X è descritto dagli N numeri binari s_i e il corrispondente spazio delle fasi consiste in 2^N possibili combinazioni. La funzione Hamiltoniana è la seguente sommatoria:

$$H(X) = \sum_{i=1}^N s_i \quad (2.6)$$

che varia da $-N$ a $+N$ in passi di due. Questa è la versione 1-dimensionale di un modello semplice conosciuto come *Modello di Ising*, definito su un insieme discreto di variabili, libere di assumere i valori $+1$ o -1 .

Per N piccolo è facile numerare tutti gli stati e le loro energie. Questo andamento è fortemente rafforzato per N più grande, cioè ci sono più stati ad energie intermedie che ad energie estreme. Ci sono anche meno valori energetici rispetto agli stati perché i macrostati energetici possono coprire diversi microstati.

In parole povere tutto ciò dipende dal macrostato, cioè dal valore di E . Per $E = \pm 2$ c'è solo uno stato possibile; per $E = 0$ i due stati intermedi sono entrambi possibili ed egualmente probabili per il Principio di ragione insufficiente.

2.4 Entropia microcanonica

Supponiamo di avere un sistema isolato generale, allora il nostro obiettivo è quello di definirne l'entropia.

Consideriamo infatti la densità in (1.32): $d\rho(q, p) = \frac{1}{\Lambda_V(E)} \frac{\sigma_E}{|\nabla H|}$ e facciamo alcune considerazioni:

Seguendo la definizione usuale dell'entropia di Shannon (o di informazione) se avessimo $d\rho = f(q, p)dqdp$ assolutamente continua, con $f > 0$, allora

definiremmo l'entropia in questo modo:

$$S = - \int f \ln f dqdp. \quad (2.7)$$

Nel nostro caso, però, tutto si concentra su Σ_E munito della misura $\frac{d\sigma_E}{|\nabla H|}$ invariante per il flusso, e quindi è naturale che si usi essa al posto di $dqdp$.

Usando che $d\rho(q, p) = \frac{1}{\Lambda_V(E)} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|}$ possiamo perciò definire per analogia:

Definizione 2.4.1. Si chiama *entropia* la quantità,

$$S(E) = - \int \frac{1}{\Lambda_V(E)} \left(\ln \frac{1}{\Lambda_V(E)} \right) \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|} \quad (2.8)$$

cioè:

$$S(E) = \ln \Lambda_V(E). \quad (2.9)$$

Facciamo adesso qualche richiamo sulla termodinamica:

Ricordiamo che, essendo S l'entropia, V il volume e $U = U(S, V)$ l'*energia interna* - cioè la somma dell'energia cinetica e di quella potenziale - del sistema in esame, allora

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad (2.10)$$

è la *temperatura* del sistema.

Consideriamo adesso anche la pressione P del sistema e, per il Primo Principio della Termodinamica, $dU = TdS - PdV$ e quindi:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{1}{T}PdV. \quad (2.11)$$

Se $S = S(U, V)$, allora:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}. \quad (2.12)$$

Nel nostro caso $S = S(E)$, l'energia $E = U$ e V è costante, quindi è naturale porre:

$$\frac{1}{T} = S'(E) = \frac{\Lambda'_V(E)}{\Lambda_V(E)} \quad (2.13)$$

cioè, si può definire:

Definizione 2.4.2. Si chiama *temperatura microcanonica* la quantità,

$$T = \frac{\Lambda_V(E)}{\Lambda'_V(E)}. \quad (2.14)$$

Capitolo 3

Meccanica statistica canonica

In questo capitolo ci occupiamo del caso di un sistema non isolato in equilibrio termico con un sistema più grande chiamato *reservoir*, quindi con numero di particelle N , volume V e temperatura T costanti, ma con energia E non costante. Tutto ciò descrive *l'ensemble canonico*, come vedremo meglio nella sezione 3.5.

Faremo prima un excursus per quanto riguarda il caso discreto.

3.1 Sistema non isolato nel caso discreto

Torniamo al sistema considerato nella sezione 2.2, cioè con $\omega(E)$ come in (2.3),(2.4), allora in questo caso *l'entropia* è definita come

$$S(E) = \ln \omega(E) \quad (3.1)$$

che cresce con $\omega(E)$.

