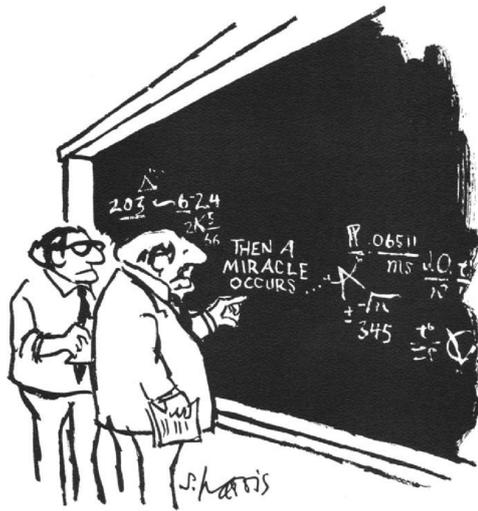


Appunti del corso di:
Meccanica Statistica

Gabriele Cembalo

A.A. 2024-2025



"I THINK YOU SHOULD BE MORE
EXPLICIT HERE IN STEP TWO."

Università degli Studi di Torino
Dipartimento di Fisica
Via Giuria, 1, Torino (TO)

Informazioni legali

Questo materiale è una rielaborazione personale del corso di **Meccanica Statistica**, tenuto dal **Prof. M. Billò** presso l'**Università degli Studi di Torino**.

Il contenuto riportato non rappresenta materiale ufficiale del docente né dell'università, e può contenere interpretazioni soggettive o errori. Tutti i diritti su slide, dispense o altri materiali forniti dal docente restano riservati ai rispettivi autori e non sono inclusi in questi appunti. Questi appunti sono condivisi a solo scopo didattico e divulgativo, senza fini di lucro, e sono destinati a supportare lo studio personale degli studenti.

È distribuito con licenza **Creative Commons Attribution - Non Commercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0)**.

Puoi copiarlo, distribuirlo e modificarlo, **a patto di attribuirne la paternità e non usarlo a fini commerciali**.

Per maggiori informazioni sulla licenza:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/deed.it>

Bring forward what is true.
Write it so that it is clear.
Defend it to your last breath.

Ludwig Boltzmann

Prefazione

In questo documento voglio raccorgliere le mie note rispetto gli appunti relativi al corso di "**Meccanica Statistica**" svolto dal/la professor M. Billò e seguito all'*Università degli studi di Torino* nell'a.a. 2024-2025 aggiungendo eventualmente i riferimenti a vari libri (più o meno utili a seconda della volontà di approfondire). Questi appunti sono una riscrittura degli appunti presi in aula, quindi la fonte principale sono le note del professore, ma i libri sono fondamentali per una completa comprensione degli argomenti, riporto al termine della prefazione tutti i vari riferimenti segnalati dal docente.

Ci tengo anche a segnalare il fatto che, pur essendo ampiamente ispirati alle già citate note del professore, sono stati fondamentali gli appunti di L. De Lillo reperiti sul canale Telegram (forte ispirazione). Durante il corso sono stati consigliati diversi libri (indicati in Bibliografia), cercherò di indicare i vari riferimenti bibliografici all'inizio di ogni capitolo.

Chiaramente sono da intendere come degli appunti personali scritti in bella, eventuali sviste, errori o inesattezze sono dovute alla mia ignoranza, ma soprattutto ho scritto questi appunti in modo da "*spiegare*" a me stesso l'argomento, quindi alcune parti potrebbero sembrare troppo prolisse o troppo superficiali per alcuni. In ogni caso fa piacere se possono aiutare qualcun'altro. Spero in ogni caso di esser riuscito a scrivere un documento chiaro e ben strutturato.

Alcune volte posso non far riferimento ad un particolare testo o corso passato, in questi casi mi sto riferendo ai MIEI appunti riguardanti quell'argomento. Una mia collezione di appunti è presente nella mia pagina personale di GitHub: [gCembalo.github.io](https://github.com/gCembalo).

Qualsiasi errore/refuso può essere inviato alla mia mail personale: gabriele.cembalo02@gmail.com.

Riferimenti bibliografici segnalati dal docente:

- D. Chandler. "Introduction to Modern Statistical mechanics".
1, 2, 3, 4, 5, 8 (parzialmente)
- L. Landau. "Fisica Teorica V: Fisica statistica".
I - VIII, XII (parzialmente), XIV (parzialmente)
- L. E. Reichl. "A modern course in Statistical Physics".
1-3, 4-7 (parzialmente)
- R. K. Pathria, P. D. Beale. "Statistical Mechanics".
1-5, 6.1-6.4, 7.1-7.3, 8.1-8.3,10, 12-15 (parzialmente)
- K. Huang. "Meccanica Statistica".
1-4 (parzialmente). 6-8, 9 (parzialmente) 10, 11.1, 12.1-12.3, 14,
16. 17-18 (parzialmente)
- F. Gliozzi. "Meccanica Statistica, Appunti del Corso (a.a 2011/12)".
- E. Fermi. "Thermodynamics".
1,2,3,4,5,6
- R.P. Feynman. "Statistical Mechanics: A Set of Lectures, Advanced
Book Classics".
- V. Arnold. "Mathematical methods of classical mechanics".
Teorema di Liouville e Poincare

Ultimo aggiornamento: 16/07/2025

Indice

1	Introduzione	1
2	Complementi di Termodinamica	3
2.1	Concetti base	3
2.1.1	I sistemi e le loro trasformazioni	3
2.1.2	Il lavoro termodinamico	4
2.1.3	I principi della Termodinamica	5
2.2	L'entropia	8
2.2.1	Equazioni di stato	10
2.3	Movimenti macroscopici all'equilibrio	11
2.4	L'equazione fondamentale della termodinamica	13
2.5	I potenziali termodinamici	14
2.5.1	Energia interna	14
2.5.2	Energia libera di Helmholtz	15
2.5.3	Entalpia	16
2.5.4	Energia libera di Gibbs	16
2.5.5	Potenziale grancanonico	17
2.6	Funzioni risposta	18
2.6.1	La capacità termica	18
2.6.2	Le funzioni risposta meccanica	19
2.6.3	Espansibilità termica	20
2.7	Le relazioni di Maxwell	20
2.8	La stabilità dello stato di equilibrio	21
2.8.1	Equilibrio locale	21
2.8.2	Equilibrio in un campo di forze esterno	23
2.8.3	Condizioni di stabilità locali	24
2.8.4	Regole generali	26
2.9	Transizioni di fase	27
2.9.1	L'equilibrio delle fasi	27
2.9.2	Transizioni del primo ordine	28
2.9.3	Diagrammi di fase nel piano $p - V$	32
2.9.4	Costruzione di Maxwell ed equazione di Van-Der-Wals	34
2.9.5	Coesistenza di più fasi	38

2.9.6	La regola delle fasi di Gibbs	39
3	Verso la Meccanica Statistica	41
3.1	L'approccio statistico alla termodinamica	41
3.2	Teorema di Liouville	44
3.3	Descrizione statistica mediante sottosistemi macroscopici	45
3.4	Probabilità all'equilibrio	47
3.5	Osservabili ridotte	47
3.6	La gerarchia BBGKY	48
3.7	Teorema H di Boltzmann	56
3.8	La distribuzione di Maxwell-Boltzmann	58
3.9	Osservazioni sul teorema H	60
3.10	Sistemi macroscopici in Meccanica Quantistica	61
3.10.1	Stati puri	62
3.10.2	Sistemi misti	63
3.10.3	Entropia di Von Neumann	65
4	La teoria degli ensembles	67
4.1	Filosofia dell'ensemble	67
4.2	L'ensemble microcanonico	67
4.2.1	Generalità	67
4.2.2	L'entropia	69
4.2.3	Il gas ideale classico	72
4.2.4	Ensemble microcanonico per sistemi quantistici	76
4.2.5	Il solido di Einstein	77
4.2.6	Gas di particelle ultrarelativistiche	80
4.2.7	Sistema a due livelli	82
4.2.8	Solido di Einstein nel caso classico	85
4.2.9	Eigenvalue Thermalization hypothesis	86
4.2.10	Recap ensemble microcanonico	87
4.3	L'ensemble canonico	88
4.3.1	Generalità	88
4.3.2	Energia media ed energia libera	90
4.3.3	Fluttuazioni di energia	91
4.3.4	Operatore densità nell'ensemble canonico	92
4.3.5	Entropia di Gibbs	93
4.3.6	Canonico e microcanonico a confronto	96
4.3.7	Sistemi non interagenti	98
4.3.8	Gas ideale classico	99
4.3.9	Legame ensemble canonico e distribuzione di Maxwell-Boltzmann	104
4.3.10	Densità di probabilità di energia	105
4.3.11	L'equipartizione dell'energia	106
4.3.12	Il teorema del viriale	108

4.3.13	Teorema di Nernst	109
4.3.14	Il solido di Einstein	110
4.3.15	La particella libera quantistica	111
4.3.16	Matrice densità e condizioni al contorno	118
4.3.17	Il caso tridimensionale	120
4.3.18	Gas di fononi	121
4.3.19	Il solido di Debye	123
4.4	Sistemi di particelle identiche	127
4.4.1	Introduzione	127
4.4.2	2 particelle in un sistema a 2 livelli	129
4.4.3	2 particelle libere	131
4.4.4	Matrice densità	132
4.4.5	N particelle in 3 dimensioni	135
4.5	I limiti dell'approccio canonico	136
4.6	L'ensemble grancanonico	137
4.6.1	La distribuzione di probabilità	137
4.6.2	Fluttuazioni dell'energia e del numero di particelle	140
4.6.3	Relazione con l'ensemble canonico	141
4.6.4	Gas ideale classico	141
4.6.5	Gas ideale di bosoni	142
4.6.6	Gas ideale di fermioni	144
4.6.7	Confronto tra le statistiche	145
4.6.8	Gas di fermioni liberi	147
4.6.9	Elettroni liberi nei metalli	157
4.6.10	Gas ideale di bosoni liberi	158
4.6.11	Il gas di fotoni	166
4.6.12	Il gas classico interagente	169
5	Transizioni di fase del secondo ordine	177
5.1	I teoremi di Lee e Yang	177
5.2	Transizioni continue e rottura spontanea di simmetria	181
5.3	Il modello di Ising	182
5.4	Lattice gas model e modello di Ising	186
5.5	Il modello di Ising in $d = 1$	188
5.6	Modello di Ising e sistemi quantici a 2 stati	190
5.7	Modello di Ising ad alta temperatura	192
5.8	Modello di Ising a bassa temperatura	195
5.9	L'argomento di Peierls	197
5.10	La dualità di Kramers-Wannier	200
5.11	La soluzione di Onsager	203
5.12	Correlatori	206
5.13	L'approssimazione di campo medio	210

Appendici	214
A Teorema di Eulero	217
B Proprietà derivate funzioni a più variabili	219
C Path integral	221
C.1 Meccanica Statistica e Meccanica Quantistica nel tempo immaginario	221
C.2 Oscillatore armonico	223
Bibliografia	225

Capitolo 1

Introduzione

Prima di tuffarci nella Termodinamica o nella Statistica chiariamoci che cosa effettivamente esse siano e che cosa vogliono studiare.

La Termodinamica studia i sistemi macroscopici, i loro scambi di energia con l'ambiente tramite calore e lavoro ignorando la struttura microscopica di tali sistemi e caratterizza gli stati di equilibrio degli stati tramite diverse variabili macroscopiche che possono variare al variare del sistema studiato. Essa si basa su postulati giustificati a posteriori dall'aderenza delle loro conseguenze ai risultati sperimentali e sono validi per tutti i sistemi. Però, essa si fonda anche sulle equazioni di stato derivate sperimentalmente che, a differenza dei postulati, sono specifiche per ciascun sistema.

D'altra parte la Meccanica Statistica ha come obiettivo di derivare le proprietà termodinamiche dei sistemi macroscopici dalla loro struttura microscopica. Il problema principale che incontra è che i sistemi macroscopici sono costituiti da un numero di componenti enorme, dell'ordine del numero di Avogadro $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$, che possono trovarsi in un numero enorme di configurazioni. Diventa quindi impossibile nella pratica determinare la dinamica di ogni singola componente tramite le equazioni di Hamilton, nel caso classico, e di Schrodinger, nel caso quantistico, anche perché ciò richiederebbe la conoscenza di un numero molto elevato di condizioni iniziali e con grande precisione. Per questi motivi vengono adoperati metodi statistici che permettono di avere informazioni globali del sistema. Questo approccio, che permette di evitare le criticità, ad oggi è giustificato a posteriori dall'aderenza con i risultati sperimentali, ma nel corso del tempo ci sono stati tentativi di giustificare questo approccio anche partendo da principi primi. La principale difficoltà che si incontra nel cercare principi primi per la Meccanica Statistica è l'incompatibilità tra la reversibilità della dinamica microscopica e la freccia del tempo imposta dal secondo principio della termodinamica nei sistemi macroscopici.

Analizzeremo tutto ciò nel corso dei capitoli.

Capitolo 2

Complementi di Termodinamica

In questo capitolo, leggermente lungo, ci concentreremo in parte a ripassare concetti già visti in corsi precedenti e nella restante parte ad approfondire concetti di base che potrebbero risultare nuovi.

2.1 Concetti base

2.1.1 I sistemi e le loro trasformazioni

Rivediamo alcuni concetti fondanti della Termodinamica classica, già visti. Innanzitutto, sappiamo bene che un generico sistema evolve verso uno stato di equilibrio che è caratterizzato da un numero, generalmente piccolo, di grandezze (variabili) macroscopiche che sono stazionarie, ovvero che non variano più nel tempo e non dipendono da come il sistema ha raggiunto tale stato, per cui sono funzioni di stato. Le grandezze usate in termodinamiche vengono classificate in due categorie:

- *Extensive*: se il sistema all'equilibrio è costituito da più sottosistemi anch'essi all'equilibrio, allora la grandezza del sistema complessivo è la somma della grandezza valutata nei due sottosistemi. Vuol dire che sono grandezze additive. Tipicamente queste grandezze sono proporzionali al volume e ne sono esempi il volume stesso, l'energia ed il numero di particelle.
- *Intensive*: il valore della grandezza è lo stesso per tutti i sottosistemi che compongono il sistema in questione e ne sono esempi la pressione e la temperatura. Esse non scalano come il volume.

Invece, i sistemi possono essere classificati in base alla loro possibilità di scambiare materia ed energia con l'ambiente. Li suddividiamo in:

- *Aperti*: scambiano materia con l'ambiente
- *Chiusi*: non scambiano materia con l'ambiente
- *Isolati*: non scambiano energia con l'ambiente
- *Non isolati*: scambiano materia con l'ambiente

Un sistema termodinamico tramite variazioni delle condizioni esterne compie trasformazioni da uno stato iniziale ad uno stato finale. Le trasformazioni possibili vengono classificate in:

- *Reversibili*: possono essere viste come successioni di stati di equilibrio e le variabili termodinamiche sono definite istante per istante. Controllando tali valori delle variabili TD è possibile teoricamente far compiere al sistema la trasformazione inversa riportandolo alla condizione iniziale senza alterare l'ambiente. Sono processi ideali, ma sono ben approssimati da trasformazioni quasi statiche.
- *Irreversibili*: non sono interpretabili come successione di stati di equilibrio e per ciò le grandezze termodinamiche non sono definite istante per istante in maniera univoca per tutto il sistema. Tipicamente nel sistema vi sono gradienti di pressione e temperatura. In genere tutti i processi reali sono irreversibili.

2.1.2 Il lavoro termodinamico

Sappiamo già che il lavoro può essere svolto sul o dal sistema. Ricordiamo che il lavoro, così come il calore, non è una variabile di stato. Considerando una trasformazione termodinamica infinitesima, il lavoro è scritto come:

$$\delta W = pdV - \mu dN - ydX \quad (2.1.1)$$

possiamo notare che il lavoro non è un differenziale esatto poiché esso dipende dalla trasformazione TD seguita. Nella definizione di δW è presente il potenziale chimico μ , ovvero il lavoro che bisogna compiere per modificare il numero di costituenti del sistema e gioca un ruolo analogo alla temperatura per l'equilibrio chimico. Il termine pdV rappresenta il lavoro meccanico e il termine ydX rappresenta altri possibili contributi che possono esserci o meno a seconda della specifica situazione; potremmo avere ad esempio:

$$ydX = \tau dl + \sigma dA + HdM \quad (2.1.2)$$

in cui τ è una tensione, l una lunghezza e dunque τdl un lavoro generalizzato; σ una tensione superficiale, A un'area e dunque σdA un lavoro generalizzato; H un campo magnetico, M una magnetizzazione e dunque HdM un lavoro generalizzato.

La struttura generale del lavoro infinitesimo (2.1.1) svolto da un sistema è il prodotto tra una grandezza intensiva ed il differenziale di una grandezza estensiva. Talvolta le grandezze intensive (p, μ, τ, σ, H) sono chiamate anche forze generalizzate mentre le estensive (V, N, l, A, M) posizioni generalizzate.

Per convenzione storica la pressione viene presa con un segno negativo.

2.1.3 I principi della Termodinamica

La termodinamica si basa su dei principi che vengono postulati e la cui correttezza viene verificata confrontando le loro conseguenze con i risultati sperimentali e sono validi per tutti i sistemi.

Principio zero esiste una funzione di stato, detta temperatura, tale che due sistemi sono all'equilibrio termico, ovvero non vi è scambio di calore tra di essi, se e solo se hanno la stessa temperatura.

Inoltre, permette di dire che se A è all'equilibrio termico con B e B è all'equilibrio termico con C allora A e C sono all'equilibrio termico. Esso permette di misurare la temperatura tramite termometri e costruire scale empiriche di temperatura. Le scale di temperatura che permette di costruire il principio zero della termodinamica non sono assolute, ma dipendono dal termometro utilizzato, vedremo con il teorema di Carnot come costruire e definire una temperatura assoluta tramite le misure con un termometro a gas perfetto, a temperatura $T = 0$ e $p = 0$.

Primo principio esprime la conservazione dell'energia:

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (2.1.3)$$

questo principio è valido sia a livello macroscopico, ovviamente, ma anche a livello microscopico, poiché l'energia si conserva comunque.

Possiamo vedere dalla figura 2.1, che la variazione di energia di un sistema, durante una qualunque trasformazione, eguaglia la quantità di energia che il sistema riceve dai corpi che lo circondano.

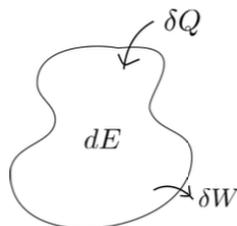


Figura 2.1: Raffigurazione primo principio della termodinamica.

Nota che in corsi precedenti abbiamo indicato l'energia interna del sistema con la lettera U anziché E .

Secondo principio come abbiamo visto, abbiamo due diversi enunciati, che si può dimostrare essere equivalenti, che descrivono il secondo principio della termodinamica:

- **Enunciato di Clausius:** dati due sistemi termodinamici A e B, con $T_A > T_B$ è impossibile realizzare un processo che abbia come unico effetto il trasferimento di calore da B ad A.
- **Enunciato di Kelvin:** non esiste un processo il cui unico effetto sia la trasformazione in lavoro di calore estratto da una sola sorgente a temperatura costante.

La forma più importante del secondo principio della termodinamica è quello in forma entropica, che per essere visto bisogna prima analizzare il teorema di Carnot.

Teorema di Carnot Il secondo principio della termodinamica, nell'enunciato di Kelvin, implica che la macchina di Carnot più semplice deve scambiare calori con almeno due sorgenti. Le macchine termiche solitamente compiono trasformazioni cicliche, quindi lo stato finale coincide con quello iniziale e vale $\Delta E = 0$, dunque per il primo principio della termodinamica:

$$W = Q_2 - Q_1 \quad (2.1.4)$$

dove Q_2 è il calore assorbito da una sorgente T_2 e Q_1 è il calore ceduto ad una sorgente a temperatura T_1 con $T_2 > T_1$. Ad una macchina termica associamo sempre un rendimento:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (2.1.5)$$

che grazie al secondo principio, nell'enunciato di Clausius, risulta sempre minore di 1. In questo ambito vale il **teorema di Carnot**, che afferma: data una generica macchina termica che compie sia trasformazioni reversibili che irreversibili, il suo rendimento è minore o uguale di quello di una macchina reversibile che operi tra le stesse sorgenti:

$$\eta \leq \eta_R \quad (2.1.6)$$

e che il rendimento η_R è lo stesso per tutte le macchine reversibili operanti tra sorgenti alle stesse temperature e dipende solo dalle temperature. Per cui possiamo scrivere:

$$\frac{Q_{1,R}}{Q_{2,R}} = f(T_1, T_2). \quad (2.1.7)$$

Questo teorema è molto più importante di quanto sembri perché ci permette di definire una **scala termodinamica delle temperature assolute** e ci permette di trovare il **teorema di Clausius**. Vediamoli entrambi.

La scala termodinamica delle temperature Prendiamo una qualsiasi scala termometrica t . Indichiamo con la lettera maiuscola T la temperatura assoluta. A partire da una qualunque scala termometrica si può ottenere in maniera univoca una scala termodinamica delle temperature.

Consideriamo due macchine di Carnot R_1 , che lavora tra le temperature t_2 e t_0 , ed R_2 , che lavora tra t_1 e t_0 , in modo che la seconda assorba il calore rilasciato dalla prima e quindi lavori a ciclo inverso. Possiamo considerare la macchina equivalente ($R_1 + R_2$) che lavora tra t_2 e t_1 . Le macchine sono raffigurate in figura 2.2.

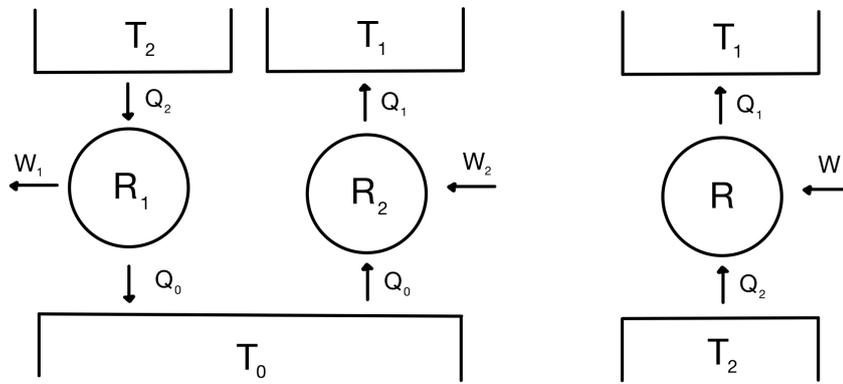


Figura 2.2: Macchine termiche.

Applichiamo il teorema di Carnot alle 3 macchine termiche. Macchina R_1 :

$$\frac{Q_0}{Q_2} = f(t_0, t_2). \quad (2.1.8)$$

Macchina R_2 :

$$\frac{Q_0}{Q_1} = f(t_0, t_1). \quad (2.1.9)$$

Macchina complessiva $R_1 + R_2$:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2). \quad (2.1.10)$$

Combinando le relazioni scritte:

$$\frac{Q_0}{Q_2} \frac{Q_1}{Q_0} = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)} = \frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2) \implies \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)} = f(t_1, t_2). \quad (2.1.11)$$

L'equazione ottenuta per f è un'equazione funzionale che ha la seguente soluzione generale:

$$f(t_1, t_2) = \frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)} \quad (2.1.12)$$

dove θ è una generica funzione della temperatura empirica t , deducibile dal calcolo diretto del rendimento del ciclo. Possiamo definire arbitrariamente la temperatura termodinamica T proporzionale a θ , in modo che valga:

$$f(t_1, t_2) = \frac{T_1}{T_2}. \quad (2.1.13)$$

Con la temperatura T (2.1.13) essa è definita a meno di una costante arbitraria, che possiamo fissare in modo che la differenza tra il punto di ebollizione e quello di solidificazione dell'acqua sia pari a 100 °C. La temperatura termodinamica coincide con la temperatura assoluta.

Dalla relazione (2.1.11) possiamo dire che il rendimento di una macchina di Carnot reversibile si scrive come:

$$\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (2.1.14)$$

Teorema di Clausius Prendiamo le stesse macchine termiche descritte nella figura 2.2 e scriviamo i calori scambiati, ma senza esplicitare i segni:

$$\eta \leq \eta_R \implies 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \implies \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (2.1.15)$$

relazione valida per un sistema di due sorgenti, ma che si può generalizzare al caso di più sorgenti:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (2.1.16)$$

essa prende il nome di **disuguaglianza di Clausius**. Possiamo generalizzare ulteriormente considerando un generico ciclo termodinamico, che possiamo a sua volta approssimare le sue trasformazioni con trasformazioni adiabatiche e termodinamiche successive, quindi con cicli di Carnot successivi, e scrivere:

$$\oint_{\text{ciclo}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (2.1.17)$$

che se consideriamo solo processi reversibili, tutte le disuguaglianze diventano uguaglianze, diventa:

$$\oint_{\text{ciclo}} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.1.18)$$

2.2 L'entropia

Vediamo ora un'importantissima funzione di stato e come essa permetta di scrivere il secondo principio della termodinamica in modo più chiaro.

Se consideriamo un ciclo reversibile la quantità $\delta Q_R/T$ è un differenziale esatto poiché il suo integrale è nullo lungo un qualsiasi ciclo termodinamico, l'importante è che sia reversibile. Possiamo interpretare tale quantità come il differenziale di una funzione di stato, che chiamiamo **entropia**:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.2.1)$$

L'entropia è una grandezza estensiva essendo il rapporto tra una grandezza estensiva ed una intensiva. Se consideriamo due stati legati da una qualsiasi trasformazione reversibile risulterà che la loro differenza di entropia è data da:

$$\Delta S_{12} = S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} \quad (2.2.2)$$

indipendente dalla trasformazione, ma solo dagli stati 1 e 2.

Ora consideriamo un ciclo formato da una trasformazione irreversibile dallo stato 1 allo stato 2 e da una reversibile da 2 a 1. Il ciclo è raffigurato in figura 2.3.

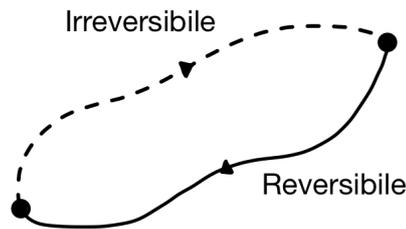


Figura 2.3: Ciclo termodinamico formato da una trasformazione reversibile e una irreversibile.

Applichiamo ciò che abbiamo imparato dal teorema di Clausius:

$$0 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S(1) - S(2) \implies \Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (2.2.3)$$

che scritto per un tratto infinitesimo di trasformazione:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{irr}} \quad (2.2.4)$$

che ci dice che per una trasformazione irreversibile, l'entropia non è un differenziale esatto, ma comprende anche un termine δS_{irr} non spiegabile con il flusso di calore, ma, come vedremo, solo con l'aumento del disordine.

Per processi spontanei, ovvero irreversibili ed adiabatici, $\delta Q = 0$, quindi $dS = \delta S_{\text{irr}} > 0$ e di conseguenza:

$$dS > 0 \quad (2.2.5)$$

che rappresenta un'altra formulazione del secondo principio della termodinamica. La disequazione (2.2.5) ci dice che lo stato di equilibrio corrisponde ad un massimo di entropia.

2.2.1 Equazioni di stato

Ora, proviamo a combinare il primo ed il secondo principio e a cercare un'unica relazione per i due:

$$dE = \delta Q - \delta W = \delta Q - pdV + \mu dN + ydX \quad , \quad \delta Q \leq TdS \quad (2.2.6)$$

$$\implies dE \leq TdS + pdV - \mu dN - ydX \quad (2.2.7)$$

$$\implies TdS \geq dE - pdV + \mu dN + ydX. \quad (2.2.8)$$

La relazione (2.2.8) ci dice che, considerando un processo reversibile e per cui valga l'uguaglianza, l'entropia S può essere pensata come funzione di E, V, N . Valgono, di conseguenza, delle equazioni di stato. L'**equazione termica**:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N, X} = \frac{1}{T} \quad (2.2.9)$$

l'**equazione meccanica**:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N, X} = \frac{p}{T} \quad (2.2.10)$$

l'**equazione chimica**:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V, X} = -\frac{\mu}{T} \quad (2.2.11)$$

e l'**equazione per le forze generalizzate**:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_{E, V, N} = -\frac{X}{T}. \quad (2.2.12)$$

In termodinamica, quello che facciamo è che dall'equazione di stato, ricavata sperimentalmente, deduciamo l'espressione dell'entropia. In Meccanica Statistica prima si ricava l'entropia e poi le grandezze intensive tramite l'equazione di stato. Notiamo che l'equazione termica (2.2.9) ci dice se assumiamo $T > 0$ (cosa ragionevole) l'energia è una funzione monotona crescente della temperatura.

Invece, in Meccanica Statistica l'entropia è ricavata dalla struttura microscopica e può potenzialmente portare a temperature negative (come nel sistema a due livelli).

2.3 Movimenti macroscopici all'equilibrio

In questa breve sezione ci poniamo una domanda, e cerchiamo di rispondere, riguardo i movimenti che ci possono essere in un sistema all'equilibrio; non saremo molto dettagliati e correremo un po', ma se si vuole il tutto è trattato bene nel capitolo 1 da Landau [6].

Fin'ora, in termodinamica, non ci siamo molto preoccupati del movimento e abbiamo considerato sempre i sistemi mediamente fermi. Potremmo chiederci se è possibile avere un sistema termodinamico le cui parti siano in moto relativo, oppure, quando un sistema in moto può essere in equilibrio termodinamico.

Prendiamo un sistema all'equilibrio termodinamico, e vediamo quali movimenti macroscopici sono possibili, se sono globali o se possono anche interessare solo singole componenti. Dato un sistema all'equilibrio, suddividiamolo in blocchi a loro volta macroscopici, il che è possibile dato il numero molto elevato di particelle con cui si ha a che fare. Il sistema è raffigurato in figura 2.4.

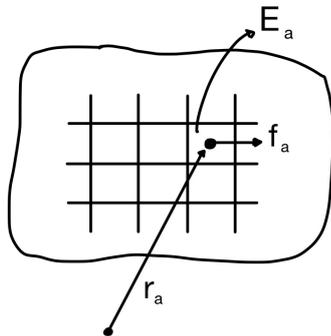


Figura 2.4: Sistema macroscopico diviso in blocchi a loro volta macroscopici.

Ogni componente la vediamo sufficientemente piccola da considerarla (puntiforme) omogenea, con energia E_a , impulso \vec{p}_a e momento angolare $\vec{L}_a = \vec{r}_a \times \vec{p}_a$. Per ogni blocco che abbiamo creato, l'entropia è una funzione dell'energia interna, ossia, della differenza tra energia ed energia cinetica:

$$S_a = S \left(E_a - \frac{p_a^2}{2m_a} \right) \quad (2.3.1)$$

l'entropia totale, invece, è la somma di tutte le componenti:

$$S = \sum_a S \left(E_a - \frac{p_a^2}{2m_a} \right). \quad (2.3.2)$$

Assumendo il sistema come isolato possiamo aspettarci di conservare impulso e momento angolare complessivi:

$$\sum_a \vec{p}_a = \text{cost} \quad , \quad \sum_a \vec{r}_a \times \vec{p}_a = \text{cost} \quad (2.3.3)$$

quindi, all'equilibrio impulso e momento angolare si distribuiscono tra i vari blocchi mantenendo vivi questi vincoli. Sappiamo che all'equilibrio l'entropia è massima e abbiamo visto essere funzione dell'impulso $S = S(\vec{p}_a)$, quindi, dobbiamo trovare la configurazione dei $\{\vec{p}_a\}$ che massimizzi l'entropia e che permetta di rispettare i vincoli visti. Dobbiamo utilizzare il metodo dei moltiplicatori di Lagrange:

$$\tilde{S} = \sum_a \left(S_a + \vec{A} \cdot \vec{p}_a + \vec{B} \cdot (\vec{r}_a \times \vec{p}_a) \right) \quad (2.3.4)$$

in cui A e B sono parametri indipendenti della singola componente considerata. Imponiamo la stazionarietà di \tilde{S} rispetto la collezione $\{\vec{p}_a\}$:

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \vec{p}_a} = \frac{\partial}{\partial \vec{p}_a} \left[S \left(E_a - \frac{p_a^2}{2m_a} \right) \right] + \vec{A} + \vec{B} \times \vec{r}_a = 0 \quad (2.3.5)$$

$$\frac{1}{T} \left(-\frac{\vec{p}_a}{m} \right) + \vec{A} + \vec{B} \times \vec{r}_a = 0 \quad (2.3.6)$$

$$-\frac{\vec{v}_a}{T} + \vec{A} + \vec{B} \times \vec{r}_a = 0 \quad (2.3.7)$$

avendo derivato l'entropia rispetto l'argomento della parentesi (regola della catena) e avendo utilizzato il fatto di avere un sistema all'equilibrio e quindi con $T_a = T \quad \forall A$. Ricaviamo quindi:

$$\vec{v}_a = \vec{u} + \vec{\omega} \times \vec{r}_a \quad (2.3.8)$$

dove:

$$\vec{u} = T\vec{A} \quad , \quad \vec{\omega} = T\vec{B}. \quad (2.3.9)$$

Essendo all'equilibrio il sistema, e avendo T omogenea e uguale ovunque, il membro di destra è un qualcosa che non dipende dalla componente formato da un termine interpretabile come vettore di traslazione e un termine interpretabile come rotatorio. Quindi, l'espressione (2.3.8) ci dice che ogni blocco ha la stessa velocità v_a traslatoria e rotatoria. Di conseguenza, gli unici moti possibili per il sistema all'equilibrio sono traslazioni e rotazioni complessive (moto solidale). Notiamo che possiamo sempre scegliere un sistema di riferimento comodo in cui vediamo tutto fermo. Tutti i moti in cui le parti si muovono in modo non solidale non sono compatibili con l'equilibrio termodinamico.

2.4 L'equazione fondamentale della termodinamica

Abbiamo visto che l'entropia è una grandezza estensiva in (2.2.1) e che è una funzione di E, N, V , anch'esse variabili estensive, da (2.2.8). Se riscaldiamo il sistema per una quantità $\lambda \in \mathbb{R}$, allora:

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N, \lambda X) = \lambda S(E, V, N, x) \quad (2.4.1)$$

il che vuol dire che S è una funzione omogenea di grado 1 in tutte le sue variabili (proprio perché grandezza estensiva di grandezze estensive).

In generale, una funzione è definita omogenea di grado d se $f(\lambda x) = \lambda^d f(x)$. Vale un importante teorema, dimostrato in Appendice A:

Teorema 1 (di Eulero) *Data una funzione omogenea di grado d , essa è autofunzione dell'operatore:*

$$D = \sum_i x_i \frac{\partial}{\partial x_i} \quad (2.4.2)$$

con autovalore d . Vale dunque:

$$Df = df. \quad (2.4.3)$$

Possiamo applicare il teorema di Eulero all'entropia per ottenere:

$$E \frac{\partial S}{\partial E} + V \frac{\partial S}{\partial V} + N \frac{\partial S}{\partial N} + X \frac{\partial S}{\partial X} = S \quad (2.4.4)$$

che, ricordando le funzioni di stato (2.2.9), (2.2.10), (2.2.11) e (2.2.12), si può riscrivere come:

$$\frac{E}{T} + V \frac{p}{T} - \mu \frac{N}{T} - y \frac{X}{T} = S \quad (2.4.5)$$

$$TS = E + pV - \mu N - yX \quad (2.4.6)$$

la relazione (2.4.6) è detta **equazione fondamentale della termodinamica** valida sempre poiché S è una funzione omogenea di grado uno. Sembra una relazione sbagliata poiché sembra un'integrazione, fatta decisamente male, della relazione (2.2.8) che combinava i due principi della termodinamica, ma in realtà (2.4.6) è una relazione valida. Se differenziamo (2.4.6):

$$T dS + S dT = dE + p dV + V dp - \mu dN - N d\mu - X dy - y dX \quad (2.4.7)$$

possiamo sottrarre a questa l'equazione (2.2.8) che combinava i due principi della termodinamica:

$$S dT \geq V dp - N d\mu - X dy. \quad (2.4.8)$$

L'equazione (2.4.8) per un processo reversibile, ovvero processi per cui valga l'uguaglianza, prende il nome di **equazione di Gibbs-Duhem**.

2.5 I potenziali termodinamici

Vediamo in questa sezione i vari potenziali termodinamici, che sono molto importanti per la teoria poiché a seconda delle variabili di controllo del sistema, la condizione di equilibrio può essere espressa in termini di una condizione di minimo di un opportuno potenziale. Vediamo i diversi casi.

2.5.1 Energia interna

Ad esempio, se usiamo come variabili di controllo l'entropia, il volume ed il numero di particelle, il potenziale corretto da usare è l'energia interna. L'idea è quello di invertire la relazione $S = S(E, V, N, X)$, in modo da scrivere l'energia E come funzione di S, V ed N . Per fare ciò usiamo l'equazione di stato termica (2.2.9):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \implies \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T. \quad (2.5.1)$$

Dalla combinazione dei due principi della termodinamica (2.2.8) segue che:

$$dE \leq TdS - pdV + \mu dN + ydX \quad (2.5.2)$$

che è una condizione che ci dice che per sistemi chiusi, a volume ed entropia costante, per ogni trasformazione del sistema si ha:

$$dE \leq 0 \quad (2.5.3)$$

dunque, il sistema evolve verso uno stato di equilibrio ad energia minima (notiamo l'analogia con la meccanica classica). Per la relazione (2.5.2), le grandezze intensive associate alle grandezze estensive, da cui l'energia dipende, possono essere espresse tramite le derivate di quest'ultima. Possiamo infatti vedere:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \frac{\mu}{T}. \quad (2.5.4)$$

Le grandezze intensive che abbiamo trovato sono grandezze omogene di grado 0, per cui se si riscalda il sistema di un fattore λ , esse non variano. Ad esempio:

$$p(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = p(S, V, N) \quad (2.5.5)$$

in cui possiamo scegliere $\lambda = 1/N$ ed ottenere:

$$p(S/N, V/N, 1) = p(s, v, 1) \quad (2.5.6)$$

dove con s e v si intendono entropia e volume specifici, ovvero, tali grandezze valutate per unità di particella.

In generale, se il potenziale dipende da $3 + r$ variabili estensive indipendenti, le grandezze intensive a loro coniugate dipendono da $2 + r$ rapporti indipendenti di tali variabili. A seconda della situazione, potrebbe essere conveniente scegliere come variabili di controllo le grandezze intensive associate alle variabili da cui l'energia dipende. La tecnica matematica che permette di cambiare la dipendenza del potenziale dalle variabili di controllo è la trasformata di Legendre.¹

2.5.2 Energia libera di Helmholtz

L'energia libera di Helmholtz risulta utile in quei sistemi in cui è comodo prendere la temperatura come variabile di controllo e la possiamo ottenere facendo la trasformata di Legendre dell'energia rispetto alla coppia di variabili coniugate (T, S) :

$$F(T, V, N) = E(S, V, N) - TS \quad (2.5.8)$$

in cui S ora è una variabile dipendente, ottenuta invertendo la relazione (2.5.1). Utilizziamo l'equazione fondamentale (2.4.6) per scrivere:

$$F = -pV + \mu N + yX \quad (2.5.9)$$

prendendone il differenziale e usando la disuguaglianza (2.2.8):

$$dF \leq -SdT - pdV + \mu dN + u dX. \quad (2.5.10)$$

Possiamo affermare, in analogia con quanto visto per l'energia interna, che per un sistema a temperatura, volume e numero di particelle costante lo stato di equilibrio è quello con F minima, poiché troviamo che per tali sistemi vale:

$$dF \leq 0. \quad (2.5.11)$$

In questo caso le variabili dipendenti sono date da:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (2.5.12)$$

¹Ricordiamo che, in generale, se abbiamo una coppia di variabili coniugate e vogliamo passare dall'una all'altra con una variabile indipendente, dobbiamo fare la trasformata di Legendre, esattamente come abbiamo fatto in meccanica classica per passare dalla meccanica lagrangiana a quella hamiltoniana. Per convenzione c'è un segno di differenza nella trasformata di Legendre tra quella fatta in meccanica classica ed in meccanica statistica. Ricorda che in meccanica classica era:

$$H(q, p) = \dot{q}p - L(q, \dot{q}). \quad (2.5.7)$$

2.5.3 Entalpia

Spesso in chimica si fanno esperimenti in cui la pressione è quella atmosferica, fissata, e per questo motivo è utilizzata come variabile di controllo, mentre il volume è variabile. L'entalpia è il potenziale termodinamico che si ottiene facendo la trasformata di Legendre dell'energia rispetto alla coppia di variabili coniugate² $(-p, V)$, quindi:

$$H(S, p, N) = E(S, V, N) + pV \quad (2.5.13)$$

con V pensato come variabile dipendente ed ottenuto invertendo la relazione $p = -\partial E/\partial V$. Utilizzando l'equazione fondamentale (2.4.6) otteniamo:

$$H = TS + \mu N + yX \quad (2.5.14)$$

differenziando e combinando con (2.2.8) segue:

$$dH \leq TdS + Vdp + \mu dN + ydX \quad (2.5.15)$$

che ci mostra che per un sistema in condizioni di entropia, pressione e numero di particelle costanti lo stato di equilibrio è caratterizzato da entalpia minima, in quanto vale:

$$dH \leq 0. \quad (2.5.16)$$

Le variabili dipendenti sono date da:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} = T \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (2.5.17)$$

2.5.4 Energia libera di Gibbs

L'energia libera di Gibbs la utilizzeremo molto ed è ottenuta dalla doppia trasformata di Legendre rispetto alle coppie (T, S) e $(-p, V)$, quindi sono sistemi in cui T e p sono variabili di controllo e sono fissati, mentre possiamo fornire calore al sistema (variare S) e variarne il volume:

$$G(T, p, N, X) = E(S, V, N, X) - TS + pV \quad (2.5.18)$$

in cui S e V sono pensate come variabili indipendenti. Sempre utilizzando (2.4.6) scriviamo:

$$G = \mu N + yX \quad (2.5.19)$$

se nel nostro sistema non compare la coppia di variabili coniugate (y, X) si ha semplicemente:

$$G = \mu N. \quad (2.5.20)$$

²Come già detto, per convenzione si prende la pressione viene presa con un segno negativo.

