**NOȚIUNI DE FIZICĂ STATISTICĂ 1: ANSAMBLUL STATISTIC, TEOREMA LIOUVILE**

În lecția 10 am studiat proprietățile macroscopie ale substanței. Am constatat acolo că legile ce caracterizează substanța sunt cuprinse în ceea ce se numește termodinamică. Una din caracteristicile de bază ale substanței, așa cum este ea concepută în termodinamică, este continuitatea: un sistem macroscopic (termodinamic) poate fi divizat indefinit. În lecțiile 11 și 12 am arătat că, la nivel microscopic, materia își pierde caracterul de mediu continuu, ea dovedindu-se discontinuă. La acest nivel substanțele fiind alcătuite din colecții foarte mari de particule. Odată ce a fost descoperit acest lucru, s-a pus problema deducerii proprietăților macroscopice (termodinamice) ale substanțelor pornind de la natura corpusculară a acestora.

*Știința care își propune deducerea proprietăților macroscopice ale substanțelor pornind de la natura microscopică a acestora se numește* ***fizică statistică.***

Fizica statistică pornește de la ipoteza conform căreia toate sistemele termodinamice sunt alcătuite dintr-un număr foarte mare de microparticule. Aceste particule constituie un sistem mecanic foarte complicat. Prima întrebare care se pune este: care sunt legile acestei mișcări? La început, s-a crezut că mișcarea mecanică a microparticulelor este descrisă de aceleași legi ca și a punctelor materiale macroscopice și anume de legile mecanicii clasice. Pornind de la această presupoziție, s-a dezvoltat ceea ce se numește fizică statistică clasică. Deși această teorie a dus la unele rezultate în concordanță cu o parte din experiență, un număr mare de alte experiențe au dat rezultate în contradicție evidentă cu această teorie. Așa cum am arătat în lecțiile 11 și 12, a fost necesar să se construiască o nouă mecanică, numită mecanică cuantică, care să explice evoluția sistemelor de particule microscopice. Pornind de la mecanica cuantică s-a dezvoltat o nouă fizică a sistemelor termodinamice numită fizică statistică cuantică. În măsura în care au putut fi făcute calculele, toate proprietățile macroscopice ale substanței s-au dovedit în concordanță cu prezicerile acestei științe.

Deși teoretic abordarea fizicii statistice este corect să fie făcută doar în cadrul mecanicii cuantice, dificultățile de calcul și mai ales de înțelegere a proceselor ce apar în sistemele cuantice alcătuite din foarte multe particule au făcut să se dezvolte o fizică statistică ce pornește de la mecanica clasică la care se adaugă corecții de natură cuantică atunci când acestea sunt absolut necesare. O astfel de fizică se numește fizică statistică semi clasică. În continuare, din motive didactice, noi vom aborda această metodă.

**Starea microscopică și starea macroscopică a sistemului termodinamic**

Din punct de vedere microscopic, un sistem termodinamic este un sistem mecanic alcătuit din foarte multe puncte materiale (de ordinul a 1022 particule). Ca orice sistem mecanic, si sistemul mecanic ce constituie sistemul termodinamic, este caracterizat la orice moment de timp prin așa numita stare mecanică: ansamblul tuturor coordonatelor și impulsurilor independente. Folosind notațiile învățate la cursul de mecanică analitică, vom nota una din aceste stări prin ansamblul:

XIII.1

Unde qi este o coordonată generalizată iar pi impulsul generalizat asociat acestei coordonate. Valoarea l reprezintă numărul de grade de libertate ale sistemului mecanic. Starea mecanică XIII.1 se numește stare microscopică a sistemului termodinamic.

Pentru a înțelege evoluția în timp a stării mecanice, se folosește reprezentarea grafică în așa numitul spațiu a fazelor (spațiul Gibbs): un spațiu 2l dimensional format din toate coordonatele și impulsurile independente ce caracterizează sistemul. O stare microscopică este reprezentată printr-un punct în acest spațiu. Deoarece starea microscopică se modifică în timp, punctul reprezentativ (numit fază) se deplasează descriind o curbă numită orbită sau traiectorie de fază. În figura 1 este reprezentată o astfel de traiectorie.