Consideriamo adesso due sistemi indipendenti A e B tali che il numero totale di stati con $H_A(X_A) = E_A$ e $H_B(X_B) = E_B$ sia dato dalla funzione in due variabili:

$$\omega(E_A, E_B) = \omega_A(E_A)\omega_B(E_B). \quad (3.2)$$

Questo perché per ogni stato ammissibile X_A possiamo scegliere qualcuno degli stati ammissibili del sistema B e di questi ce ne sono $\omega_B(E_B)$.

L'entropia corrispondente è:

$$S(E_A, E_B) = \ln \omega(E_A, E_B) = S_A(E_A) + S_B(E_B). \quad (3.3)$$

Osserviamo che l'entropia è *additiva* nei sistemi indipendenti, invece $\omega(E_A, E_B)$ è *moltiplicativa*. La situazione è molto più interessante quando i sistemi sono

accoppiati. Infatti la più semplice forma di accoppiamento permette all'energia di essere scambiata tra A e B tramite un elemento che inseriamo mentalmente tra i due sistemi; esso non aggiunge nuovi elementi allo stato dello spazio e non aggiunge nuovi termini all'Hamiltoniana.

Lo stato comune è l'unione di X_A e X_B , lo spazio delle fasi comune è il prodotto tra Γ_A e Γ_B e l'Hamiltoniana comune è la somma:

$$H(X_A, X_B) = H_A(X_A) + H_B(X_B). \quad (3.4)$$

Ora ci chiediamo quale sia la probabilità di un particolare stato X_A del primo sistema sotto la condizione che il sistema comune AB soddisfi l'equazione $H = E$. Non stiamo specificando $H_A = E_A$ o $H_B = E_B$ individualmente ma solo la loro somma.

La conservazione dell'energia richiede che se un sistema A è in uno stato particolare X_A con un'energia $H_A(X_A) = E_A$, allora il sistema B deve essere in uno stato X_B tale che $H_B(X_B) = E - E_A$. Ognuno di questi stati del sistema B è egualmente probabile e quindi

$$Prob\{X_A|H = E\} = \frac{\omega_B(E - H_A(X_A))}{Z(E)} \quad (3.5)$$

cioè la *probabilità del microstato* X_A e

$$Prob\{H_A = E_A|H = E\} = \frac{\omega_A(E_A)\omega_B(E - E_A)}{Z(E)} \quad (3.6)$$

cioè la *probabilità del macrostato* $H_A = E_A$; dove $Z(E)$ è la *costante di normalizzazione* - o funzione di partizione come vedremo in seguito - tale che

$$\sum_{X_A \in \Gamma_A} Prob\{X_A|H = E\} = 1 \iff Z(E) = \sum_{X_A \in \Gamma_A} \omega_B(E - H_A(X_A)). \quad (3.7)$$

3.2 Entropia massima e temperatura statistica

Per un sistema accoppiato con energia $H = E$ una naturale definizione di un macrostato è la *scissione di energia*, cioè la partizione di

$$E = E_A + E_B \quad (3.8)$$

Potremmo chiederci quale sia la più probabile scissione di energia, cioè quale valore di E_A sia più probabile che si possa verificare. Esso si può trovare massimizzando

$$\max_{E_A} [\omega_A(E_A)\omega_B(E - E_A)] \quad (3.9)$$

che è il numero di stati del sistema comune AB con energia E_A . Equivalentemente possiamo massimizzare il logaritmo di questa espressione e quindi calcolare:

$$\max_{E_A} [S_A(E_A) + S_B(E - E_A)]. \quad (3.10)$$

Per grandi sistemi (cioè se $N_A, N_B \gg 1$) il massimo si risconterà in E_A^* , dove

$$S'_A(E_A^*) = S'_B(E - E_A^*). \quad (3.11)$$

Possiamo quindi definire la *temperatura statistica* coerentemente con quanto visto in (2.14):

$$S'(E) = \frac{1}{T} \quad (3.12)$$

supponendo che i due sistemi considerati abbiano la stessa temperatura $T_A = T_B$ al massimo macrostato probabile. In realtà *l'inversa* della temperatura statistica $\beta = \frac{1}{T}$ ci sarà più utile.