Differenziando l'espressione di G e combinandola con (2.2.8) si ricava:

$$dG \leq -SdT + Vdp + \mu dN + ydX \quad (2.5.21)$$

che, come per gli altri casi, ci dice che in un sistema a temperatura, pressione e numero di particelle costanti si ha:

$$dG \leq 0 \quad (2.5.22)$$

quindi lo stato di equilibrio è quello con energia libera di Gibbs minima. Le variabili dipendenti sono:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (2.5.23)$$

2.5.5 Potenziale grancanonico

Questo tipo di potenziale sarà molto rilevante per quello che vedremo in Meccanica Statistica. Il potenziale grancanonico è il potenziale che si ottiene dall'energia tramite la doppia trasformata di Legendre rispetto alle coppie di variabili coniugate (T, S) e (μ, N) . È un potenziale utile per sistemi aperti (N può variare), ma mantenuti in un bagno chimico (μ è costante), con temperatura costante e che scambia calore (S può variare):

$$\bar{\omega} = E(S, V, N, X) - TS - \mu N \quad (2.5.24)$$

con S, N pensati come indipendenti. L'equazione fondamentale (2.4.6) ci dice che:

$$\bar{\omega} = -pV + yX \quad (2.5.25)$$

che differenziando e usando (2.2.8) segue che:

$$d\bar{\omega} \leq -SdT - pdV - Nd\mu + ydX \quad (2.5.26)$$

dunque, per un sistema aperto, in condizioni di temperatura, volume e potenziale chimico costante, lo stato di equilibrio è quello avente potenziale grancanonico minimo:

$$d\bar{\omega} \leq 0. \quad (2.5.27)$$

Le variabili dipendenti si esprimono come:

$$\left(\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p \quad , \quad \left(\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = N. \quad (2.5.28)$$

Vedremo in Meccanica Statistica che converrà, per pura comodità di conti, considerare sistemi aperti (che a differenza dalle apparenze sarà più semplice da trattare) e quindi considerare come potenziale termodinamico il grancanonico.

2.6 Funzioni risposta

Le funzioni risposta descrivono come alcune funzioni di stato variano in funzione di alcune grandezze termodinamiche, in particolare come due variabili coniugate variano una rispetto all'altra e sono di solito misurabili sperimentalmente (anche facilmente). Possiamo magari verificare come vari il volume, ad esempio, in funzione della pressione.

Le funzioni risposta sono legate, attraverso teoremi che noi non approfondiremo, alle fluttuazioni microscopiche del sistema.

2.6.1 La capacità termica

La capacità termica misura la quantità di calore δQ che bisogna fornire ad un corpo per innalzare la temperatura di dT . La definizione generale è:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.6.1)$$

in cui δQ non è un differenziale esatto poiché Q dipende dalla specifica trasformazione. Possiamo considerare la capacità a termica a V costante (possiamo anche fissare N ed X): in questo caso $\delta W = 0$, si dice che sono trasformazioni a lavoro nullo, allora in base al primo principio della termodinamica segue che $\delta Q = dE$, e in questo caso si ha:

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_{V,N} \quad (2.6.2)$$

espressione che possiamo anche esprimere in termini di entropia:

$$C_V = \left(\frac{dE}{dS} \frac{dS}{dT} \right)_{V,N} = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_{V,N}. \quad (2.6.3)$$

Però, per i discorsi fatti nella sezione §2.5, stiamo utilizzando come variabile di controllo la T , mantenendo fissati T, V, N (ed eventualmente X), quindi il potenziale termodinamico rilevante da utilizzare è l'energia libera di Helmholtz, che sappiamo essere legata all'entropia dalla relazione (2.5.12) e che ci permette di scrivere:

$$C_V = -T \left(\frac{d^2 F}{dT^2} \right)_{V,N}. \quad (2.6.4)$$

Potremmo anche considerare il caso in cui teniamo la pressione costante. In questo caso abbiamo $\delta W = pdV$, dal primo principio segue che $dE = \delta Q + pdV$ e dunque:

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p,N} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right). \quad (2.6.5)$$

Avendo ora come variabili di controllo T, p, N (ed X) il potenziale termodinamico da utilizzare è l'energia libera di Gibbs, in termini della quale si ha:

$$E = G + TS - pV = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - pV \quad (2.6.6)$$

e dunque una capacità termica a pressione costante:

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[G - T \frac{\partial G}{\partial T} - pV \right] + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N}. \quad (2.6.7)$$

2.6.2 Le funzioni risposta meccanica

La suscettività χ di un sistema misura di quanto aumenta il volume all'aumentare della pressione. Consideriamo la suscettività isoterma mantenendo costanti T, N :

$$\chi_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (2.6.8)$$

ma dal momento che le variabili di controllo sono T, p, N il potenziale termodinamico che utilizziamo è l'energia libera di Gibbs, per cui sappiamo (2.5.23), e che ci permette di scrivere:

$$\chi_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T,N}. \quad (2.6.9)$$

Possiamo anche introdurre la compressibilità isoterma, che rappresenta la variazione percentuale di volume seguito ad un aumento della pressione:

$$k_T = \frac{1}{V} \chi_T. \quad (2.6.10)$$

Se invece manteniamo costanti S, p, N definiamo la suscettività adiabatica come:

$$\chi_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} \quad (2.6.11)$$

e date le variabili di controllo possiamo scegliere in questo caso l'entalpia, di cui conosciamo le relazioni (2.5.17), e giungiamo a:

$$\chi_S = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_{S,N}. \quad (2.6.12)$$

Come al caso di χ_T possiamo definire la compressibilità adiabatica dividendo χ_S per il volume:

$$k_S = \frac{1}{V} \chi_S. \quad (2.6.13)$$

2.6.3 Espansibilità termica

L'espansibilità termica descrive la variazione del volume con la temperatura a p, N costanti ed è definita come:

$$\alpha_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (2.6.14)$$

Tuttavia, a differenza degli altri casi visti in questa sezione, V e T non sono variabili coniugate, quindi essa è collegata alle derivate miste dell'energia mista di Gibbs (2.5.23):

$$\alpha_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right)_N. \quad (2.6.15)$$

2.7 Le relazioni di Maxwell

In termodinamica si ha tipicamente a che fare con funzioni di più variabili, per ricavare le cosiddette relazioni di Maxwell conviene innanzitutto rivedere alcune proprietà delle derivate in più variabili che sono raccolte nell'Appendice B. La filosofia per ricavare le relazioni di Maxwell è la seguente: consideriamo un potenziale termodinamico e consideriamo la derivata di una delle variabili coniugate ad una delle variabili da cui il potenziale dipende rispetto ad un'altra. Con un esempio risulterà più chiaro, se usiamo come potenziale l'energia interna $E(S, V, N)$, allora:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)_N = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_N = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (2.7.1)$$

similmente:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N} \right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (2.7.2)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N} \right)_S = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (2.7.3)$$

Lo stesso discorso si può ripetere per gli altri potenziali. Ad esempio, per l'energia libera di Helmholtz abbiamo:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right)_N = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)_N = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (2.7.4)$$

Possiamo ricavare una regola generale che ci sarà sicuramente comoda. La regola è la seguente: se $\{z_a\}$ è l'insieme di variabili indipendenti scelte, $\{\xi_a\}$ sono le loro variabili coniugate e Φ è il potenziale, allora:

$$\left(\frac{\partial \xi_a}{\partial z_b} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z_b \partial z_a} \right) = \left(\frac{\partial \xi_b}{\partial z_a} \right). \quad (2.7.5)$$

Facciamo un'altro esempio a riguardo. Consideriamo la derivata della capacità termica rispetto il volume:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_N = \frac{\partial}{\partial V} \left(-T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_N \right) = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{V,N}. \quad (2.7.6)$$

Utilizzando tutto quello visto fin'ora e quello scritto nell'Appendice B possiamo dimostrare una relazione fra le funzioni risposta. Vediamo che:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.7.7)$$

Utilizzando la chain rule possiamo vedere che vale:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \quad (2.7.8)$$

che inserita in (2.7.7) ci permette di arrivare a:

$$C_p = C_V - T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = C_V + \frac{T}{V} \frac{\alpha_p^2}{k_T} \quad (2.7.9)$$

che è un'equazione che lega tra loro le più importanti funzioni risposta.

2.8 La stabilità dello stato di equilibrio

L'entropia di un sistema isolato è massima nel suo stato di equilibrio. I sistemi termodinamici sono costituiti da un grande numero di componenti e le quantità termodinamiche rappresentano valori medi. Sono quindi possibili fluttuazioni per tali valori. Per tali fluttuazioni l'entropia deve necessariamente decrescere, poiché non si sarebbe più in una condizione di massima entropia e quindi di equilibrio.

2.8.1 Equilibrio locale

Consideriamo un sistema isolato, con E, V, N fissati, che si trovi in uno stato di equilibrio. Supponiamo che il sistema sia suddiviso in due parti, tali che valgano le seguenti relazioni tra le variabili termodinamiche che descrivono il sistema:

$$E = E_1 + E_2 \quad (2.8.1)$$

$$V = V_1 + V_2 \quad (2.8.2)$$

$$N = N_1 + N_2. \quad (2.8.3)$$

Supponiamo che vi siano fluttuazioni spontanee di energia, volume e numero di componenti in una delle due sezioni, con il seguente vincolo:

$$\Delta E_2 = -\Delta E_1 \quad (2.8.4)$$

$$\Delta V_2 = -\Delta V_1 \quad (2.8.5)$$

$$\Delta N_2 = -\Delta N_1 \quad (2.8.6)$$

e assumiamo che tali fluttuazioni siano piccole. Possiamo espandere al primo ordine il cambiamento di entropia dovuto a tali fluttuazioni:

$$\Delta S \approx \sum_{\alpha=1}^2 \left\{ \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial E_\alpha} \right)^{\text{eq}} \Delta E_\alpha + \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha} \right)^{\text{eq}} \Delta V_\alpha + \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial N_\alpha} \right)^{\text{eq}} \Delta N_\alpha \right\} \quad (2.8.7)$$

che utilizzando le equazioni di stato diventa:

$$\Delta S \approx \left(\frac{1}{T_1^{\text{eq}}} - \frac{1}{T_2^{\text{eq}}} \right) \Delta E_1 + \left(\frac{p_1^{\text{eq}}}{T_1^{\text{eq}}} - \frac{p_2^{\text{eq}}}{T_2^{\text{eq}}} \right) \Delta V_1 - \left(\frac{\mu_1^{\text{eq}}}{T_1^{\text{eq}}} - \frac{\mu_2^{\text{eq}}}{T_2^{\text{eq}}} \right) \Delta N_1. \quad (2.8.8)$$

Per le considerazioni iniziali dobbiamo avere $\Delta S \leq 0$, però ΔE_1 , ΔV_1 e ΔN_1 possono essere sia positivi che negativi, quindi l'unico modo per assicurare che ΔS non sia positiva è quello di richiedere che i coefficienti dell'espansione al primo ordine siano tutti nulli. Quindi avremo:

$$T_1^{\text{eq}} = T_2^{\text{eq}} \quad , \quad p_1^{\text{eq}} = p_2^{\text{eq}} \quad , \quad \mu_1^{\text{eq}} = \mu_2^{\text{eq}} \quad (2.8.9)$$

il che equivale a chiedere che il sistema sia all'equilibrio termico, meccanico e chimico. Dunque, inevitabilmente abbiamo al primo ordine delle fluttuazioni:

$$\Delta S = 0. \quad (2.8.10)$$

Riflettiamo un attimo sul ruolo del potenziale chimico: la condizione $\mu_1^{\text{eq}} = \mu_2^{\text{eq}}$ garantisce l'equilibrio chimico. Supponiamo che inizialmente valesse $\mu_1^{\text{eq}} > \mu_2^{\text{eq}}$ e che il sistema fosse isolato in modo che il sistema compiesse una trasformazione spontanea con $\Delta S > 0$. Se lo spostamento dall'equilibrio era piccolo, possiamo prendere lo sviluppo al primo ordine e scrivere, assumendo che il sistema abbia già raggiunto l'equilibrio termico:

$$\Delta S = - \left(\frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_2}{T} \right) \Delta N_1 > 0 \quad \implies \quad \Delta N_1 < 0 \quad (2.8.11)$$

quindi, il flusso di materia è dal sistema a potenziale chimico più alto verso quello a potenziale chimico più basso. Dunque il gradiente $-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right)$ è la forza generalizzata che guida il flusso di materia, mentre, per esempio $-\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$ guida il flusso termico. Le grandezze intensive i cui gradienti causano un flusso delle variabili estensive sono detti *campi termodinamici* o *affinità*.

Abbiamo già detto che a seconda del set di variabili di controllo che scegliamo di utilizzare la condizione di equilibrio può essere espressa in termini

di un diverso potenziale. Se per esempio usiamo come variabili di controllo S, V, N allora prendiamo come potenziale l'energia interna sapendo che all'equilibrio essa sarà minima. Con una trattazione del tutto analoga a quella vista per l'entropia poco sopra, possiamo considerare le fluttuazioni di ripartizionamento per l'entropia, il volume ed il numero di componenti e al primo ordine dello sviluppo dell'energia interna troviamo:

$$T_1^{\text{eq}} = T_2^{\text{eq}} \quad , \quad p_1^{\text{eq}} = p_2^{\text{eq}} \quad , \quad \mu_1^{\text{eq}} = \mu_2^{\text{eq}} \quad (2.8.12)$$

e quindi al primo ordine $\Delta E_1 = 0$.

2.8.2 Equilibrio in un campo di forze esterno

Supponiamo che le componenti microscopiche del sistema siano dotate di un'energia potenziale $u(\vec{x})$, costante nel tempo, dovuta all'interazione con un campo esterno. Suddividiamo il sistema in porzioni piccole ma ancora macroscopiche (come visto nella figura 2.4) in maniera tale che ad ognuno sia possibile attribuire un vettore posizione con una certa incertezza.

Il potenziale chimico μ rappresenta il lavoro che bisogna spendere per aggiungere una particella al sistema. Se usiamo come variabili di controllo T, p, N abbiamo, grazie alla relazione (2.5.20), $\mu = G/N$ e vale:

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{V}{N} = v \quad (2.8.13)$$

in cui v è il volume specifico. In presenza di un campo esterno il costo energetico di aggiungere una particella dipende dalla posizione \vec{x} :

$$\mu(T, p, \vec{x}) = \mu_0(T, p) + u(\vec{x}) \quad (2.8.14)$$

con μ_0 potenziale chimico in assenza di campo esterno. In questo caso, all'equilibrio, T sarà uniforme mentre la pressione dipenderà dalle coordinate spaziali. Tale dipendenza si può ottenere imponendo che il potenziale chimico sia uniforme, ovvero:

$$0 = \frac{\partial \mu}{\partial x_i} = \frac{\partial \mu}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial u}{\partial x_i} = v \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial u}{\partial x_i} \quad (2.8.15)$$

che è un'equazione che determina la dipendenza spaziale della pressione. Supponiamo, ad esempio, che il sistema si trovi in un campo gravitazionale, assumiamo che l'energia potenziale sia data da $u = mgz$, allora anche la pressione dipenderà da z , secondo l'equazione:

$$v(T, p) \frac{dp}{dz} = -mg \quad (2.8.16)$$

in cui abbiamo, se l'equazione di stato è quella di un fluido incompressibile, il volume specifico indipendente da T e p . Introducendo anche la densità

$\rho = m/v$ abbiamo:

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g \implies p(z) = p_0 - \rho g z. \quad (2.8.17)$$

Se utilizziamo l'equazione di stato dei gas perfetti, allora l'equazione a cui si giunge è:

$$p = p_0 e^{-\frac{mg}{RT}z}. \quad (2.8.18)$$

2.8.3 Condizioni di stabilità locali

Ci poniamo nella situazione in cui le variabili di controllo siano S, V, N , dunque in cui la condizione di equilibrio stabile è $\Delta E > 0$. Abbiamo visto che al primo ordine $\Delta E = 0$, quindi il termine dominante è quello del secondo ordine. Bisogna imporre che $\Delta E^{(2)} \geq 0$. In particolare, se $\Delta E^{(2)} > 0$ si ha stabilità locale, se invece $\Delta E^{(2)} = 0$ bisogna considerare i termini di ordine successivo.

La condizione di stabilità al secondo ordine ci permette di dimostrare che la capacità termica a volume costante sia una quantità maggiore di 0. A questo proposito consideriamo un sistema suddivisibile in due diverse componenti, consideriamo fluttuazioni di ripartizionamento dell'entropia:

$$\Delta S_1 = -\Delta S_2 \quad (2.8.19)$$

e calcoliamo la variazione di energia dovuta alla ripartizione dell'entropia:

$$\Delta E^{(2)} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_1 (\Delta S_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_2 (\Delta S_2)^2 \quad (2.8.20)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_1 + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_2 \right] (\Delta S_1)^2 \quad (2.8.21)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{T}{C_{V,1}} + \frac{T}{C_{V,2}} \right] (\Delta S_1)^2 \geq 0. \quad (2.8.22)$$

Poichè la suddivisione del sistema è arbitraria, e potenzialmente potrebbero contare di più $C_{V,1}$ piuttosto che $C_{V,2}$, si conclude che devono essere positivi entrambi i membri e che quindi:

$$C_V \geq 0. \quad (2.8.23)$$

Possiamo derivare lo stesso risultato anche per C_p . In questo caso, utilizziamo come variabili di controllo S, p, N , quindi il potenziale corretto da usare è l'entalpia H . Lo stato di equilibrio è un minimo per questo potenziale, quindi per ogni fluttuazione delle variabili estensive deve valere $\Delta H \geq 0$, ma, come negli altri casi, al primo ordine troviamo $\Delta H = 0$, quindi bisogna richiedere che lo sviluppo al secondo ordine, che è dominante, sia maggiore o uguale di 0. Concentriamoci sulle fluttuazioni di ripartizionamento dell'entropia:

$$\Delta S_1 = -\Delta S_2 \quad (2.8.24)$$

per cui:

$$\Delta H^{(2)} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_1 (\Delta S_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_2 (\Delta S_2)^2 \quad (2.8.25)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_1 + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_2 \right] (\Delta S_1)^2 \quad (2.8.26)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{T}{C_{p,1}} + \frac{T}{C_{p,2}} \right] (\Delta S_1)^2 \geq 0. \quad (2.8.27)$$

e per ragionamenti analoghi a quelli per C_V troviamo:

$$C_p \geq 0. \quad (2.8.28)$$

Il significato delle condizioni di stabilità viste è legato al cosiddetto *principio di Le Chatelier*, che afferma: se un sistema è in equilibrio stabile, qualsiasi cambiamento spontaneo dei parametri deve indurre dei processi che tendano a riportare il sistema verso l'equilibrio.

Questo è evidente nel caso delle capacità termiche, infatti, supponiamo che il sistema sia suddiviso in due sottosistemi a temperature diverse T_1 e T_2 con $T_1 > T_2$, c'è un flusso di calore netto dal sistema 1 al sottosistema 2. Supponiamo che sia δQ il calore scambiato tra i sistemi. La conseguente variazione di temperatura nel sottosistema 2 è data da:

$$dT_2 = \frac{\delta Q}{C_{V,2}} \quad (2.8.29)$$

per definizione. Se si avesse $C_{V,2} < 0$, allora $dT_2 < 0$ e il sistema si allontanerebbe ancora di più dall'equilibrio.

Allo stesso modo possiamo dimostrare la positività della compressibilità isoterma. Consideriamo un sistema con variabili di controllo T, V, N , il potenziale rilevante in questo caso è l'energia libera di Helmholtz. Lo stato di equilibrio sappiamo essere un minimo di F , quindi per ogni fluttuazione deve valere:

$$\Delta F \geq 0. \quad (2.8.30)$$

Al primo ordine si trova $\Delta F^{(1)} = 0$, quindi bisogna richiedere $\Delta F^{(2)} \geq 0$. Possiamo solo considerare fluttuazioni di ripartizionamento per il volume ed il numero di componenti. Concentriamoci su quelle del volume:

$$\delta V_1 = -\delta V_2 \quad (2.8.31)$$

quindi:

$$\Delta F^{(2)} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_1 (\Delta V_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_2 (\Delta V_2)^2 \quad (2.8.32)$$

$$= \frac{1}{2} \left[- \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_1 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_2 \right] (\Delta V_1)^2 \quad (2.8.33)$$

ma ci dobbiamo ricordare dell'espressione (2.6.8) che, insieme a (2.6.10), ci permette di dire:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)} = -\frac{1}{Vk_T} \quad (2.8.34)$$

che ci permette di concludere:

$$\Delta F^{(2)} \approx \frac{1}{2} \left[\frac{1}{Vk_{T,1}} + \frac{1}{Vk_{T,2}} \right] (\Delta V_1)^2 \geq 0. \quad (2.8.35)$$

Dall'arbitrarietà della partizione, si conclude che:

$$\frac{1}{Vk_T} \geq 0 \quad (2.8.36)$$

La positività della capacità termica ha come conseguenza immediata il fatto che aumentando la pressione su un sistema, il suo volume deve necessariamente diminuire. Dalla relazione tra C_p , C_V e k_T che abbiamo dimostrato (2.7.9), e dalla loro positività, segue che:

$$C_p \geq C_V. \quad (2.8.37)$$

2.8.4 Regole generali

Supponiamo che un sistema venga descritto dalle variabili di controllo:

$$\{X_1, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_n\} \quad (2.8.38)$$

con X_i estensive e I_j intensive. Sia $\Phi(X_1, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_n)$ il potenziale appropriato, il cui differenziale è dato da:

$$d\Phi = \sum_{i=1}^r I_i dX_i - \sum_{j=r+1}^n X_j dI_j \quad (2.8.39)$$

supponiamo che lo stato di equilibrio sia un minimo di Φ , per cui ogni fluttuazione deve essere tale da avere $\Delta\Phi \geq 0$. Consideriamo un partizionamento delle variabili estensive, fluttuazioni tali che:

$$\delta X_i = \delta X_{i,1} + \delta X_{i,2} = 0. \quad (2.8.40)$$

Al primo ordine nelle fluttuazioni si ha:

$$\Delta\Phi^{(1)} = \sum_i \left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial X_i}\right)_1 - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial X_i}\right)_2 \right] \delta X_{i,1} \geq 0 \quad (2.8.41)$$

ma, visto che non abbiamo vincoli su $\delta X_{i,1}$, l'unico modo per essere sicuri che tale espressione non sia negativa è che sia nulla, quindi concludiamo che:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial X_i}\right)_1 = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial X_i}\right)_2 \implies I_{i,1} = I_{i,2} \quad (2.8.42)$$

ossia che le variabili intensive coniugate alle variabili estensive da cui il potenziale dipende devono essere omogenee in tutto il sistema.

Ora, imponiamo che al secondo ordine $\Delta\Phi^{(2)} \geq 0$ e concentriamoci sulle fluttuazioni di ripartizionamento di una certa variabile X_i :

$$\Delta\Phi^{(2)} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_i^2} \right)_1 - \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_i^2} \right)_2 \right] (\Delta X_{i,1})^2 \geq 0 \quad (2.8.43)$$

e per arbitrarietà del partizionamento possiamo dire che:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_i^2} = \frac{\partial I_i}{\partial X_i} \geq 0. \quad (2.8.44)$$

La stessa condizione si può esprimere in termini del potenziale $\bar{\Phi}$, ottenuto da Φ tramite una trasformata di Legendre rispetto alla coppia di variabili coniugate (X_i, I_i) :

$$\frac{\partial I_i}{\partial X_i} = -\frac{\partial^2\bar{\Phi}}{\partial I_i^2} \geq 0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial^2\bar{\Phi}}{\partial I_i^2} \leq 0 \quad (2.8.45)$$

Quindi, in generale, la condizione di stabilità impone che i potenziali siano convessi nelle variabili estensive e concavi in quelle intensive. Ad esempio, per l'energia libera di Helmholtz, il richiedere che sia concava rispetto alla temperatura ha come immediata conseguenza il fatto che la capacità termica a volume costante sia positiva:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \leq 0 \quad \Longrightarrow \quad C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right) \geq 0. \quad (2.8.46)$$

Analogamente la convessità dell'energia libera di Gibbs rispetto al volume implica la positività della compressibilità isoterma e la sua concavità rispetto alla temperatura implica la positività della capacità termica a pressione costante.

2.9 Transizioni di fase

Addentriamoci nell'ultima sezione di questo primo capitolo e analizziamo cosa succede nelle transizioni di fase di un sistema termodinamico.

2.9.1 L'equilibrio delle fasi

Lo stato di equilibrio di un sistema termodinamico è caratterizzato da poche grandezze indipendenti. Non è detto che per ognuno di questi set di variabili il sistema debba essere omogeneo, cioè debba trovarsi in un'unica fase. Per alcuni valori di tali variabili di controllo il sistema potrebbe separarsi in fasi

diverse a contatto tra di loro. Supponiamo che il sistema si separi in due fasi a contatto e imponendo che lo stato di equilibrio sia stabile, allora si ha:

$$T_1 = T_2 \quad , \quad p_1 = p_2 \quad , \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (2.9.1)$$

poiche p, T sono omogenee in tutto il sistema, possiamo prenderle come variabili di controllo, e vedere il potenziale chimico come una funzione di tali variabili. Notiamo che ciascuna fase ha una propria equazione di stato, quindi una diversa espressione per l'energia libera di Gibbs. Ricordiamo che vale la relazione (2.5.20), con $\mu = \mu(T, p)$ e $G = G(T, p)$ e dunque per generici valori di p, T avremo che, dette le fasi α e β , $\mu_\alpha \neq \mu_\beta$ e lo stato di equilibrio sarà una o l'altra fase, a seconda di quella che presenta l'energia libera di Gibbs minore, quindi il potenziale chimico minore. La coesistenza, invece, richiede che:

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p) \quad (2.9.2)$$

che sul piano (p, T) individua una curva, detta *curva di coesistenza*. Tuttavia p e T non sono variabili coniugate, quindi il segno della pendenza della curva non è fissato e possono capitare due situazioni: aumentando p si va dalla fase β alla fase α e aumentando T il contrario, questo è rappresentato nella figura 2.5; oppure aumentando p , si va dalla fase β alla fase α e aumentando T si ha la stessa transizione, questa è la situazione in figura 2.6.

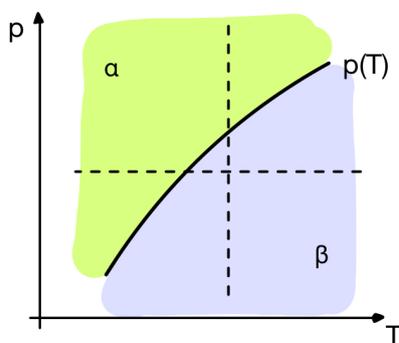


Figura 2.5: Situazione 1.

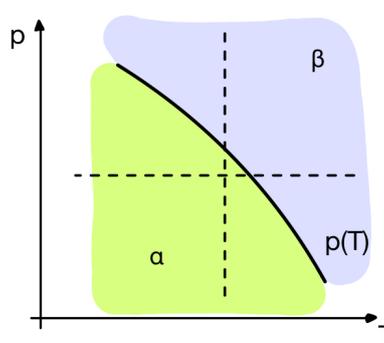


Figura 2.6: Situazione 2.

2.9.2 Transizioni del primo ordine

Abbiamo visto che l'equazione della curva di coesistenza è individuata dall'intersezione delle superfici:

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha(T, p) \quad , \quad \mu_\beta = \mu_\beta(T, p) \quad (2.9.3)$$

e in generale le derivate di μ_α e μ_β non coincidono nell'intersezione. Manteniamo costante la pressione e sia $T(p)$ la temperatura in corrispondenza della

quale avviene la transizione in base alla pressione fissata. Per $T = T(p) - \varepsilon$, si ha $\mu_\beta < \mu_\alpha$ e il sistema si trova tutto nella fase β . Invece per $T = T(p) + \varepsilon$ si ha $\mu_\beta > \mu_\alpha$ e il sistema si trova tutto nella fase α . Nel grafico in figura 2.7 la linea continua mostra l'andamento del potenziale chimico complessivo in funzione della temperatura. Notiamo che in corrispondenza del punto di transizione la derivata del potenziale chimico rispetto alla temperatura è discontinua.

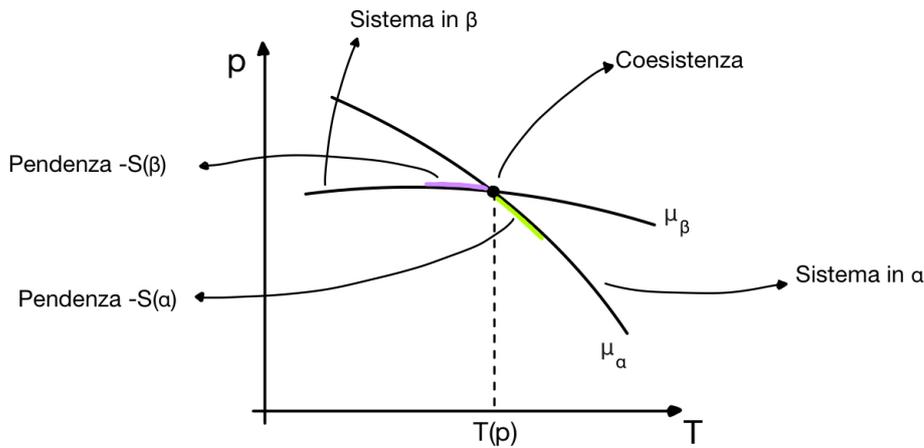


Figura 2.7: Andamento del potenziale chimico μ in funzione della temperatura T .

Vediamo quali conseguenze fisiche comporta tale discontinuità:

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{S}{N} = -s \quad (2.9.4)$$

in cui s indica l'entropia per componente. Dalla relazione appena sopra vediamo che la discontinuità della derivata è indice del fatto che alla transizione si ha:

$$s_\alpha = s_\beta \quad (2.9.5)$$

quindi, si verifica una variazione di entropia per componente ΔS . Questa variazione è dovuta ad un calore scambiato, detto *calore latente* L :

$$L = T\Delta S \quad (2.9.6)$$

che corrisponde alla variazione di entalpia H del processo:

$$H = G + TS \implies \Delta H = \Delta G + T\Delta S = T\Delta S \quad (2.9.7)$$

in cui teniamo conto del fatto che alla transizione $\Delta G = 0$ e T è costante.

Adesso analizziamo la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione. Sia $p(T)$ la pressione in corrispondenza della quale avviene la transizione

in base alla temperatura fissata. Per $p = p(T) - \varepsilon$ si ha $\mu_\beta > \mu_\alpha$ e il sistema si trova tutto nella fase α . Invece per $p = p(T) + \varepsilon$ e $\mu_\beta < \mu_\alpha$ e il sistema si trova tutto nella fase β . Nel grafico in figura 2.8 la linea continua mostra l'andamento del potenziale chimico complessivo in funzione della pressione. Notiamo che in corrispondenza del punto di transizione la derivata del potenziale chimico rispetto alla pressione è discontinua.

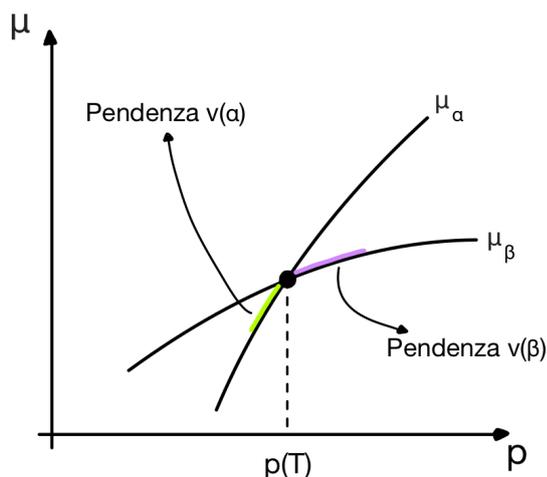


Figura 2.8: Andamento del potenziale chimico μ in funzione della temperatura p .

Vediamo anche in questo caso quali conseguenze fisiche comporta tale discontinuità:

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{V}{N} = v \quad (2.9.8)$$

dove indichiamo con v il volume per componente. Quindi, la discontinuità della derivata è indice del fatto che alla transizione si ha:

$$v_\alpha \neq v_\beta \quad (2.9.9)$$

ovvero, durante la transizione vi è una variazione del volume.

Quindi, definiamo transizione del primo ordine una transizione tale che almeno una delle derivate del potenziale chimico, o rispetto alla temperatura, o rispetto al volume, sia discontinua, il che implica una variazione di entropia o volume durante il processo. In alcuni casi è possibile ricavare l'equazione esplicita della curva di coesistenza. Vediamo nuovamente il potenziale chimico come funzione di pressione e temperatura e prendiamone il differenziale:

$$dmu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p dT = v dp - s dT \quad (2.9.10)$$

sappiamo che lungo la curva di coesistenza si deve avere:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \quad (2.9.11)$$

e dev'essere vero anche per uno spostamento infinitesimo lungo tale curva:

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta. \quad (2.9.12)$$

in cui se sostituiamo il differenziale (2.5.2):

$$v_\alpha dp - s_\alpha dT = v_\beta dp - s_\beta dT \quad (2.9.13)$$

da cui vediamo:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{l}{T\Delta v} \quad (2.9.14)$$

dove indichiamo con l il calore latente per componente. Moltiplicando numeratore e denominatore per il numero di componenti si ha:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (2.9.15)$$

questa equazione è detta **equazione di Clausius-Clayperon**.

Come applicazione di quello visto, consideriamo una transizione del primo ordine liquido-vapore. Aumentando la temperatura, si ha la transizione dalla fase liquida a quella gassosa, quindi il calore latente l è positivo, mentre per il volume specifico si ha:

$$v_{\text{gas}} \gg v_{\text{liquido}} \implies v_{\text{liquido}} \sim 0. \quad (2.9.16)$$

Quindi l'equazione si può riscrivere come:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{Tv_{\text{gas}}} \quad (2.9.17)$$

e ipotizzando che il gas soddisfi l'equazione di stato dei gas ideali:

$$v_{\text{gas}} = \frac{kT}{p} \quad (2.9.18)$$

e sostituita dentro l'equazione (2.9.17):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pl}{kT^2} \implies \frac{dp}{p} = \frac{l}{k} \frac{dT}{T^2} \quad (2.9.19)$$

$$\implies \log\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{l}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (2.9.20)$$

$$\implies p = p_0 \exp\left\{-\frac{l}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad (2.9.21)$$

e possiamo vedere che la pressione di vapore saturo cresce molto rapidamente al diminuire della temperatura.

2.9.3 Diagrammi di fase nel piano $p - V$

Consideriamo un sistema che esibisca una linea di transizione di fase del primo ordine nel piano (p, T) e visualizziamo tale linea nel piano (p, V) . Il risultato è in figura 2.9. Il punto considerato sulla curva di coesistenza diventa un segmento, quindi, avviene una variazione di volume. Se consideriamo diversi punti, quindi diverse isoterme, abbiamo una vera e propria regione di coesistenza.

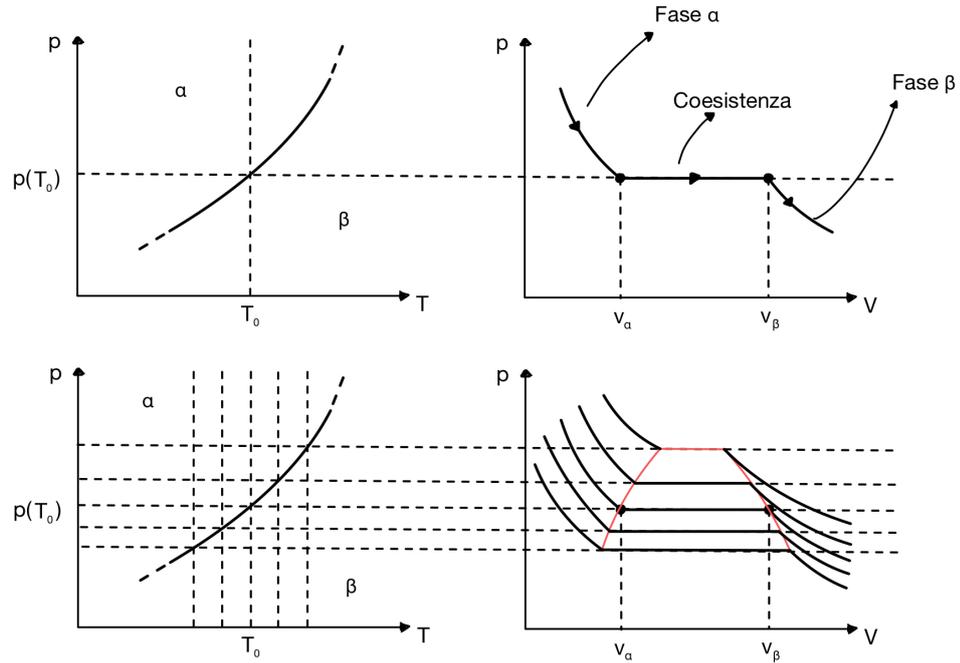


Figura 2.9: Rappresentazione diagrammi nel piano $p - V$.

Consideriamo una specifica isoterma: lungo il segmento orizzontale vi sono stati che differiscono per il numero di particelle N_α che sono nella fase α . Guardiamo il grafico in alto a destra della figura 2.9. Il volume di tali stati è:

$$V = v_\alpha N_\alpha + v_\beta N_\beta \quad (2.9.22)$$

dividendo tutto per N e introducendo $x_{\alpha,\beta} = N_{\alpha,\beta}/N$ si ha:

$$v = v_\alpha x_\alpha + v_\beta x_\beta. \quad (2.9.23)$$

Consideriamo le quantità:

$$\begin{aligned} v - v_\alpha &= v_\alpha x_\alpha + v_\beta x_\beta - v_\alpha = v_\alpha(x_\alpha - 1) + v_\beta x_\beta = \\ &= -v_\alpha x_\beta + v_\beta x_\beta = x_\beta(v_\beta - v_\alpha) \end{aligned} \quad (2.9.24)$$

$$\begin{aligned} v_\beta - v &= v_\beta - v_\alpha x_\alpha - v_\beta x_\beta = v_\beta(-x_\beta + 1) - v_\alpha x_\alpha = \\ &= v_\beta x_\alpha - v_\alpha x_\alpha = x_\alpha(v_\beta - v_\alpha) \end{aligned} \quad (2.9.25)$$

prendendone il rapporto:

$$\frac{v - v_\alpha}{v_\beta - v} = \frac{x_\beta}{x_\alpha} \quad (2.9.26)$$

ed esso prende il nome di *regola della leva*. I volumi v_α e v_β , che determinano gli estremi del segmento di coesistenza nel piano (p, V) a fissato T , sono implicitamente determinati dalle seguenti condizioni:

$$p_\alpha(T, v_\alpha) = p_\beta(T, v_\beta) \quad , \quad \mu_\alpha(T, v_\alpha) = \mu_\beta(T, v_\beta) \quad (2.9.27)$$

di cui possiamo dare un'interpretazione geometrica in termini dell'energia libera per particella:

$$f = \frac{F}{N} \quad (2.9.28)$$

che utilizzando l'equazione di stato diventa:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{T, N} = -p \quad (2.9.29)$$

e possiamo dedurre dall'andamento di $p(v)$ quello di $f(v)$. Il risultato è rappresentato in figura 2.10 in cui possiamo segnare $f(v_\alpha) \equiv f_\alpha$ e $f(v_\beta) \equiv f_\beta$.