Fig. 1 Orbită în spațiul fazelor

p

B

A

q

Evoluția în timp a stării microscopice se face determinist, conform ecuațiilor lui Hamilton. Pentru a determina această evoluție, trebuie rezolvat sistemul format din 2l ecuații diferențiale Hamilton. Deoarece 2l este de ordinul 1022 rezultă că și cele mai performante calculatoare actuale nu pot rezolva un astfel de sistem. Dacă presupunem, prin absurd, că am putea rezolva un astfel de sistem de ecuații, soluțiile lui ar conține un număr de 2l constante de integrare. Pentru a preciza starea microscopică la un anumit moment de timp ar trebui precizate aceste constante. Acest lucru se poate face cunoscând starea microscopică la un anumit moment de timp (starea inițială). Acest lucru, deși teoretic posibil, nu este însă posibil din punct de vedere experimental. Și chiar dacă ar fi posibil, se pune problema utilității practice a rezultatului acestor calcule.

Când ne referim la utilitatea practică a unor astfel de calcule ne gândim la modul în care noi interacționăm cu sistemele macroscopice. Ca ființa macroscopice ce suntem, cunoaștem realitatea din jurul nostru cu ajutorul organelor noastre de simț sau prin intermediul unor aparate care nu sunt decât niște extensii ale acestor organe. Dar si organele noastre de simț și aparatele de măsură nu sunt decât sisteme macroscopice (termodinamice). Aceste sisteme interacționează cu sistemul mecanic microscopic ce reprezintă sistemul termodinamic studiat un interval finit de timp (timp de măsurare). Timpul de măsurare este o mărime macroscopică. Cel mai mic timp al unui proces macroscopic este de ordinul unei milisecunde (durata ciocnirii a două bile de biliard, de exemplu). Procesele microscopice au însă durate cu ordine de mărime mai mici (10-8 s este timpul de dezexcitare a unui atom izolat, de exemplu). Ca urmare a acestei diferențe mari între durata proceselor microscopice și a celor macroscopice, aparatul de măsură nu poate da valoarea exactă a unei mărimi mecanice microscopice ci valoarea medie a acestei mărimi pe durata intervalului de măsură. Fie A o astfel de mărime mecanică ce caracterizează sistemul de particule microscopice. Valoarea măsurată a acestei mărimi va fi:

XIII.2

Unde τ este timpul de măsurare. Valoarea măsurată a mărimii mecanice A dată de formula XIII.2 reprezintă media temporală a mărimii microscopice.

Parametrii de stare folosiți în termodinamică sunt mărimi fizice proporționale cu mediile mărimilor mecanice microscopice date de relația XIII.2. Neglijând coeficienții de proporționalitate, putem spune că totalitatea mediilor temporale ale mărimilor microscopice reprezintă starea macroscopică a sistemului termodinamic.

Din relația XIII.2 rezultă mai multe consecințe:

1. Mărimile macroscopice (termodinamice) sunt medii temporale ale mărimilor mecanice microscopice. De exemplu, temperatura termodinamică este proporțională cu energia cinetică medie a moleculelor; presiunea este forța medie exercitată de molecule asupra unității de suprafață a peretelui ce înconjoară sistemul microscopic;
2. Deoarece valoarea macroscopică este media temporală a unui număr foarte mare de stări microscopice, unei stări termodinamice (macroscopice) îi corespunde un număr foarte mare de stări microscopice compatibile cu ia. Rezultă de aici că stările macroscopice (termodinamice) sunt cu mult mai simple decât stările sistemului mecanic microscopic cu care sunt compatibile;
3. Mediile temporale date de formula XIII.2 sunt foarte greu de calculat deoarece acestea presupun cunoașterea funcției A(t) lucru ce este, în marea majoritate a cazurilor, imposibil de aflat așa cum rezultă din ceea ce am spus anterior. Din acest motiv în fizica statistică se adoptă o metodă probabilistică în sensul în care starea microscopică se cunoaște doar cu o anumită probabilitate.