Osservazione 3.2.1. Il macrostato con (2.27) è il più probabile, ma questo non vuol dire che gli altri macrostati non possano verificarsi, saranno solamente meno probabili. Infatti, possiamo esprimere *l'entropia massima* come

$$S^* = S_A(E_A^*) + S_B(E - E_A^*). \quad (3.13)$$

Quindi dalle (2.24),(2.25) e con $\omega = \exp(S)$ segue

$$\frac{\text{Prob}\{H_A = E_A | E\}}{\text{Prob}\{H_A = E_A^* | E\}} = \exp(S_A(E_A^*) + S_B(E - E_A^*) - S^*). \quad (3.14)$$

Osserviamo che per grandi sistemi l'esponente assume valori negativi molto piccoli ad energie differenti da E_A^* .

3.3 Reservoir di energia

Consideriamo adesso, come accennavamo all'inizio del capitolo, un sistema non isolato A in equilibrio termico con un sistema molto più grande B , cioè l'unione dei due sistemi soddisfa la meccanica statistica microcanonica. Inoltre supponiamo che la temperatura T di B , definita come in precedenza, sia costante. Quindi le grandezze N, V, T sono fisse ma non E . La distribuzione per X_A definisce la *meccanica statistica canonica*.

Esaminiamo appunto due sistemi accoppiati in cui uno sia molto grande,

cioè $N_B \gg N_A$, e senza restrizioni di dimensione per il sistema A . B è chiamato *reservoir di energia* per A .

Per comprendere la definizione riscriviamo le (2.20), (2.21) per la probabilità di X_A in termini dell'entropia del sistema B , cioè

$$Prob\{X_A|E\} = \frac{\exp(S_B(E - E_A))}{Z(E)} \quad (3.15)$$

con $E_A = H_A(X_A)$.

È lecito supporre che $S_B(E - E_A)$ vari lentamente rispetto ad E_A , allora possiamo ottenere, con lo sviluppo di Taylor, l'approssimazione:

$$S_B(E - E_A) \approx S_B(E) - \underbrace{S'_B(E)}_{\frac{1}{T_B}} E_A \quad (3.16)$$

e quindi

$$\exp S_B(E - E_A) \approx \exp(S_B(E) - \beta_B E_A) \quad (3.17)$$

e allora la $Prob\{X_A|E\}$ è proporzionale a $\exp(-\beta_B E_A)$.

Se tale proporzionalità è valida, le (3.19), (3.20) semplificano enormemente il calcolo delle probabilità del sistema A . L'accuratezza di questa approssimazione dipende dal fatto che i cambiamenti in S_B siano o meno trascurabili rispetto ad E_A .

Consideriamo ora un grande sistema C soggetto ad una distribuzione microcanonica. Potremmo dividere C in due sottoinsiemi A e B tali che $C = AB$. B ha le stesse ipotesi precedenti - cioè è ancora molto grande - e potremmo vedere A come sistema principale in contatto con la fonte $B = C \setminus A$. Questo funzionerebbe se la funzione Hamiltoniana totale per C si dividesse in due parti indipendenti per A e B .

Esempio 3.3.1. Infatti possiamo vedere una singola molecola di aria (sistema A) in una stanza in contatto con una riserva B formata da tutte le altre molecole.

3.4 Formalismo canonico

In analogia col capitolo precedente, si descrive la meccanica statistica all'equilibrio del sistema più piccolo nel seguente modo:

Definizione 3.4.1 (Ensemble canonico). La *distribuzione di probabilità canonica* di un sistema in contatto con una fonte di energia è

$$d\rho = \frac{1}{Z(\beta)} \exp(-\beta H(q, p)) dqdp = \rho(q, p) dqdp \quad (3.18)$$

dove $H(q, p)$ è l'Hamiltoniana del sistema più piccolo, β è la *temperatura canonica inversa* del sistema e il fattore di normalizzazione

$$Z(\beta) = \int \exp(-\beta H(q, p)) dqdp \quad (3.19)$$

viene chiamato *funzione di partizione*.