Consideriamo i segmenti rettilinei nel grafico di $f(v)$, abbiamo:

$$\frac{f_\beta - f_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = -p \quad \implies \quad f_\beta - f_\alpha = -p(v_\beta - v_\alpha) \quad \implies \quad f_\beta + pv_\beta = f_\alpha + pv_\alpha. \quad (2.9.30)$$

Per la trasformata di Legendre che lega F e G , ai due membri dell'equazione abbiamo l'energia di Gibbs per unità di particella, che è il potenziale chimico:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta. \quad (2.9.31)$$

Ora, non consideriamo gli estremi del segmento rettilineo, ma un generico punto $f(v)$ su di esso. Per l'equazione della retta vale:

$$\frac{f(v) - f_\alpha}{v - v_\alpha} = -p \quad (2.9.32)$$

e possiamo ricavare:

$$f(v) = v_\alpha x_\alpha + v_\beta x_\beta. \quad (2.9.33)$$

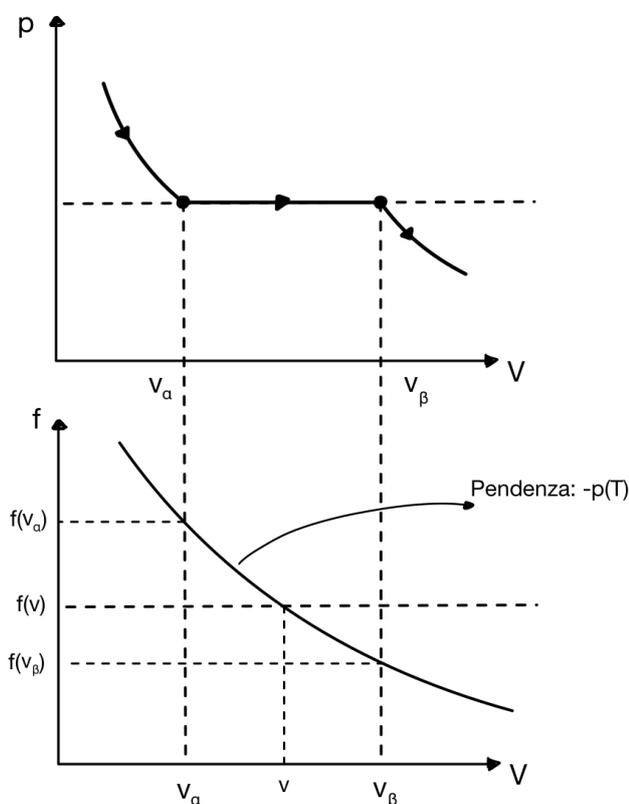


Figura 2.10: Rappresentazione diagrammi nel piano $p - V$ e $f - p$.

2.9.4 Costruzione di Maxwell ed equazione di Van-Der-Wals

Supponiamo di conoscere la descrizione di un dato sistema tramite un'equazione di stato della forma $p = p(T, V)$ che però in alcune regioni non rispetti il criterio di stabilità, secondo cui:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0 \quad (2.9.34)$$

la nostra situazione è rappresentata in figura 2.11.

Vogliamo rimpiazzare questa curva con un'altra, in modo che:

- L'instabilità sia rimpiazzata con una transizione di fase al primo ordine, che avvenga ad una certa pressione costante \bar{p} .
- Al di fuori della transizione, la curva sperimentale rimanga valida.

Il criterio che si usa per stabilire la pressione costante \bar{p} a cui avviene la transizione è il seguente: essa deve essere tale che l'energia libera di Helmholtz

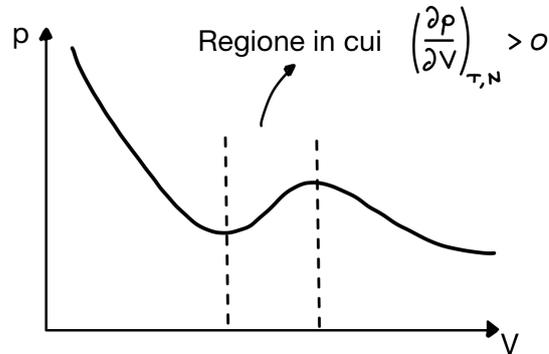


Figura 2.11: Funzione di stato con una regione in cui non vale la condizione di stabilità.

F in corrispondenza dei volumi V_1 e V_2 , estremi della transizione, coincide sia nel modello teorico che in quello sperimentale. Valendo:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \quad (2.9.35)$$

segue che:

$$F(V_2) - F(V_1) = - \int_{V_1}^{V_2} dV p \quad (2.9.36)$$

e, appunto come detto, il valore dell'integrale deve essere uguale sia per il modello teorico che per la legge sperimentale individuata. Quindi, se vogliamo che avvenga una transizione a pressione \bar{p} costante è necessario che:

$$\int_{V_1}^{V_2} dV p = \bar{p}(V_2 - V_1) \quad (2.9.37)$$

ovvero, bisogna eguagliare le aree sottese alle curve rappresentate in figura 2.12.

Come applicazione di quello detto analizziamo l'equazione di Van-der-Wals. Essa è un'equazione ricavata in modo semi-fenomenologico che descrive i gas diluiti tenendo conto delle interazioni molecolari. Tipicamente, il potenziale intermolecolare ha una forma del tipo raffigurato in figura 2.13. L'equazione di Van der wals approssima la regione repulsiva con una barriera di potenziale infinita rappresentata in figura 2.14.

La presenza della barriera di potenziale riduce il volume disponibile per ciascuna molecola. Quindi si ha:

$$V \longrightarrow V_{eff} = V - b \quad (2.9.38)$$

con b costante che dipende dalla sostanza in esame. Invece, la presenza della parte attrattiva implica la tendenza a formare stati legati e ciò comporta una

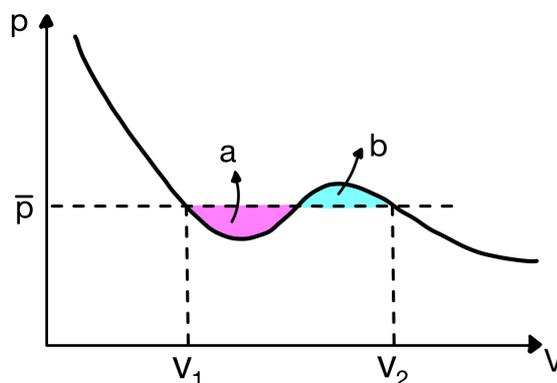


Figura 2.12: Funzione di stato con una regione in cui non vale la condizione di stabilità.

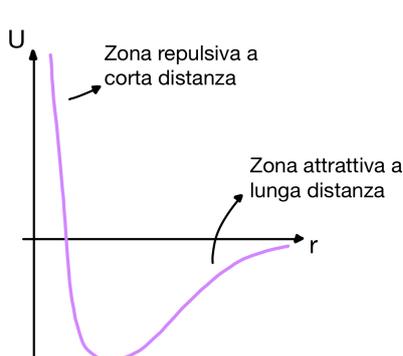


Figura 2.13: Potenziale intermolecolare.

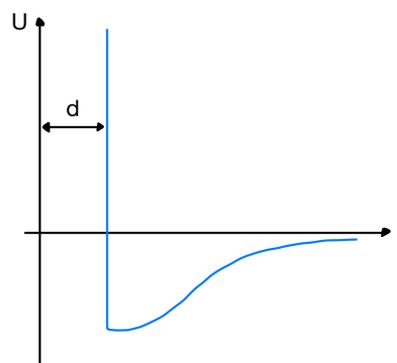


Figura 2.14: Barriera di potenziale infinita.

diminuzione della pressione proporzionale al numero di coppie di molecole in uno strato vicino alle pareti. Quest'ultimo effetto è proporzionale alla densità al quadrato, per cui ipotizziamo:

$$p = p_{kin} - \frac{a}{V^2} \quad (2.9.39)$$

dove p_{kin} indica la pressione in assenza di interazioni mentre a è un'altra costante caratteristica del sistema. Inoltre, si ipotizza la seguente equazione:

$$p_{kin} V_{eff} = nRT. \quad (2.9.40)$$

D'ora in avanti assumiamo $n = 1$. In termini di p e V ricaviamo l'equazione di Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (2.9.41)$$

che notiamo nel limite $V \rightarrow \infty$ riotteniamo l'equazione di stato dei gas perfetti, ma in generale è una cubica e se disegniamo le isoterme otteniamo un grafico del tipo quello in figura 2.15.

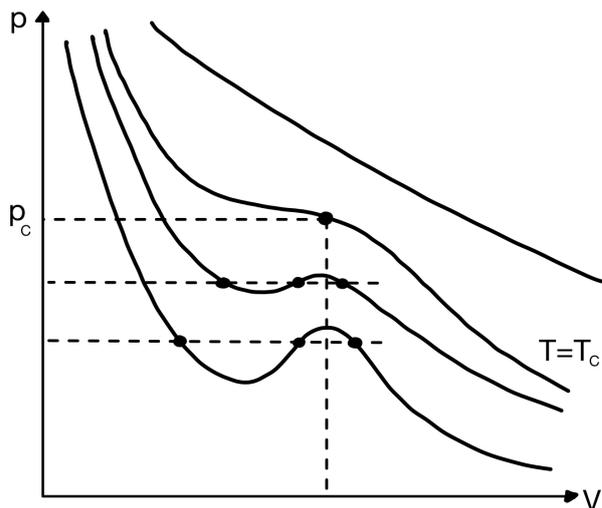


Figura 2.15: Isotherme nel piano $p - V$.

Esiste una temperatura T_c al di sopra della quale la stabilità è garantita, mentre per temperature inferiori a tale punto critico ci sono regioni di instabilità e non si sta considerando la coesistenza di più fasi, in tali regioni bisogna usare la costruzione di Maxwell.

L'equazione di Van der Wals può essere parametrizzata anche in termini di p_c e T_c . Infatti, per p e T fissati, l'equazione è cubica in V e può avere 3 soluzioni. Al crescere di T le 3 soluzioni si avvicinano e per $T = T_c$ confluiscono. Quindi nell'intorno del punto critico, l'equazione si deve ridurre alla forma:

$$(V - V_c)^3 = 0 \quad (2.9.42)$$

che è da confrontare con l'equazione di Van der Wals (2.9.41) con $T = T_c$ e $p = p_c$:

$$(V - b) \left(p_c + \frac{a}{V^2} \right) = RT_c. \quad (2.9.43)$$

Risolviamo la (2.9.43):

$$(V - b) (p_c V^2 + a) = RT_c V^2 \quad (2.9.44)$$

$$\implies p_c V^3 - b p_c V^2 + a V - ab = RT_c V^2 \quad (2.9.45)$$

$$\implies V^3 - b V^2 + a \frac{V}{p_c} - \frac{ab}{p_c} = \frac{RT_c}{p_c} V^2 \quad (2.9.46)$$

da confrontare con (2.9.42):

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0. \quad (2.9.47)$$

Otteniamo:

$$\frac{ab}{p_c} = V_c^3 \quad , \quad \frac{a}{p_c} = 3V_c^2 \quad (2.9.48)$$

e possiamo determinare:

$$a = 3p_c V_c^2 \quad , \quad b = \frac{V_c}{3} \quad (2.9.49)$$

e vedere che al punto critico vale:

$$p_c V_c = \frac{3}{8} RT_c. \quad (2.9.50)$$

Possiamo riscrivere l'equazione di Van der Wals come:

$$\left(V - \frac{V_c}{3}\right) \left(p + 3p_c \frac{V_c^2}{V^2}\right) = RT = RT_c \frac{T}{T_c} = \frac{8}{3} p_c V_c \frac{T}{T_c} \quad (2.9.51)$$

dividiamo entrambi i membri per V_c e p_c :

$$\left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3}\right) \left(\frac{p}{p_c} + 3\frac{V_c^2}{V^2}\right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \quad (2.9.52)$$

possiamo definire le quantità:

$$\bar{V} = \frac{V}{V_c} \quad , \quad \bar{p} = \frac{p}{p_c} \quad , \quad \bar{T} = \frac{T}{T_c} \quad (2.9.53)$$

e riscrivere l'ultima equazione come:

$$\left(\bar{V} - \frac{1}{3}\right) (\bar{p} + 3\bar{V}^2) = \frac{8}{3} \bar{T} \quad (2.9.54)$$

che è detta **legge degli stati corrispondenti**. L'equazione ha senso per $\bar{V} > 1/3$. Inoltre, per $\bar{T} < 1$ l'isoterma mostra un comportamento non fisico poichè non è onotona decrescente, ma è un problema rimediabile tramite la costruzione di Maxwell. Per $\bar{T} < 0.845$ le isoterme sono non fisiche poichè ci sono regioni con $\bar{p} < 0$.

2.9.5 Coesistenza di più fasi

Un sistema p, V, T a singolo componente potrebbe esistere in più di due fasi. Tuttavia, al massimo 3 di esse possono coesistere e ciò avviene in specifici punti del piano detti **punti tripli**. Indicando con α , β e γ le tre fasi, la condizione di coesistenza delle fasi impone che:

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T) = \mu_\gamma(p, T). \quad (2.9.55)$$

Ricordando le relazioni per μ_i abbiamo due equazioni indipendenti per due incognite, quindi la soluzione è un punto. Un esempio, fittizio, è raffigurato

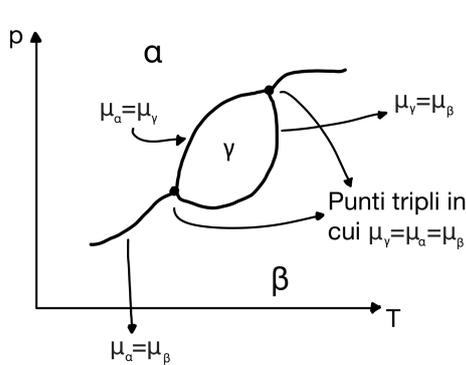


Figura 2.16: Coesistenza di tre fasi.

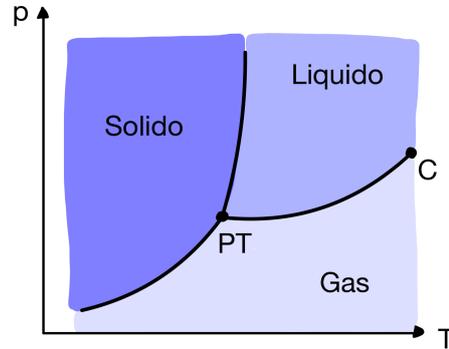


Figura 2.17: Diagramma di fase dell'acqua.

nella figura 2.16, mentre uno più realistico è il diagramma di fase dell'acqua raffigurato nella figura 2.17.

Importante vedere anche che nel piano (p, V) il diagramma di fase dell'acqua diventa come quello rappresentato in figura 2.18. In cui possiamo notare diverse cose. La linea di transizione liquido-vapore del diagramma termina nel punto critico C , dove la transizione di fase è continua, cioè avviene per $\Delta v = 0$. Questo ci dice che le fasi liquide e gassosa non sono profondamente diverse in modo qualitativo e differiscono solo per un maggiore o un minore grado di interazione molecolare. Si può far compiere al sistema una trasformazione dallo stato liquido allo stato gassoso senza una linea di transizione e possiamo distinguere le due fasi prima e dopo la curva di coesistenza.

Invece, le fasi solide e liquide differiscono qualitativamente in quanto la prima è caratterizzata da una simmetria molecolare, assente nella seconda. Proprio per la presenza di questa simmetria non è possibile passare da una fase all'altra senza attraversare una linea di transizione del primo ordine, come confermato anche dal grafico.

2.9.6 La regola delle fasi di Gibbs

Supponiamo che il sistema sia una miscela di c componenti microscopiche diverse e che si trovi in una situazione di equilibrio in cui coesistono f fasi. Denotiamo con $\nu_{i,\alpha}$ la frazione di particelle dell' i -esimo tipo nella fase α -esima. Abbiamo $i = 1, \dots, c$ e $\alpha = 1, \dots, f$. Notiamo che in ogni fase questa frazione si deve sommare ad 1:

$$\sum_{i=1}^c \nu_{i,\alpha} = 1. \quad (2.9.56)$$

Quindi, ci sono $f(c - 1)$ variabili indipendenti. Per la coesistenza delle fasi dobbiamo richiedere la costanza di p e T in tutte le fasi e l'uguaglianza di

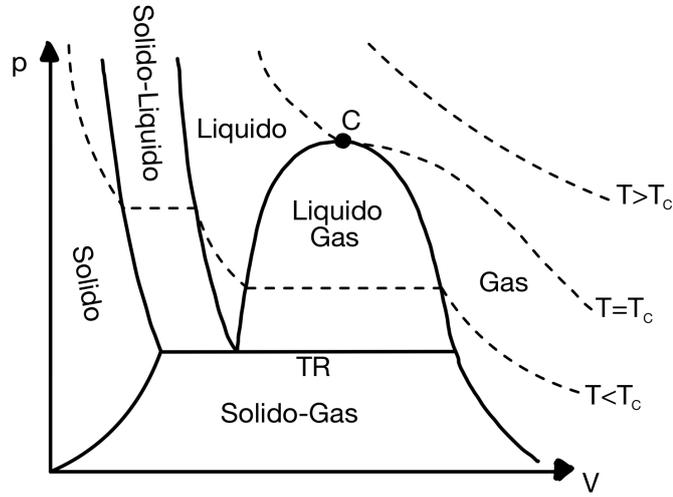


Figura 2.18: Diagramma di fase dell'acqua.

tutti i potenziali chimici $\mu_{i,\alpha}$. Dunque, per ogni fase i deve valere:

$$\mu_{i,1}(T, p, \chi_{1,1}, \dots, \chi_{1,c-1}) = \mu_{i,2}(T, p, \chi_{2,1}, \dots, \chi_{2,c-1}) = \dots \quad (2.9.57)$$

$$\dots = \mu_{i,f}(T, p, \chi_{f,1}, \dots, \chi_{f,c-1}). \quad (2.9.58)$$

Quindi, per ogni i abbiamo $f - 1$ equazioni indipendenti, per un totale di $c(f - 1)$ relazioni per $2 + f(c - 1)$ (nota che stiamo tenendo conto anche della temperatura e della pressione). Quindi le variabili indipendenti sono in realtà:

$$2 + f(c - 1) - c(f - 1) = 2 + c - f. \quad (2.9.59)$$

Se ad esempio avessimo un sistema con un'unica componente, $c = 1$, allora avremmo solo due variabili indipendenti, p e T e le variabili indipendenti sarebbero $3 - f$. I casi non banali sono $f = 2$, ovvero quando abbiamo la curva di coesistenza, e $f = 3$ quando abbiamo il punto triplo.

Capitolo 3

Verso la Meccanica Statistica

Vediamo in questo capitolo come possiamo passare dalla Termodinamica, come siamo abituati a vederla, all'approccio statistico di essa, ovvero la Meccanica Statistica.

3.1 L'approccio statistico alla termodinamica

I sistemi che studiamo tendenzialmente sono sistemi macroscopici costituiti, tipicamente, da un numero N di componenti indipendenti e interagenti tra loro, che tipicamente è molto grande, dell'ordine del numero di Avogadro. Dal punto di vista microscopico gli stati ν dei sistemi sono caratterizzati da un numero molto grande di numeri quantici, quando è applicabile l'approssimazione classica, oppure di coordinate nello spazio delle fasi.

Supponiamo di poter trattare i costituenti del sistema come delle particelle puntiformi, in questo modo, uno stato microscopico del sistema, detto **microstato**, è caratterizzato da $6N$ coordinate nello spazio delle fasi:

$$\nu \longrightarrow (q_i^\alpha, p_{i,\alpha}) \quad (3.1.1)$$

in cui:

$$i = 1, \dots, N \quad , \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (3.1.2)$$

Se consideriamo un sistema quantistico formato da N oscillatori armonici tridimensionali disaccoppiati, una base di microstati sarebbe caratterizzata dai numeri quantici $n_{i,\alpha}$ degli N oscillatori e, di conseguenza, uno stato generico sarebbe dato da:

$$|\nu(t)\rangle = \sum_{\{\vec{n}_i\}} c(\{\vec{n}_i\}, t) |\vec{n}_1, \dots, \vec{n}_N\rangle. \quad (3.1.3)$$

Dello stato (3.1.3) sappiamo studiarne anche l'evoluzione temporale, poiché, a seconda del contesto in cui stiamo lavorando, abbiamo l'equazioni di Hamilton o di Schrodinger.

In un contesto classico, presa $\mathcal{H}(q^A, p_A)$ l'hamiltoniana del sistema, allora abbiamo:

$$\dot{q}^A = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_A} \quad , \quad \dot{p}_A = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q^A} \quad \text{con } A = 1, \dots, 6N. \quad (3.1.4)$$

Le equazioni (3.1.4), unite a $6N$ condizioni al contorno, note in modo esatto, determinano univocamente la traiettoria nello spazio delle fasi, che per di più non si intersecheranno mai. Però, l'evoluzione classica ha alcune caratteristiche che rendono problematiche il suo accordo con la termodinamica. Uno dei punti problematici è la reversibilità temporale. Infatti, se il sistema può evolvere lungo una certa traiettoria, allora anche l'evoluzione inversa dev'essere possibile. Si può vedere la figura 3.1.

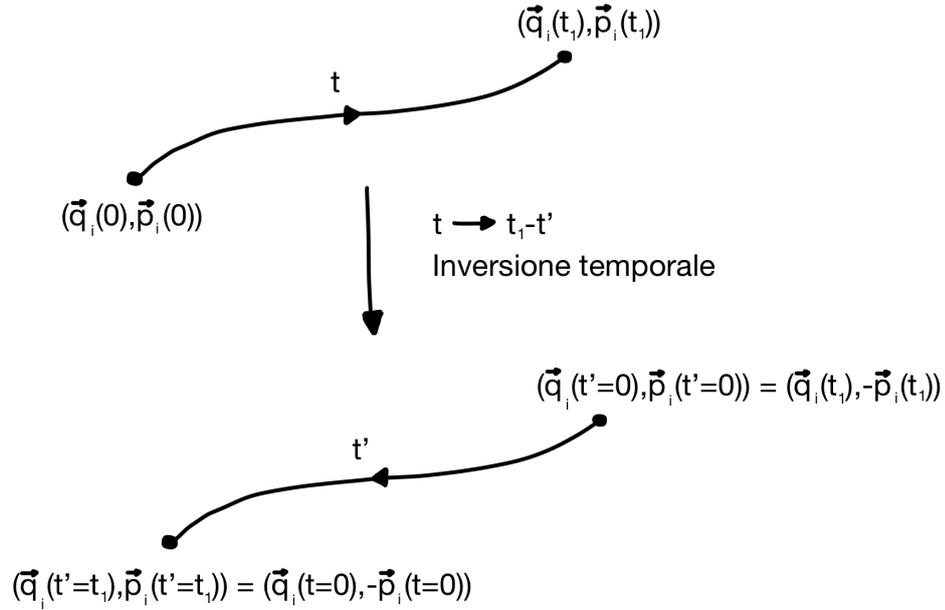


Figura 3.1: Evoluzione temporale di un sistema classico.

Un altro problema viene dai cosiddetti *Cicli di Poincaré*: supponiamo che il moto nello spazio delle fasi sia confinato in una regione limitata, cosa sostanzialmente sempre vera, poiché il volume spaziale in cui le componenti di un sistema reale si possono muovere è finito e i momenti non possono tendere all'infinito, poiché altrimenti ciò corrisponderebbe ad un'energia cinetica infinita. Nel caso relativistico, si ha esplicitamente un cut-off per $v = c$. In tali condizioni si dimostra che la traiettoria nello spazio delle fasi ripasserà arbitrariamente vicino allo stato iniziale, qualunque esso sia.

Capiamo quindi che una descrizione classica dei microstati non va bene.

Per sistemi macroscopici ad N componenti ed N grande, vi è un'impossibilità ed un'enorme ridondanza nel provare a descriverli tramite variabili microscopiche. Al tempo stesso il comportamento macroscopico all'equilibrio è efficacemente descritto tramite poche variabili macroscopiche, quelle usate in termodinamica, come energia, volume temperatura. Per questo il comportamento del sistema è prevedibile così come le particolari equazioni di stato del sistema.

In Meccanica Statistica dalla struttura microscopica vogliamo dedurre le equazioni di stato, partendo dal presupposto che ad un macrostato del sistema sistema possono corrispondere molti microstati diversi. Che il sistema sia all'equilibrio o meno, per effetto delle interazioni sia tra le componenti del sistema che del sistema con l'ambiente, che sono quelle che determinano l'evoluzione temporale, il sistema nel tempo esplora lo spazio dei possibili microstati seguendo una certa traiettoria passando dall'uno all'altro su una scala temporale τ tipica della dinamica molecolare, molto breve. In tempi $T \gg \tau$ il sistema visita i possibili microstati con una certa frequenza, all'equilibrio stazionaria.

Consideriamo un'osservabile \mathcal{O} . Una misura affidabile del suo valore, effettuata in un tempo $T \gg \tau$ si può pensare che corrisponda alla media di M osservazioni istantanee, cioè effettuate su tempi molto minori di τ , in modo che il sistema si trovi in un ben definito microstato:

$$\mathcal{O} = \frac{1}{M} \sum_{a=1}^M \mathcal{O}_a \quad (3.1.5)$$

in cui abbiamo indicato con \mathcal{O}_a il risultato dell' a -esima misura. Se fossimo in grado, tramite le equazioni di Hamilton o di Schrodinger, di determinare esattamente l'evoluzione temporale del sistema, quindi $\nu(t)$, allora la relazione (3.1.5) potrebbe diventare una media temporale:

$$\bar{\mathcal{O}} = \frac{1}{M} \int_{t_0}^{t_0+T} dt \mathcal{O}(\nu(t)). \quad (3.1.6)$$

Purtroppo per N molto grande questo approccio non è percorribile, ma possiamo riorganizzare la somma (3.1.5) contando il numero di volte $n(\nu)$ che il sistema occupa un certo microstato:

$$\mathcal{O}_{\text{obs}} = \sum_{\nu} \frac{n(\nu)}{M} \mathcal{O}(\nu) \sim \sum_{\nu} P(\nu) \mathcal{O}(\nu) \quad (3.1.7)$$

in cui abbiamo utilizzato il fatto che, nel limite di M grande, il rapporto $\frac{n(\nu)}{M}$ tende ad una probabilità.

Per un sistema classico, per il quale i microstati corrispondono a punti nello spazio delle fasi, la relazione (3.1.7) si scrive:

$$\mathcal{O}_{\text{obs}} \sim \langle \mathcal{O} \rangle = \int d\mu \rho(q, p) \mathcal{O}(q, p) \quad (3.1.8)$$

in cui abbiamo introdotto $\rho(q, p)$ che è la probabilità che il sistema sia nello spazio delle fasi tra q e $q + dq$ e tra p e $p + dp$. In generale, se il sistema non è all'equilibrio, ρ dipende esplicitamente dal tempo, ma all'equilibrio, $\rho(q, p)$ diventa stazionaria. Tuttavia, la sua evoluzione è determinata dalle equazioni della dinamica Hamiltoniana microscopica, perciò bisogna cercare un modo per determinarla senza risolvere esplicitamente le equazioni microscopiche.

3.2 Teorema di Liouville

Enunciamo e dimostriamo un teorema che ci sarà molto utile.

Teorema 2 *Se $\rho(q, p, t)$ è una densità di probabilità e soddisfa l'equazione di continuità, allora vale:*

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_A \left(\frac{\partial\rho}{\partial q^A} \dot{q}^A + \frac{\partial\rho}{\partial p_A} \dot{p}_A \right) = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (3.2.1)$$

ossia che la densità di probabilità nell'intorno di un punto dello spazio delle fasi, vista da un osservatore solidale con l'evoluzione del punto stesso, resta costante. La probabilità la possiamo vedere come un fluido incompressibile: l'evoluzione Hamiltoniana preserva l'elemento di volume dello spazio delle fasi.

Dimostriamolo.

Partiamo dal presupposto che $\rho(q, p, t)$ segue l'equazione di continuità:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (3.2.2)$$

con:

$$\vec{j} = (\rho\dot{q}^A, \rho\dot{p}_A). \quad (3.2.3)$$

Esplicitando (3.2.2) abbiamo:

$$0 = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q^A} (\rho\dot{q}^A) + \frac{\partial}{\partial p_A} (\rho\dot{p}_A) \quad (3.2.4)$$

$$= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial\rho}{\partial q^A} \dot{q}^A + \frac{\partial\rho}{\partial p_A} \dot{p}_A + \rho \left(\frac{\partial\dot{q}^A}{\partial q^A} + \frac{\partial\dot{p}_A}{\partial p_A} \right). \quad (3.2.5)$$

Possiamo utilizzare le equazioni di Hamilton e vedere che vale:

$$\frac{\partial\dot{q}^A}{\partial q^A} + \frac{\partial\dot{p}_A}{\partial p_A} = \frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial q^A \partial p_A} - \frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial q^A \partial p_A} = 0 \quad (3.2.6)$$

il che ci permette di cancellare l'ultima parentesi di (3.2.5) e di verificare la forma di $d\rho/dt$.

Dimostriamo ora che l'elemento di volume dello spazio delle fasi è conservato e per farlo consideriamo un tratto di evoluzione temporale del sistema. Al primo ordine possiamo scrivere, per uno spostamento infinitesimo:

$$p(t) \sim p_0 - \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \right|_0 dt \quad (3.2.7)$$

$$q(t) \sim q_0 + \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right|_0 dt \quad (3.2.8)$$

e l'elemento di volume si trasforma con lo jacobiano:

$$dq_0 \times dp_0 \longrightarrow dq(t) \times dp(t) = J(t) dq_0 \times dp_0 \quad (3.2.9)$$

in cui scriviamo:

$$J = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial q}{\partial q_0} & \frac{\partial q}{\partial p_0} \\ \frac{\partial p}{\partial q_0} & \frac{\partial p}{\partial p_0} \end{pmatrix} \quad (3.2.10)$$

$$= \det \begin{pmatrix} 1 + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_0 \partial p_0} dt & \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_0 \partial p_0} dt \\ \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_0 \partial q_0} dt & 1 - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_0 \partial p_0} dt \end{pmatrix} \quad (3.2.11)$$

$$= 1 + \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_0 \partial p_0} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_0 \partial p_0} \right) dt + \dots \quad (3.2.12)$$

$$\sim 1. \quad (3.2.13)$$

Se assumiamo che ρ all'equilibrio sia costante nel tempo, allora per il teorema di Liouville abbiamo che:

$$\{\rho, \mathcal{H}\} = 0 \quad (3.2.14)$$

cioè che ρ è funzione solo di quantità conservate che commutano con l'hamiltoniana.

3.3 Descrizione statistica mediante sottosistemi macroscopici

Quando studiamo un sistema macroscopico non si ha veramente a che fare con un sistema veramente isolato, ma con un sottosistema di un sistema, più grande, isolato. La determinazione esatta dell'evoluzione del sottosistema esigerebbe la soluzione esatta della dinamica microscopica di tutto il sistema isolato, ma ciò è chiaramente impossibile. Per questo, il sottosistema di per sé è quasi isolato. In realtà, le interazioni con gli altri sottosistemi ci sono, ma tipicamente coinvolgono solo le componenti vicino ai bordi, quindi, per intervalli di tempo non eccessivamente lunghi, rispetto alla scala temporale tipica della dinamica microscopica, il loro effetto rimane limitato a tali interfacce. Però, a lungo andare, l'effetto dell'interazione con gli altri sottosistemi influenza anche l'interno del sottosistema, che per quanto debole, questo

effetto gioca un ruolo fondamentale nell'evoluzione del sottosistema verso l'equilibrio. D'altro canto, la debolezza delle interazioni reciproche consente di assumere che i diversi sottosistemi siano statisticamente indipendenti:

$$\rho_{12} = \rho_1 \rho_2 \quad (3.3.1)$$

in cui ρ_{12} è la densità di probabilità congiunta dei due sottosistemi.

Se prendiamo un'osservabile relativa all' i -esimo sottosistema, allora per l'indipendenza statistica, possiamo scrivere:

$$\langle \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_2 \rangle = \langle \mathcal{O}_1 \rangle \langle \mathcal{O}_2 \rangle. \quad (3.3.2)$$

Non prendiamo un'osservabile qualsiasi, ma una additiva, cioè tale per cui:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \mathcal{O}_i \rangle \quad (3.3.3)$$

in cui n è il numero di sottosistemi. Notiamo, non solo che il valore medio (3.3.3) cresce con n , ma anche che non sono così esotiche osservabili di questo tipo, infatti, un esempio è l'energia cinetica. La grandezza relativa delle fluttuazioni è data da $\sigma / \langle \mathcal{O} \rangle$, in cui σ è la varianza, data da:

$$\sigma^2 = \langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2 \quad (3.3.4)$$

$$= \left\langle \sum_i (\mathcal{O}_i)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_i \mathcal{O}_i^2 \right\rangle^2 \quad (3.3.5)$$

$$= \left\langle \sum_i \sum_j \mathcal{O}_i \mathcal{O}_j \right\rangle - \sum_{i,j} \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_j \rangle \quad (3.3.6)$$

$$= \sum_i \left(\langle \mathcal{O}_i^2 \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle^2 \right) + \sum_{i \neq j} \left(\langle \mathcal{O}_i \mathcal{O}_j \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_j \rangle \right) \quad (3.3.7)$$

ma per l'invarianza statistica l'ultimo termine di (3.3.7) è nullo, per cui abbiamo:

$$\sigma^2 = \sum_i \sigma_i^2 \sim n. \quad (3.3.8)$$

Dunque scriviamo:

$$\frac{\sigma}{\langle \mathcal{O} \rangle} \sim \frac{\sqrt{n}}{n} \sim \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (3.3.9)$$

e d'altronde il numero n di sottosistemi indipendenti è proporzionale al numero N di componenti, quindi quest'analisi euristica suggerisce che:

$$\frac{\sigma}{\langle \mathcal{O} \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (3.3.10)$$

Abbiamo imparato che le fluttuazioni delle variabili additive rispetto ai loro valori medi sono molto piccole per N molto grande. Questo risultato verrà confermato dagli ensembles di Gibbs.

3.4 Probabilità all'equilibrio

Abbiamo visto che una densità di probabilità $\rho(q, p)$ stazionaria, che descrive un sistema all'equilibrio, deve essere funzione solamente di integrali primi del moto. Per l'indipendenza statistica dei sottosistemi possiamo renderci conto che il suo logaritmo deve essere additivo:

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad (3.4.1)$$

per cui, $\ln \rho$ dev'essere una combinazione di integrali primi del moto additivi.

In meccanica classica esistono solo 7 integrali primi additivi. Per l'esimo sottosistema essi sono:

$$E_a, \quad \vec{p}_a, \quad \vec{L}_a \quad (3.4.2)$$

ovvero, energia, impulso e momento angolare. Dobbiamo quindi avere una cosa del tipo:

$$\ln \rho_a = \alpha + \beta E_a + \vec{\gamma} \cdot \vec{p}_a + \vec{\delta} \cdot \vec{L}_a \quad (3.4.3)$$

in cui i coefficienti introdotti devono essere gli stessi per ogni sottosistema, in modo da avere un oggetto additivo. Inoltre, impulso e momento angolare sono completamente determinati dallo stato di moto del sistema complessivo, quindi l'unica dipendenza non banale è quella data dall'energia.

3.5 Osservabili ridotte

Un aspetto fondamentale è che le osservabili oggetto di studio in termodinamica non sono osservabili generiche, ma sono legate ad un comportamento additivo medio delle componenti. Spieghiamo meglio, consideriamo osservabili one-body:

$$\mathcal{O}_1(q, p) = \sum_{i=1}^N \mathcal{O}(q^i, p_i) \quad (3.5.1)$$

di cui un esempio è l'energia cinetica. Possiamo avere anche le osservabili two-body:

$$\mathcal{O}_2(q, p) = \sum_{i < j=1}^N \mathcal{O}(q^i, p_i; q_j, p_j) \quad (3.5.2)$$

di cui un'esempio è l'energia potenziale.