**Numărul de microstări compatibile cu o macrostare dată**

Din paragraful precedent am constatat că unei macrostări îi corespunde un număr foarte mare de microstări (de aici rezultă și inutilitatea practică a cunoașterii exacte a microstării de la un anumit moment de timp). În acest paragraf vom căuta să găsim o formulă ce exprimă numărul de microstări corespunzătoare unei macrostări date.

Am văzut că un parametru termodinamic este o valoare medie temporală a unui număr foarte mare de microstări. Dacă impunem o valoare dată a mediei temporale (adică a parametrului de stare termodinamică) putem cere aflarea numărului de stări microscopice compatibile cu acea valoare a parametrului termodinamic. Aceasta se enunță în general astfel: *determinarea numărului de microstări compatibile cu o restricție macroscopică dată*.

Pentru sistemele mecanice, energia este o mărime fizică foarte importantă. În exprimarea mecanicii analitice, această mărime reprezintă o funcție de coordonatele și impulsurile generalizate (de starea mecanică) H(q,p) numită hamiltonian. Să presupunem că impunem ca valoarea acestei funcții să fie constantă în timp:

XIII.3

În aceste condiții, valoarea medie a acestei mărimi este chiar acea constantă. Rezultă că E este valoarea unui parametru de stare. Din punctul de vedere al geometriei analitice, ecuația XIII.3 reprezintă ecuația unei suprafețe în spațiul fazelor (deoarece spațiul fazelor are mai mult de trei dimensiuni, se spune că această ecuație reprezintă o hipersuprafață). Pentru intuitivitate, considerând un spațiu bidimensional (ce se poate reprezenta în planul hârtiei), suprafața aceasta se reduce la o curbă închisă, ca în figura 2.

Fig. 2 Suprafețe de energie constantă în spațiul fazelor

Volumul din spațiul fazelor cuprins în interiorul suprafeței de energie constantă dat de ecuația XIII.3 este:

Unde:

Volumul cuprins între cele două suprafețe din figura 2 este diferența volumelor corespunzătoare celor două energii. Făcând diferența volumelor, obținem:

XIII.4

Unde am făcut notația:

Volumul dat de relația XIII.4 este proporțional cu numărul de stări cuprinse în el. Problema care se pune este determinarea relației de proporționalitate dintre numărul de stări și volumul corespunzător din spațiul fazelor. Pentru a rezolva această problemă ne vine în ajutor mecanica cuantică. Microparticulele ce alcătuiesc sistemul termodinamic ascultă nu de legile mecanicii clasice ci de legile mecanicii cuantice. Conform acestei mecanici, abaterea pătratică medie a impulsului și abaterea pătratică medie a coordonate generalizate corespunzătoare pentru fiecare microparticulă respectă inegalitatea lui Heisenberg:

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, toate stările clasice care au poziția și impulsul cuprinse în acest interval de dispersie reprezintă aceiași stare fizică. Deoarece, pentru sistemul mecanic ce reprezintă sistemul termodinamic dat numărul de grade de libertate este l, o celulă din spațiul fazelor de volum hl reprezintă o singură stare fizică. Rezultă că în volumul elementar din spațiul fazelor vor exista stări fizice distincte. Dacă sistemul mecanic este construit din particule identice, pentru o configurație dată a sistemului de microparticule, permutarea locului a două dintre ele duce la o stare fizică identică cu cea inițială. În această situație particulară, rezultă că numărul de stări fizice distincte este și mai mic și anume este egal cu ude N! reprezintă factorialul numărului total de particule din sistem (numărul de permutări posibile).