Osservazione 3.4.2. Notiamo ancora una volta che la probabilità di uno stato X dipende solo dalla sua energia e se $\beta > 0$ allora gli stati energetici bassi sono più probabili di quelli alti e viceversa.

Definizione 3.4.3. Definiamo *l'energia media* del sistema come

$$U := \langle H \rangle = \frac{1}{Z} \int H(q, p) \exp(-\beta H) dqdp. \quad (3.20)$$

Data appunto l'energia U del sistema e la funzione di partizione $Z(\beta)$, vale la seguente relazione:

Proposizione 3.4.4.

$$U = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta}. \quad (3.21)$$

Dimostrazione. Infatti,

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \int H(q, p) \exp(-\beta H(q, p)) dqdp \quad (3.22)$$

e quindi:

$$-\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z(\beta)} \int H(q, p) \exp(-\beta H(q, p)) dqdp \quad (3.23)$$

che corrisponde appunto ad U . \square

Definizione 3.4.5. La *varianza dell'energia* è definita come:

$$\langle (H - U)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{-\partial U}{\partial \beta}. \quad (3.24)$$

Osservazione 3.4.6. In termini di temperatura canonica $T = \frac{1}{\beta}$ otteniamo

$$\langle (H - U)^2 \rangle = T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \quad (3.25)$$

cioè la *capacità termica* $\frac{\partial U}{\partial T}$ non è mai negativa.

Adesso andiamo a fare alcune considerazioni in merito *all'entropia canonica*.

Riprendiamo l'entropia definita in (2.7) e con $f = \frac{1}{Z(\beta)} \exp(-\beta H)$ e $-\ln f = \ln Z + \beta H$, otteniamo

$$S = \frac{1}{Z} \int \exp(-\beta H) (\ln Z + \beta H) dq dp \quad (3.26)$$

e quindi si può calcolare che

$$S = \ln Z + \beta \langle E \rangle \quad (3.27)$$

Proposizione 3.4.7. Date la temperatura T e la funzione di partizione Z abbiamo la seguente relazione per l'entropia:

$$S = \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z \quad (3.28)$$

Dimostrazione.

$$\frac{\partial}{\partial T} T \ln Z = \ln Z + \frac{T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \quad (3.29)$$

e

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{T^2} \int H \exp(-\beta H) \quad (3.30)$$

quindi

$$\frac{\partial}{\partial T} T \ln Z = \ln Z + \frac{1}{T} \langle E \rangle \quad (3.31)$$

e la (3.27) conclude. \square

In ultima battuta osserviamo ancora una volta che nella meccanica statistica canonica l'energia totale è semplicemente $U = \langle E \rangle$, quindi, date la temperatura T e l'entropia S del sistema, si dà la seguente definizione:

Definizione 3.4.8. *L'energia libera canonica* è data da

$$F := U - TS \quad (3.32)$$

Quindi

$$F = \langle E \rangle - TS = \langle E \rangle - T \ln Z - T \beta \langle E \rangle \quad (3.33)$$

cioè

$$F = -T \ln Z \quad (3.34)$$

Quindi, essendo T costante, l'unica difficoltà sta nel calcolare $Z(\beta)$.

3.5 Esempi

Concludiamo con alcuni semplici esempi di meccanica statistica canonica.

3.5.1 Oscillatore armonico lineare

Lo stato canonico è descritto da $X = (q, p) \in \mathbb{R}$ e la funzione Hamiltoniana è

$$H(q, p) = \frac{1}{2}(p^2 + f^2 q^2) \quad (3.35)$$

dove $f > 0$ è la frequenza.