Per calcolare i valori medi di queste quantità introduciamo delle densità di probabilità ridotte. Per le quantità one-body abbiamo:

$$\langle \mathcal{O}_1(t) \rangle = \int d\mu_1 \dots d\mu_n \sum_{i=1}^N \mathcal{O}(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.5.3)$$

e assumendo che $\rho(1, 2, \dots, N; t)$ sia simmetrica per permutazione degli argomenti otteniamo:

$$\langle \mathcal{O}_1(t) \rangle = N \int d\mu_1 \mathcal{O}(\vec{q}_1, \vec{p}_1) \int d\mu_2 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.5.4)$$

e possiamo ancora introdurre, quella che si chiama densità di probabilità ridotta di ordine 1:

$$\rho_1 = \int d\mu_2 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.5.5)$$

la cui normalizzazione è:

$$\int d\mu_1 \rho_1 = \int d\mu_1 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N) = 1. \quad (3.5.6)$$

Similmente possiamo fare la stessa cosa per le osservabili a due corpi, in cui abbiamo:

$$\langle \mathcal{O}_2(t) \rangle = \int d\mu_1 \dots d\mu_n \sum_{i < j=1}^N \mathcal{O}(\vec{q}_i, \vec{p}_i; \vec{q}_j, \vec{p}_j) \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.5.7)$$

sempre per simmetria di $\rho(1, 2, \dots, N; t)$ tutti i termini danno lo stesso contributo e si ha:

$$\langle \mathcal{O}_2(t) \rangle = \binom{N}{2} \int d\mu_1 d\mu_2 \mathcal{O}(1, 2) \int d\mu_3 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.5.8)$$

in questo caso si introduce la densità ridotta:

$$\rho_{12} = \int d\mu_3 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.5.9)$$

per cui:

$$\langle \mathcal{O}_2(t) \rangle = \binom{N}{2} \int d\mu_1 d\mu_2 \mathcal{O}(1, 2) \rho_{12}. \quad (3.5.10)$$

3.6 La gerarchia BBGKY

Le densità ridotte, per il teorema di Liouville, soddisfano un sistema gerarchico di equazioni, detto **gerarchia BBGKY**, che non è chiuso: l'evoluzione di ρ_1 dipende da ρ_2 , che a sua volta dipende da ρ_3 e così via. Il sistema si chiude solo se aggiungiamo ipotesi extra, che è quello che fece Boltzmann nel contesto della teoria cinetica dei gas. Egli usò delle ipotesi aggiuntive per determinare ρ_1 . Consideriamo il caso dei gas diluiti, per cui:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi_{ij} \quad (3.6.1)$$

dove abbiamo il potenziale che è del tipo:

$$\phi_{ij} = \phi_{ji} = \phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|). \quad (3.6.2)$$

Se assumiamo che il potenziale sia a corto raggio, quindi tale per cui:

$$\phi_{ij} = 0 \quad , \quad |\vec{q}_i - \vec{q}_j| > r_0 \quad (3.6.3)$$

allora con l'hamiltoniana considerata abbiamo:

$$\frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad (3.6.4)$$

insieme a:

$$\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} = \sum_{k < l} \frac{\partial \phi_{kl}}{\partial \vec{q}_i} \quad (3.6.5)$$

$$= \sum_{i < l} \frac{\partial \phi_{il}}{\partial \vec{q}_i} + \sum_{k < i} \frac{\partial \phi_{ki}}{\partial \vec{q}_i} \quad (3.6.6)$$

$$= \sum_{i \neq j} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \vec{q}_i} \quad (3.6.7)$$

$$= - \sum_{i \neq j} \vec{K}_{ij} \quad (3.6.8)$$

avendo introdotto le forze:

$$\vec{K}_{ij} = - \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \vec{q}_i} \quad \text{con} \quad \vec{K}_{ij} = -\vec{K}_{ji}. \quad (3.6.9)$$

In questo caso, il teorema di Liouville ci dice che:

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_i} - \sum_i \frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \quad (3.6.10)$$

in cui, se sostituiamo (3.6.4) e (3.6.8), otteniamo:

$$0 = \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} + \sum_{i \neq j} \vec{K}_{ij} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right] \rho \quad (3.6.11)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\vec{K}_{ij} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \vec{K}_{ij} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \right] \rho \quad (3.6.12)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \vec{K}_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \right] \rho \quad (3.6.13)$$

se introduciamo la notazione:

$$\hat{S}_i = \frac{\vec{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} \quad , \quad \hat{P}_{ij} = \vec{K}_{ij} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \quad (3.6.14)$$

possiamo scrivere:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \hat{S}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{P}_{ij} \right) \rho = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{L}_N \right) \rho = 0. \quad (3.6.15)$$

Ora, viene comodo utilizzare, al posto delle densità di probabilità ridotte, le funzioni di distribuzione, che rappresentano il numero medio di particelle con certe coordinate nello spazio delle fasi. In particolare abbiamo:

$$f_1(1) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\vec{q}_1 - \vec{q}_i) \delta^3(\vec{p}_1 - \vec{p}_i) \right\rangle \quad (3.6.16)$$

in cui tutti i termini della somma danno lo stesso contributo, e quindi:

$$f_1(1) = N \int d\mu_2 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N) = N \rho_1(1) \quad (3.6.17)$$

e conseguentemente la normalizzazione è:

$$\int d\mu_1 f_1(1) = N. \quad (3.6.18)$$

In generale scriviamo:

$$f_s(1, \dots, s) = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \rho(1, \dots, N). \quad (3.6.19)$$

Per l'evoluzione delle funzioni di distribuzione abbiamo:

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (3.6.20)$$

$$= -\frac{N!}{(N-s)!} \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \hat{L}_N \rho. \quad (3.6.21)$$

Sfruttando la sua definizione, in (3.6.15), possiamo separarlo in vari termini:

$$\hat{L}_N = \sum_{i=1}^s \hat{S}_i + \sum_{j=s+1}^N \hat{S}_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^s \hat{P}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=s+1}^N \hat{P}_{ij} + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \hat{P}_{ij} \quad (3.6.22)$$

$$= \hat{L}_s(1, \dots, s) + \hat{L}_{N-s}(s+1, \dots, N) + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \hat{P}_{ij}. \quad (3.6.23)$$

Inserendo (3.6.23) in (3.6.21) abbiamo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial t} = & -\frac{N!}{(N-s)!} \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \left(\hat{L}_s(1, \dots, s) + \right. \\ & \left. + \hat{L}_{N-s}(s+1, \dots, N) + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \hat{P}_{ij} \right) \rho \end{aligned} \quad (3.6.24)$$

integrando per parti e assumendo che ρ si annulli ai bordi, segue che:

$$\int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \hat{L}_{N-s}(s+1, \dots, N) \rho(1, \dots, N) = 0 \quad (3.6.25)$$

infatti, \hat{L}_{N-s} contiene operatori del tipo $\frac{\partial}{\partial \vec{q}_i}$ e $\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i}$, per variabili integrate, e che sono moltiplicati per coefficienti indipendenti da tali coordinate, per cui integrando rimane solo il termine di bordo, che però si annulla. Otteniamo quindi:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{L}_s \right) f_s(1, \dots, N; t) = -\frac{N!}{(N-s)!} (N_s) \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \hat{P}_{i,s+1} \rho(1, \dots, N; t) \quad (3.6.26)$$

$$= -\sum_{i=1}^s \int d\mu_{s+1} \hat{P}_{i,s+1} \frac{N!}{(N-s-1)!} \int d\mu_{s+2} \dots d\mu_N \rho(1, \dots, N; t) \quad (3.6.27)$$

$$= -\sum_{i=1}^s \int d\mu_{s+1} \hat{P}_{i,s+1} f_{s+1}(1, 2, \dots, s+1; t) \quad (3.6.28)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{L}_s \right) f_s(1, \dots, N; t) = -\sum_{i=1}^s \int d\mu_{s+1} \vec{K}_{i,s+1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{s+1}} \right) f_{s+1}(1, 2, \dots, s+1; t). \quad (3.6.29)$$

Eliminando nell'integrale la derivata rispetto la coordinata integrata otteniamo:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{L}_s \right) f_s(1, \dots, N; t) = -\sum_{i=1}^s \int d\mu_{s+1} \vec{K}_{i,s+1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} f_{s+1}(1, 2, \dots, s+1; t). \quad (3.6.30)$$

In (3.6.30) il primo termine è detto di *scorrimento*, mentre il secondo di *collisione*. Il termine di collisione tiene conto della presenza delle altre particelle, oltre quelle considerate in f_s .

Poiché vale che:

$$\vec{L}_1 = \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \quad (3.6.31)$$

$$\vec{L}_2 = \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \frac{1}{2} \vec{K}_{12} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \quad (3.6.32)$$

le prime due equazioni della gerarchia sono:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \right) f_1(1; t) = - \int_{r_0} d\mu_2 \vec{K}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} f_2(1, 2) \quad (3.6.33)$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \frac{1}{2} \vec{K}_{12} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \right] f_2(1, 2; t) = \\ = - \int_{r_0} d\mu_3 \left(\vec{K}_{13} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \vec{K}_{23} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) f_3(1, 2, 3) \end{aligned} \quad (3.6.34)$$

Notiamo che in (3.6.33) e (3.6.34) ci sono diverse scale temporali in gioco, come:

$$\vec{K} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \sim \frac{1}{\tau} \quad (3.6.35)$$

in cui τ è il tempo tipico di collisione ed è la scala temporale più breve; ma c'è anche:

$$\frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}} \sim \frac{1}{\tau_s} \quad (3.6.36)$$

in cui τ_s è il tempo di scorrimento, ovvero il tempo tipico impiegato affinché f_s varii sensibilmente. Tipicamente si ha $\tau \ll \tau_s$, per cui i termini di collisione sono esaltati. Tuttavia, quando coinvolgono altre particelle le cui coordinate sono integrate, come nel membro di destra delle equazioni della gerarchia, essi sono proporzionali a fattori dell'ordine V_0^3/v , con V_0 volume in cui può avvenire la collisione e v volume a disposizione per ogni particella. In un gas diluito tale rapporto è molto piccolo poiché il volume a disposizione per ogni particella è molto grande. Quindi i termini dominanti delle prime due equazioni della gerarchia sono:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \right) f_1(1; t) = - \int_{r_0} d\mu_2 \vec{K}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} f_2(1, 2) \quad (3.6.37)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \frac{1}{2} \vec{K}_{12} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \right] f_2(1, 2; t) = 0 \quad (3.6.38)$$

in cui trascuriamo il termine f_3 essendo soppresso.

In questo modo c'è la possibilità di chiudere la gerarchia. Notiamo che nell'equazione per f_2 è presente un termine dominante senza fattore soppressivo, assente nell'equazione per f_1 . Per questo motivo f_2 evolve più rapidamente e possiamo assumere raggiunga l'equilibrio prima di f_1 . In altre parole f_1 misura tempo e spazio su una scala più grande rispetto a f_2 .

Le correlazioni in f_2 sono dovute a collisioni tra le particelle 1 e 2. Se la distanza tra le due particelle è molto maggiore di r_0 , allora ci possiamo aspettare che non vi siano correlazioni e che quindi valga:

$$f_2(1, 2; t) \longrightarrow f_1(1; t) f_1(2; t). \quad (3.6.39)$$

L'assunzione che ci porta a (3.6.39) è anche detta **ipotesi del caos molecolare**, ed è giustificata a posteriori dal successo nel portare all'equazione del trasporto di Boltzmann e dal predire la forma di f_1 all'equilibrio.

Tuttavia, nella nostra equazione, compaiono i valori di f_2 nella zona in cui c'è interazione, quindi, facciamo un cambio di coordinate:

$$\vec{R} = \frac{\vec{q}_1 + \vec{q}_2}{2} \quad , \quad \vec{r} = \vec{q}_2 - \vec{q}_1 \quad , \quad \vec{P} = \frac{\vec{p}_1 + \vec{p}_2}{2} \quad , \quad \vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1 \quad (3.6.40)$$

e ricordandoci le nostre ipotesi sul potenziale (3.6.3), vediamo che implicano:

$$\vec{K}_{12} = \vec{K}(r) \quad (3.6.41)$$

insieme a:

$$\vec{p}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \vec{p}_2 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} = \frac{\vec{P}}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\vec{p}}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \quad (3.6.42)$$

Possiamo riscrivere la seconda equazione della gerarchia (3.6.38) come:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{P}}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\vec{p}}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{2} \vec{K}(r) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) f_2(\vec{R}, \vec{P}, \vec{p}, \vec{r}; t) = 0. \quad (3.6.43)$$

Possiamo ancora scegliere di metterci nel sistema di riferimento del centro di massa, in cui $\vec{P} = 0$, e per cui l'equazione (3.6.43) al primo ordine in dt è proprio la condizione di scorrimento:

$$f_2(\vec{p} + \vec{K}(r)dt, \vec{r} + \frac{\vec{p}}{2m}, t + dt) = f_2(\vec{p}, \vec{r}, t) \quad (3.6.44)$$

essa individua le traiettorie classiche nel campo di forze \vec{K} , centrato in O , come si vede nella figura 3.2.

Se f_2 aveva inizialmente un picco in A , all'avanzare del tempo il sistema si muove lungo la traiettoria classica e definita dalle particolari condizioni iniziali. All'equilibrio abbiamo $\frac{\partial f_2}{\partial t} = 0$, quindi uno stato stazionario di diffusione, nel campo di forze \vec{K} , di un fascio di particelle di impulso qualsiasi con parametro di impatto b .

Possiamo precisare le ipotesi del caos molecolare come segue: all'equilibrio, al di fuori della regione di interazione, possiamo fattorizzare la funzione di distribuzione, e i valori degli impulsi al bordo sono correlati, per cui, dato l'impulso iniziale ed il parametro di impatto, l'impulso finale è automaticamente determinato.

Adesso, nel considerare l'equazione per f_1 , assumiamo che f_2 abbia raggiunto l'equilibrio, ovvero la condizione:

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} = 0 \quad (3.6.45)$$

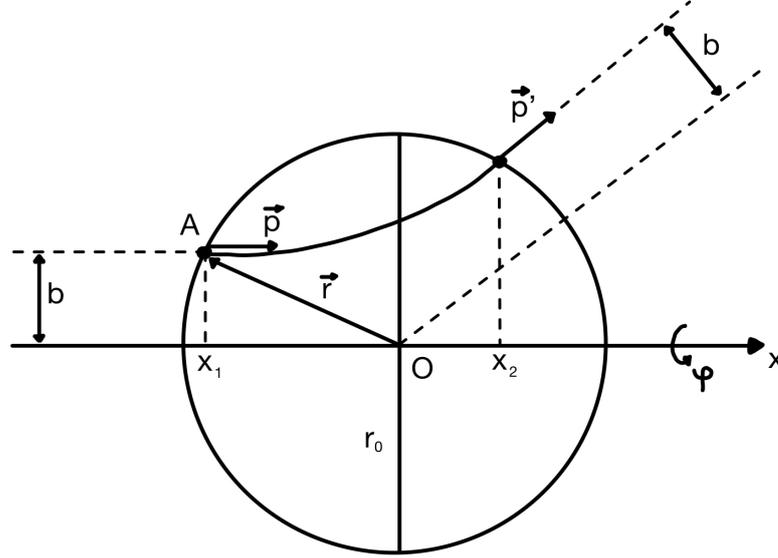


Figura 3.2: Campo di forze \vec{K} centrato in O .

e riscriviamo l'equazione per f_2 come:

$$\frac{1}{2} \vec{K}_{12} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) f_2(1, 2) = -\frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} f_2(1, 2) - \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} f_2(1, 2) \quad (3.6.46)$$

la quale ci permette di riscrivere l'equazione per f_1 come:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = - \int d\mu_2 \vec{K}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} f_2(1, 2) \quad (3.6.47)$$

$$= - \int d\mu_2 \vec{K}_{12} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) f_2(1, 2) \quad (3.6.48)$$

$$- \frac{2}{m} \int d\mu_2 \left(\vec{p}_1 \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \vec{p}_2 \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} \right) f_2 \quad (3.6.49)$$

utilizzando sempre il cambio di variabili (3.6.40) diventa:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -\frac{1}{m} \int d\mu_2 \left(\vec{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \vec{p} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) f_2. \quad (3.6.50)$$

Possiamo ancora notare una cosa, ovvero che siccome f_1 varia su scale spaziali più ampie, differenze di ordine r_0 non sono apprezzabili e quindi, subito prima e subito dopo l'urto, possiamo considerare $\vec{r}_1 \sim \vec{r}_2$. Inoltre non consideriamo l'effetto di $\frac{\partial}{\partial \vec{R}}$ perché nel processo d'urto \vec{R} non cambia, mentre \vec{r} , che è la coordinata spaziale rilevante, cambia. Dunque consideriamo:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -\frac{1}{m} \int d^3 p_2 \int_{r < r_0} d^3 r \vec{p} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \vec{r}} \quad (3.6.51)$$

e dalla figura 3.2 notiamo che:

$$\vec{p} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \vec{r}} = -|\vec{p}| \frac{\partial f_2}{\partial x} \quad (3.6.52)$$

insieme a:

$$d^3r = db dx b d\phi \quad (3.6.53)$$

che ci portano alla scrittura:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{1}{m} \int d^3p_2 |\vec{p}_2 - \vec{p}_1| \int d\phi db b \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\partial f_2}{\partial x} \quad (3.6.54)$$

in cui gli estremi x_1 e x_2 dipendono da b . Integrando dx segue:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{1}{m} \int d^3p_2 |\vec{p}_2 - \vec{p}_1| \int d\phi db b (f_2(x_2) - f_2(x_1)). \quad (3.6.55)$$

Nell'espressione (3.6.55) compaiono i valori di f_2 valutata al bordo della regione di interazione, quindi possiamo rimpiazzare:

$$f_2(x_1) \longrightarrow f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) \quad (3.6.56)$$

$$f_2(x_2) \longrightarrow f_1(\vec{p}'_1) f_1(\vec{p}'_2) \quad (3.6.57)$$

in cui \vec{p}'_1 e \vec{p}'_2 sono gli impulsi finali nel caso in cui \vec{p}_1 e \vec{p}_2 siano quelli iniziali e b il parametro di impatto. Notiamo che compare solo la dipendenza dall'impulso poiché dal punto di vista di f_2 il cambio di posizione è irrilevante.

L'espressione (3.6.55) ottenuta è legata alla sezione d'urto differenziale per il processo stesso. Infatti, ricordiamo che se I è un flusso di particelle, allora:

$$I \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (3.6.58)$$

è il numero di particelle incidenti diffuse per unità di tempo nell'angolo solido $d\Omega$ nella direzione Ω . Nel nostro caso l'angolo di diffusione è determinato da b e tale numero coincide con il numero di particelle entranti in un elementino di superficie ortogonale al flusso incidente; tale elemento di superficie vale $db b d\phi$. Quindi:

$$I \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = I db b d\phi \quad (3.6.59)$$

che se sostituita in (3.6.55) ci da:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \int d^3p_2 d\Omega |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \frac{d\sigma}{d\Omega} (f_1(\vec{p}'_1) f_1(\vec{p}'_2) - f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)) \quad (3.6.60)$$

che viene chiamata **equazione del trasporto di Boltzmann**. La formula di Boltzmann (3.6.60) si può riscrivere come:¹

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = \int d^3p_2 W[(1, 2) \rightarrow (1', 2')] (f(2') f(1') - f(2) f(1)) \quad (3.6.61)$$

¹Ribattezzando, da qui in poi, $f_1 \equiv f$.

il cui analogo quantistico è:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{fi}|^2 (f(2')f(1') - f(2)f(1)). \quad (3.6.62)$$

Prima di concludere la sezione, cerchiamo la distribuzione di equilibrio \tilde{f} , assumendo sia omogenea e quindi indipendente da \vec{q}_1 , e che sia stazionaria, ovvero $\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} = 0$. Imponendo questo otteniamo la condizione di **detailed balance**:

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{fi}|^2 (\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') - \tilde{f}(2)\tilde{f}(1)) = 0 \quad (3.6.63)$$

che per essere soddisfatta è sufficiente la condizione:

$$\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') = \tilde{f}(2)\tilde{f}(1). \quad (3.6.64)$$

È possibile dimostrare che (3.6.64) è una condizione, non solo sufficiente, ma anche necessaria, utilizzando il teorema H di Boltzmann.

3.7 Teorema H di Boltzmann

Analizziamo in questa sezione il teorema che va sotto il nome di *teorema H di Boltzmann*.

Introduciamo la quantità:

$$H(t) = \int d^3v f(\vec{p}, t) \log f(\vec{p}, t) \quad (3.7.1)$$

che è un funzionale di f . Vale la relazione:

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v \left[\frac{\partial f}{\partial t} \log f + f \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial t} \right] \quad (3.7.2)$$

$$= \int d^3v \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (3.7.3)$$

Dunque, $\frac{dH}{dt} = 0$ è una condizione necessaria affinché $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. Dimostriamo ora, che chiedere che $\frac{dH}{dt} = 0$ equivale a dire $\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') = \tilde{f}(2)\tilde{f}(1)$. Consideriamo:

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v \frac{\partial f(1)}{\partial t} \quad (3.7.4)$$

$$= \int \frac{d^3p_1}{m} \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{if}|^2 (\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') - \tilde{f}(2)\tilde{f}(1)) (1 + \log f(1)) \quad (3.7.5)$$

$$- \tilde{f}(2)\tilde{f}(1)) (1 + \log f(1)) \quad (3.7.6)$$

e dal momento che $|T_{if}|^2$ è invariante per scambi $1 \leftrightarrow 2$, allora possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{1}{2m} \int d^3p_1 d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{if}|^2 (\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') - \\ - \tilde{f}(2)\tilde{f}(1))(2 + \log f(1)f(2)) \end{aligned} \quad (3.7.7)$$

prendendone una media. Però $|T_{if}|^2$ è invariante anche per scambi $1, 2 \leftrightarrow 1', 2'$, per cui possiamo scrivere anche:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{1}{2m} \int d^3p_1 d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{if}|^2 (\tilde{f}(2)\tilde{f}(1) - \\ - \tilde{f}(2')\tilde{f}(1'))(2 + \log f(1')f(2')). \end{aligned} \quad (3.7.8)$$

Prendendo una media di (3.7.7) insieme a (3.7.8), otteniamo:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{1}{4m} \int d^3p_1 d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{if}|^2 (\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') - \\ - \tilde{f}(2)\tilde{f}(1))(2 - 2 + \log f(1)f(2) - \log f(1')f(2')). \end{aligned} \quad (3.7.9)$$

Possiamo dimostrare che l'integrando di (3.7.9) non è mai positivo. Consideriamo una funzione di due variabili, del tipo:

$$h(x, y) = (y - x) \log \left(\frac{x}{y} \right) = y \left(1 - \frac{x}{y} \right) \log \left(\frac{x}{y} \right) \quad (3.7.10)$$

per cui vale:

$$\frac{x}{y} > 1 \longrightarrow \log \left(\frac{x}{y} \right) > 0, \quad \left(1 - \frac{x}{y} \right) < 0 \longrightarrow h < 0 \quad (3.7.11)$$

$$\frac{x}{y} < 1 \longrightarrow \log \left(\frac{x}{y} \right) < 0, \quad \left(1 - \frac{x}{y} \right) > 0 \longrightarrow h < 0. \quad (3.7.12)$$

Dunque, segue che:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (3.7.13)$$

e, in particolare, nelle ipotesi specificate si ha:

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad \longleftrightarrow \quad \tilde{f}(2)\tilde{f}(1) = \tilde{f}(2')\tilde{f}(1'). \quad (3.7.14)$$

Quindi la condizione per cui $\frac{dH}{dt} = 0$ è una condizione necessaria affinché $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$:

$$\frac{dH}{dt} \longleftarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (3.7.15)$$

ora diventa:

$$\tilde{f}(2)\tilde{f}(1) = \tilde{f}(2')\tilde{f}(1') \longleftarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0. \quad (3.7.16)$$

Però, abbiamo anche dimostrato che:

$$\tilde{f}(2)\tilde{f}(1) = \tilde{f}(2')\tilde{f}(1') \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (3.7.17)$$

per cui le due condizioni sono completamente equivalenti e possiamo scrivere:

$$\tilde{f}(2)\tilde{f}(1) = \tilde{f}(2')\tilde{f}(1') \quad \longleftrightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial t} = 0. \quad (3.7.18)$$

nell'ipotesi di caos molecolare, di omogeneità di f_1 e con le variabili collegate dallo scattering.

3.8 La distribuzione di Maxwell-Boltzmann

La distribuzione di equilibrio $\tilde{f}(\vec{p})$, che è stazionaria, deve soddisfare:

$$\tilde{f}(2)\tilde{f}(1) = \tilde{f}(2')\tilde{f}(1') \quad (3.8.1)$$

la quale implica:

$$\log f(\vec{p}'_1) + \log f(\vec{p}'_2) = \log f(\vec{p}_1) + \log f(\vec{p}_2). \quad (3.8.2)$$

Visto che nell'interazione si ha la conservazione dell'impulso e dell'energia cinetica:

$$\vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad (3.8.3)$$

$$|\vec{p}'_1|^2 + |\vec{p}'_2|^2 = |\vec{p}_1|^2 + |\vec{p}_2|^2 \quad (3.8.4)$$

allora la relazione (3.8.2) è automaticamente soddisfatta se:

$$\log f(\vec{p}) = a + \vec{b} \cdot \vec{p} - c|\vec{p}|^2. \quad (3.8.5)$$

Se richiediamo che la distribuzione di equilibrio corrisponda ad un impulso medio nullo, allora abbiamo $\vec{b} = 0$, e quindi (3.8.5) ci porta a:

$$f(\vec{p}) = Ae^{-c|\vec{p}|^2} \quad (3.8.6)$$

possiamo imporre la condizione di normalizzazione:

$$\int d^3q d^3p f(\vec{p}) = N \quad \Longrightarrow \quad \int d^3p f(\vec{p}) = \frac{N}{V} \equiv n. \quad (3.8.7)$$

Inoltre, possiamo assumere che l'equazione di stato termica:

$$E = \frac{3}{2}NkT \quad (3.8.8)$$

sia da interpretare nel senso che il valor medio dell'energia cinetica per particella debba valere:

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2}kT \quad (3.8.9)$$

ovvero che si abbia:

$$\int d^3p \frac{|\vec{p}|^2}{2m} f(\vec{p}) = \frac{3}{2}kTn. \quad (3.8.10)$$

Se passiamo nello spazio degli impulsi, allora le condizioni (3.8.7) e (3.8.10) diventano:

$$4\pi \int_0^{+\infty} dp p^2 A e^{-c|\vec{p}|^2} = \frac{N}{V} \quad (3.8.11)$$

$$4\pi \int_0^{+\infty} dp p^2 \frac{p^2}{2m} A e^{-c|\vec{p}|^2} = \frac{3}{2}kT \frac{N}{V}. \quad (3.8.12)$$

Possiamo utilizzare l'integrale generico:

$$\int_0^{+\infty} dx x^{2k} e^{-cx^2} = \frac{1}{2} \frac{\Gamma(k + \frac{1}{2})}{c^{k + \frac{1}{2}}} \quad (3.8.13)$$

per riscrivere (3.8.11) e (3.8.12) come:

$$4\pi A \frac{\sqrt{\pi}}{4c^{3/2}} = \frac{N}{V} \quad (3.8.14)$$

$$4\pi A \frac{1}{2m} \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{c^{5/2}} = \frac{3}{2}kT \frac{N}{V} \quad (3.8.15)$$

da cui possiamo vedere:

$$A \left(\frac{\pi}{c}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} \quad (3.8.16)$$

$$\frac{1}{2m} \frac{A}{c} \left(\frac{\pi}{c}\right)^{\frac{3}{2}} = kT \frac{N}{V} \quad (3.8.17)$$

dividendole tra loro:

$$\frac{1}{2mc} = kT \quad \Longrightarrow \quad c = \frac{1}{2mkT} \quad (3.8.18)$$

quindi:

$$A = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{3/2}}. \quad (3.8.19)$$

Dunque, in definitiva, la distribuzione ridotta di equilibrio è data da:

$$f(\vec{p}) = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \quad (3.8.20)$$

essa è detta **distribuzione di Maxwell-Boltzmann**, ed effettivamente descrive il componente di un gas ideale monoatomico.

3.9 Osservazioni sul teorema H

Il teorema H, oltre a determinare la condizione di equilibrio e quindi ad individuare la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, ci dice anche che esiste un funzionale H della distribuzione f che per stati di non equilibrio è sempre decrescente nel tempo. Potrebbe sembrare che H sia proporzionale a $-S$, visto che l'espressione di H è simile a quella del funzionale entropia che viene utilizzato nell'approccio standard alla meccanica statistica. In tal senso il teorema H fornirebbe una derivazione dell'irreversibilità macroscopica a partire dalla dinamica microscopica. Tuttavia, non è direttamente così. Infatti, se prendessimo il teorema H come conseguenza puramente della dinamica microscopica, si avrebbero dei paradossi:

- **Paradosso della reversibilità:** il teorema H seleziona una direzione temporale preferenziale, quella dell'evoluzione irreversibile del sistema. Questo è incompatibile con la simmetria per inversione temporale del sistema.
- **Paradosso della ricorrenza:** il teorema di Poincaré ci dice che un sistema preparato in uno stato di non-equilibrio, anche se raggiunge l'equilibrio, non vi resterà indefinitamente perché, dopo un tempo opportuno, ritornerà arbitrariamente vicino allo stato iniziale.

Questi paradossi sono superati da diverse considerazioni. Innanzitutto, il teorema H non è basato solo sulla dinamica microscopica, tramite il teorema di Liouville e le sue conseguenze, ma usa anche l'ipotesi del caos molecolare. L'enunciato del teorema è più correttamente il seguente:

Teorema 3 *Se all'istante t vale l'ipotesi del caos molecolare, allora all'istante $t + \epsilon$ si ha:*

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (3.9.1)$$

che diventa $\frac{dH}{dt} = 0$ se la distribuzione f è quella di equilibrio.

Sfruttando l'invarianza per inversione temporale, si può arguire che se il caos molecolare è valido all'istante t , in realtà si ha:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \text{a } t + \epsilon \quad (3.9.2)$$

$$\frac{dH}{dt} \geq 0 \quad \text{a } t - \epsilon \quad (3.9.3)$$

ovvero, H ha un picco locale quando vale l'ipotesi del caos molecolare ed f non è la distribuzione di equilibrio; a quell'istante $\frac{dH}{dt}$ è discontinua.

In generale, nel sistema fuori equilibrio non vale l'ipotesi del caos molecolare. Gli urti tra le componenti possono crearlo e distruggerlo. L'andamento

di H riscontrato nelle simulazioni, che va d'accordo con l'approccio all'equilibrio dei sistemi reali, può essere compreso sulla base di alcune osservazioni (plausibili ma non dimostrate):

- H è minima quando la distribuzione è quella di Maxwell-Boltzmann.
- Gli urti molecolari hanno un carattere casuale; la sequenza temporale degli stati del gas è scelta casualmente tra i possibili microstati.
- Gli stati di equilibrio sono i più probabili.

Però, il comportamento di H osservato è:

- Se lo stato microscopico iniziale è prossimo all'equilibrio, vi sono di norma solo piccole fluttuazioni di H . Più H si allontana dal valore di equilibrio, più il sistema stesso si è allontanato dall'equilibrio, anche se è improbabile. Il sistema entra ed esce rapidamente da tale stato e si ha un picco di H molto pronunciato.
- Se il sistema viene preparato in uno stato molto fuori equilibrio, siccome tale stato, se occorresse spontaneamente darebbe luogo ad un picco molto pronunciato, è molto probabile un'immediata discesa di H , che in media continua a scendere verso l'equilibrio.

Per quanto riguarda il paradosso della ricorrenza, il fatto cruciale è che il tempo di ritorno in un ciclo di Poincaré è tipicamente esponenziale in N , quando vi è una componente casuale nell'evoluzione del sistema.

3.10 Sistemi macroscopici in Meccanica Quantistica

Anche se la descrizione classica spesso fornisce un'utile approssimazione, la trattazione corretta dei sistemi a livello macroscopico è a quella quantistica. Sarebbe necessario capire, anche in questo contesto, come emerge il comportamento termodinamico a livello macroscopico.

Dato un sistema quantistico, anche a molte componenti, esso è descritto da uno stato $|\psi\rangle$ in uno spazio di Hilbert. Lo stato $|\psi\rangle$ può essere espresso in una base conveniente. Ad esempio, se $|q\rangle$ è un autostato dell'operatore posizione, allora:

$$|\psi\rangle = \int dq |q\rangle \langle q|\psi\rangle. \quad (3.10.1)$$

Sappiamo bene che l'evoluzione temporale è determinata dall'equazione di Schrodinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (3.10.2)$$

La dinamica è reversibile rispetto al tempo e l'evoluzione è unitaria. Si ha quindi lo stesso problema emerso nel contesto classico: cercare di capire come emerga l'irreversibilità macroscopica dalla reversibilità microscopica. Come nel caso classico, è uno dei problemi ancora dibattuto.

Ripassiamo nelle prossime due sottosezioni un paio di concetti fondamentali della Meccanica Quantistica.

3.10.1 Stati puri

Sia n il set di autovalori di un sistema completo di osservabili commutanti, tra le quali l'Hamiltoniana. Scriviamo:

$$\hat{H} |n(t)\rangle = E_n |n(t)\rangle \quad (3.10.3)$$

e sappiamo anche che dall'equazione di Schrodinger segue che:

$$|n(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} |n(0)\rangle. \quad (3.10.4)$$

Dunque, uno stato generico lo possiamo esprimere come:

$$|\psi\rangle = \sum c_n |n(t)\rangle = \sum c_n |n(0)\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (3.10.5)$$

il quale è completamente determinato dallo stato iniziale:

$$|\psi(0)\rangle = \sum c_n |n(0)\rangle \quad (3.10.6)$$

e quindi dall'insieme dei coefficienti c_n .

Sappiamo anche che il valor medio quanto-meccanico di un'osservabile \hat{A} nello stato $|\psi(t)\rangle$ è dato da:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \quad (3.10.7)$$

$$= \sum_{n,m} c_m^* c_n e^{\frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) t} \langle m | \hat{A} | n \rangle \quad (3.10.8)$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \langle n | \hat{A} | n \rangle + \sum_{n \neq m} c_m^* c_n e^{\frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) t} \langle m | \hat{A} | n \rangle. \quad (3.10.9)$$

Per un generico stato $|\psi(t)\rangle$ ed una generica osservabile \hat{A} non si ha un'evoluzione verso l'equilibrio:

- La parte indipendente dal tempo in \hat{A} dipende dallo stato iniziale attraverso i coefficienti c_n e quindi non perde memoria.
- La dipendenza temporale non viene meno per $t \rightarrow \infty$.

Per questo non ci aspetteremmo una termalizzazione. Però, in generale, si suppone che la termalizzazione sia legata ai seguenti punti:

- **Conoscienza incompleta dello stato:** anche ammettendo di conoscere lo spettro, per specificare lo stato dovremmo conoscere con estrema precisione i coefficienti c_n , che sono un numero strabiliante. Infatti, i livelli energetici per un sistema con N componenti sono molto densi, tipicamente il numero di stati accessibili va come l'esponenziale di N . Gli stati iniziali sono quindi sempre specificati con una certa incertezza.
- **Intrazione con l'ambiente:** data la densità dei livelli, basta anche la minima interazione con l'ambiente per alterare i livelli stessi. Anche il sistema meglio isolato è in realtà quasi-isolato. Bisogna tenere conto anche di interazioni con gli strumenti di misura.

3.10.2 Sistemi misti

Supponiamo di conoscere in modo non completo lo stato di un sistema, ma solo la probabilità p_k che il sistema si trovi nello stato $|\psi_k(t)\rangle$, anche se tali stati non formano un sistema completo. Essendo p_k delle probabilità, si hanno le condizioni:

$$0 \leq p_k \leq 1 \quad (3.10.10)$$

$$\sum_k p_k = 1. \quad (3.10.11)$$

In questo caso il valore medio statistico di un'osservabile \hat{A} è dato da:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k p_k \langle \hat{A} \rangle_{\psi_k} = \sum_k p_k \langle \psi_k(t) | \hat{A} | \psi_k(t) \rangle. \quad (3.10.12)$$

Però, nel corso di MQ2 abbiamo conosciuto l'operatore densità:

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \quad (3.10.13)$$

e abbiamo visto che possiamo scrivere $\langle \hat{A} \rangle$ come:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{A} \hat{\rho} \}. \quad (3.10.14)$$

Infatti, se prendiamo una qualsiasi base $|\{\alpha\}\rangle$ e utilizziamo la relazione di completezza:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k \sum_{\alpha} p_k \langle \psi_k(t) | \hat{A} | \alpha \rangle \langle \alpha | \psi_k(t) \rangle \quad (3.10.15)$$

$$= \sum_{\alpha} \langle \alpha | \sum_k p_k |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t) | \hat{A} | \alpha \rangle \quad (3.10.16)$$

$$= \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{\rho} \hat{A} | \alpha \rangle \quad (3.10.17)$$

$$= \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{A} \}. \quad (3.10.18)$$

Dunque, nella definizione di valor medio l'operatore densità compare in una traccia, quindi è indipendente dalla scelta della base. In una base fissata, l'operatore $\hat{\rho}$ diventa una matrice $\rho_{\alpha\beta}$. Vediamo alcune proprietà della matrice densità:

- Vale $\text{Tr}\{\hat{\rho}\} = 1$. Per vederlo basta applicare la formula del valor medio di un'osservabile $\hat{A} = \mathbb{1}$.
- Per gli elementi diagonali di $\hat{\rho}$, in una base qualsiasi, si ha:

$$0 \leq \rho_{\alpha\alpha} \leq 1. \quad (3.10.19)$$

Infatti possiamo vedere che:

$$\rho_{\alpha\alpha} = \sum_k p_k \langle \alpha | \psi_k(t) \rangle \langle \psi_k(t) | \alpha \rangle = \sum_k p_k |\langle \alpha | \psi_k(t) \rangle|^2. \quad (3.10.20)$$

ma ricordando (3.10.11) otteniamo proprio (3.10.19).

- Se scegliamo come base gli autostati $|\Lambda_i\rangle$, con autovalori λ_i , di $\hat{\rho}$:

$$\hat{\rho} |\Lambda_i\rangle = \lambda_i |\Lambda_i\rangle \quad (3.10.21)$$

allora abbiamo:

$$1 \geq \langle \Lambda_i | \hat{\rho} | \Lambda_i \rangle = \lambda_i \quad (3.10.22)$$

$$\sum_i \lambda_i = 1 \quad (3.10.23)$$

- Vale la condizione (per uno stato generico, puro o misto che sia):

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}\} \leq 1. \quad (3.10.24)$$

Infatti, possiamo vedere che:

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}\} = \sum_i \lambda_i^2 \quad (3.10.25)$$

ma visto che $\lambda_i^2 < \lambda_i$ allora segue la proprietà.

Supponiamo che la matrice densità $\hat{\rho}$ si possa scrivere nella forma:

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi| \quad (3.10.26)$$

per un qualunque stato puro. In tal caso e solo in tal caso, l'operatore densità è un proiettore, quindi $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$, per cui $\text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} = 1$. Quindi per stati puri, $\text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} = 1$, per stati misti $\text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} < 1$. Inoltre, i termini non diagonali di $\hat{\rho}$, $\hat{\rho}_{\alpha\beta}$ non hanno direttamente il significato di probabilità. Rappresentano la

tendenza del sistema a transire dallo stato $|\alpha\rangle$ allo stato $|\beta\rangle$. All'equilibrio ci aspettiamo ci sia simmetria, ovvero che valga:

$$\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\beta\alpha} \quad (3.10.27)$$

il che corrisponde ad una condizione di *detailed balance*. L'operatore densità gioca un ruolo del tutto analogo alla densità di probabilità $\rho(q, p)$ del caso classico. Come nel caso classico, la sua evoluzione temporale è determinata dalla dinamica microscopica.

Per quanto riguarda l'evoluzione temporale della matrice densità si ha:

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (3.10.28)$$

da cui segue l'evoluzione unitaria:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{\rho}(0) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \quad (3.10.29)$$

Notiamo che stiamo lavorando nella rappresentazione di Schrodinger, in cui gli stati evolvono nel tempo, mentre gli operatori no. Il risultato è analogo al teorema di Liouville:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\hat{H}, \hat{\rho}\}. \quad (3.10.30)$$

All'equilibrio $\hat{\rho}$ deve essere stazionaria, allora:

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0 \quad (3.10.31)$$

per cui, $\hat{\rho}$ si deve poter esprimere tramite osservabili commutanti con \hat{H} . Per le stesse considerazioni classiche, assumiamo che $\hat{\rho}$ dipenda solo da \hat{H} :

$$\rho = \rho(H). \quad (3.10.32)$$

Ancora, all'equilibrio l'operatore densità è convenientemente rappresentato nella base degli stati stazionari $|n\rangle$ in cui è diagonale:

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |n\rangle \langle n| \quad (3.10.33)$$

dove p_n è la probabilità che lo stato si trovi nello stato $|n\rangle$ ed energia E_n .

3.10.3 Entropia di Von Neumann

Nel contesto della Meccanica Quantistica nel formalismo dell'operatore densità $\hat{\rho}$, possiamo introdurre l'*entropia di Von Neumann*:

$$S = -\text{Tr} \left\{ \rho \ln \hat{\rho} \right\} = - \sum_i \lambda_i \ln \lambda_i \quad (3.10.34)$$

in cui gli autovalori λ_i di $\hat{\rho}$ soddisfano $0 \leq \lambda_i \leq 1$.

L'entropia di Von Neumann rappresenta una misura dell'informazione quantistica contenuta in uno stato. Infatti $S = 0$ per uno stato puro, mentre $S \leq 0$ per uno stato misto. Infatti, se $\hat{\rho}$ corrisponde ad uno stato puro, questo significa che corrisponde ad un solo autovalore $\lambda_i = 1$, mentre gli altri sono uguali a 0, quindi $S = 0$. Viceversa, se $\hat{\rho}$ è misto, abbiamo un logaritmo negativo, e quindi $S \geq 0$.

Si può notare che l'espressione di S è analoga all'espressione dell'entropia di Shannon in teoria dell'informazione.

Vedremo che l'entropia di Von Neumann per sistemi con molte componenti coincide, a meno di un fattore overall dato dalla costante di Planck, con l'entropia del sistema.

Capitolo 4

La teoria degli ensembles

Vedremo in questo capitolo la teoria degli ensembles, in particolare i 3 fondamentali, ossia, l'ensemble microcanonico, il canonico e il grancanonico.

4.1 Filosofia dell'ensemble

L'idea alla base della meccanica statistica è nella relazione:

$$\mathcal{O}_{\text{obs}} = \sum_{\nu} P(\nu) \mathcal{O}(\nu) \quad (4.1.1)$$

in cui $\{\nu\}$ è l'insieme dei microstati compatibile con lo stato macroscopico del sistema considerato. $\langle 0 \rangle$ è una media statistica sull'insieme di tali microstati. Per poter utilizzare questo approccio è necessario:

- Determinare la forma generale di $P(\nu)$ per i vari tipi di sistemi in funzione delle variabili macroscopiche.
- Esprimere le quantità termodinamiche in termini di $P(\nu)$.