Păstrând aceeași notație pentru numărul total de stări ca și pentru volumul din spațiul fazelor, rezultă că numărul de microstări cuprinse între suprafețele de energie constantă E și E+ΔE este:

XIII.5

Considerând variația energie ΔE foarte mică (tinde către zero), raportul dintre numărul de stări dat de relația XIII.5 și variația energiei tinde către o valoare finită numită *densitate de stări corespunzătoare energiei E*:

XIII.6

Folosind definiția densității de stări, formula XIII.5 se rescrie astfel:

XIII.7

Această formulă ne arată numărul de microstări compatibile cu o macrostare în care energia sistemului este cuprinsă în intervalul [E,E+ΔE]. Constatăm că, în general, *o condiție macroscopică impusă sistemului termodinamic se reflectă la nivel microscopic printr-o restricție a mișcării sistemului mecanic la un anumit domeniu din spațiul fazelor*.

**Ansamblul statistic**

Scopul fizicii statistice este calcularea valorilor medii XIII.2 care ar trebui să dea mărimile măsurabile (macroscopice). Din păcate, aceste medii nu pot fi calculate deoarece cunoașterea funcției A(t) implică rezolvarea sistemului de ecuații hamilton, lucru ce este practic imposibil de realizat, așa cum am mai spus. Gibbs a găsit o metodă de ocolire a acestei dificultăți fundamentale.

Funcția A(t) fiind o mărime dinamică depinde de impulsurile și coordonatele generalizate care, la rândul lor sunt funcții de timp. Rezultă că A este o funcție atât implicită (prin q și p) cât și explicită de timp: A(q(t),p(t),t). Vom presupune, pentru început, că funcția A este doar o funcție implicită de timp: A(q(t),p(t)).

Constatăm că valoarea medie dată de relația XIII.2 (valoarea măsurată) este compatibilă cu mai multe funcții A(q,p), deoarece mai multe funcții pot să aibă aceeași valoare a integralei lor pe același interval de timp. Geometric, aceasta înseamnă că mai multe orbite din spațiul fazelor sunt compatibile cu condiția macroscopică impusă (valoarea medie temporală a lui A). Deoarece vorbim de orbite posibile ale aceluiași sistem dinamic, rezultă că fiecare din aceste orbite corespunde unor stări inițiale diferite ale sistemului (ne reamintim, prin integrarea ecuațiilor lui Hamilton, soluțiile conțin niște constante de integrare a căror valoare se poate afla din condițiile inițiale). În loc să considerăm că fiecare din aceste orbite compatibile cu restricția macroscopică reprezintă o orbită a aceluiași sistem mecanic având alte stări inițiale putem considera că fiecare orbită corespunde unui alt sistem mecanic identic cu sistemul inițial dar care pleacă dintr-o altă stare inițială.

*Totalitatea sistemelor dinamice identice din punct de vedere fizic (același tip și număr de particule evoluând după același hamiltonian) dar care pornesc din stări inițiale diferite, cu condiția ca aceste stări să fie compatibile cu o restricție macroscopică dată, se numește* ***ansamblu statistic***.

După cum am arătat anterior, restricția macroscopică impune condiția microscopică conform căreia sistemul dinamic evoluează doar în interiorul unui domeniu din spațiul fazelor. Să presupunem că avem un ansamblu statistic care îl lăsăm să evolueze un anumit interval de timp. La un anumit moment facem o fotografie a spațiului fazelor. Această fotografie va surprinde sistemele ansamblului statistic în diferite poziții, ca în figura 3.

Fig. 3 Distribuția ansamblului statistic în spațiul fazelor, la un moment dat

Fie un domeniu *D* din spațiul fazelor compatibil cu restricția macroscopică dată. Să presupunem că numărul total de sisteme din ansamblul statistic este *N* iar, din acestea, în domeniul *D* se vor afla în fotografia noastră *ND*. Raportul *ND/ N* reprezintă frecvența de apariție a stării (fazei) ansamblului statistic în domeniul *D*. Presupunând că *N* devine foarte mare, mărimea:

va reprezenta *probabilitatea de a găsi ansamblul statistic în domeniul D*. Numărul de stări fizic distincte din domeniul *D*, este, conform celor studiate anterior:

Făcând raportul dintre probabilitatea de a găsi ansamblul statistic în domeniul *D* și numărul de stări fizic distincte din domeniul *D* se obține densitatea medie de probabilitate de a găsi faza ansamblului statistic în domeniul *D*. Pentru a găsi *densitatea de probabilitate* (numită și *funcție de distribuție*) în jurul punctului din spațiul fazelor (q,p) vom reduce volumul domeniului *D* la domeniul elementar din jurul acestui punct. Rezultă:

XIII.8

Deoarece punctul reprezentativ se află sigur într-un loc din spațiul fazelor, rezultă:

XIII.9

numită *condiția de normare a densității de probabilitate*.