La funzione di partizione è

$$Z(\beta) = \iint \exp(-\beta(\frac{p^2}{2} + f^2 \frac{q^2}{2})) dq dp = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta f^2}} = \frac{2\pi}{f\beta} \quad (3.36)$$

avendo calcolato gli integrali gaussiani. L'energia media è

$$U = \langle H \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = T \quad (3.37)$$

che è proporzionale alla temperatura canonica T e indipendente da ω . La densità dello spazio delle fasi è

$$\rho(q, p) = \frac{f\beta}{2\pi} \exp(-\beta \frac{p^2}{2}) \exp(-\beta f^2 \frac{q^2}{2}) = \frac{f\beta}{2\pi} g(q)g(p) \quad (3.38)$$

Cioè q e p sono *statisticamente indipendenti*.

3.5.2 Oscillatore quadratico

Consideriamo l'Hamiltoniana

$$H(q, p) = \frac{1}{2}p^2 + q^4 \quad (3.39)$$

Abbiamo

$$Z(\beta) = \iint \exp(-\beta(\frac{p^2}{2} + q^4)) dp dq = A\beta^{-\frac{3}{4}} \quad (3.40)$$

dove $A > 0$ è una costante. Quindi l'energia media è

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{4\beta} = \frac{3T}{4} \quad (3.41)$$

che è minore dell'energia dell'oscillatore armonico.

3.5.3 Oscillatori multipli indipendenti

In questo caso abbiamo N gradi di libertà e quindi $q, p \in \mathbb{R}^N$. L'Hamiltoniana è

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} p_i^2 + \frac{1}{2} f_i^2 q_i^2 \quad (3.42)$$

$$\Rightarrow Z(\beta) = \prod_{i=1}^N Z_i = \prod_{i=1}^N \frac{2\pi}{f_i \beta} \quad (3.43)$$

e

$$U = \sum_{i=1}^N U_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\beta} = \frac{N}{\beta}. \quad (3.44)$$

La varianza dell'energia risulta

$$\langle (H - U)^2 \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{N}{\beta^2} \quad (3.45)$$

che porta ad un risultato di equipartizione dell'energia. Invece la *fluttuazione relativa dell'energia* è

$$\sqrt{\frac{\langle (H - U)^2 \rangle}{U}} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.46)$$

che va a 0 per $N \rightarrow +\infty$. Quindi, passando al limite, l'energia diventa praticamente costante e ci possiamo ricondurre ad una situazione simile a quella del formalismo microcanonico.

Come ultimo esempio consideriamo una situazione simile a quella della sezione 2.3 sui commutatori magnetici.

3.5.4 Reservoir commutatrici

Analizziamo una fonte di energia formata da un grande insieme di commutatori, cioè $N_B \gg 1$, e l'Hamiltoniana, in analogia con (2.6):

$$H_B = \sum_{i=1}^{N_B} s_i \quad (3.47)$$

è la somma di molti $s_i = \pm 1$. Il nostro obiettivo è trovare $\omega_B(E_B) = \exp S_B(E_B)$.

$\omega_B(E_B)$ è proporzionale alla probabilità dell'evento $H_B = E_B$ se gli s_i vengono presi da campioni casuali indipendenti. Per il teorema del limite centrale

questa probabilità tende ad una distribuzione Gaussiana centrata in $E_B = 0$ e con varianza N_B , cioè $\omega_B(E_B)$ è proporzionale a $\exp(\frac{-E_B^2}{2N_B})$ e

$$S_B(E_B) = \frac{-E_B^2}{2N_B} + k \quad (3.48)$$

per $N_B \gg 1$ e con k costante. La temperatura inversa è

$$\beta_B = \frac{dS_B}{dE_B} = \frac{-E_B}{N_B} = \frac{-(E - E_A)}{N_B}. \quad (3.49)$$

Quindi le variazioni di energia in β_B sono trascurabili e la probabilità dell'Osservazione (3.4.1) per lo stato X_A rimane valida.

Osservazione 3.5.1. Ciò è indipendente dalla natura microscopica del sistema-reservoir: una fonte sufficientemente grande B ha una temperatura statistica costante quando è accoppiato ad un sistema finito A .

Bibliografia

- [1] Oliver Buhler, *A Brief Introduction to Classical, Statistical, and Quantum Mechanics (Courant Lecture Notes)*
- [2] Kerson Huang, *Meccanica statistica*
- [3] Colin J. Thompson, *Mathematical Statistical Mechanics* (Princeton University Press)