4.2 L'ensemble microcanonico

4.2.1 Generalità

L'ensemble microcanonico si applica a sistemi in condizioni di fissato volume V , numero di particelle N ed isolato, quindi a sistemi con energia fissata ad un certo valore E . In realtà, si avrà inevitabilmente un'incertezza sull'energia, per cui si richiede che i microstati dell'ensemble siano tali da soddisfare la condizione:

$$E \leq E(\nu) \leq E + \Delta \quad , \quad \frac{\Delta}{E} \ll 1. \quad (4.2.1)$$

Nella realtà, quando andremo a trovare le grandezze termodinamiche che caratterizzano il sistema, Δ sarà del tutto ininfluenza.

I microstati si trovano, per via della condizione (4.2.1), nei pressi di un'ipersuperficie di energia fissata nello spazio degli stati. Si veda la figura 4.1.

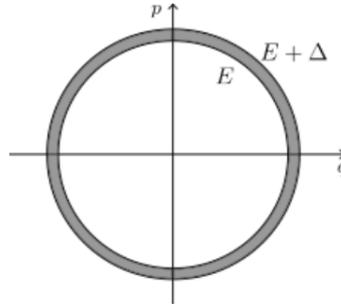


Figura 4.1: Ipersuperficie di energia fissata nello spazio degli stati.

All'equilibrio, per le ragioni discusse precedentemente, possiamo assumere che la probabilità associata a ciascun microstato dipenda solo dall'energia. Essendo l'energia fissata, ci aspettiamo che la probabilità sia quindi costante. Indicando con $\Omega(E, V, N)$ il numero di microstati che sono possibili per una data energia E all'equilibrio, possiamo scrivere:

$$P(\nu) = \text{cost.} \implies \sum_{\nu=0}^{\Omega(E, V, N)} P(\nu) = 1 \implies P(\nu) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}. \quad (4.2.2)$$

Tuttavia, è fondamentale sottolineare che un sistema è descrivibile tramite l'ensemble microcanonico se la media temporale delle osservabili rilevanti è uguale alla media sull'ensemble, cioè se:

$$\bar{O} = O_{obs} = \sum_{\nu=1}^{\Omega(E, V, N)} P(\nu) O(\nu) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \sum_{\nu=1}^{\Omega(E, V, N)} O(\nu) \quad (4.2.3)$$

ovvero se, per tempi sufficientemente lunghi, il sistema visita tutti i microstati che gli sono accessibili con la stessa frequenza durante la sua evoluzione temporale.

Un sistema con tale proprietà è definito **ergodico**. Un sistema ergodico quindi, passa arbitrariamente vicino ad ogni microstato accessibile e il tempo che trascorre in esso è proporzionale all'area dello stesso.

L'ergodicità di un sistema dinamico a molti corpi è difficile da stabilire in maniera rigorosa, anche se è *supposta* essere realizzata nella pratica da tutti i sistemi macroscopici reali. Le principali difficoltà sono:

- *Teorema KAM*: anche sotto perturbazioni, certi sistemi dinamici continuano a seguire traiettorie confinate in certe sottoregioni, quelle in cui sarebbero confinate anche in assenza di perturbazioni.

- *Simulazioni numeriche*: a partire da Fermi, Mullen e Pasta, il comportamento ergodico fatica ad emergere ed è raggiunta in tempi lunghi.

Il problema è che l'uguaglianza tra media temporale e media sull'ensemble è giustificata solo se il tempo di misura è comparabile al tempo di ritorno τ_{ret} , ovvero il tempo che il sistema impiega per tornare arbitrariamente vicino allo stato di partenza. Sotto l'ipotesi che la dinamica che fa passare da un microstato ad un altro abbia una componente casuale, si possono applicare risultati di teoria della probabilità, come il Lemma di Kac per arguire che:

$$\tau_{ret} = \tau e^{-\alpha N} \quad (4.2.4)$$

in cui τ è il tempo di scala tipico delle collisioni molecolari e α compare nella probabilità di ogni microstato. In seguito vedremo che:

$$P(\nu) = \frac{1}{\Omega} = e^{-\log \Omega} = e^{-S/k} \quad (4.2.5)$$

con S entropia, che ricordiamo essere grandezza estensiva.

Quindi tipicamente il tempo di ritorno è molto grande, fuoriscalda per le applicazioni realistiche. Tuttavia, le osservabili di interesse in termodinamica sono molto particolari, essendo one body o two-body. Per queste osservabili l'uguaglianza tra media temporale e media sull'ensemble vale per quasi tutte le condizioni iniziali ed è valida per tempi brevi nel limite termodinamico. Ci sono studi rigorosi che dimostrano come siano automedianti e che per grandi N seguano le leggi dei grandi numeri e assumano un valore praticamente costante su tutti i microstati. Così la media temporale coincide con quella sull'ensemble anche per tempi di misura relativamente brevi.

4.2.2 L'entropia

Il numero di microstati determina la condizione di equilibrio. L'obiettivo è determinare il numero di microstati per calcolare la probabilità di ogni microstato e da essa derivare la termodinamica. Nell'ensemble microcanonico le variabili di controllo sono E, V, N , quindi in termodinamica il potenziale da usare è l'entropia $S(E, V, N)$, che deve essere in qualche modo legata al numero di microstati.

Giustificiamo la relazione considerando un sistema all'equilibrio ad energia fissata i cui due sottosistemi sono all'inizio isolati con energie $E_1 = E_1^0$ e $E_2 = E_1^2$. Supponiamo che poi vengano messe a contatto e che si scambiano energie fino a raggiungere l'equilibrio, in cui assumiamo avere $E_1 = \bar{E}_1^0$ e $E_2 = \bar{E}_1^2$, ma $E = E_1 + E_2$ fissata ogni istante. Si veda la figura 4.2.

Quando i due sottosistemi sono ancora isolati il numero di microstati totali è:

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \quad (4.2.6)$$

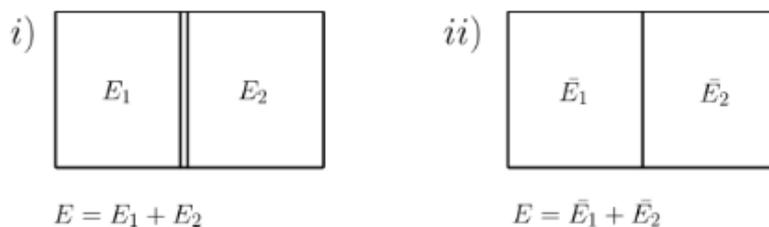


Figura 4.2: Sistema all'equilibrio ad energia fissata.

poiché inizialmente indipendenti. Quando sono posti a contatto non c'è più equilibrio, quindi diventano accessibili nuovi microstati:

$$\Omega(E) = \int_0^E dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1). \quad (4.2.7)$$

L'idea è che all'equilibrio il numero dei microstati $\Omega(E)$ è massimo. Questa è un'assunzione ma è giustificata dall'osservazione della realtà. Infatti, pensiamo ad un sistema gassoso fuori equilibrio (si veda la figura 4.3) in cui le componenti sono confinate in una sottoregione: esso si espanderà e all'equilibrio occuperà tutto il volume possibile. Il numero dei microstati aumenta come il volume dello spazio delle fasi e quindi va come V^N .

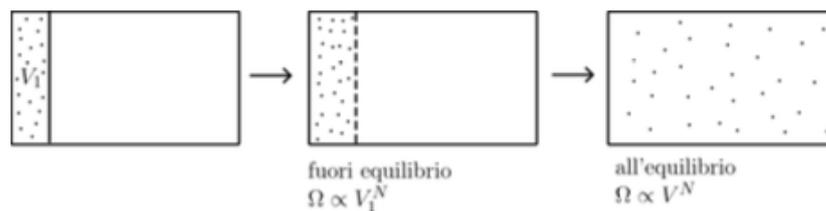


Figura 4.3: Sistema fuori equilibrio.

Il fatto che $\Omega(E)$ sia massimo all'equilibrio permette di collegarlo all'entropia termodinamica. Nel limite termodinamico $\Omega(E)$ diventerà molto piccola intorno all'energia di equilibrio, quindi l'integrale è dominato solo dalla zona vicino ad E_1 . Quindi per massimizzare $\Omega(E)$ bisogna massimizzare

l'integrando:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial}{\partial E_1} \left[\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \right] \\
&= \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E - E_1) - \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \Bigg|_{E_2=E-E_1} \\
\Rightarrow \frac{1}{\Omega_1(E_1)} \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Bigg|_{E_1=\bar{E}_1} &= \frac{1}{\Omega_2(E_2)} \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \Bigg|_{E_2=\bar{E}_2} \\
\frac{\partial \log \Omega_1}{\partial E_1} &= \frac{\partial \log \Omega_2}{\partial E_2}. \tag{4.2.8}
\end{aligned}$$

D'altro canto, in termodinamica, la condizione di equilibrio termico dice che $T_1 = T_2$, ovvero che $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$ e quindi per l'equazione termica:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2}. \tag{4.2.9}$$

Dal confronto delle equazioni di equilibrio (4.2.8) e (4.2.9), è lecito assumere:

$$S(E, V, N) = k_b \log (\Omega(E, V, N)) \tag{4.2.10}$$

dove k è una costante universale dimensionale che per motivi fisici poniamo uguale alla costante di Boltzmann. Notiamo che:

- S e Ω sono funzioni delle stesse variabili estensive E, V, N .
- S può essere definita a meno di una costante additiva poiché la condizione vincola la sua derivata, ma tale costante viene posta uguale a 0, in modo che $S = 0$ implichi $\Omega = 1$, ovvero che il sistema abbia accesso solo ad un microstato, cosa possibile solo allo zero assoluto. Il fatto che $S \rightarrow 0$ se $T \rightarrow 0$ è detto Teorema di Nernst.
- Se consideriamo l'unione di più sistemi, il numero di microstati si moltiplica e quindi l'entropia è additiva, cioè è una grandezza estensiva, come in termodinamica.

Nell'approccio microcanonico il punto fondamentale è il calcolo del numero dei microstati che sono accessibili al sistema, da ciò poi si ricava l'entropia e poi le grandezze termodinamiche intensive tramite le equazioni di stato.

Nell'ensemble microcanonico la probabilità dei microstati si può scrivere come un valore medio:

$$S = -k \sum_{\nu=1}^{\Omega(E, V, N)} P(\nu) \log P(\nu) = -k \langle P(\nu) \rangle \tag{4.2.11}$$

se, come nel microcanonico, $P(\nu) = 1/\Omega$, allora:

$$S = -\frac{k}{\Omega} \sum_{\nu=1}^{\Omega(E,V,N)} \log \frac{1}{\Omega} = \frac{k}{\Omega} \Omega \log \Omega = k \log \Omega. \quad (4.2.12)$$

Notiamo che il numero di microstati $\Omega(E, V, N)$ è adimensionale. Spesso il numero di livelli energetici è continuo, quindi Δ può essere scelto infinitesimo. In tal caso possiamo introdurre la densità di microstati:

$$g(E)dE = \Omega(E) \Big|_{\Delta=dE} \quad (4.2.13)$$

in cui $g(E)$ ha le dimensioni dell'inverso di un'energia.

4.2.3 Il gas ideale classico

Consideriamo N particelle identiche di massa m non interagenti, anche se nella realtà le interazioni, per quanto trascurabili e a corto raggio, sono essenziali per la termalizzazione del sistema. Assumiamo che l'Hamiltoniana del sistema sia data da:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}. \quad (4.2.14)$$

L'ensemble microcanonico considera la regione nello spazio delle fasi $\mathbb{R}^{3N+3N} \sim \mathbb{R}^{6N}$ tale che:

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta \quad (4.2.15)$$

quindi stiamo considerando una corona circolare, di cui bisogna valutarne il volume. Si veda la figura 4.4.

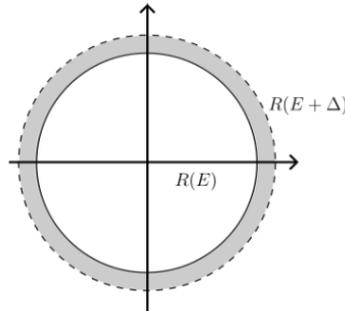


Figura 4.4: Volume corona circolare.

Vale:

$$\mathcal{V}_p(E, \Delta) \approx A_{3N-1} (R(E + \Delta) - R(E)) \approx A_{3N-1} \frac{\partial R}{\partial E} \Delta \quad (4.2.16)$$

con A_{3N-1} superficie dell'ipersfera di dimensione $3N - 1$ contenuta in \mathbb{R}^{3N} , con raggio R , e che ha equazione:

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = 2mE. \quad (4.2.17)$$

Per motivi dimensionali si ha:

$$A_{3N-1} = \tilde{A}_{3N-1} R^{3N-10} \quad (4.2.18)$$

in cui \tilde{A}_{3N-1} è la superficie dell'ipersfera unitaria. Per valutare il valore di (4.2.16) calcoliamo l'integrale gaussiano in D dimensioni:

$$I_D = \int d^D x e^{-|\vec{x}|^2} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \right)^D = \pi^{D/2} \quad (4.2.19)$$

ma essendo invariante per rotazioni può essere valutato anche utilizzando le coordinate polari:

$$I_D = \int d\Omega_{D-1} \int_0^{+\infty} dr r^{D-1} e^{-r^2} \quad (4.2.20)$$

facendo il cambio $t = r^2$ abbiamo:

$$I_D = \tilde{A}_{D-1} \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} dt t^{\frac{D}{2}-1} e^{-t} \quad (4.2.21)$$

$$= \tilde{A}_{D-1} \frac{\Gamma(\frac{D}{2})}{2}. \quad (4.2.22)$$

Eguagliando (4.2.19) e (4.2.22), otteniamo:

$$\tilde{A}_{D-1} = \frac{2 \pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)}. \quad (4.2.23)$$

Nel nostro caso prendiamo (4.2.23) con $D = 3N$ e otteniamo il volume (4.2.16):

$$\mathcal{V}(E, V, N, \Delta) = \mathcal{V}_q \mathcal{V}_p \quad (4.2.24)$$

$$= V^N \tilde{A}_{3N-1} R^{3N-1} \frac{\partial R}{\partial E} \Delta \quad (4.2.25)$$

$$= V^N \frac{2 \pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{\frac{3N-1}{2}} \sqrt{2mE} \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.26)$$

$$= \frac{(2\pi m V^{2/3} E)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{\Delta}{E}. \quad (4.2.27)$$

Il numero di microstati è definito come il rapporto tra il volume dell'ensemble microcanonico e un'unità di misura nello spazio delle fasi, quindi il volume occupato da ciascun microstato nello spazio delle fasi. Si ha:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\mathcal{V}(E, V, N)}{h^{3N} N!} \quad (4.2.28)$$

analizziamo il significato delle costanti introdotte:

- Classicamente h è una qualsiasi unità di misura nello spazio delle fasi, in maniera tale che abbia le giuste dimensioni, ovvero $[h] = [qp]$. Una ridefinizione di h porta ad un cambiamento dell'entropia ininfluenza nel momento in cui si scrivono le equazioni di stato. Invece in Meccanica Quantistica abbiamo che h deve essere proprio la costante di Planck grazie al principio di indeterminazione che stabilisce quanto debba valere il volume di una cella elementare.
- $N!$ è un fattore di simmetria classicamente ingiustificato. Va inserito però perché altrimenti l'entropia non sarebbe più estensiva ma più che estensiva, dando luogo al Paradosso di Gibbs. Essa è naturale nel contesto quantistico in cui le particelle identiche sono anche indistinguibili, e quindi bisogna dividere per il numero delle loro permutazioni.

In definitiva quindi abbiamo:

$$\Omega(E, V, N) = \left(\frac{2\pi m V^{2/3} E}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{N! \Gamma(3N/2)} \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.29)$$

in cui notiamo che $(mV^{2/3}Eh^{-2})$ è l'unica combinazione adimensionale di m, V, E, h . Il fatto che compaia $V^{2/3}E$ determinerà l'equazione di stato.

Ora calcoliamo l'entropia. Nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$ vale l'approssimazione di Stirling:

$$\log N \approx N \log N - N \quad (4.2.30)$$

dunque, mettendola in (4.2.12) risulta:

$$S(E, V, N) = k \left[\log \left(\frac{2\pi m V^{2/3} E}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - N \log N + N - \frac{3N}{2} \log \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} + \log \left(\frac{\Delta}{E} \right) \right]. \quad (4.2.31)$$

Tuttavia nel limite termodinamico il termine $\log(\Delta/E)$ è fortemente soppresso rispetto agli altri, quindi lo possiamo trascurare e ciò elimina la dipendenza

da Δ , come già accennato. La formula che si ottiene è detta **formula di Sackur-Tetrude**:

$$S(E, V, N) = kN \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} kN. \quad (4.2.32)$$

Nel limite termodinamico essa è correttamente estensiva: l'argomento del logaritmo è intensivo in quanto V cresce come N , quindi il rapporto V/N è intensivo, e la stessa cosa vale anche per il rapporto E/N , in quanto E intensiva.

Paradosso di Gibbs Ora, giustifichiamo l'aggiunta del fattore $N!$ nella definizione del volume occupato da un microstato nello spazio delle fasi (4.2.28).

Se non avessimo inserito il fattore $N!$ a denominatore, in S mancherebbe il fattore $1/N$ che rende V/N intensivo. Quindi nel limite termodinamico S crescerebbe come $N \log N$, quindi avrebbe un andamento più che estensivo e ciò non sarebbe corretto.

A questo punto applichiamo le equazioni di stato per avere informazioni sulle variabili termodinamiche. Partiamo dall'equazione termica:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = Nk \frac{\partial}{\partial E} \log E^{3/2} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E} \quad (4.2.33)$$

$$\implies E = \frac{3}{2} NkT \quad (4.2.34)$$

Dal confronto tra questa legge e l'equazione di stato ricavata sperimentalmente possiamo giustificare il fatto che abbiamo interpretato k come la costante di Boltzmann.

Utilizziamo l'equazione meccanica:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = Nk \frac{\partial}{\partial V} \log V = \frac{Nk}{V} \quad (4.2.35)$$

$$\implies pV = NkT. \quad (4.2.36)$$

Usando anche l'equazione chimica potremmo calcolare il potenziale chimico.

Combinando (4.2.34) e (4.2.36) si ottiene:

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (4.2.37)$$

che è una relazione ancora conseguenza del fatto che S dipenda solo da $EV^{2/3}$. Infatti, se consideriamo processi ad S ed N costanti, quindi se

considerassimo un'adiabatica reversibile per un sistema chiuso S sarebbe costante, e conseguentemente $EV^{2/3} = \text{costante}$. Quindi:

$$E = \frac{\text{costante}}{V^{2/3}}. \quad (4.2.38)$$

D'altro canto se descriviamo il sistema con il potenziale energia, risulta:

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V}. \quad (4.2.39)$$

Combinando (4.2.38) con (4.2.39) otteniamo:

$$pV^{5/3} = \text{costante} \quad (4.2.40)$$

ovvero, l'equazione di un'adiabatica reversibile.

4.2.4 Ensemble microcanonico per sistemi quantistici

Consideriamo una base di stati stazionari $|n\rangle$ con $n = 1, 2, \dots, \Omega$ con energia $E_n \in [E, E + \Delta]$. Esso costituisce l'ensemble microcanonico nel caso quantistico. In questo caso la matrice densità è diagonale e assume la forma:

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\Omega} \delta_{mn} \quad (4.2.41)$$

quindi l'operatore densità assume la forma:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega} \sum_n |n\rangle \langle n| = \frac{1}{\Omega} \mathbb{1}. \quad (4.2.42)$$

Gli autovalori sono tutti uguali tra loro:

$$\lambda_n = \frac{1}{\Omega}, \quad \forall n. \quad (4.2.43)$$

L'entropia di Von-Neumann diventa:

$$S_{\text{VN}} = -\text{Tr} \{ \hat{\rho} \log \hat{\rho} \} = - \sum_n \lambda_n \log \lambda_n = - \sum_{n=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \log \frac{1}{\Omega} = \log \Omega. \quad (4.2.44)$$

Ora, se postuliamo che l'entropia termodinamica sia legata all'entropia di Von Neumann come:

$$S = k S_{\text{VN}} \quad (4.2.45)$$

allora ritroviamo lo stesso risultato trovato nel contesto classico (4.2.12).

Poiché la matrice densità è proporzionale all'identità, essa mantiene la stessa espressione in ogni base, infatti, in una generica base $\{|\alpha\rangle\}$ si ha anche:

$$\rho_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \delta_{\alpha\beta}. \quad (4.2.46)$$

Però, se partiamo da una generica base, a priori non è detto che la matrice densità sia diagonale, quindi per postulare l'espressione microcanonica della matrice densità assumiamo due principi:

- L'equiprobabilità dei microstati che conduce ai termini $1/\Omega$ sulla diagonale.
- *Postulato delle fasi casuali*: assume che l'ensemble sia una sovrapposizione incoerente di stati stazionari. Esso richiede la nullità dei termini fuori dalla diagonale.

Infatti, se:

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_{\alpha,n} |n\rangle = \sum_n |c_{\alpha,n}| e^{i\theta_{\alpha,n}} |n\rangle \quad (4.2.47)$$

il postulato dell'equiprobabilità ci dice che:

$$|c_{\alpha,n}| = c \quad (4.2.48)$$

in modo che gli $|\alpha\rangle$ siano equiprobabili (come anche gli $|n\rangle$ lo erano). Il postulato delle fasi casuali ci dice che:

$$0 = \langle e^{i\theta_{\alpha,m}} e^{-i\theta_{\alpha,n}} \rangle_\alpha = \sum_\alpha \frac{1}{\Omega} e^{i\theta_{\alpha,m}} e^{-i\theta_{\alpha,n}} \quad (4.2.49)$$

quindi:

$$\langle c_{\alpha,m} c_{\alpha,n}^* \rangle_\alpha = 0. \quad (4.2.50)$$

In conclusione vediamo che:

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\Omega} \sum_\alpha \langle m|\alpha\rangle \langle \alpha|m\rangle \langle \alpha|n\rangle \langle n|\alpha\rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_\alpha c_{\alpha,m} c_{\alpha,n}^* = 0 \quad (4.2.51)$$

quindi, i termini di interferenza che porterebbero ad un'evoluzione temporale del sistema vanno a 0, poichè il sistema è all'equilibrio.

4.2.5 Il solido di Einstein

Il modello di Einstein è un modello di solido in cui gli atomi occupano specifiche posizioni di equilibrio. Gli atomi sono soggetti a piccole oscillazioni dalle loro posizioni di equilibrio. Einstein propone di modellizzare ogni atomo come un oscillatore armonico capace di oscillare in tre dimensioni, quindi in tutto abbiamo a che fare con $3N$ oscillatori armonici unidimensionali. Tuttavia, Einstein fece un'ipotesi aggiuntiva, che fu la potenza del suo modello: suppone che tutti gli oscillatori armonici abbiano la stessa frequenza ω .

Inoltre, poiché i componenti del sistema sono localizzati, il volume non entra in gioco. Gli autostati del sistema sono descritti da:

$$|\vec{n}\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \cdots \otimes |n_{3N}\rangle \quad (4.2.52)$$

dove con $|n_a\rangle$ indichiamo l' a -esimo stato stazionario di energia:

$$E_{n_a} = \hbar\omega \left(n_a + \frac{1}{2} \right). \quad (4.2.53)$$

L'energia totale sarà data da:

$$E_{|n\rangle} = \sum_{n=1}^{3N} E_{n_a} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.2.54)$$

in cui:

$$n = \sum_a n_a. \quad (4.2.55)$$

Dal momento che i livelli energetici sono discreti, possiamo fissare esattamente E , quindi poniamo $\Delta = 0$. Fissare E vuol dire fissare n .

Ora, calcoliamo $\Omega(E, N)$ tramite il calcolo combinatorio: esso è dato dal modo in cui possiamo assegnare n quanti di energia tra $3N$ oscillatori armonici indipendenti tra di loro; per questo usiamo le combinazioni con ripetizioni.

Il problema si riduce quindi al numero dei modi in cui possiamo organizzare n oggetti e $3N - 1$ separatori (che possiamo indicare con delle barrette). Vedi la figura 4.5.

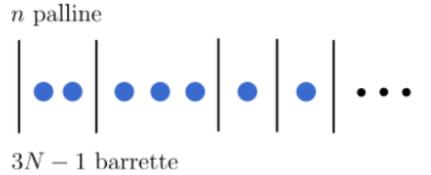


Figura 4.5: Una possibile organizzazione di n oggetti in $3N - 1$ separatori.

Calcoliamo le permutazioni di $n + 3N - 1$ oggetti e poi dividiamo per il fattoriale di n e $3N - 1$, tenendo conto della loro indistinguibilità. Quindi:

$$\Omega(E, N) = \frac{(n + 3N - 1)!}{n!(3N - 1)!} = \binom{n + 3N - 1}{n}. \quad (4.2.56)$$

Notiamo che il numero dei microstati non dipende dal volume.

Ora, ricaviamo l'entropia, usando l'approssimazione di Stirling (4.2.30) nel limite termodinamico:

$$S(E, N) = k \log \left[\frac{(n + 3N - 1)!}{n!(3N - 1)!} \right] \quad (4.2.57)$$

$$\approx k \left[\frac{(n + 3N)!}{n!(3N)!} \right] \quad (4.2.58)$$

$$\approx k \log \left[(n + 3N) \log(n + 3N) - n - 3N - n \log n + \right. \\ \left. + n - 3N \log(3N) + 3N \right] \quad (4.2.59)$$

$$= k [(n + 3N) \log(n + 3N) - n \log n - 3N \log(3N)] \quad (4.2.60)$$

usiamo le equazioni di stato:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_N \left(\frac{\partial n}{\partial E} \right) \quad (4.2.61)$$

$$= \frac{k}{\hbar\omega} \left[\log(n + 3N) - \log n - 1 \right] \quad (4.2.62)$$

$$= \frac{k}{\hbar\omega} \log \left(\frac{n + 3N}{n} \right). \quad (4.2.63)$$

Introduciamo la quantità:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (4.2.64)$$

e segue che:

$$\beta\hbar\omega = \log \left(\frac{n + 3N}{n} \right) \quad (4.2.65)$$

che, invertendo la relazione, ci permette di vedere:

$$n = \frac{3N}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (4.2.66)$$

Grazie a (4.2.66) ricaviamo la relazione tra energia e temperatura:

$$E(T, N) = 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.2.67)$$

e notiamo che l'esistenza del quanto fondamentale ci permette di parlare di regimi di alta e bassa temperatura:

- *Alta temperatura:* abbiamo $kT \gg \hbar\omega$, ovvero $\beta\hbar\omega \ll 1$. In queste condizioni possiamo espandere in serie l'esponenziale e ottenere:

$$E(T, N) \sim 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \sim 3NkT \quad (4.2.68)$$

quindi, in questo caso sparisce la granularità quantistica ed E è indipendente da ω . Se calcoliamo la capacità termica in questo regime abbiamo:

$$C = \frac{dE}{dT} = 3Nk \quad (4.2.69)$$

che è costante, è il comportamento che si osserva per la maggior parte dei materiali ed è detta **legge di Dulong-Petit**.

- *Bassa temperatura:* abbiamo $kT \ll \hbar\omega$, ovvero $\beta\hbar\omega \gg 1$. In questo caso troviamo:

$$E(T, N) \sim \frac{3N\hbar\omega}{2} + 3N\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega} \quad (4.2.70)$$

e la capacità termica:

$$C = \frac{dE}{dT} = 3N\hbar\omega \frac{\partial}{\partial T} (e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (4.2.71)$$

$$= 3N\hbar\omega \frac{\partial\beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial\beta} (e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (4.2.72)$$

$$= 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{kT^2} \right) (-\hbar)\omega e^{-\beta\hbar\omega} \quad (4.2.73)$$

$$= 3Nk(\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega} \quad (4.2.74)$$

che è un comportamento verificato sperimentalmente.

L'espressione generica della capacità termica è data da:

$$C = 3Nk(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (4.2.75)$$

che possiamo graficare in figura 4.6.

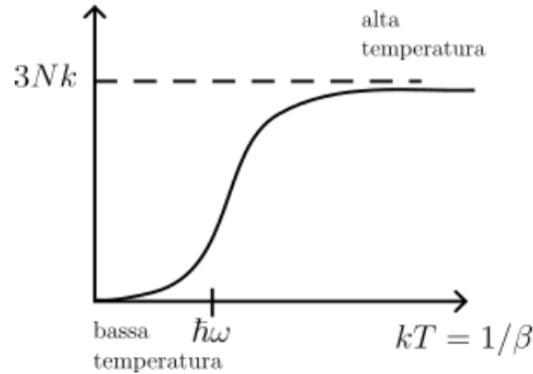


Figura 4.6: Andamento capacità termica del modello di Einstein.

Il modello di Einstein riesce a spiegare l'andamento della capacità termica dedotto sperimentalmente solo qualitativamente: esso prevede sì che vada a 0 per temperature tendenti a 0, ma non esponenzialmente bensì con una legge di potenza.

4.2.6 Gas di particelle ultrarelativistiche

Consideriamo un gas di particelle massless o ultrarelativistiche in maniera tale che per ciascuna valga la relazione:

$$E = c|\vec{p}| \quad (4.2.76)$$

tramite l'approccio microcanonico fissiamo la shell di energia, ovvero, fissiamo E in modo che:

$$E = \sum_{i=0}^N c |\vec{p}_i| \quad (4.2.77)$$

però per farlo bisogna calcolare il volume nello spazio delle fasi di tale regione. Innanzitutto, bisogna valutare l'area dell'ipersuperficie nello spazio delle fasi descritta da:

$$\sum_{i=0}^{3N} |\vec{p}_i| = \frac{E}{c} = R \quad (4.2.78)$$

area che può essere ottenuta con la seguente derivata:

$$A = \frac{d\Sigma}{dR} \quad (4.2.79)$$

in cui Σ è il volume nello spazio delle fasi della regione:

$$D : \sum_{i=1}^{3N} |p_i| \leq R. \quad (4.2.80)$$

Visto che la condizione (4.2.77) riguarda solo i moduli degli impulsi, per calcolare il volume Σ conviene passare in coordinate polari:

$$\Sigma = (4\pi)^N \int_D dp_i p_i^2 \quad (4.2.81)$$

$$= (4\pi)^N \int_0^R dp_1 \int_0^{R-p_1} dp_2 \cdots \int_0^{R-p_1-\cdots-p_{N-1}} dp_N p_1^2 p_2^2 \cdots p_N^2 \quad (4.2.82)$$

svolgendo in modo ricorsivo l'integrale, si ottiene:

$$\Sigma = (4\pi)^N \frac{2^N R^{3N}}{(3N)!} \quad (4.2.83)$$

e dunque:

$$A = (8\pi)^N \frac{R^{3N-1}}{(3N-1)!}. \quad (4.2.84)$$

In questo modo possiamo calcolare il numero di microstati:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N A}{h^{3N} N!} \frac{\partial R}{\partial E} \Delta \quad (4.2.85)$$

$$= \frac{V^N A}{h^{3N} N!} R \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.86)$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(8\pi)^N}{(3N-1)!} \left(\frac{E}{C}\right)^{3N} \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.87)$$

$$= \frac{1}{N!(3N-1)!} \left(\frac{2\pi^{1/3} V^{1/3} E}{hc}\right)^{3N} \frac{\Delta}{E}. \quad (4.2.88)$$

Un altro modo, più semplice, per calcolare il numero di microstati è quello di fare un'analisi dimensionale. In questo caso l'Hamiltoniana non dipende dalle coordinate spaziali, quindi il volume dell'ensemble microcanonico risulta comunque proporzionale a V^N :

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N V_p}{h^{3N} N!} \quad (4.2.89)$$

ma il numero di microstati deve essere adimensionale e risulta che l'unica combinazione adimensionale di V, E, h e c è:

$$\frac{V^{1/3} E}{hc} \quad (4.2.90)$$

verificabile considerando l'espressione:

$$\left[V^\alpha E^\beta c^\gamma h^\delta \right] = L^{3\alpha+2\beta+\gamma+2\delta} t^{-2\beta-\gamma-\delta} M^{\beta+\delta} \quad (4.2.91)$$

e ponendo uguale a zero tutti gli esponenti delle varie grandezze (si trova $\alpha = \beta/3, \gamma = -\beta$ e $\delta = -\beta$).

Con entrambi i metodi giungiamo a:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N! (3N-1)!} \left(\frac{2\pi^{1/3} V^{1/3} E}{hc} \right)^{3N} \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.92)$$

da cui segue che l'entropia è:

$$S(E, V, N) \sim kN \log V + 3Nk \log E + \dots \quad (4.2.93)$$

Usando le equazioni di stato possiamo determinare la relazione tra energia e temperatura:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{3Nk}{E} \implies E = 3NkT \quad (4.2.94)$$

e anche la pressione:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{Nk}{V} \implies pV = NkT \quad (4.2.95)$$

per cui vediamo che l'equazione di stato vale ancora.

4.2.7 Sistema a due livelli

Consideriamo un sistema quantistico ad N componenti distinguibili non interagenti in cui ogni componente ha a disposizione solo due possibili valori dell'energia: 0 o ϵ . Ogni microstato è caratterizzato dal numero n di componenti nel livello eccitato:

$$E = n\epsilon \quad (4.2.96)$$

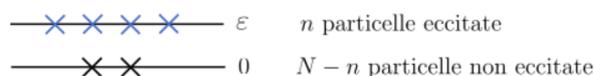


Figura 4.7: Livelli energetici sistema a due livelli.

quindi, fissare E equivale a fissare n . Si guardi la figura 4.7.

Il numero di microstati è dato dal numero dei modi in cui possiamo scegliere n componenti dalle N totali, quindi calcoliamo delle combinazioni semplici:

$$\Omega(E, V, N) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (4.2.97)$$

e possiamo notare che l'andamento di Ω con E è a campana, quindi a differenza di molti sistemi, il numero di microstati non cresce con E in maniera monotona. Puoi vedere la figura 4.8.

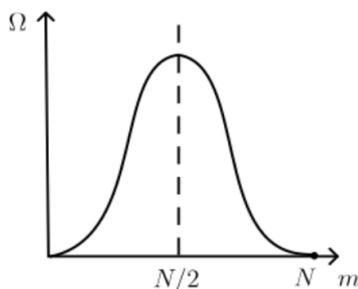


Figura 4.8: Andamento Ω con E .

Possiamo calcolare anche l'entropia nel limite termodinamico:

$$S = k \log \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) \quad (4.2.98)$$

$$= k \left[N \log N - N - n \log n + n - (N-n) \log (N-n) + N - n \right] \quad (4.2.99)$$

$$= k \left[N \log N - n \log n - (N-n) \log (N-n) \right] \quad (4.2.100)$$

e in figura 4.9 possiamo vederne l'andamento, che non è una funzione crescente dell'energia, contrariamente da quanto ci si aspetta in Termodinamica.

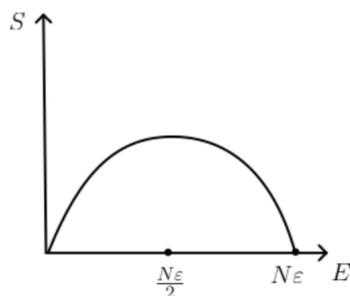


Figura 4.9: Andamento S con E .

Per via dell'andamento di S la temperatura del sistema non è sempre positiva, e possiamo calcolarla con l'equazione di stato termica:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E} \quad (4.2.101)$$

$$= \frac{k}{\epsilon} \left[-\log n - 1 + 1 + \log(N - n) \right] \quad (4.2.102)$$

$$= \frac{k}{\epsilon} \log \left(\frac{N - n}{n} \right) \quad (4.2.103)$$

$$\implies \beta = \frac{1}{\epsilon} \log \left(\frac{N\epsilon - E}{E} \right) \quad (4.2.104)$$

possiamo non solo vederne l'andamento in figura 4.10, ma anche notare che quando β diventa negativa, in $E > \frac{N\epsilon}{2}$, la temperatura cresce con E .

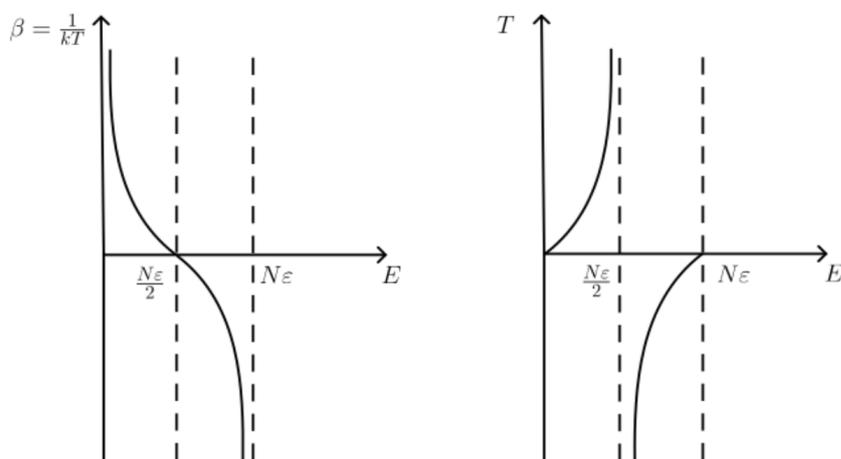


Figura 4.10: Andamento β e T con E .

Invertendo (4.2.104) si può ricavare l'energia in funzione della temperatura:

$$E = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}} \quad (4.2.105)$$

e vediamo che se $T \rightarrow 0^+$, anche l'energia $E \rightarrow 0$, il che vuol dire che allo zero assoluto solo lo stato fondamentale è popolato; allo stesso tempo per $T \rightarrow \infty$ si ha $E \rightarrow \frac{N\epsilon}{2}$.

4.2.8 Solido di Einstein nel caso classico

Consideriamo nuovamente il modello di Einstein per i solidi, ma questa volta modellizziamo ciascun atomo non come un oscillatore quantistico tridimensionale, bensì come un oscillatore classico, ma manteniamo vera l'ipotesi secondo cui tutti gli oscillatori hanno la stessa frequenza ω . L'Hamiltoniana del sistema sarà:

$$H = \sum_{i=0}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \vec{q}_i^2 \right) \quad (4.2.106)$$

e se a questo punto fissiamo l'energia tra E ed $E + \Delta$, l'equazione:

$$E = \sum_{i=0}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \vec{q}_i^2 \right) \quad (4.2.107)$$

può essere ricondotta a quella di una sfera in uno spazio a $6N$ dimensioni, a patto di eseguire un cambio di variabili:

$$x_i = \frac{p_i}{\sqrt{2m}} \quad , \quad y_i = \sqrt{\frac{m}{2}} \omega q_i \quad (4.2.108)$$

in questo modo, l'equazione che definisce la shell diventa:

$$E = \sum_{i=0}^N (\vec{x}_i^2 + \vec{y}_i^2) \quad (4.2.109)$$

che è l'equazione di una sfera di dimensione $6N - 1$ e raggio \sqrt{E} . Possiamo calcolare il volume nello spazio delle fasi:

$$\mathcal{V} = \int d^{3N}q d^{3N}p \quad (4.2.110)$$

$$= \left(\frac{\omega}{2}\right)^{3N} \int d^{3N}x d^{3N}y \quad (4.2.111)$$

$$= \left(\frac{\omega}{2}\right)^{3N} A_{6N-1} \frac{\partial R}{\partial E} \Delta \quad (4.2.112)$$

$$= \left(\frac{\omega}{2}\right)^{3N} E^{3N-\frac{1}{2}} \frac{2\pi^{3N}}{\Gamma(3N)} \frac{\Delta}{\sqrt{2E}} \quad (4.2.113)$$

$$= \left(\frac{\omega}{2}\right)^{3N} \frac{\pi^{3N}}{\Gamma(3N)} E^{3N} \frac{\Delta}{E}. \quad (4.2.114)$$

L'entropia sarà:

$$S = 3Nk \log E + \dots \quad (4.2.115)$$

utilizzando l'equazione termica, in modo analogo a quanto già fatto nelle altre sezioni, troviamo:

$$E = 3NkT \quad (4.2.116)$$

e la capacità termica risulta costante:

$$C = \frac{dE}{dT} = 3Nk \quad (4.2.117)$$

tale andamento è verificato sperimentalmente per molti materiali ad alte temperature e coincide con il caso quantistico nel regime in cui $kT \gg \hbar\omega$.