Constatăm că funcția de distribuție poate fi aflată fără să fie necesar să integrăm sistemul de ecuații hamiltoniene ci doar studiind distribuția în spațiul fazelor a stărilor compatibile cu macrostarea dată.

Cunoscând funcția de distribuție, *valoarea medie pe ansamblul statistic* a oricărei variabile dinamice va fi:

XIII.10

Deoarece, în condițiile în care A este funcție doar implicită de timp, media temporală a mărimii A nu mai depinde de momentul de timp la care efectuăm integrala, aceasta este egală cu media pe ansamblul statistic. Gibbs a făcut ipoteza că întotdeauna (adică și în cazul în care A este funcție explicită de timp) *media temporală coincide cu media pe ansamblul statistic*. Mai târziu, s-a constatat că această ipoteză nu este adevărată. *Sistemele mecanice (dinamice) pentru care media temporală coincide cu media pe ansamblul statistic se numesc* ***sisteme ergodice***. Teoria sistemelor egotice este o ramură a matematicii deosebit de complexă. Un matematician (Birkhoff) a stabilit că condiția de ergodicitate este îndeplinită de un număr foarte mare de sisteme dinamice, dar nu toate. Experiența fizicienilor a arătat, până acuma, că toate sistemele fizice investigate îndeplinesc această condiție astfel încât vom admite ipoteza lui Gibbs conform căreia media temporală coincide cu media statistică.

**Teorema Liouville**

După cum știm, un sistem mecanic este caracterizat la orice moment de timp prin starea (faza) , ude este coordonata generalizată și este impulsul generalizat. EDO care descrie sistemul mecanic este:

unde H este funcția Hamilton:

În studiul dinamicii sistemelor hamiltoniene, o noțiune importantă este cea de *derivată în lungul traiectoriei (derivată orbitală)*. Această noțiune poate fi definită în general pentru orice EDO:

Dacă

este o funcție diferențiabilă, atunci derivata lui g în raport cu EDO se definește prin:

Operatorul se numește *derivata orbitală (în lungul orbitei)* a EDO.

O funcție are are derivata orbitală

pe un domeniu se numește *integrală primă* a EDO în D.

Dacă g este o integrală primă a EDO atunci suprafața:

se numește *varietate integrală*.

Constatăm că o varietate integrală conține o familie de orbite ale unui sistem hamiltonian. Cunoașterea varietăților integrale constituie un pas important în construirea portretului de fază al unui sistem hamiltonian. Pentru SD-urile hamiltoniene, g este H. Derivata lui H în raport cu EDO este:

Acest rezultat ne arată că funcția H (energia în cazul SD urilor mecanice) este constantă pe traiectorie.

Fie EDO:

și un domeniu mărginit ce se modifică în timp astfel încât D(0) reprezintă o mulțime de stări posibile ale SD-ului asociat EDO iar D(t) reprezintă mulțimea stărilor la care ajunge SD-ul la momentul t (adică : .

Dacă:

este volumul lui D la momentul inițial vrem să vedem cât este volumul lui D la un moment oarecare.

Se poate demonstra că:

unde:

este divergența lui F.

Pentru sistemele hamiltoniene:

rezultă:

de unde rezultă:

În cuvinte, această constatare se enunță astfel: *în lungul traiectoriei (orbitei) volumul în spațiul fazelor este constant*. Această teoremă, foarte importantă, se numește ***teorema lui Liouville***.

Fig. 4 Evoluția unui domeniu din spațiul fazelor