4.2.9 Eigenvalue Thermalization hypothesis

Supponiamo di essere in una situazione in cui un sistema in uno stato puro $|\psi(t)\rangle$, il valore di aspettazione di una generica osservabile A non termalizza. Ponendosi nell'ensemble microcanonico, ovvero selezionando autovalori dell'energia compresi tra E e $E + \Delta$, è stato mostrato a partire dagli anni '90 che per quasi tutte le Hamiltoniane di sistemi non integrabili a molti corpi, ovvero i corrispettivi quantistici dei sistemi classici ergodici, vi sono importanti classi di operatori che termalizzano. Si tratta di operatori locali, cioè definiti solo su una parte del sistema complessivo, ad esempio le proprietà di una singola particella o ancora l'energia di una piccola porzione del sistema. Gli elementi di matrice di tali operatori, nella base delle energie, hanno la forma:

$$A_{mn} = A(E_n)\delta_{mn} + \frac{A_2(E_n, E_m)}{\sqrt{\Omega}} R_{mn} \quad (4.2.118)$$

in cui A è una funzione smooth, Ω è il numero di microstati mentre $R_{m,n}$ è una matrice di elementi randomici, tratti da una distribuzione gaussiana. In tal caso, per quasi ogni istante t vale:

$$\langle A \rangle_t = \langle A \rangle_{eq} \sim A(E) \quad (4.2.119)$$

con una grandezza delle fluttuazioni che va come la radice del numero di microstati.

L'emergere di un comportamento termodinamico, quindi la termalizzazione, per sottosistemi di un sistema isolato si può esprimere in termini della cosiddetta *entropia di entanglement*. Se il sistema complessivo si trova in uno stato puro, l'operatore densità è un proiettore:

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \quad (4.2.120)$$

e l'entropia è nulla durante tutta la sua evoluzione:

$$S = -k \text{Tr} \{ \hat{\rho}(t) \log \hat{\rho} \} = 0. \quad (4.2.121)$$

Supponiamo di suddividere il sistema in due sottosistemi indipendenti A e B . Gli operatori densità relativi ai due sottosistemi si ottengono tramite tracce parziali sui gradi di libertà esterni al sottosistema considerato:

$$\hat{\rho}_A(t) = \text{Tr}_B \{ \hat{\rho}(t) \} \quad (4.2.122)$$

$$\hat{\rho}_B(t) = \text{Tr}_A \{ \hat{\rho}(t) \}. \quad (4.2.123)$$

L'elemento fondamentale è che anche se il sistema complessivo si trova in uno stato puro, non è detto che anche i due sottosistemi lo siano. Infatti, si può dimostrare che valgono, in generale, le seguenti disuguaglianze:

$$|S(\rho_A) - S(\rho_B)| \leq S(\rho) \leq S(\rho_A) + S(\rho_B). \quad (4.2.124)$$

Se il sistema complessivo è in uno stato puro, quindi con $S(\rho) = 0$, allora la disuguaglianza (4.2.124) diventa:

$$0 \leq S(\rho_A) = S(\rho_B) \quad (4.2.125)$$

dunque, le entropie parziali, dette *entropie di entanglement* possono crescere durante l'evoluzione del sistema fino a raggiungere un valore di equilibrio, anche se l'entropia complessiva rimane nulla. Quindi, l'informazione quantistica complessiva non è sparita, ma è accessibile solo tramite misure globali che non termalizzano. Il sistema complessivo è una sorta di bagno termico per i sottosistemi.

4.2.10 Recap ensemble microcanonico

L'ensemble micorcanonico consiste in un problema di conteggio (continuo o discreto), riporto un breve riassunto.

Concetto	Descrizione
Ensemble Microcanonico	Sistema isolato con N, V ed E fissati. In particolare, E è compresa in un range $[E, E + \Delta E]$.
Microstati	Tutti i microstati del sistema sono equiprobabili e il loro numero lo indichiamo con Ω .
Ergodicità	I sistemi evolvono attraverso tutti i loro microstati possibili durante il tempo
Self-Averaging	Le osservabili N -Body manifestano un comportamento medio che è indipendente dalle condizioni iniziali
Entropia	È definita come $S = k \log \Omega$.
Entropia e probabilità	$S = -k \langle \log P \rangle$, dove P è la probabilità di occupare uno specifico microstato.
Entropia di Gibbs	$S[\hat{\rho}] = -k \text{Tr} \{ \hat{\rho} \log \hat{\rho} \}$, con $\hat{\rho}$ matrice densità.
Numero di microrstati	$\Omega(E, V, N) = \frac{\mathcal{V}(E, V, N)}{h^{3N} N!}$.
Costante h	L'utilizzo di h come unità di misura nello spazio delle fasi è giustificato dalla Meccanica Quantistica.
Fattore $N!$	Necessario per evitare il paradosso di Gibbs e rappresenta l'indistinguibilità delle particelle
Sistema a due livelli ETH	Esistenza di regioni con temperatura negativa. Tentativo di descrivere la termalizzazione per sistemi quantistici chiusi.

4.3 L'ensemble canonico

Vediamo in questa sezione l'ensemble canonico.

4.3.1 Generalità

L'ensemble canonico corrisponde ad una situazione in cui non si controlla l'energia, ma la temperatura del sistema. Da un punto di vista pratico è più facile controllare la temperatura del sistema, poichè si può fare semplicemente immergendo il sistema in un bagno termico, ovvero un altro sistema con una capacità termica molto più elevata del sistema di partenza. La situazione è raffigurata in figura 4.11.

Quindi, consideriamo un sistema complessivamente isolato, in cui due sottosistemi A e B sono in contatto termico; supponiamo inoltre che la capacità termica del sistema B sia molto più elevata di quella del sistema A e che

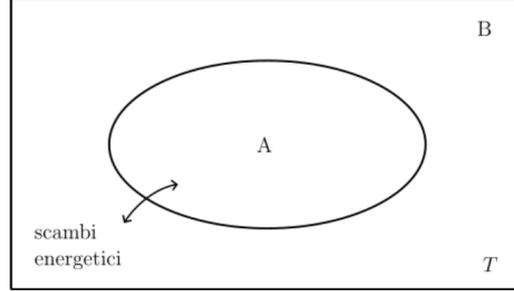


Figura 4.11: Scambi energetici sistema canonico.

conseguentemente la temperatura di equilibrio sia pressoché la temperatura del sistema B .

L'energia del sistema complessivo, per l'estensività è:

$$E = E_A + E_B \quad (4.3.1)$$

ed è fissata, per cui possiamo descrivere il sistema complessivo tramite l'ensemble microcanonico e possiamo dire che, per il sistema complessivo, tutti i microstati sono equiprobabili.

Supponiamo che il sistema A si trovi in un microstato di energia E_ν . I microstati del sistema complessivo, allora, comprendono i microstati del sistema B con energia $E = E - E_\nu$, che sono dati da $\Omega_B(E - E_\nu)$.

I microstati del sistema complessivo sono equiprobabili, la probabilità che il sistema A sia in uno specifico microstato, è il rapporto tra casi favorevoli e casi possibili:

$$P(\nu) = \frac{\Omega_B(E - E_\nu)}{\Omega(E)} \quad (4.3.2)$$

ovvero, il rapporto tra il numero di microstati del sistema B e il numero di microstati complessivi per quella data energia fissata. Abbiamo quindi:

$$P(\nu) \propto \Omega_B(E - E_\nu) = e^{\log(\Omega_B(E - E_\nu))}. \quad (4.3.3)$$

Se il sistema B ha capacità termica molto maggiore del sistema A , allora è lecito assumere che $E \gg E_\nu$, cioè che contenga più energia. Possiamo espandere in serie:

$$\log(\Omega_B(E - E_\nu)) \sim \log(\Omega_B(E)) - \frac{\partial \log(\Omega_B(E))}{\partial E} E_\nu + \dots \quad (4.3.4)$$

utilizzando l'espressione dell'entropia di Boltzmann e l'equazione di stato termica, possiamo scrivere:

$$\frac{\partial \log(\Omega_B(E))}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{kT} = \beta \quad (4.3.5)$$

dunque abbiamo che (4.3.3) diventa:

$$P(\nu) \propto e^{-\beta E_\nu} \quad (4.3.6)$$

dove all'equilibrio il parametro β è quello di B che è uguale a quello di A poiché assumiamo che B sia un bagno termico. L'esponenziale che compare in (4.3.6) è detto *fattore di Boltzmann*.

Introduciamo un fattore di normalizzazione Z , detta **funzione di partizione**:

$$P(\nu) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\nu} \quad (4.3.7)$$

imponendo la normalizzazione:

$$\sum_{\nu} P(\nu) = 1 \quad (4.3.8)$$

vediamo che:

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu} \quad (4.3.9)$$

e che quindi Z è funzione di T, V ed N .

4.3.2 Energia media ed energia libera

Nell'ensemble canonico l'energia non è fissata, ma bisogna ricordare che macroscopicamente il sistema è caratterizzato da una variabile termodinamica energia che corrisponde per consistenza al valore medio dell'energia sui microstati dell'ensemble:

$$\langle E \rangle = \sum_{\nu} E_{\nu} P_{\nu} \quad (4.3.10)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{\nu} E_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.3.11)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (4.3.12)$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}. \quad (4.3.13)$$

Proviamo a scrivere Z come funzione di una certa funzione $F(T, V, N)$ e vediamo dove ci porta:

$$Z(T, V, N) = e^{-\beta F(T, V, N)} \quad (4.3.14)$$

vale che:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (4.3.15)$$

da cui:

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \quad (4.3.16)$$

ricordando che $\beta = \frac{1}{kT}$ e quindi che:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -T \frac{\partial}{\partial T} \quad (4.3.17)$$

allora, possiamo riscrivere (4.3.16) come:

$$\langle E \rangle = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (4.3.18)$$

Se identifichiamo il valore medio dell'energia come il valore della variabile macroscopica che attribuiamo al sistema, allora F è identificabile con l'*energia libera di Helmholtz*. Infatti se:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \quad (4.3.19)$$

allora vale:

$$F = \langle E \rangle + TS \quad (4.3.20)$$

che è proprio la definizione di energia libera di Helmholtz.

Nell'approccio canonico, dalla struttura microscopica si ricava la funzione di partizione, da essa l'energia libera di Helmholtz, tramite (4.3.14), e da essa tutte le proprietà termodinamiche del sistema.

4.3.3 Fluttuazioni di energia

Anche se il sistema possiede un valore di energia termodinamica macroscopica, bisogna verificare che le fluttuazioni relative rispetto al valore medio siano effettivamente piccole. Definiamo le fluttuazioni dell'energia come:

$$\delta E = E - \langle E \rangle \quad (4.3.21)$$

ovviamente, il valore medio delle fluttuazioni è nullo, perciò per quantificarle usiamo la varianza:

$$\sigma^2 = \langle (\delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (4.3.22)$$

Sappiamo già da (4.3.12) quanto vale $\langle E \rangle$, e possiamo vedere che:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} E_{\nu}^2 e^{-\beta E_{\nu}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}. \quad (4.3.23)$$

Vediamo che:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \quad (4.3.24)$$

$$= \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (4.3.25)$$

$$= -\langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2 \quad (4.3.26)$$

$$= -\sigma^2 \quad (4.3.27)$$

visto che $\partial_\beta \langle E \rangle$ è estensivo, poiché nel limite termodinamico lo è il valore medio dell'energia, allora possiamo dire che anche la varianza σ^2 lo è:

$$\sigma^2 \sim N. \quad (4.3.28)$$

La grandezza relativa delle fluttuazioni dell'energia è data dal rapporto $\sigma/\langle E \rangle$ che nel limite termodinamico si comporta come:

$$\frac{\sigma}{\langle E \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.3.29)$$

e dato che per sistemi macroscopici il numero di componenti è dell'ordine del numero di Avogadro, ovvero $6.022 \cdot 10^{23}$, allora la grandezza relativa delle fluttuazioni dell'energia è dell'ordine di 10^{-11} , quindi effettivamente molto piccola.

Notiamo che la grandezza relativa delle fluttuazioni si può scrivere anche in termini della capacità termica:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -kT^2 c_V. \quad (4.3.30)$$

La (4.3.30) è una semplice istanza di una situazione più generale detta *fluctuation-dispersion theorem*, che collega le fluttuazioni all'equilibrio alla risposta del sistema alle variazioni delle variabili di controllo.

Inoltre, anche da (4.3.30) vediamo che la capacità termica è positiva essendo legata ad una varianza.

4.3.4 Operatore densità nell'ensemble canonico

Tutte le considerazioni precedenti si possono applicare sia ad un contesto classico che ad un contesto quantistico. In quest'ultimo contesto, l'operatore densità nella base delle energie si esplicita come:

$$\rho_{\mu\nu} = P(\nu) \delta_{\mu\nu}. \quad (4.3.31)$$

In una generica base l'operatore densità è:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (4.3.32)$$

con:

$$Z = \text{Tr}\{e^{-\beta H}\}. \quad (4.3.33)$$

Il valore medio di un'osservabile G è dato da:

$$\langle G \rangle = \frac{\text{Tr}\{G e^{-\beta H}\}}{Z} = \frac{\text{Tr}\{G e^{-\beta H}\}}{\text{Tr}\{e^{-\beta H}\}}. \quad (4.3.34)$$

4.3.5 Entropia di Gibbs

La Meccanica Statistica dell'equilibrio può essere derivata per i vari ensembles postulando un'espressione generale per l'entropia come funzionale della distribuzione di probabilità $P(\nu)$. L'espressione generale venne proposta da Gibbs:

$$S[P(\nu)] = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log P(\nu) \quad (4.3.35)$$

che si può assumere valida anche fuori dalle condizioni di equilibrio.

Visto che a fissate condizioni esterne, l'equilibrio viene raggiunto al massimo dell'entropia, possiamo determinare la forma della distribuzione di probabilità massimizzando l'entropia con i vincoli opportuni in base all'ensemble considerato.

Prima di cominciare notiamo che l'entropia di Gibbs è correttamente estensiva.

Consideriamo un sistema costituito da due sottosistemi indipendenti A e B . Data la loro indipendenza, la probabilità che il sistema A si trovi nel microstato ν_A e che il sistema B si trovi in ν_B è data da:

$$P_{AB}(\nu_A, \nu_B) = P_A(\nu_A)P_B(\nu_B). \quad (4.3.36)$$

Per le proprietà dei logaritmi riscriviamo (4.3.35) come:

$$S_{AB} = -k \sum_{\nu_A} \sum_{\nu_B} P_{AB}(\nu_A, \nu_B) \log (P_{AB}(\nu_A, \nu_B)) \quad (4.3.37)$$

$$= -k \sum_{\nu_A} \sum_{\nu_B} P_A(\nu_A)P_B(\nu_B) \left(\log (P_A(\nu_A)) + \log (P_B(\nu_B)) \right) \quad (4.3.38)$$

$$= -k \sum_{\nu_A} P_A(\nu_A) \log (P_A(\nu_A)) \sum_{\nu_B} P_B(\nu_B) - \\ - k \sum_{\nu_A} P_A(\nu_A) \sum_{\nu_B} P_B(\nu_B) \log (P_B(\nu_B)) \quad (4.3.39)$$

$$= S_A + S_B. \quad (4.3.40)$$

Inoltre, se assumiamo che $P(\nu)$ sia la probabilità costante dell'ensemble microcanonico, si ottiene l'entropia di Boltzmann:

$$S = -\frac{k}{\Omega} \sum_{\nu=1}^{\Omega(E,V,N)} \log \frac{1}{\Omega} = k \frac{1}{\Omega} \Omega \log \Omega = k \log \Omega. \quad (4.3.41)$$

Nel contesto quantistico il funzionale entropia di Gibbs si scrive come:

$$S[\hat{\rho}] = -k \text{Tr}\{\hat{\rho} \log \hat{\rho}\} \quad (4.3.42)$$

e corrisponde eccetto per il fattore dimensionale all'entropia di Von Neumann.

Dal funzionale di Gibbs (4.3.35) cerchiamo di ricavare la distribuzione di probabilità per l'ensemble microcanonico. In questo caso, basta massimizzare il funzionale entropia tenendo conto del vincolo sulla normalizzazione della probabilità:

$$\sum_{\nu} P(\nu) = 1. \quad (4.3.43)$$

Usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, introduciamo il seguente funzionale:

$$\tilde{S}[P(\nu)] = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log P(\nu) + \alpha \left(\sum_{\nu} P(\nu) - 1 \right) \quad (4.3.44)$$

che possiamo estremizzare:

$$0 = \delta \tilde{S}[P(\nu)] = \sum_{\nu} \delta P_{\nu} \left(-k \log P(\nu) - k + \alpha \right) \quad (4.3.45)$$

essendo le variazioni δP_{ν} arbitrarie, troviamo:

$$\log P(\nu) = -1 + \frac{\alpha}{k} \quad (4.3.46)$$

Usando la normalizzazione (4.3.43) in (4.3.46), allora troviamo:

$$\sum_{\nu} P(\nu) = 1 \quad (4.3.47)$$

$$\sum_{\nu} e^{-1 + \frac{\alpha}{k}} = 1 \quad (4.3.48)$$

$$e^{-1 + \frac{\alpha}{k}} = \frac{1}{\Omega} \quad (4.3.49)$$

e dunque l'espressione microcanonica:

$$P(\nu) = \frac{1}{\Omega}. \quad (4.3.50)$$

Ora, rifacciamo lo stesso ragionamento per l'ensemble canonico. Dobbiamo sempre massimizzare il funzionale entropia di Gibbs (4.3.35), questa volta però con un secondo vincolo, ovvero, imponiamo che il valore medio dell'energia sia pari all'energia termodinamica macroscopica:

$$\sum_{\nu} E_{\nu} P(\nu) = \bar{E}. \quad (4.3.51)$$

Quindi, scriviamo il funzionale:

$$\begin{aligned} \tilde{S}[P(\nu)] = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log P(\nu) + \alpha \left(\sum_{\nu} P(\nu) - 1 \right) + \\ + \alpha_1 \left(\sum_{\nu} E_{\nu} P(\nu) - \bar{E} \right) \end{aligned} \quad (4.3.52)$$

lo estremizziamo:

$$0 = \delta \tilde{S}[P(\nu)] = \sum_{\nu} \delta P_{\nu} \left(-k \log P(\nu) - k + \alpha + \alpha_1 E_{\nu} \right) \quad (4.3.53)$$

da cui troviamo:

$$\log P(\nu) = -1 + \frac{\alpha}{k} + \frac{\alpha_1}{k} E_{\nu} \implies P(\nu) = e^{-1 + \frac{\alpha}{k} + \frac{\alpha_1}{k} E_{\nu}}. \quad (4.3.54)$$

Notiamo che la probabilità (4.3.54) non è uniforme come per il microcanonico, in quanto dipende esplicitamente dall'energia dei microstati.

Fissiamo il moltiplicatore α tramite la normalizzazione della probabilità. Scriviamo:

$$P(\nu) = \frac{1}{Z} e^{\frac{\alpha_1}{k} E_{\nu}} \quad (4.3.55)$$

in cui abbiamo posto:

$$\frac{1}{Z} = e^{-1 + \frac{\alpha}{k}}. \quad (4.3.56)$$

Abbiamo quindi:

$$\frac{1}{Z} \sum_{\nu} e^{\frac{\alpha_1}{k} E_{\nu}} = 1 \implies Z = \sum_{\nu} e^{\frac{\alpha_1}{k} E_{\nu}}. \quad (4.3.57)$$

Ora, fissiamo il secondo moltiplicatore. Valutiamo l'entropia:

$$S = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log P(\nu) \quad (4.3.58)$$

$$= -k \sum_{\nu} P(\nu) \left(\frac{\alpha_1}{k} E_{\nu} - \log Z \right) \quad (4.3.59)$$

$$= -\alpha_1 \langle E \rangle + k \log Z \quad (4.3.60)$$

segue che:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = -\alpha_1 \quad (4.3.61)$$

che, dal confronto con l'equazione di stato termica, porta a:

$$\alpha_1 = -\frac{1}{T}. \quad (4.3.62)$$

Quindi in definitiva:

$$P(\nu) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.3.63)$$

e (reinserendo (4.3.62) nell'espressione dell'entropia):

$$S = \frac{E}{T} + k \log Z \implies TS = E + \frac{1}{\beta} \log Z. \quad (4.3.64)$$

Ricordando l'energia libera di Helmholtz (4.3.20) segue che:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (4.3.65)$$

in accordo con quanto già visto.

4.3.6 Canonico e microcanonico a confronto

Nell'ensemble canonico, la termodinamica è derivata dalla funzione di partizione:

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.3.66)$$

in cui tutti i microstati con la stessa energia pesano allo stesso modo nella somma. Ora sia $\Omega(E_l)$ il numero di microstati con una certa energia E_l , riorganizziamo la somma nel seguente modo:

$$Z = \sum_l \sum_{\nu_l=1}^{\Omega(E_l)} e^{-\beta E_l} \quad (4.3.67)$$

$$= \sum_l \Omega(E_l) e^{-\beta E_l} \quad (4.3.68)$$

quindi $\Omega(E_l)$ è la degenerazione dell'energia E_l . Per sistemi macroscopici classici le energie possibili formano uno spettro continuo, ma anche per sistemi quantistici i livelli sono estremamente densi. Conviene dunque introdurre la densità di probabilità $P(E)$ che esprime la probabilità si trovi in un microstato di energia compresa tra E ed $E + dE$. In termini della densità di microstati $g(E)$:

$$P(E) dE = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E} dE \quad (4.3.69)$$

in cui mettiamo la funzione di partizione come la trasformata di Laplace della densità dei microstati:

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} dE g(E) e^{-\beta E}. \quad (4.3.70)$$

Quest'ultima è la quantità da cui si estrae la termodinamica nell'ensemble microcanonico, per via di:

$$g(E) dE = \Omega \Big|_{\Delta=dE}. \quad (4.3.71)$$

Questo è il legame tra canonico e microcanonico. Possiamo invertire la relazione (4.3.70):

$$g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} d\beta Z(\beta) e^{\beta E} \quad (4.3.72)$$

in cui il cammino Γ di integrazione è raffigurato in figura 4.12 e in cui $\beta \in \Gamma$ se $\beta = \beta_1 + i\beta_2$, con $\beta_2 \in [-\infty, +\infty]$.

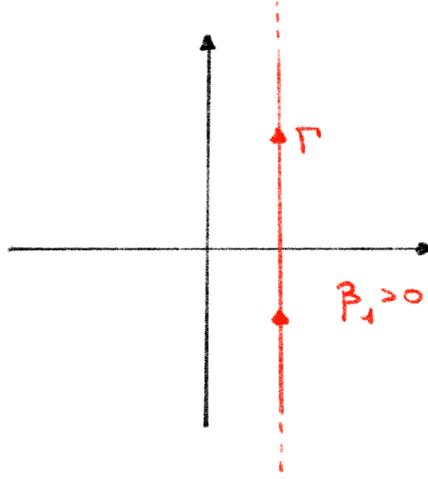


Figura 4.12: Cammino di integrazione Γ .

Verifichiamo che effettivamente le relazioni (4.3.70) e (4.3.72) siano una l'inversa dell'altra:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi} \int d\beta_2 \int_0^\infty dE' g(E') e^{-(\beta_1 + i\beta_2)(E' - E)} \quad (4.3.73)$$

$$= \int_0^\infty dE' g(E') e^{-\beta_1(E' - E)} \frac{1}{2\pi} \int d\beta_2 e^{-i\beta_2(E' - E)} \quad (4.3.74)$$

$$= \int_0^\infty dE' g(E') e^{-\beta_1(E' - E)} \delta(E' - E) \quad (4.3.75)$$

$$= g(E) \quad (4.3.76)$$

come volevamo dimostrare.

Facciamo qualche considerazione. Prendiamo il limite termodinamico e vediamo che:

$$g(E) dE = \Omega(E) \Big|_{\Delta=dE} \quad (4.3.77)$$

$$= e^{S(E)/k} \quad (4.3.78)$$

$$\sim \Omega(E) \Big|_{\Delta} \quad (4.3.79)$$

$$= g(E) \cdot \Delta \quad (4.3.80)$$

per qualunque scelta di Δ , visto che la sua scelta è irrilevante poichè non è estensiva. Al membro di sinistra di (4.3.70) abbiamo:

$$Z(\beta) = e^{-\beta F} = e^{-F/(kT)} \quad (4.3.81)$$

dunque scriviamo:

$$e^{-F/(kT)} = \frac{1}{\Delta} \int_0^\infty dE e^{\frac{S}{k} - \frac{E}{kT}} \quad (4.3.82)$$

in cui l'esponente dell'integrando è proporzionale al parametro N , poiché sia F che S sono estensive. Perciò possiamo valutare l'integrale con il metodo del punto a sella¹. Il massimo dell'esponente si ha per:

$$0 = \frac{\partial}{\partial E} \left(S - \frac{E}{T} \right) \implies \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (4.3.83)$$

ovvero, abbiamo il massimo quando E è proprio l'energia termodinamica del sistema, che rispetta l'equazione di stato termica, che identifichiamo con $\langle E \rangle$, che quindi massimizza anche la probabilità. Usiamo la canonica formula dello sviluppo asintotico:

$$\frac{1}{\Delta} \int_0^\infty dE e^{-f(E)} = e^{-f(\langle E \rangle)} \left(\frac{1}{\Delta} \sqrt{\frac{2\pi}{f''(\langle E \rangle)}} + \dots \right) \quad (4.3.84)$$

$$= \exp \left\{ -f(\langle E \rangle) - \frac{1}{2} \log \left(\frac{\Delta^2 f''(\langle E \rangle)}{2\pi} \right) \right\} \quad (4.3.85)$$

però $f(E)$ è estensiva e scala con N , quindi $f'' = \frac{d^2 f}{dE^2}$ scala con $N/N^2 \sim 1/N$. Quindi, il secondo termine dell'esponenziale cresce come un logaritmo ed è per questo trascurabile rispetto al primo. In definitiva, nel limite termodinamico abbiamo:

$$e^{f/(kT)} = \exp \left\{ \frac{S(E)}{k} - \frac{\langle E \rangle}{kT} \right\} \quad (4.3.86)$$

e dunque:

$$-\frac{F}{T} = S - \frac{\langle E \rangle}{T} \implies F = \langle E \rangle - TS. \quad (4.3.87)$$

In definitiva abbiamo visto che la trasformata di Legendre che lega F ad E è l'approssimazione termodinamica alla trasformata di Laplace che lega la funzione di partizione canonica alla densità di microstati microcanonica.

4.3.7 Sistemi non interagenti

Consideriamo un sistema costituito da N componenti distinguibili non interagenti tra di loro. Un microstato ν del sistema complessivo è una collezione di microstati dei vari componenti:

$$\nu = (\nu_1, \dots, \nu_N) \quad (4.3.88)$$

e dato che non ci sono interazioni, l'energia di tale microstato è data dalla somma:

$$E_\nu = \sum_i E_{\nu_i} \quad (4.3.89)$$

¹Vedi gli appunti del corso di *Metodi 2*.

conseguentemente la funzione di partizione si fattorizza in quelle di ciascun componente:

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.3.90)$$

$$= \sum_{\nu_1} \sum_{\nu_2} \dots \sum_{\nu_N} e^{-\beta(E_{\nu_1} + \dots + E_{\nu_N})} \quad (4.3.91)$$

$$= \sum_{\nu_1} e^{-\beta E_{\nu_1}} \dots \sum_{\nu_N} e^{-\beta E_{\nu_N}} \quad (4.3.92)$$

$$\equiv Z_1 \dots Z_N. \quad (4.3.93)$$

Sappiamo bene che i sistemi reali sono interagenti ma l'approssimazione in cui l'energia di interazione sia piccola rispetto a quella individuale dei componenti stessi può essere a volte valida. Ad esempio lo è per un gas nel regime di bassa densità ed alta temperatura. Se i componenti sono indistinguibili, come in meccanica quantistica, la necessità di simmetrizzare o antisimmetrizzare la funzione d'onda porta ad un'interazione statistica. Nei casi più semplici l'effetto principale è quello di dividere la funzione di partizione per $N!$ per evitare conteggi multipli di configurazioni che si distinguono solo per l'ordine dei componenti. In generale (vedi i casi della statistica di Bose-Einstein o Fermi-Dirac) però la statistica va imposta in maniera più rigorosa tramite il formalismo della matrice densità.

Una conseguenza fondamentale della fattorizzazione della funzione di partizione è che l'energia libera di Helmholtz totale è la somma di quelle delle singole componenti:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (4.3.94)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \log \left(\prod_i Z_i \right) \quad (4.3.95)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \sum_i \log Z_i \quad (4.3.96)$$

$$= \sum_i F_i. \quad (4.3.97)$$

4.3.8 Gas ideale classico

Consideriamo un gas ideale classico monoatomico, trascurando le interazioni tra le componenti. L'Hamiltoniana sarà data da:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (4.3.98)$$

essendo nel caso di un sistema non interagente di particelle indistinguibili, possiamo fattorizzare la funzione di partizione:

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N Z_i. \quad (4.3.99)$$

Dunque, dobbiamo unicamente valutare la funzione di partizione per un singolo componente:

$$Z_1 = \int \frac{d^3p d^3q}{h^3} e^{-\beta H} \quad (4.3.100)$$

$$= \int \frac{d^3p d^3q}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (4.3.101)$$

l'integrale sullo spazio è immediato, mentre quello sugli impulsi è di tipo gaussiano, per cui sappiamo:

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (4.3.102)$$

in cui abbiamo scritto:

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} \quad (4.3.103)$$

che è detta *lunghezza d'onda termica* e corrisponde a meno della radice di π alla lunghezza d'onda di De Broglie di una particella libera di massa m ed energia kT . La funzione di partizione della singola particella si può interpretare pensando che essa occupi un volume $V_T = \lambda_T^3$ per cui misura il volume a disposizione per essa. Per il sistema complessivo abbiamo:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^N \quad (4.3.104)$$

e da essa si ricava l'energia libera di Helmholtz:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (4.3.105)$$

$$= -kT \left(N \log \left(\frac{V}{V_T} \right) - \log(N!) \right) \quad (4.3.106)$$

che usando l'approssimazione di Stirling diventa:

$$F = -NkT \log \left(\frac{V}{N V_T} \right) - NkT. \quad (4.3.107)$$

Ora valutiamo l'energia media:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (4.3.108)$$

però l'unica dipendenza da β nella funzione di partizione è nel termine V_T , dunque:

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} N \log V_T \quad (4.3.109)$$

$$= N \frac{\partial}{\partial \beta} \log (\beta^{3/2}) \quad (4.3.110)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \quad (4.3.111)$$

$$= \frac{3}{2} NkT \quad (4.3.112)$$

ovvero, ritroviamo l'equazione di stato termica.

Possiamo anche ritrovare l'equazione di stato dalle derivate dell'energia libera di Helmholtz:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad (4.3.113)$$

$$= \frac{\partial}{\partial V} \left(NkT \log \left(\frac{V}{V_T} \right) - NkT \right) \quad (4.3.114)$$

$$= \frac{NkT}{V}. \quad (4.3.115)$$

Ora, per il gas ideale dimostriamo che la densità di microstati microcanonica si possa ottenere dalla funzione di partizione appena calcolata, ovvero (4.3.104), tramite l'antitrasformata di Laplace. Partiamo da:

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right]^N \cdot \beta^{-3N/2} \quad (4.3.116)$$

da cui segue:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} d\beta Z(\beta) e^{\beta E} \quad (4.3.117)$$

$$= \frac{1}{N!} \left[\frac{V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right]^N \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} d\beta \beta^{-3N/2} e^{\beta E} \quad (4.3.118)$$

Calcoliamoci l'integrale:

$$I_E = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} d\beta \beta^{-3N/2} e^{\beta E} \quad (4.3.119)$$

usando quello che abbiamo imparato a *Metodi 2*. Dobbiamo distinguere i casi in cui E sia < 0 e > 0 . Partiamo da $E < 0$, e notiamo che il fattore di convergenza esponenziale permette di chiudere il cammino a destra, come mostrato in figura 4.13.

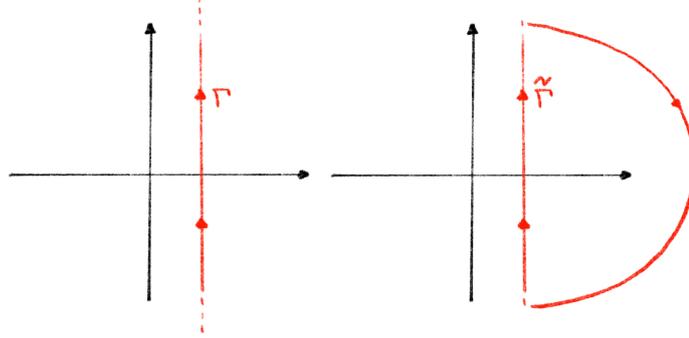


Figura 4.13: Cammini di integrazione Γ e $\tilde{\Gamma}$.

Nella regione in cui abbiamo chiuso l'integrale, l'integrando non presenta singolarità, quindi, per il teorema di Cauchy, è nullo. Se $E > 0$, chiudiamo a sinistra con il lemma di Jordan, e questa volta l'integrando ha singolarità, ma bisogna ancora distinguere due casi. Se N è pari, ossia scrivibile come $N = 2k$, allora la funzione ha un polo in $\beta = 0$ e l'integrale per il teorema dei residui è:

$$I_{2k} = \frac{1}{2\pi i} \int d\beta \beta^{-3k} e^{\beta E} \quad (4.3.120)$$

$$= \text{Res} \left\{ \beta^{-3k} e^{\beta E} \right\}_{\beta=0} \quad (4.3.121)$$

per calcolare il residuo possiamo considerare lo sviluppo in serie e prendere il coefficiente di ordine -1 :

$$\beta^{-3k} e^{\beta E} = \sum_n \frac{1}{n!} E^n \beta^{n-3k} \quad (4.3.122)$$

$$\implies n - 3k = -1 \quad (4.3.123)$$

$$\implies n = 3k - 1 \quad (4.3.124)$$

dunque:

$$I_{2k} = \text{Res} \left\{ \beta^{-3k} e^{\beta E} \right\}_{\beta=0} \quad (4.3.125)$$

$$= \frac{E^{3k-1}}{(3k-1)!} \quad (4.3.126)$$

$$= \frac{E^{3N/2-1}}{(3N/2-1)!} \quad (4.3.127)$$

$$= \frac{E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2)}. \quad (4.3.128)$$

Ora, valutiamo il caso N dispari, in cui possiamo scrivere $N = 2k + 1$. In questo caso l'integrando è polidromo (potenza razionale), quindi possia-

mo mettere il taglio sull'asse reale negativo e deformare il cammino come illustrato in figura 4.14.

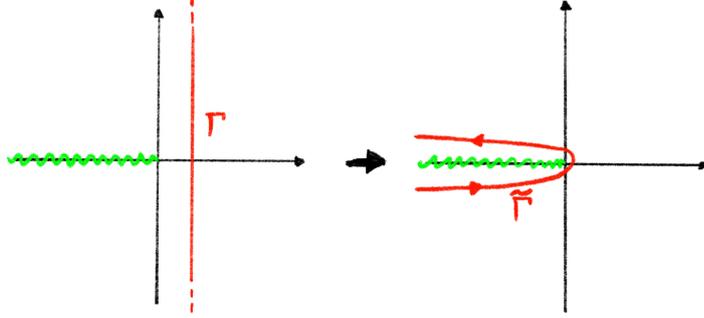


Figura 4.14: Cammini di integrazione Γ e $\tilde{\Gamma}$.

Per cui:

$$I_{2k+1} = \frac{1}{2\pi i} \int d\beta \beta^{-3k-\frac{1}{2}} e^{\beta E} \quad (4.3.129)$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \left[\int_{-\infty}^0 d\beta_- \beta_-^{-3k-\frac{1}{2}} e^{\beta_- E} + \int_0^{+\infty} d\beta_+ \beta_+^{-3k-\frac{1}{2}} e^{\beta_+ E} \right] \quad (4.3.130)$$

però abbiamo:

$$\beta_- = b e^{-i\pi} \quad , \quad \beta_+ = b e^{i\pi} \quad (4.3.131)$$

dunque:

$$I_{2k+1} = \frac{1}{2\pi i} \left[- \int_{-\infty}^0 db b^{-3k-\frac{1}{2}} e^{-bE} (e^{-i\pi})^{-3k-\frac{1}{2}} - \int_0^{+\infty} db b^{-3k-\frac{1}{2}} e^{-bE} (e^{i\pi})^{-3k-\frac{1}{2}} \right] \quad (4.3.132)$$

$$= \frac{(-1)^k}{\pi} \int_0^{\infty} db b^{-3k-\frac{1}{2}} e^{-bE} \quad (4.3.133)$$

in cui per calcolare il rimanente integrale utilizziamo la funzione Gamma, arrivando a:

$$I_{2k+1} = \frac{(-1)^k}{\pi} E^{3N/2-1} \Gamma \left(1 - \frac{3N}{2} \right) \quad (4.3.134)$$

che, per la proprietà delle funzioni Gamma:

$$\frac{(-1)^k}{\pi} \Gamma \left(1 - \frac{3N}{2} \right) = \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \quad (4.3.135)$$

possiamo riscrivere:

$$I_{2k+1} = E^{3N/2-1} \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \quad (4.3.136)$$

dunque, otteniamo lo stesso risultato del caso di N pari.

In definitiva, otteniamo che la densità di microstati è nulla per $E < 0$ mentre per $E > 0$ è:

$$g(E) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right]^N \frac{1}{E} \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \quad (4.3.137)$$

che coincide con quella che avevamo nel microcanonico.

4.3.9 Legame ensemble canonico e distribuzione di Maxwell-Boltzmann

La densità di probabilità di osservare N particelle del sistema con posizioni nell'intervallo $(\vec{q}_i, \vec{q}_i + d\vec{q}_i)$ ed impulsi nell'intervallo $(\vec{p}_i, \vec{p}_i + d\vec{p}_i)$ è data, usando la notazione precedente, da:

$$\rho(1, 2, \dots, N) d\mu_1 \dots d\mu_N = \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} e^{-\beta H} \quad (4.3.138)$$

con:

$$d\mu_i = \frac{d^3 q_i d^3 p_i}{h^3} \quad (4.3.139)$$

che è la nostra misura di integrazione nello spazio delle fasi. La funzione di partizione è data da:

$$Z = \frac{1}{N!} \int d\mu_1 \dots d\mu_N e^{-\beta H}. \quad (4.3.140)$$

Notiamo che ρ è adimensionale ed è correttamente normalizzata ad 1:

$$\int d\mu_1 \dots d\mu_N \rho(1, \dots, N) = 1. \quad (4.3.141)$$

Nel caso di un gas ideale non interagente abbiamo visto che vale:

$$H(1, \dots, N) = \sum_i H_i = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (4.3.142)$$

e la funzione di partizione si ricava come:

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_i Z_i \quad , \quad Z_i = \frac{V}{V_T} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (4.3.143)$$

Allo stesso modo abbiamo che anche la densità di probabilità si fattorizza:

$$\rho(1, \dots, N) = \prod_i \rho(i) \quad (4.3.144)$$

in cui:

$$\rho(i) = \frac{1}{Z_i} e^{-\beta \bar{p}_i^2/(2m)} \quad (4.3.145)$$

e ogni ρ_i è ben normalizzata:

$$\int d\mu_i \rho_i = 1. \quad (4.3.146)$$

Possiamo vedere che la densità ridotta di ordine 1 è semplicemente:

$$\rho_1(1) = \int d\mu_2 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N) \quad (4.3.147)$$

$$= \rho(1) \quad (4.3.148)$$

$$= \frac{\lambda_T^3}{V} e^{-\beta \bar{p}_i^2/(2m)} \quad (4.3.149)$$

e con le nostre convenzioni:

$$\rho_1(1) d\mu_1 = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{2\pi m k T} e^{-\beta \bar{p}_i^2/(2m)} \right)^{3/2} d^3 q_1 d^3 p_1 \quad (4.3.150)$$

rappresenta la probabilità di trovare una particella con specifici posizione ed impulso. Eccetto per la normalizzazione ad 1 anziché ad N , questa è proprio la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Quindi, la distribuzione di Maxwell-Boltzmann è una densità ridotta di ordine 1 associata alla densità di probabilità canonica. Essa è sufficiente per calcolare i valori medi di tutte le osservabili ridotte di ordine 1, come il valore medio dell'energia cinetica.

Poiché il gas non è interagente, esso coincide con il valor medio dell'energia. Quindi l'approccio alla Maxwell-Boltzmann è sufficiente per dedurre le proprietà del gas ideale.

4.3.10 Densità di probabilità di energia

Per un gas ideale, la densità di microstati va come:

$$g(E) \sim E^{3N/2-1} \quad (4.3.151)$$

dove il termine -1 è trascurabile nel limite termodinamico. La densità di probabilità di energia ha dunque il seguente andamento:

$$P(E) = g(E) e^{-\beta E} \quad (4.3.152)$$

$$\sim E^{3N/2} e^{-\beta E} \quad (4.3.153)$$

$$= e^{-\beta E + 3N/2 \log(E)}. \quad (4.3.154)$$

Il valore più probabile è il punto di massimo di tale densità di probabilità, ovvero:

$$0 = \frac{\partial}{\partial E} \left(-\beta E + \frac{3N}{2} \log(E) \right) \quad (4.3.155)$$

$$= -\beta + \frac{3N}{2} \frac{1}{E} \quad (4.3.156)$$

$$\implies E^* = \frac{3}{2} NkT \quad (4.3.157)$$

cioè troviamo che il valore più probabile dell'energia coincide con il valore medio di energia e quindi con il valore dell'energia termodinamica. Si veda la figura 4.15.

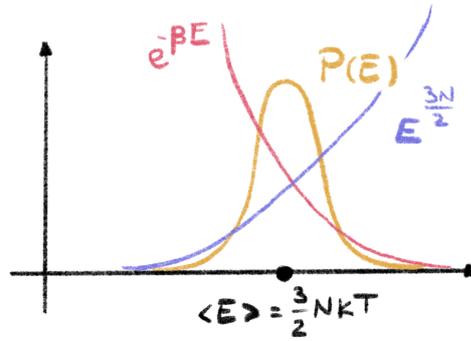


Figura 4.15

4.3.11 L'equipartizione dell'energia

Consideriamo un sistema a N componenti che trattiamo classicamente. Supponiamo che ogni particella sia descrivibile tramite una coppia di variabili (q^I, p_I) , per cui in totale avremo un numero di coppie di variabili coniugate data dal prodotto tra il numero di componenti e il numero di dimensioni d .

Per il momento ammettiamo che le componenti siano distinguibili per semplicità. La funzione di partizione è data da:

$$Z(\beta) = \int \frac{d^{Nd}q d^{Nd}p}{h^{Nd}} e^{-\beta H} \quad (4.3.158)$$

$$= \int d\mu e^{-\beta H} \quad (4.3.159)$$

in cui consideriamo una particolare classe, importante, di Hamiltoniane: quelle omogenee di grado 2 in tutte le loro variabili, ovvero le Nd coordinate di p e le Nf coordinate non cicliche di tipo q . Ad esempio per N particelle libere:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (4.3.160)$$

dove abbiamo $d = N$ e $f = 0$. Invece per un sistema di $3N$ oscillatori armonici:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\bar{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right) \quad (4.3.161)$$

e in questo caso abbiamo $d = 1$ e $f = 1$.

Questa classe di Hamiltoniane è importante perchè in tutte le situazioni in cui si descrivono piccole fluttuazioni all'equilibrio, ovvero nel minimo del potenziale, l'Hamiltoniana si scrive, non solo come una funzione quadratica nelle p (dovuta ai termini cinetici), ma anche nelle q . Dal momento che l'Hamiltoniana è una funzione omogenea di grado 2, vale il teorema di Eulero (descritto nell'Appendice A) per cui:

$$\left(\sum_{I=1}^{Nd} p_I \frac{\partial}{\partial p_I} + \sum_{j=1}^{Nd} q_j \frac{\partial}{\partial q_j} \right) = 2H \quad (4.3.162)$$

se prendiamo il valor medio di entrambi i membri abbiamo:

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \left(\sum_{I=1}^{Nd} \langle p_I \frac{\partial H}{\partial p_I} \rangle + \sum_{j=1}^{Nd} \langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \rangle \right). \quad (4.3.163)$$

Consideriamo un generico termine della prima sommatoria:

$$\langle p_I \frac{\partial H}{\partial p_I} \rangle = \frac{1}{Z} \int d\mu p_I \frac{\partial H}{\partial p_I} e^{-\beta H} \quad (4.3.164)$$

$$= \frac{1}{Z} \int d\mu \left(-\frac{1}{\beta} \right) p_I \frac{\partial}{\partial p_I} e^{-\beta H} \quad (4.3.165)$$

possiamo integrare per parti trascurando il termine di superficie, poichè abbiamo un esponenziale di $-p^2$ che per p grande va a 0 e qui stiamo integrando su tutto lo spazio delle fasi. Quindi:

$$\langle p_I \frac{\partial H}{\partial p_I} \rangle = \frac{1}{Z\beta} \int d\mu \frac{\partial p_I}{\partial p_I} e^{-\beta H} \quad (4.3.166)$$

$$= \frac{1}{Z\beta} \int d\mu e^{-\beta H} \quad (4.3.167)$$

$$= \frac{1}{Z\beta} \cdot Z \quad (4.3.168)$$

$$= \frac{1}{\beta} \quad (4.3.169)$$

$$= kT. \quad (4.3.170)$$

Potremmo fare il ragionamento analogo anche per il termine con il secondo valore medio e anche questa volta il termine di superficie va a 0, ma

poiché assumiamo che l'hamiltoniana H contenga un termine di potenziale che cresca molto per q grande, andando a confinare il sistema. Quindi:

$$\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \rangle = kT. \quad (4.3.171)$$

Troviamo quindi:

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} NkT (d + f) \quad (4.3.172)$$

che è un'importante risultato che prende il nome di **teorema di equipartizione dell'energia** e ci dice che ogni grado di libertà che compare nell'hamiltoniana contribuisce con un fattore $\frac{1}{2}kT$. Da questa relazione possiamo facilmente trovare la capacità termica del sistema:

$$c_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{1}{2} Nk (d + f) \quad (4.3.173)$$

dunque, si prevede che nell'intorno del punto di equilibrio la capacità termica sia costante con la temperatura. Tuttavia è un comportamento del tutto irrealistico, specialmente a basse temperature.

4.3.12 Il teorema del viriale

Ora consideriamo una situazione in cui non ci sono coordinate cicliche, ma consideriamo sempre un'hamiltoniana quadratica in tutte le sue variabili. Assumiamo che l'unica dipendenza dagli impulsi sia nel termine cinetico:

$$K = \sum_i^{Nd} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} \quad (4.3.174)$$

che è una funzione omogenea di grado 2, per cui:

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} \langle p_I \frac{\partial K}{\partial p_I} \rangle = \frac{1}{2} NkTd. \quad (4.3.175)$$

Le equazioni di Hamilton ci dicono;

$$\frac{\partial H}{\partial q^I} = -\dot{p}_I = -F_I \quad (4.3.176)$$

in cui I è la coppia di indici (i, a) con $i = 1, \dots, N$ e $a = 1, \dots, d$. F_I è l' a -esima componente della forza che agisce sulla i -esima particella. Definiamo il **viriale** del sistema come:

$$\mathcal{V} = \sum_{I=1}^N \vec{q}_i \cdot \vec{F}_i = \sum_{I=1}^{Nd} q^I F_I \quad (4.3.177)$$

prendendone il valor medio:

$$\langle \mathcal{V} \rangle = - \sum_{I=1}^{Nd} \langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \rangle = -NdkT. \quad (4.3.178)$$

Se confrontiamo i valori medi (4.3.175) e (4.3.178), segue che:

$$\langle \mathcal{V} \rangle = -2\langle T \rangle. \quad (4.3.179)$$

Questo teorema è analogo al **teorema del viriale** in meccanica classica, solo che in quel contesto si parla di medie temporali, qui di medie statistiche sull'ensemble.

4.3.13 Teorema di Nernst

In termodinamica l'energia interna è una funzione monotona crescente della temperatura, dal momento che:

$$c_V = \frac{dE}{dT} \geq 0 \quad (4.3.180)$$

che in termodinamica si ottiene applicando le condizioni di stabilità dell'equilibrio; in Meccanica Statistica si ottiene poiché la capacità termica è direttamente proporzionale alla varianza, che è definita positiva.

Questo però ci dice una cosa molto importante, ovvero che lo stato a minima energia si ha a $T = 0$ K. Dapprima consideriamo il caso in cui lo stato fondamentale non sia degenerare, indichiamo tale unico stato con ν_0 , e abbiamo:

$$P(\nu) = \delta_{\nu, \nu_0} \quad (4.3.181)$$

a $T = 0$ K. L'entropia allora si annulla:

$$S = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log(P(\nu)) \quad (4.3.182)$$

$$= -k \sum_{\nu} \delta_{\nu, \nu_0} \log(P(\nu)) \quad (4.3.183)$$

$$= -k \log(P(\nu_0)) \quad (4.3.184)$$

$$= -k \log(1) \quad (4.3.185)$$

$$= 0. \quad (4.3.186)$$

Questo è l'enunciato del **teorema di Nernst** che dice che l'entropia allo zero assoluto ($T = 0$ K), nel caso in cui non ci sia degenerazione, è nulla. Da ciò si deduce che anche la capacità termica deve essere nulla allo zero assoluto:

$$c_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = 0 \quad (4.3.187)$$

ma per $T \rightarrow 0$ la capacità termica deve andare a 0 in quanto l'entropia tende anch'essa a 0 e la sua derivata rispetto alla temperatura non può divergere.

Ora supponiamo che lo stato fondamentale non sia degenere, ma siano possibili m possibili stati $\nu_{0,i}$ di energia minima. Avendo tutti la stessa energia, sono equiprobabili, quindi ognuno ha probabilità:

$$P(\nu_{0,i}) = \frac{1}{m}. \quad (4.3.188)$$

In questo caso allo zero assoluto c'è un'entropia residua, data da:

$$S = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log(P(\nu)) \quad (4.3.189)$$

$$= -k \sum_{\nu=1}^m \frac{1}{m} \log\left(\frac{1}{m}\right) \quad (4.3.190)$$

$$= k \log m. \quad (4.3.191)$$

Tipicamente m non è proporzionale ad N e quindi l'entropia residua è piccola nel limite termodinamico.

4.3.14 Il solido di Einstein

Consideriamo un sistema di $3N$ oscillatori armonici tutti di frequenza ω . Le N componenti non sono interagenti e sono distinguibili, per cui la funzione di partizione si può fattorizzare come:

$$Z = Z_i^{3N} \quad (4.3.192)$$

in cui Z_i è la funzione di partizione di un singolo oscillatore armonico di frequenza ω trattato a livello quantistico.

Usiamo la base delle energie per scrivere l'operatore densità. In tale base esso è diagonale e si esplicita come:

$$\rho_{nm} = \frac{1}{Z_i} e^{-\beta E_n} \delta_{nm} \quad (4.3.193)$$

in cui sappiamo:

$$Z_1 = \text{Tr}\{\hat{\rho}\} = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (4.3.194)$$

in cui se ci inseriamo l'espressione dell'energia:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (4.3.195)$$

diventa:

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} \quad (4.3.196)$$

$$= e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_n e^{-\beta \hbar \omega n} \quad (4.3.197)$$

$$= e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (4.3.198)$$

$$= \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}. \quad (4.3.199)$$

Otteniamo dunque:

$$Z = (Z_1)^{3N} = \left(\frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} \right)^{3N}. \quad (4.3.200)$$

Possiamo calcolare l'energia libera:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (4.3.201)$$

$$= \frac{3N}{\beta} \log \left[2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right]. \quad (4.3.202)$$

L'energia media è data da:

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \quad (4.3.203)$$

$$= \frac{3}{2} \hbar \omega N \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \quad (4.3.204)$$

che si può riscrivere anche come:

$$\langle E \rangle = 3N \hbar \omega \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.3.205)$$

che è la stessa espressione (4.2.67) trovata nel microcanonico.

Valgono gli stessi casi limite discussi nel microcanonico.

4.3.15 La particella libera quantistica

Per questa sezione è fondamentale l'Appendice C, che riguarda argomenti che sono parte del programma (studiala bene, se non la ricordi da MQ2), ma ho preferito staccarla dal capitolo sugli ensembles poiché sono nozioni di MQ generali e non applicate ai nostri interessi. Da questa sezione in poi però diventano cruciali per la nostra trattazione, per cui vedili.

Consideriamo un gas ideale non interagente in cui la funzione di partizione si fattorizza nel prodotto delle funzioni di partizione delle singole componenti. Trattiamolo però nel caso quantistico e supponiamo che il gas sia contenuto in un cubo di lato L , dimostrando come la forma delle condizioni al bordo siano ininfluenti per il limite termodinamico.

Il problema tridimensionale si può fattorizzare in tre problemi unidimensionali del tipo buca di potenziale a pareti infinite, quindi, parliamo prima in termini unidimensionali e poi generalizziamo. Possiamo fare riferimento alla figura 4.16.

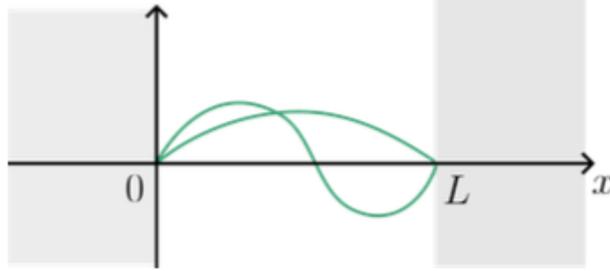


Figura 4.16: Buca di potenziale infinita.

Imponiamo condizioni di annullamento al bordo, ovvero che la funzione d'onda deve essere nulla per $x = 0$ e $x = L$. L'hamiltoniana del sistema è data da:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (4.3.206)$$

le cui autofunzioni (dal corso di MQ1) sappiamo essere date da:

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x) \quad (4.3.207)$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$. Le funzioni (4.3.207) si annullano per $x = 0$ ed $x = L$ e i corrispondenti autovvalori di energia sono:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m L^2} = E_1 n^2. \quad (4.3.208)$$

Inoltre le (4.3.207) sono correttamente normalizzate, infatti vale:

$$\int_0^L dx |u_n(x)|^2 = 1. \quad (4.3.209)$$

In questo caso non c'è degenerazione, quindi la funzione di partizione è data da:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_1 n^2} \quad (4.3.210)$$

in cui notiamo che possiamo esprimere il prodotto βE_1 in termini di λ_T :

$$\beta E_1 = \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \quad (4.3.211)$$

$$= \frac{\beta \hbar^2}{2m} \frac{1}{4 L^2} \quad (4.3.212)$$

$$= \frac{\pi \beta \hbar^2}{4} \frac{1}{2\pi m L^2} \quad (4.3.213)$$

$$= \frac{\pi}{4} \left(\frac{\lambda}{L} \right)^2. \quad (4.3.214)$$

L'espressione (4.3.214) è un'espressione esatta, ma possiamo studiarne l'andamento in diversi regimi:

- *Bassa temperatura*, abbiamo:

$$\beta E_1 \gg 1 \quad \Longrightarrow \quad E_1 \gg kT \quad (4.3.215)$$

$$\Longrightarrow \quad \frac{\hbar^2}{2\pi m} \frac{1}{L^2} \gg kT \quad (4.3.216)$$

$$\Longrightarrow \quad \lambda_T \gg L. \quad (4.3.217)$$

e notiamo che nel limite termodinamico in cui L diventa molto grande, questo regime richiede che:

$$T \sim \frac{1}{L^2}. \quad (4.3.218)$$

In questo regime la soppressione esponenziale diventa molto grande e quindi:

$$Z \sum e^{-\beta E_1} + e^{-4\beta E_1} \quad (4.3.219)$$

ma il secondo termine è molto soppresso, quindi il termine dominante è solo il primo.

- *Alta temperatura*, abbiamo:

$$\beta E_1 \ll 1 \quad \Longrightarrow \quad E_1 \ll kT \quad (4.3.220)$$

$$\Longrightarrow \quad \frac{\hbar^2}{2\pi m} \frac{1}{L^2} \ll kT \quad (4.3.221)$$

$$\Longrightarrow \quad \lambda_T \ll L. \quad (4.3.222)$$

In questo caso la soppressione esponenziale non è efficace, quindi bisogna sommare la serie e lo facciamo tramite la risommazione alla Poisson.

Vediamone il caso generale. Data una funzione $f(x)$ definiamo la sua trasformata di Fourier come:

$$\tilde{f}(p) = \int dx f(x) e^{-ipx} \quad (4.3.223)$$

e vale la seguente relazione:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} f(n) = \sum_{r \in \mathbb{Z}} \tilde{f}(2\pi r). \quad (4.3.224)$$

Per applicare quello detto, riscriviamo la funzione di partizione come:

$$Z = \frac{1}{2} \left(\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{\pi}{4} \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2 x^2} - 1 \right) \quad (4.3.225)$$

e calcoliamo la trasformata di Fourier di:

$$f(x) = e^{-\frac{\pi}{4} \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2 x^2} \quad (4.3.226)$$

che risulta essere:

$$\tilde{f}(p) = 2 \frac{L}{\lambda_T} e^{-\left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 \frac{1}{\pi} p^2}. \quad (4.3.227)$$

Usando la formula di Poisson segue che:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{\pi}{4} \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2 x^2} = 2 \frac{L}{\lambda_T} \sum_{r \in \mathbb{Z}} e^{-4\pi \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 r^2} \quad (4.3.228)$$

e quindi:

$$Z = \frac{1}{2} \left(2 \frac{L}{\lambda_T} \sum_{r \in \mathbb{Z}} e^{-4\pi \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 r^2} - 1 \right). \quad (4.3.229)$$

Nel regime di basse temperature la soppressione esponenziale è veramente efficace e quindi possiamo espandere:

$$Z \sim \frac{1}{2} \left(2 \frac{L}{\lambda_T} (1 + \dots) - 1 \right) \quad (4.3.230)$$

$$\sim \frac{L}{\lambda_T} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{L}{\lambda_T} \right) \quad (4.3.231)$$

$$\sim \frac{L}{\lambda_T}. \quad (4.3.232)$$

Lo stesso risultato per il termine dominante si può ottenere se approssimiamo la somma su n con un integrale:

$$\sum_n \rightarrow \int dn = \frac{L}{\pi} \int dk. \quad (4.3.233)$$

Infatti segue che:

$$Z \sim \left(\frac{L}{\pi} \int dk e^{-\frac{\lambda_T^2}{4\pi} k^2} - 1 \right) \quad (4.3.234)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{4\pi^2}{\lambda_T^2}} - 1 \right) \quad (4.3.235)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{2L}{\lambda_T} - 1 \right) \quad (4.3.236)$$

$$\sim \frac{L}{\lambda_T}. \quad (4.3.237)$$

La formula precisa per rimpiazzare una somma con un integrale è la **formula di Euler-McLaurin**:

$$\sum_{n=p+1}^q f(n) = \int_p^q dn \left[f(n) + \sum_{k=1}^r \frac{B_k}{k!} (f^{(k-1)}(q) - f^{(k-1)}(p)) + R(r) \right] \quad (4.3.238)$$

in cui B_k sono i *numeri di Bernoulli*, la cui funzione generatrice è:

$$\frac{t}{1 - e^{-t}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{B_k}{k!} t^k. \quad (4.3.239)$$

Il resto $R(r)$, che compare nella formula (4.3.238) è soggetto alla maggioranza:

$$|R(r)| \leq 2 \frac{\zeta(r)}{(2\pi)^r} \int_p^q dx |f^{(r)}(x)| \quad (4.3.240)$$

e di solito decresce con l'aumentare di r . Adesso mostriamo che nel limite termodinamico le condizioni al bordo imposte sulla funzione d'onda sono irrilevanti per le quantità descrivibili tramite la funzione di partizione. Supponiamo di imporre condizioni al contorno periodiche:

$$u(x) = u(x + L) \quad (4.3.241)$$

con tali condizioni al bordo, abbiamo le seguenti autofunzioni:

$$\tilde{u}_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{\frac{2\pi i n}{L} x} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\tilde{k}_n x} \quad (4.3.242)$$

e autovalori:

$$\tilde{E}_n = \frac{\hbar^2}{2m} \tilde{k}_n^2 = \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2m} n^2 = \tilde{E}_1 n^2 \quad (4.3.243)$$

Confrontando gli autovalori dell'energia con quelli precedentemente calcolati segue che:

$$\tilde{E}_n = 4E_n \quad (4.3.244)$$

e la funzione di partizione quindi si scrive come:

$$\tilde{Z} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\beta \tilde{E}_n} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\beta \tilde{E}_1 n^2}. \quad (4.3.245)$$

In questo caso abbiamo:

$$\beta \tilde{E}_1 = \pi \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2. \quad (4.3.246)$$

Se valutiamo ora il regime di basse temperature, il termine dominante è molto diverso rispetto al caso precedente. Infatti abbiamo:

$$\tilde{Z} \sim 1 + 2 e^{-\beta \tilde{E}_1 + \dots}. \quad (4.3.247)$$

Tuttavia in questo regime gli esponenziali sono fortemente soppressi, quindi il termine dominante è 1. Dunque, in questo caso le condizioni al contorno contano.

Nel regime di alta temperatura, abbiamo $\beta E_1 \ll 1$ e $\lambda_T \ll L$, quindi bisogna usare la somma alla Poisson:

$$\tilde{Z} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\beta \tilde{E}_1 n^2} \quad (4.3.248)$$

$$= \frac{L}{\lambda_T} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\pi \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 n^2} \quad (4.3.249)$$

$$= \frac{L}{\lambda_T} (1 + \dots) \quad (4.3.250)$$

$$\sim \frac{L}{\lambda_T} \quad (4.3.251)$$

che è lo stesso risultato ottenuto con le condizioni di annullamento al bordo.

Anche in questo caso possiamo sostituire la somma con l'integrale e analizzare il risultato ottenuto:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\beta \tilde{E}_1 n^2} \longrightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk e^{-\frac{\lambda_T}{4\pi} k^2} = \frac{L}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda_T} = \frac{L}{\lambda_T} \quad (4.3.252)$$

il che vale solo per il termine dominante, i termini correttivi dipendono dalla scelta delle condizioni al bordo. In questo caso, la funzione di partizione è una funzione speciale, è una delle costanti θ di Jacobi. In particolare, la funzione θ_3 di Jacobi è definita come:

$$\theta_3(v|\tau) = \sum_n \exp\{i\pi \tau n^2 + 2\pi i v n\} \quad (4.3.253)$$

e la costante θ_3 di Jacobi è data da:

$$\theta_3(\tau) = \theta_3(0|\tau) = \sum_n \exp\{i\pi \tau n^2\}. \quad (4.3.254)$$

Dunque possiamo scrivere la funzione di partizione come:

$$Z = \theta_3 \left(i \frac{\beta \tilde{E}_1}{\pi} \right). \quad (4.3.255)$$

Sulle costanti di Jacobi, la somma alla Poisson equivale alla proprietà di dualità: sotto $\tau \rightarrow \tau' = -1/\tau$ segue che:

$$\theta_3(\tau) = (-i\tau')^{1/2} \theta_3(\tau'). \quad (4.3.256)$$

Nel regime di bassa temperatura, quindi in cui $\beta \tilde{E}_1 \gg 1$, l'espansione di \tilde{Z} è molto diversa. Infatti si ha:

$$\tilde{Z} \sim 1 + 2e^{-\beta \tilde{E}_1} + \dots \quad (4.3.257)$$

$$= 1 + 2e^{-\pi \lambda_T^2 / L^2} + \dots \quad (4.3.258)$$

La particella è quasi costantemente nel suo stato fondamentale, e gli stati fondamentali con le due condizioni al contorno diverse sono diversi. Nel regime di alta temperatura, in cui $\beta \tilde{E}_1 \ll 1$, possiamo effettuare la risommazione alla Poisson e scrivere:

$$\tilde{Z} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} n^2} \quad (4.3.259)$$

$$= \frac{L}{\lambda_T} \sum_{r \in \mathbb{Z}} e^{-\pi \frac{L^2}{\lambda_T^2} r^2} \quad (4.3.260)$$

$$= \frac{L}{\lambda_T} \left(1 + 2e^{-\pi \frac{L^2}{\lambda_T^2}} + \dots \right) \quad (4.3.261)$$

$$\sim \frac{L}{\lambda_T} \quad (4.3.262)$$

$$\sim Z. \quad (4.3.263)$$

Giungiamo allo stesso risultato se teniamo conto che:

$$k_n = \frac{2\pi n}{L} \quad (4.3.264)$$

e rimpiazziamo:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} n^2} \longrightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{\lambda_T^2}{L^2} k^2} = \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{4\pi^2}{\lambda_T^2}} = \frac{L}{\lambda_T}. \quad (4.3.265)$$

Quindi, nel limite di alta temperatura, che per $L \rightarrow \infty$ corrisponde al limite di temperatura finita, le funzioni di partizione calcolate con diverse condizioni al contorno coincidono. Per un sistema con molte componenti di questo tipo, la termodinamica ricavata è la stessa. Questa asserzione si può generalizzare: per modellizzare il comportamento codificato dall'energia libera $F(T, V, N)$ possiamo fissare il volume V del sistema confinandolo in una regione di qualunque forma ci convenga, assegnando condizioni al contorno comode per effettuare l'analisi.

4.3.16 Matrice densità e condizioni al contorno

Ciò non vuol dire che tutte le osservabili siano indipendenti dalle condizioni al contorno. Una generica osservabile ha un valor medio statistico dato da:

$$\langle \hat{G} \rangle = \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} \hat{G} \right\} \quad (4.3.266)$$

con $\hat{\rho}$ operatore densità che nell'ensemble canonico ha la forma:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z}. \quad (4.3.267)$$

Nella base delle posizioni abbiamo:

$$\rho = \langle x' | \hat{\rho} | x \rangle \quad (4.3.268)$$

in generale dipende dalle condizioni al contorno e tale dipendenza generalmente influenza il calcolo delle osservabili localizzate nei pressi del bordo del sistema. Consideriamo la matrice densità della particella libera in una dimensione con le condizioni di annullamento al bordo. Risulta:

$$\rho(x, x') = \langle x' | \hat{\rho} | x \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n u_n^*(x) u_n(x) e^{-\beta E_n} \quad (4.3.269)$$

quindi:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{Z} \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x'\right) \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \exp\left\{-\frac{\pi}{4} \frac{\lambda_T^2}{L^2} n^2\right\}. \quad (4.3.270)$$

Nel regime di alta temperatura rimpiazziamo la somma con l'integrale:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{Z} \frac{2}{L} \frac{L}{\pi} \int_0^{\infty} dk \sin(kx') \sin(kx) \exp\left\{-\frac{\lambda_T^2}{4\pi} k^2\right\}. \quad (4.3.271)$$

Per comodità poniamo:

$$A = \frac{\lambda_T^2}{4\pi} \quad (4.3.272)$$

ed effettuando il prodotto dei seni poniamo:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{Z} \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} dk \frac{1}{2} \left[\cos[k(x-x')] - \cos[k(x+x')] \right] e^{-A k^2} \quad (4.3.273)$$

il cui integrando è pari, quindi possiamo estendere l'integrale a tutto l'asse reale e rimpiazzare i coseni con esponenziali immaginari:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{2\pi Z} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{1}{2} \left(e^{k(x-x')} - e^{k(x+x')} \right) e^{-A k^2} \quad (4.3.274)$$

entambi i termini sono integrali gaussiani che risolviamo completando il quadrato, ad esempio:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-Ak^2+ik(x-x')} = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \exp\left\{-A\left(k^2 + ik\frac{x-x'}{A}\right)\right\} \quad (4.3.275)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dk \exp\left\{-A\left[\left(k + i\frac{x-x'}{A}\right)^2 + \frac{(x-x')^2}{4A^2}\right]\right\} \quad (4.3.276)$$

$$= \exp\left\{-\frac{(x-x')^2}{4A^2}\right\} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{k} e^{-A\tilde{k}^2} \quad (4.3.277)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{A}} \exp\left\{-\frac{(x-x')^2}{4A^2}\right\}. \quad (4.3.278)$$

Similmente:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-Ak^2+ik(x+x')} = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \exp\left\{-\frac{(x+x')^2}{4A^2}\right\}. \quad (4.3.279)$$

Dunque troviamo:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{Z} \frac{1}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda_T} \left(e^{-\pi\frac{(x-x')^2}{\lambda_T^2}} - e^{-\pi\frac{(x+x')^2}{\lambda_T^2}} \right) \quad (4.3.280)$$

se $x' = 0$ e $x = 0$, come anche se $x' \sim L \rightarrow \infty$ e $x \sim L \rightarrow \infty$, $\rho(x, x')$ si annulla perchè i due termini diventano in modulo uguali. Ciò è consistente con le condizioni al contorno poste. I termini diagonali, che rappresentano la probabilità di osservare la particella in x , sono dati da:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{Z\lambda_T} \left(1 - e^{-4\pi\frac{x^2}{\lambda_T^2}} \right) \quad (4.3.281)$$

che differisce dalla distribuzione uniforme se x è in una regione di size λ_T , nei pressi del bordo, altrimenti il secondo termine è trascurabile. Per i termini off-diagonal per cui $x \neq x'$ il secondo termine contribuisce solo se sia x' che x sono in una regione di size λ_T nei pressi del bordo, altrimenti il secondo esponenziale è trascurabile. Il primo esponenziale invece può contribuire quando x e x' sono ovunque ma a distanza reciproca dell'ordine di λ_T . Tenendo conto che $Z\lambda_T \sim L$, possiamo in definitiva scrivere che:

$$\rho(x, x') \sim \frac{1}{L} e^{-\pi\frac{(x-x')^2}{\lambda_T^2}} \quad (4.3.282)$$

per x, x' non nei pressi del bordo.

Consideriamo ora la matrice densità che si ottiene con le condizioni al contorno periodiche. Abbiamo:

$$\tilde{\rho}(x, x') = \frac{1}{Z} \sum_n \tilde{u}_n^*(x') \tilde{u}_n(x) e^{-\beta \tilde{E}_n} \quad (4.3.283)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \exp\left\{-ik(x-x') - \frac{\lambda_T^2}{4\pi} k^2\right\} \quad (4.3.284)$$

l'integrale gaussiano è lo stesso che si ottiene come nel caso precedente, per cui:

$$\tilde{\rho}(x, x') = \frac{1}{Z} \frac{1}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda_T} \exp\left\{-\pi \frac{(x-x')^2}{\lambda_T^2}\right\} \quad (4.3.285)$$

tenendo conto che $Z \lambda_T \sim L$:

$$\tilde{\rho}(x, x') \sim \frac{1}{L} \exp\left\{-\pi \frac{(x-x')^2}{\lambda_T^2}\right\} \quad (4.3.286)$$

che coincide con $\rho(x, x')$ per tutti gli x, x' non nei pressi del bordo. Tendenzialmente ci concentreremo sulle proprietà termodinamiche del bulk, cioè non legate ad osservabili localizzate presso il bordo e sceglieremo usualmente condizioni periodiche che facilitano i calcoli.

4.3.17 Il caso tridimensionale

Nel caso in cui la particella viva in un cubo di lato L , con $V = L^3$, le autofunzioni di energia sono semplicemente il prodotto di quelle trovate per ciascuna direzione. Ad esempio, nel caso periodico:

$$\tilde{u}_{\vec{n}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \tilde{u}_{n_x}(x) \tilde{u}_{n_y}(y) \tilde{u}_{n_z}(z) \quad (4.3.287)$$

in cui:

$$\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \quad , \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}. \quad (4.3.288)$$

L'energia è semplicemente la somma delle energie:

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (4.3.289)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (4.3.290)$$

La funzione di partizione si fattorizza come:

$$Z = Z_x Z_y Z_z \quad (4.3.291)$$

$$= \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp\left\{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right\} \quad (4.3.292)$$

nel limite termodinamico poniamo $Z_x = Z_y = Z_z$ e abbiamo:

$$Z \sim \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^3 = \frac{V}{V_T} \quad (4.3.293)$$

e ciò si ottiene rimpiazzando:

$$\sum_{\vec{n}} \leftarrow \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int d^3k \quad (4.3.294)$$

solitamente l'integrando dipende solo dal modulo di k , quindi otteniamo:

$$\sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}} f(|\vec{n}|) \leftarrow \frac{v}{(2\pi)^3} \int d\Omega \int_{-\infty}^{+\infty} dk k^2 f(k) = \frac{V}{8\pi^3} 4\pi \int_0^{+\infty} dk k^2 f(k) \quad (4.3.295)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 f(k). \quad (4.3.296)$$

4.3.18 Gas di fononi

Un possibile semplice modello di solido consiste in N atomi che compiono piccole oscillazioni intorno a posizioni di equilibrio che corrispondono ai siti di un reticolo. Siano \bar{x}_α le posizioni di equilibrio, \vec{x}_α la posizione di un atomo ad un certo istante di tempo, $\vec{q}_\alpha = \vec{x}_\alpha - \bar{x}_\alpha$ lo spostamento rispetto alla posizione di equilibrio. Approssimiamo l'Hamiltoniana all'ordine quadratico:

$$H = \sum_I \frac{p_I^2}{2m} + \sum_{(I,J)} \lambda_{IJ} q^I q^J \quad (4.3.297)$$

in cui $I = 1, \dots, 3N$ e nomina tutte le componenti dell'impulso e della posizione, mentre λ_{IJ} è la matrice simmetrica degli accoppiamenti:

$$\lambda_{IJ} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^I \partial x^J} \right|_{x^I = \bar{x}^I} \quad (4.3.298)$$

i termini lineari sono assenti per via della condizione di equilibrio. In una trattazione classica, la termodinamica di questo sistema è estremamente semplice. Infatti l'hamiltoniana è omogenea in $6N$ gradi di libertà. Dal teorema di equipartizione dell'energia, si ottiene:

$$\langle E \rangle = 3N k T \quad (4.3.299)$$

e la capacità termica risulta costante:

$$c_{V,n} = 3N k. \quad (4.3.300)$$

Questi risultati sono identici al modello di Einstein e sono in contrasto con il teorema di Nernst.

Consideriamo la trasformazione $(q^I, p_I) \rightarrow (Q^a, P_a)$ nello spazio delle fasi che diagonalizza la matrice di interazione λ , così che nelle nuove coordinate si abbia:

$$H = \sum_a \frac{P_a^2}{2m} + \sum_a \frac{m\omega_a}{2} Q_a^2 \quad , \quad a = 1, \dots, 3N. \quad (4.3.301)$$

Abbiamo indicato gli autovalori della matrice di transizione come $m\omega_a/2$ per evidenziare il fatto che H corrisponda a $3N$ oscillatori armonici disaccoppiati. Le frequenze di tali oscillatori sono determinate dagli autovalori della matrice di interazione; calcolare tali autovalori è in genere molto complicato. Le coordinate Q_a sono dette modi normali di oscillazioni e corrispondono ad oscillazioni collettive del sistema. Se le posizioni di equilibrio formano un reticolo regolare è possibile arguire fisicamente e per motivi di simmetria come caratterizzare i modi normali e come determinare le frequenze. Assumiamo di conoscere lo spettro delle frequenze. Se vogliamo derivare la termodinamica con una trattazione valida a tutte le temperature, dobbiamo lavorare a livello quantistico, consideriamo l'Hamiltoniana come un operatore.

Lavoriamo nella base delle energie. Un microstato ν del sistema è specificato dai $3N$ numeri d'occupazione che determinano l'energia totale del microstato:

$$E_\nu = \sum_a \hbar\omega_a \left(n_a + \frac{1}{2} \right). \quad (4.3.302)$$

Gli oscillatori sono non interagenti e distinguibili, per cui la funzione di partizione si fattorizza come:

$$Z = \prod_a \sum_{n_a} \exp \left\{ -\beta \hbar \omega_a \left(n_a + \frac{1}{2} \right) \right\} = \prod_a Z_a \quad (4.3.303)$$

in cui Z_a è la funzione di partizione di un singolo oscillatore armonico di frequenza ω_a , già calcolata:

$$Z = \prod_a \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \omega \hbar}{2} \right)}. \quad (4.3.304)$$

L'energia libera è quindi data da:

$$F = -\frac{1}{Z} \log Z \quad (4.3.305)$$

$$= \frac{1}{\beta} \sum_a \log \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \omega \hbar}{2} \right) \right). \quad (4.3.306)$$

L'energia media vale:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (4.3.307)$$

$$= \sum_a \hbar \omega_a \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_a} - 1} + \frac{1}{2} \right). \quad (4.3.308)$$

Dal confronto con la precedente espressione dell'energia, deriviamo la formula di Planck per il valor medio del numero di occupazione:

$$\langle n_a \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_a} - 1}. \quad (4.3.309)$$

Nel limite termodinamico le possibili frequenze formano un continuo. Si introduce la densità di frequenze $g(\omega)$, in modo che la quantità $g(\omega) d\omega$ rappresenti il numero di frequenze permesse tra ω e $\omega + d\omega$, con la normalizzazione:

$$\int d\omega g(\omega) = 3N \quad (4.3.310)$$

perchè $3N$ è il numero massimo di frequenze discrete permesse. In questo modo possiamo riorganizzare la somma sulle frequenze come:

$$\sum_a f(\omega_a) \longrightarrow \int d\omega f(\omega) g(\omega). \quad (4.3.311)$$

L'energia libera si riscrive come:

$$F = \frac{1}{\beta} \int d\omega g(\omega) \log \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right) \quad (4.3.312)$$

e l'energia media come:

$$E = \int d\omega g(\omega) \hbar \omega \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right). \quad (4.3.313)$$

La densità di frequenze codifica le caratteristiche termodinamiche del modello di solido. Ad esempio, nel modello di Einstein si assume che tutti i modi normali abbiano la stessa frequenza ω , ovvero:

$$g(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_0). \quad (4.3.314)$$

4.3.19 Il solido di Debye

Nel modello di Debye assumiamo che i quanti di energia $\hbar \omega_a$ degli oscillatori armonici, detti **fononi**, corrispondano nella dualità onda-particella ad onde sonore che si propagano nel solido. Debye assume inoltre che tali onde debbano essere stazionarie nel solido e che esse possano essere longitudinali, con velocità v_L , o trasversali, con velocità v_T . In quest'ultimo caso per ogni

frequenza normale ω_a sono possibili due diversi modi normali. Per un'onda, la frequenza è legata al vettore d'onda \vec{k} dalla relazione di dispersione:

$$\omega^2 = v^2 |\vec{k}|^2. \quad (4.3.315)$$

La frequenze accettabili ω_a sono dunque in corrispondenza con i vettori \vec{k} . Nell'ipotesi di Debye, tali vettori sono quelli delle onde stazionarie, cioè con condizioni di annullamento al bordo. Tuttavia, la termodinamica può essere ricavata assumendo una forma del solido e delle condizioni al contorno di nostra scelta. Assumiamo allora che il solido sia un cubo di lato L e che le condizioni al contorno siano periodiche. In tal caso:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}. \quad (4.3.316)$$

Per ora abbiamo trascurato il fatto che i valori di \vec{k} sono limitati superiormente dalla struttura reticolare. Nel limite termodinamico possiamo scrivere:

$$\sum_a f(\omega_a) \longrightarrow \sum_{\vec{n}} f(\omega) \quad (4.3.317)$$

con:

$$\omega = v k(\vec{n}). \quad (4.3.318)$$

Perciò rimpiazzando la somma con un integrale e passando in coordinate polari nello spazio dei numeri d'onda:

$$\sum_a f(\omega_a) \longrightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k f(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \int dk k^2 f(\omega) \quad (4.3.319)$$

poichè l'integrando dipende solo dal modulo $k = \omega/v$ abbiamo:

$$\sum_a f(\omega_a) \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{1}{v^3} \int_0^{+\infty} d\omega \omega^2 f(\omega) \quad (4.3.320)$$

che confrontandola con la precedente espressione ci permette di scrivere:

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^3 \quad (4.3.321)$$

per ogni tipo di onda. Considerando il contributo del modo longitudinale e dei due modi trasversi, in definitiva abbiamo:

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right). \quad (4.3.322)$$

In realtà, le frequenze possibili sono necessariamente limitate $\omega \leq \omega_D$. Il limite superiore è detto **frequenza di Debye** ed è il parametro fondamentale che determina la termodinamica di ogni solido specifico.

La presenza di un limite superiore alla frequenza è dovuto alla struttura reticolare. Infatti un'onda supportata da un reticolo non può avere una lunghezza d'onda inferiore al passo reticolare a . Dunque:

$$\lambda_{min} \sim a \quad \longrightarrow \quad k_{max} = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} \sim \frac{2\pi}{a} \quad (4.3.323)$$

e per cui:

$$\omega_D = \omega_{max} \sim \frac{2}{a}. \quad (4.3.324)$$

D'altro canto, che debba esserci un limite superiore alle frequenze è inevitabile per via della condizione di normalizzazione che non potrebbe essere soddisfatta dalla $g(\omega)$ precedentemente trovata senza tale limite superiore: l'integrale divergerebbe. Quindi:

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) \quad (4.3.325)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \quad (4.3.326)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \frac{\omega_D^3}{3} \quad (4.3.327)$$

per cui:

$$\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) = \frac{g N}{\omega_D^3} \quad (4.3.328)$$

quindi:

$$g(\omega) = \frac{g N}{\omega_D^3} \omega^2 \quad (4.3.329)$$

per $\omega \leq \omega_D$, mentre $g(\omega) = 0$ per $\omega \geq \omega_D$. Questa densità di frequenza è molto più realistica di quella del modello di Einstein, anche se non è esattamente sovrapponibile a quella dei solidi reali. L'energia libera è data da:

$$F = \frac{1}{\beta} \frac{g N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \log \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \omega \hbar}{2} \right) \right) \quad (4.3.330)$$

mentre l'energia interna è data da:

$$\langle E \rangle = \frac{g N \hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^3 \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.3.331)$$

$$= \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{g N \hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (4.3.332)$$

facendo il cambio variabile $x = \hbar \beta \omega$:

$$\langle E \rangle = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{g N \hbar}{\omega_D^3} \frac{1}{\beta^4 \hbar^4} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (4.3.333)$$

Alla frequenza di Debye possiamo associare la **temperatura di Debye** T_D :

$$k T_D = \hbar \omega_D \quad \longrightarrow \quad \beta \hbar \omega_D = \frac{T_D}{T} \quad (4.3.334)$$

e in definitiva scriviamo:

$$\langle E \rangle = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + 9 N k T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (4.3.335)$$

che è il risultato esatto che possiamo espandere in due diversi regimi di temperatura. Nel regime di alta temperatura, quando $T \gg T_D$, l'estremo superiore di integrazione è molto piccolo, per cui possiamo sviluppare l'integrando per $x \sim 0$:

$$\int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \sim \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{x + \dots} \sim \frac{1}{3} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 + \dots \quad (4.3.336)$$

inserendo nel risultato dell'energia:

$$\langle E \rangle = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + 9 N k T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \sim 3 N k T \quad (4.3.337)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo tenuto conto del fatto che $k T_D \ll k T$. Nel regime di alte temperature ritroviamo il risultato classico dovuto all'equipartizione dell'energia. La capacità termica diventa costante:

$$c_{V,N} \sim 3 N k. \quad (4.3.338)$$

Invece, nel regime di bassa temperatura, $T \ll T_D$, il limite superiore di integrazione questa volta diverge e l'integrale tende ad una costante:

$$D = \lim_{\frac{T_D}{T} \rightarrow \infty} \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (4.3.339)$$

tale integrale è ben definito, convergente e positivo. In questo regime, l'energia tende a:

$$\langle E \rangle \sim \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + 9 N k T D \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \quad (4.3.340)$$

il secondo termine è trascurabile, dal momento che $T \ll T_D$, rispetto al primo termine che corrisponde all'energia di punto 0 degli oscillatori. Tuttavia il secondo termine è fondamentale per il calcolo della capacità termica:

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{36 N k D}{T_D^3} T^3. \quad (4.3.341)$$

Vediamo così che la capacità termica tende a 0 nel limite di basse temperature, in accordo con il teorema di Nernst. Lo fa seguendo una legge di potenza di tipo T^3 , in buon accordo con i dati sperimentali. Il valore esplicito della costante D (4.3.339) si può calcolare. Infatti, sviluppando la serie geometrica:

$$D = \int_0^{\infty} dx x^3 e^{-x} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-nx} \quad (4.3.342)$$

$$= \sum_{n=1}^{+\infty} \int_0^{\infty} dx x^3 e^{-nx} \quad (4.3.343)$$

$$\text{Poniamo } t = nx \quad (4.3.344)$$

$$= \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^4} \int_0^{+\infty} dt t^3 e^{-t} \quad (4.3.345)$$

$$= \zeta(4) \Gamma(4) \quad (4.3.346)$$

ricordando che vale $\Gamma(4) = 3!$ e $\zeta(4) = \pi^4/90$ abbiamo:

$$D = \frac{\pi^4}{15}. \quad (4.3.347)$$

4.4 Sistemi di particelle identiche

Vediamo ora come trattare sistemi di particelle identiche.

4.4.1 Introduzione

Assumiamo che ogni componente del sistema sia un sistema quantistico il cui spettro di energia sia noto. Per semplicità assumiamo sia discreto e contenga i valori:

$$\{\epsilon_a\} \quad a = 0, 1, 2 \quad (4.4.1)$$

assumiamo che i livelli non siano degeneri e denotiamo gli autostati di energia come $|a\rangle$:

$$\hat{H} |a\rangle = \epsilon_a |a\rangle. \quad (4.4.2)$$

Tutto ciò vale per il singolo sistema. Consideriamo ora N componenti, che distinguiamo con un indice $i = 1, 2, \dots, N$. Assumiamo che le componenti non siano interagenti, per cui:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_N. \quad (4.4.3)$$

Se non ci fosse la questione dell'indistinguibilità delle particelle identiche, un microstato del sistema complessivo sarebbe semplicemente dato da:

$$|\nu\rangle = |a_1\rangle_1 \times |a_2\rangle_2 \times \dots \times |a_N\rangle_N \quad (4.4.4)$$

e la sua energia sarebbe data da:

$$E_\nu = \epsilon_{\alpha_1} + \epsilon_{\alpha_2} + \dots + \epsilon_{\alpha_N} = \sum_i \epsilon_{\alpha_i} \quad (4.4.5)$$

questa somma si può riarrangiare contando il numero di particelle n_a che si trovano nell' a -esimo livello di energia:

$$E_\nu = \sum_a n_a \epsilon_a \quad (4.4.6)$$

con il vincolo:

$$\sum_a n_a = N. \quad (4.4.7)$$

Però in Meccanica Quantistica, componenti identiche sono anche indistinguibili, e gli stati devono comportarsi in maniera semplice sotto una permutazione:

$$\mathcal{P} : |a_1\rangle_1 \times |a_2\rangle_2 \times \dots \times |a_N\rangle_N \longrightarrow |a_{\mathcal{P}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{P}(2)}\rangle_2 \times \dots \times |a_{\mathcal{P}(N)}\rangle_N \quad (4.4.8)$$

se i componenti sono bosono, dobbiamo avere:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = |\nu\rangle \quad (4.4.9)$$

se invece avessimo fermioni:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = (-1)^\sigma |\nu\rangle \quad (4.4.10)$$

in cui σ è il segno della permutazione. Abbiamo $\sigma(\mathcal{P}) = 1$ se \mathcal{P} è decomponibile in un numero pari di scambi, altrimenti il segno è -1 . Per semplificare, introduciamo la notazione:

$$\delta_{\mathcal{P}} = (\pm)^\sigma \quad (4.4.11)$$

con il $+$ che vale nel caso bosonico e il $-$ per i fermioni. Scriviamo quindi:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = \delta_{\mathcal{P}} |\nu\rangle. \quad (4.4.12)$$

La condizione è rispettata scegliendo:

$$|\nu\rangle = N \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} |a_{\mathcal{P}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{P}(2)}\rangle_2 \times \dots \times |a_{\mathcal{P}(N)}\rangle_N \quad (4.4.13)$$

infatti:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = N \sum_{\mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{Q}} \mathcal{P} \left(|a_{\mathcal{Q}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{Q}(2)}\rangle_2 \times \dots \times |a_{\mathcal{Q}(N)}\rangle_N \right) \quad (4.4.14)$$

$$= N \sum_{\mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{Q}} |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(2)}\rangle_2 \times \dots \times |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(N)}\rangle_N. \quad (4.4.15)$$

Ora, fissato \mathcal{P} , dato che le permutazioni formano un gruppo finito:

$$\sum_{\mathcal{Q}} = \sum_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} \quad (4.4.16)$$

perché in entrambi sommiamo su tutte le possibili permutazioni. Inoltre:

$$\delta_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} = \delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}} \quad , \quad \delta_{\mathcal{P}}^2 = 1. \quad (4.4.17)$$

Introducendo $\mathcal{R} = \mathcal{P}\mathcal{Q}$ riscriviamo:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = N \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} \mathcal{P} |a_{\mathcal{R}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{R}(2)}\rangle_2 \times \dots \times |a_{\mathcal{R}(N)}\rangle_N \quad (4.4.18)$$

$$= \delta_{\mathcal{P}} |\nu\rangle \quad (4.4.19)$$

Quindi non si ha un microstato ν indipendente per ogni scelta dei numeri quantici $\{a_i\}$, ma per ogni scelta dei numeri quantici $\{a_i\}$ modulo permutazioni. Un modo per specificare il set $\{a_i\}$ modulo permutazioni è imporre un'ordinamento specifico. Dunque:

$$\nu \longleftrightarrow \{a_i\} \quad \text{con} \quad a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_N. \quad (4.4.20)$$

Quindi lo stato è specificato solo da quante permutazioni solo da quante componenti si trovano in ogni livello a , non da quali. In altre parole, ν è specificato dai numeri di occupazione $\{n_a\}$. Ovvero:

$$|\nu\rangle \longleftrightarrow \{n_a\} \quad (4.4.21)$$

si può mostrare che il fattore di normalizzazione è dato da:

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_a n_a!}}. \quad (4.4.22)$$

Notiamo che nel caso fermionico, la definizione stessa ci dice che esso è antisimmetrico per lo scambio di qualunque due delle componenti, e quindi dei numeri quantici. Esso è nullo se qualunque due dei numeri quantici coincidono:

$$\nu_F \longleftrightarrow \{a_i\} \quad \text{con} \quad a_1 > a_2 > \dots > a_N \longleftarrow \{n_a\} \quad \text{con} \quad n_a = 0, 1. \quad (4.4.23)$$

4.4.2 2 particelle in un sistema a 2 livelli

Consideriamo due copie del sistema a due livelli. Abbiamo:

$$a = 0, 1 \quad , \quad \epsilon_0 = 0 \quad , \quad \epsilon_1 = \epsilon. \quad (4.4.24)$$

Supponiamo innanzitutto che le componenti siano particelle bosoniche. Per cui i microstati possibili sono:

$$\begin{aligned} \{a_i\} = \{0, 0\} \quad , \quad \{a_i\} = \{2, 0\} \\ |\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!2!}} (|0\rangle_1 |0\rangle_2 + |0\rangle_1 |0\rangle_2) = |0\rangle_1 |0\rangle_2 \quad (4.4.25) \\ E_\nu = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \{a_i\} = \{1, 0\} \quad , \quad \{a_i\} = \{1, 1\} \\ |\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!2!}} (|1\rangle_1 |0\rangle_2 + |0\rangle_1 |1\rangle_2) \quad (4.4.26) \\ E_\nu = \epsilon \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \{a_i\} = \{1, 1\} \quad , \quad \{a_i\} = \{0, 2\} \\ |\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!2!}} (|1\rangle_1 |1\rangle_2 + |1\rangle_1 |1\rangle_2) \quad (4.4.27) \\ E_\nu = 2\epsilon. \end{aligned}$$

La corrispondente funzione di partizione è data da:

$$Z_B = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}. \quad (4.4.28)$$

Ora supponiamo che le componenti siano fermioni. In questo caso è possibile un unico microstato:

$$\begin{aligned} \{a_i\} = \{1, 0\} \quad , \quad \{a_i\} = \{1, 1\} \\ |\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle_1 |0\rangle_2 + |0\rangle_1 |1\rangle_2) \quad (4.4.29) \\ E_\nu = \epsilon \end{aligned}$$

e la funzione di partizione è data da:

$$Z_F = e^{-\beta\epsilon}. \quad (4.4.30)$$

Ora, per confronto, supponiamo che le componenti siano anche distinguibili. In questo caso la funzione di partizione si fattorizza come:

$$Z_{dist} = \left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right)^2 \quad (4.4.31)$$

$$= 1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}. \quad (4.4.32)$$

Notiamo che nel caso indistinguibile, non si ha solo un fattore di $1/N!$ come avevamo precedentemente assunto nel caso classico per evitare il paradosso di Gibbs. Tuttavia, gli stati in cui i numeri quantici sono diversi nelle due componenti appaiono con coefficiente 2 in Z_{dist} e con il coefficiente $2/2! = 1$ in Z_B e Z_F . Nel caso in cui ci siano moltissimi livelli allora praticamente in tutti gli stati non ci sono numeri quantici ripetuti e in pratica Z_B e Z_F hanno semplicemente un fattore $1/N!$ rispetto a Z_{dist} .

4.4.3 2 particelle libere

Consideriamo un sistema costituito da due particelle libere in uno spazio unidimensionale con condizioni periodiche. Per una singola particella, gli autostati di energia siano identificati dal numero quantico $m \in \mathbb{Z}$, con energia:

$$\epsilon_m = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 m^2 \quad (4.4.33)$$

i possibili microstati sono dati da:

$$\nu_B = \{m_1 \geq m_2\} \quad (4.4.34)$$

$$\nu_F = \{m_1 > m_2\} \quad (4.4.35)$$

rispettivamente per il caso bosonico e quello fermionico. L'energia è data da:

$$E(\nu_B) = E(\nu_F) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (m_1^2 + m_2^2) \quad (4.4.36)$$

se usiamo il fatto che:

$$\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 = -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} \quad (4.4.37)$$

la funzione di partizione bosonica risulta essere:

$$Z_B = \sum_{m_1 \geq m_2} \exp \left\{ -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} (m_1^2 + m_2^2) \right\} \quad (4.4.38)$$

la somma la possiamo riorganizzare come segue:

$$\sum_{m_1 \geq m_2} = \frac{1}{2} \left(\sum_{m_1, m_2} + \sum_{m_1 \neq m_2} \right) \quad (4.4.39)$$

e per cui:

$$Z_B = \frac{1}{2} \left[\sum_{m_1, m_2} \exp \left\{ -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} (m_1^2 + m_2^2) \right\} + \sum_{m_1 \neq m_2} \exp \left\{ -2\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} m_1^2 \right\} \right] \quad (4.4.40)$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \left[\theta_3 \left(i \frac{\lambda_T^2}{L^2} \right) \right]^2 + \theta_3 \left(2i \frac{\lambda_T^2}{L^2} \right) \right\} \quad (4.4.41)$$

questa espressione è esatta, che nel limite in cui $\lambda_T \ll L$ è:

$$Z_B = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 \left(1 + 2 e^{-\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2}} \right)^2 + \frac{L}{\sqrt{2} \lambda_T} \left(1 + 2 e^{-\pi \frac{L^2}{2\lambda_T^2}} \right) \right\} \quad (4.4.42)$$

ovvero, a meno di termini esponenzialmente soppressi:

$$Z_B \sim \frac{1}{2!} \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 \left\{ 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda_T}{L} + \dots \right\} \quad (4.4.43)$$

il primo fattore è quello che ci saremmo aspettati nel caso classico, qui abbiamo delle correzioni dovute alla statistica. Nel caso fermionico abbiamo:

$$Z_F = \sum_{m_1 > m_2} \exp \left\{ -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} (m_1^2 + m_2^2) \right\} \quad (4.4.44)$$

e ora abbiamo:

$$\sum_{m_1 > m_2} = \frac{1}{2} \left(\sum_{m_1, m_2} - \sum_{m_1 \neq m_2} \right) \quad (4.4.45)$$

per cui:

$$Z_F = \frac{1}{2} \left[\sum_{m_1, m_2} \exp \left\{ -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} (m_1^2 + m_2^2) \right\} - \sum_{m_1 \neq m_2} \exp \left\{ -2\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} m_1^2 \right\} \right] \quad (4.4.46)$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \left[\theta_3 \left(i \frac{\lambda_T^2}{L^2} \right) \right]^2 - \theta_3 \left(2i \frac{\lambda_T^2}{L^2} \right) \right\} \quad (4.4.47)$$

che nel limite $\lambda_T \ll L$ diventa:

$$Z_F = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 \left(1 + 2 e^{-\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2}} \right)^2 - \frac{L}{\sqrt{2} \lambda_T} \left(1 + 2 e^{-\pi \frac{L^2}{2\lambda_T^2}} \right) \right\} \quad (4.4.48)$$

ovvero, a meno di termini esponenzialmente soppressi:

$$Z_B \sim \frac{1}{2!} \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda_T}{L} + \dots \right\} \quad (4.4.49)$$

4.4.4 Matrice densità

Indichiamo con $\{|x\rangle\}$ una base degli autostati di posizione per una singola componente del sistema. La funzione d'onda di uno stato stazionario $|a\rangle$ viene quindi scritta come:

$$u_a(x) = \langle x|a\rangle \quad (4.4.50)$$

per il sistema ad N componenti, indichiamo con:

$$|x_1, x_2, \dots, x_N\rangle = |x_1\rangle \times \dots \times |x_N\rangle \quad (4.4.51)$$

la corrispondente base. Se $|\nu\rangle$ è uno stato stazionario, come abbiamo definito per le particelle identiche, allora:

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_N | \nu \rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \langle x_1 | a_{\mathcal{P}(1)} \rangle \dots \langle x_N | a_{\mathcal{P}(N)} \rangle. \quad (4.4.52)$$

Poiché vale:

$$\prod_i f(i) = \prod_i f(\mathcal{P}^{-1}(i)) \quad (4.4.53)$$

visto che la permutazione riarrangia solo l'ordine dei fattori, riscriviamo il tutto come:

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_N | \nu \rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \langle x_{\mathcal{P}^{-1}(1)} | a_1 \rangle \dots \langle x_{\mathcal{P}^{-1}(N)} | a_N \rangle \quad (4.4.54)$$

tenendo conto che:

$$\sum_{\mathcal{P}} = \sum_{\mathcal{P}^{-1}}, \quad \delta_{\mathcal{P}} = \delta_{\mathcal{P}^{-1}} \quad (4.4.55)$$

possiamo scrivere:

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_N | \nu \rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \langle x_{\mathcal{P}(1)} | a_1 \rangle \dots \langle x_{\mathcal{P}(N)} | a_N \rangle \quad (4.4.56)$$

ovvero:

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_N | \nu \rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} u_{a_1}(x_{\mathcal{P}(1)}) \dots u_{a_N}(x_{\mathcal{P}(N)}). \quad (4.4.57)$$

La matrice densità sarà della forma:

$$\rho(x_1, \dots, x_N; y_1, \dots, y_N) = \langle x_1, \dots, x_N | \frac{e^{-\beta H}}{Z} | y_1, \dots, y_N \rangle \quad (4.4.58)$$

inseriamo la relazione di completezza:

$$\mathbb{1} = \sum_{\nu} |\nu\rangle \langle \nu| \quad (4.4.59)$$

e segue che:

$$\rho(x_1, \dots, x_N; y_1, \dots, y_N) = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} \langle x_1, \dots, x_N | \nu \rangle \langle \nu | y_1, \dots, y_N \rangle e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.4.60)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{\nu} u_{\nu}^*(y_1, \dots, y_N) u_{\nu}(x_1, \dots, x_N) e^{-\beta E_{\nu}}. \quad (4.4.61)$$

Inserendo le espressioni trovate per gli stati:

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} |\mathcal{N}|^2 \sum_{\mathcal{P}, \mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}} u_{a_1}^*(y_{\mathcal{P}(1)}) u_{a_1}(x_{\mathcal{Q}(1)}) \dots \\ \dots u_{a_N}^*(y_{\mathcal{P}(N)}) u_{a_N}(x_{\mathcal{Q}(N)}) e^{-\beta \epsilon_{a_1} - \dots - \beta \epsilon_{a_N}}. \quad (4.4.62)$$

Se utilizziamo la proprietà rispetto \mathcal{Q} :

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} |\mathcal{N}|^2 \sum_{\mathcal{P}, \mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}} u_{a_1}^*(y_{\mathcal{P}\mathcal{Q}^{-1}(1)}) u_{a_1}(x_1) \dots \\ \dots u_{a_N}^*(y_{\mathcal{P}\mathcal{Q}^{-1}(N)}) u_{a_N}(x_N) e^{-\beta \epsilon_{a_1} - \dots - \beta \epsilon_{a_N}}. \quad (4.4.63)$$

introducendo $\mathcal{R} = \mathcal{P}\mathcal{Q}^{-1}$ vale:

$$\delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}} = \delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}^{-1}} = \delta_{\mathcal{R}} \quad (4.4.64)$$

e si ottiene:

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} |\mathcal{N}_{\nu}|^2 \sum_{\mathcal{P}} f(\{a_i\}) \quad (4.4.65)$$

in cui indichiamo:

$$f(\{a_i\}) = \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} u_{a_1}^*(y_{\mathcal{R}(1)}) u_{a_1}(x_1) \dots \\ \dots u_{a_N}^*(y_{\mathcal{R}(N)}) u_{a_N}(x_N) e^{-\beta \epsilon_{a_1} - \dots - \beta \epsilon_{a_N}}. \quad (4.4.66)$$

Teniamo conto che:

$$\sum_{\mathcal{P}} = N! \quad (4.4.67)$$

e ricordando il valore della costante di normalizzazione, scriviamo tutto come:

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_N} \frac{1}{\prod_a n_a!} f(\{a_i\}). \quad (4.4.68)$$

Dunque abbiamo:

$$\rho = \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \sum_{a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_N} \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} u_{a_1}^*(y_{\mathcal{R}(1)}) u_{a_1}(x_1) \dots \\ \dots u_{a_N}^*(y_{\mathcal{R}(N)}) u_{a_N}(x_N) e^{-\beta \epsilon_{a_1} - \dots - \beta \epsilon_{a_N}} \quad (4.4.69)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} \sum_{a_1} u_{a_1}^*(y_{\mathcal{R}(1)}) u_{a_1}(x_1) e^{-\beta \epsilon_{a_1}} \dots \\ \dots \sum_{a_N} u_{a_N}^*(y_{\mathcal{R}(N)}) u_{a_N}(x_N) e^{-\beta \epsilon_{a_N}} \quad (4.4.70)$$

in cui riconosciamo la struttura delle matrici densità di singola particella:

$$\rho = \frac{1}{Z} \frac{Z_1^N}{N!} \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} \rho(x_1, y_{\mathcal{R}(1)}) \cdots \rho(x_N, y_{\mathcal{R}(N)}) \quad (4.4.71)$$

questa formula mostra come vi siano interazioni tra le varie componenti, dal momento che la matrice densità non è fattorizzata nelle singole componenti.

4.4.5 N particelle in 3 dimensioni

Per una singola particella, la matrice densità in uno spazio tridimensionale è dato da:

$$\rho(\vec{x}_i, \vec{x}_j) = \frac{1}{V} \exp\left\{-\pi \frac{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|^2}{\lambda_T^2}\right\} = \frac{1}{V} f_{ij}. \quad (4.4.72)$$

Mentre la funzione di partizione è:

$$Z_1 = \frac{V}{V_T} \quad (4.4.73)$$

e possiamo scrivere i termini diagonali della matrice densità per N particelle identiche:

$$Z \rho(x_1, \dots, x_N; y_1, \dots, y_N) = \frac{V^N}{V_T^N} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \frac{f_{1,\mathcal{P}(1)}}{V} \cdots \frac{f_{N,\mathcal{P}(N)}}{V} \quad (4.4.74)$$

$$= \frac{1}{V_T^N} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} f_{1,\mathcal{P}(1)} \cdots f_{N,\mathcal{P}(N)}. \quad (4.4.75)$$

Notiamo che $f_{ii} = 1$ quindi nella somma su tutte le possibili permutazioni, ogni coordinata lasciata invariata contribuisce con un fattore 1. Integrando sulle coordinate $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$ otteniamo la funzione di partizione, dato che ρ è normalizzata ad 1. Dunque:

$$Z = \frac{1}{V_T^N} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \int d^3x_1 \cdots d^3x_N f_{1,\mathcal{P}(1)} \cdots f_{N,\mathcal{P}(N)}. \quad (4.4.76)$$

La funzione di partizione è una traccia: tutte le variabili di tipo posizione sono mute, essendo integrate. Tutte le permutazioni nella stessa classe di coniugazione danno lo stesso contributo. La classe di coniugazione dell'identità contiene un solo elemento, $\mathcal{P} = \mathcal{I}$. Per cui:

$$\int d^3x_1 \cdots d^3x_N f_{1,\mathcal{P}(1)} \cdots f_{N,\mathcal{P}(N)} = \int d^3x_1 \cdots d^3x_N = V^N. \quad (4.4.77)$$

La successiva classe di coniugazione è quella degli scambi, e contiene le permutazioni che lasciano fissi $N - 2$ elementi e ne scambiano 2 tra di loro. Per queste permutazioni $\delta_{\mathcal{P}} = \pm 1$ a seconda che si tratti di bosoni o fermioni.

Il loro numero è $\binom{N}{2}$, corrispondente alla scelta degli indici scambiati. Per ogni scambio il risultato dell'integrale è lo stesso. Ad esempio per lo scambio (12), abbiamo:

$$\int d^3x_1 d^3x_2 f_{12} f_{21} \int d^3x_3 \dots d^3x_N = V^{N-2} \int d^3x_1 \int d^3x_2 \times \\ \times \exp\left\{-2\frac{\pi}{\lambda_T^2}|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|^2\right\} \quad (4.4.78)$$

operando il cambio di variabili:

$$\vec{x}_{cm} = \frac{1}{2}(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) \quad , \quad \vec{z} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \quad (4.4.79)$$

per cui la precedente espressione diventa:

$$V^{N-1} \int d^3x_{cm} \int d^3z \exp\left\{-2\frac{\pi}{\lambda_T^2}|\vec{z}|^2\right\} = V^{N-2} \cdot V \cdot \left(\frac{\lambda_T^2}{2}\right)^{3/2} \quad (4.4.80)$$

$$= V^N \cdot \frac{V_T}{V} \cdot \frac{1}{2^{3/2}} \quad (4.4.81)$$

Nel regime di alta temperatura, $V_T \ll V$, questo contributo è soppresso di un fattore V_T/V rispetto al contributo dell'identità. Contributi con più permutazioni sono ancora più soppressi con potenze più alte dello stesso fattore. Dunque:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{V_T}\right)^N \left\{1 \pm \binom{N}{2} \frac{1}{2^{3/2}} \frac{V_T}{V} + \dots\right\} \quad (4.4.82)$$

le correzioni dovute alle permutazioni non banali, sopprese nel limite termodinamico, sono un effetto di natura statistica e possono dar luogo a comportamenti non banali di Z e quindi alle grandezze termodinamiche quando V_T diventa comparabile a V .

4.5 I limiti dell'approccio canonico

Per gas ideale quantistico, bosonici o fermionici, si intende un sistema costituito da N singole componenti identiche e non interagenti. Se ci focalizziamo sulla funzione di partizione, l'espressione formalmente più semplice si ottiene con il formalismo dei numeri di occupazione n_a , però stiamo lavorando nell'approccio canonico, quindi il numero di particelle è fissato tramite la condizione:

$$N = \sum_a n_a \quad (4.5.1)$$

e la funzione di partizione è data da:

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.5.2)$$

$$= \sum_{\{n_a\}} e^{-\beta \sum_{\{n_a\}} n_a \epsilon_a}. \quad (4.5.3)$$

In un generico caso con N arbitrariamente grande, la presenza del vincolo sui numeri d'occupazione non permette la fattorizzazione della funzione di partizione e in generale il calcolo che ne risulta è molto complesso, per questo conviene trattare i gas quantistici in un formalismo in cui ammettiamo che N non sia fisso, cioè consideriamo un sistema aperto. Vedremo nel proseguio delle note, a questo proposito, l'ensemble grancanonico.

4.6 L'ensemble grancanonico

Vediamo in questa sezione tutto ciò che riguarda la trattazione dell'ensemble grancanonico.

4.6.1 La distribuzione di probabilità

Consideriamo un sistema A , non isolato e aperto, che può scambiare materia e calore con un ambiente B più grande, che funge da bagno termico e chimico. L'equilibrio viene sempre raggiunto alla temperatura T e al potenziale chimico μ del bagno B . Per determinare la distribuzione di probabilità all'equilibrio, massimizziamo il funzionale entropia di Gibbs:

$$S[P] = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log \{P(\nu)\} \quad (4.6.1)$$

tenendo conto dei vincoli:

- Normalizzazione delle probabilità:

$$\sum_{\nu} P(\nu) = 1. \quad (4.6.2)$$

- L'energia dei microstati può fluttuare, ma l'energia media va fissata ad un valore E che rappresenta l'energia interna termodinamica nel limite termodinamico:

$$\langle E \rangle = \sum_{\nu} P(\nu) E_{\nu} = E. \quad (4.6.3)$$

- Dal momento che il numero di particelle può fluttuare, il suo valore medio va fissato ad un valore N che ne rappresenta il valore termodinamico:

$$\sum_{\nu} P(\nu) N(\nu) = N. \quad (4.6.4)$$

Ovviamente utilizziamo il metodo dei moltiplicatori di Lagrange e minimizziamo il funzionale:

$$\begin{aligned} \tilde{S}[P] = S[P] + \alpha_0 \left(\sum_{\nu} P(\nu) - 1 \right) + \alpha_E \left(\sum_{\nu} P(\nu) E_{\nu} - E \right) + \\ + \alpha_N \left(\sum_{\nu} P(\nu) N(\nu) - N \right) \end{aligned} \quad (4.6.5)$$

imponiamo e risolviamo:

$$\delta \tilde{S} = 0. \quad (4.6.6)$$

Implementiamo i conti:

$$\sum_{\nu} \delta P(\nu) \left\{ -k \log \{P(\nu)\} - k + \alpha_0 + \alpha_E E(\nu) + \alpha_N N(\nu) \right\} = 0 \quad (4.6.7)$$

che impone:

$$k \log \{P(\nu)\} = -k + \alpha_0 + \alpha_E E(\nu) + \alpha_N N(\nu) \quad (4.6.8)$$

e dunque:

$$P(\nu) = \exp \left\{ -1 + \frac{\alpha_0}{k} \right\} \exp \left\{ \frac{\alpha_E}{k} E(\nu) + \frac{\alpha_N}{k} N(\nu) \right\}. \quad (4.6.9)$$

Se poniamo:

$$\frac{1}{Q} = \exp \left\{ -1 + \frac{\alpha_0}{k} \right\} \quad (4.6.10)$$

allora dalla condizione di normalizzazione (4.6.2) ci permette di fissare Q :

$$1 = \sum_{\nu} P(\nu) = \frac{1}{Q} \sum_{\nu} \exp \left\{ \frac{\alpha_E}{k} E(\nu) + \frac{\alpha_N}{k} N(\nu) \right\} \quad (4.6.11)$$

$$\implies Q = \sum_{\nu} \exp \left\{ \frac{\alpha_E}{k} E(\nu) + \frac{\alpha_N}{k} N(\nu) \right\}. \quad (4.6.12)$$

In questo modo possiamo scrivere il funzionale dell'entropia come:

$$S[P] = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log \{P(\nu)\} \quad (4.6.13)$$

$$= -k \sum_{\nu} P(\nu) \left\{ \frac{\alpha_E}{k} E(\nu) + \frac{\alpha_N}{k} N(\nu) - \log Q \right\} \quad (4.6.14)$$

$$= \alpha_E \langle E \rangle - \alpha_N \langle N \rangle + k \log Q \quad (4.6.15)$$

e poichè devono valere le equazioni di stato termica e chimica, allora:

$$\left\{ \frac{\partial S}{\partial E} \right\}_{V,N} = -\alpha_E = \frac{1}{T} \quad (4.6.16)$$

$$\left\{ \frac{\partial S}{\partial E} \right\}_{V,E} = -\alpha_N = \frac{\mu}{T} \quad (4.6.17)$$

dunque in definitiva abbiamo:

$$P(\nu) = \frac{1}{Q} \exp\{-\beta E(\nu) + \beta \mu N(\nu)\} \quad (4.6.18)$$

$$= \frac{1}{Q} \exp\{-\beta (E(\nu) - \mu N(\nu))\} \quad (4.6.19)$$

e possiamo definire **funzione di partizione gran canonica** la quantità:

$$Q = \sum_{\nu} e^{-\beta(E(\nu) - \mu N(\nu))}. \quad (4.6.20)$$

Ricordiamo che μ è l'energia interna dovuta ad ogni componente:

$$dE = \dots + \mu dN + \dots \quad (4.6.21)$$

quindi, per il solo fatto che il sistema ha N componenti, l'energia interna ha una componente $N\mu$. La probabilità gran canonica sopprime esponenzialmente non in base all'energia $E(\nu)$ del microstato, ma alla differenza tra essa e il contributo di energia termodinamica dovuto alla presenza di N componenti. La **fugacità** è definita come:

$$z = e^{\beta\mu} \quad (4.6.22)$$

ed in termini di fugacità la funzione di partizione gran canonica si esprime come:

$$Q = \sum_{\nu} z^{N_{\nu}} e^{-\beta E_{\nu}}. \quad (4.6.23)$$

Riconsiderando l'espressione dell'entropia in base alle cose dette abbiamo:

$$S = \frac{E}{T} - \frac{\mu}{T} N + k \log Q \quad (4.6.24)$$

moltiplicando il tutto per T :

$$-kT \log Q = E - TS - \mu N \quad (4.6.25)$$

e confrontando quest'ultima espressione con il potenziale gran canonico $\bar{\omega}$ (2.5.24) vediamo che:

$$\bar{\omega}(T, V, \mu) = -kT \log Q \implies Q(T, V, N) = \exp\{-\beta \bar{\omega}(T, V, N)\}. \quad (4.6.26)$$

Ora, cerchiamo l'espressione dell'energia:

$$\langle E \rangle = \bar{\omega} + TS + \mu N \quad (4.6.27)$$

$$= \bar{\omega} + \beta \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \beta} \right|_{V, \mu} - \mu \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \mu} \right|_{V, T} \quad (4.6.28)$$

cioè anche che:

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \bar{\omega}) \Big|_{V, \mu} - \mu \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \mu} \Big|_{T, V}. \quad (4.6.29)$$

Ma ancora possiamo esprimere l'energia media in termini di z :

$$\langle E \rangle = \sum_{\nu} P(\nu) E_{\nu} \quad (4.6.30)$$

$$= \frac{1}{Q} \sum_{\nu} z^{N_{\nu}} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.6.31)$$

$$= -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \Big|_{V, z}. \quad (4.6.32)$$

Possiamo anche valutare il valore medio del numero di componenti:

$$\langle N \rangle = \sum_{\nu} P(\nu) N_{\nu} \quad (4.6.33)$$

$$= \frac{1}{Q} \sum_{\nu} N_{\nu} z^{N_{\nu}} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.6.34)$$

$$= \frac{1}{Q} z \frac{\partial Q}{\partial z} \Big|_{T, V} \quad (4.6.35)$$

$$= z \frac{\partial \log Q}{\partial z} \Big|_{T, V} \quad (4.6.36)$$

$$= -\beta z \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \Big|_{T, V}. \quad (4.6.37)$$

La densità è l'inverso del volume per particella:

$$\frac{1}{v} = -\frac{\beta}{V} z \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \Big|_{T, V}. \quad (4.6.38)$$

4.6.2 Fluttuazioni dell'energia e del numero di particelle

In analogia a quanto visto nell'ensemble canonico, si può mostrare che le varianze di energia e numero di particelle nel limite termodinamico sono estensive:

$$\sigma_E^2 \sim N \quad , \quad \sigma_N^2 \sim N \quad (4.6.39)$$

per cui le fluttuazioni relative tendono a 0 nel limite termodinamico:

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.6.40)$$

$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (4.6.41)$$

4.6.3 Relazione con l'ensemble canonico

Possiamo partizionare la somma sui microstati ν nella definizione di funzione di partizione gran canonica Q denotando con ν_N quelli il cui numero di componenti vale N :

$$Q = \sum_N \sum_{\nu_N} e^{-\beta E(\nu_N)} e^{\beta \mu N} \quad (4.6.42)$$

$$= \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_{\nu_N} e^{-\beta E(\nu_N)} \quad (4.6.43)$$

la seconda sommatoria rappresenta la funzione di partizione canonica $Z_{(N)}$ per l'ensemble con N componenti. In termini della fugacità $z = e^{\beta \mu}$ si scrive quindi:

$$Q = \sum_N z^N Z_{(N)} \quad (4.6.44)$$

dunque, la funzione di partizione gran canonica può dunque essere vista come funzione generatrice delle funzioni di partizioni canoniche Z_N .

4.6.4 Gas ideale classico

Consideriamo un sistema classico di particelle identiche per il quale, tenendo conto del paradosso di Gibbs, si abbia:

$$Z_{(N)} = \frac{1}{N!} Z_{(1)}^N \quad (4.6.45)$$

in cui $Z_{(1)}$ è la funzione di partizione del singolo componente che, in assenza di degenerazione è data da:

$$Z_{(1)} = \sum_a e^{-\beta \epsilon_a}. \quad (4.6.46)$$

Da qui in avanti, per semplicità di notazione, scriviamo:

$$Z_{(1)} = \sum_{\epsilon} e^{-\beta \epsilon} \quad (4.6.47)$$

e quindi la funzione di partizione gran canonica è data da:

$$Q = \sum_N z^N Z_{(N)} \quad (4.6.48)$$

$$= \sum_N \frac{1}{N!} (z Z_{(1)})^N \quad (4.6.49)$$

$$= e^{z Z_{(1)}} \quad (4.6.50)$$

e il potenziale grancanonico da:

$$\bar{\omega} = -\frac{1}{\beta} \log Q \quad (4.6.51)$$

$$= -\frac{1}{\beta} z Z_{(1)} \quad (4.6.52)$$

quindi deduciamo il numero medio di particelle:

$$\langle N \rangle = -\beta z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (4.6.53)$$

$$= z Z_{(1)} \quad (4.6.54)$$

$$= \sum_{\epsilon} z e^{-\beta \epsilon} \quad (4.6.55)$$

$$= \sum_{\epsilon} e^{-\beta(\epsilon-\mu)}. \quad (4.6.56)$$

D'altro canto, se $n(\epsilon)$ è il numero di componenti nel livello ϵ , si ha:

$$N = \sum_{\epsilon} n(\epsilon) \quad \longrightarrow \quad \langle N \rangle = \sum_{\epsilon} \langle n(\epsilon) \rangle \quad (4.6.57)$$

e con il confronto delle espressioni (4.6.56) e (4.6.57) abbiamo:

$$\langle n(\epsilon) \rangle = \frac{z}{e^{\beta \epsilon}} = e^{-\beta(\epsilon-\mu)}. \quad (4.6.58)$$

4.6.5 Gas ideale di bosoni

Consideriamo un sistema di particelle identiche non interagenti trattato quantisticamente con statistica bosonica. Come detto in precedenza, un microstato ν è caratterizzato da quante componenti si trovano in ciascuno dei possibili livelli di energia ϵ del singolo componente, e non da quali, cioè dai numeri di occupazione $n(\epsilon)$:

$$\nu \longleftrightarrow \{n(\epsilon)\} \quad n(\epsilon) = 0, 1, 2, \dots \quad (4.6.59)$$

senza limitazioni perché il numero totale dei componenti nel grancanonico non è fissato. Per il microstato ν si ha:

$$E(\nu) = \sum_{\nu} \epsilon n(\epsilon) \quad , \quad N(\nu) = \sum_{\epsilon} n(\epsilon) \quad (4.6.60)$$

la funzione di partizione grancanonica è:

$$Q = \sum_{\nu} \exp\{-\beta(E(\nu) - \mu N(\nu))\} \quad (4.6.61)$$

$$= \sum_{n_0=0}^{+\infty} \sum_{n_1=0}^{+\infty} \exp\left\{\left(-\beta \sum_a n_a (\epsilon_a - \mu)\right)\right\} \quad (4.6.62)$$

$$= \sum_{n_0=0}^{+\infty} \exp\{-\beta n_0(\epsilon_0 - \mu)\} \sum_{n_1=0}^{+\infty} \exp\{-\beta n_1(\epsilon_1 - \mu)\} \cdots \quad (4.6.63)$$

Possiamo sommare la serie geometrica, che è convergente se:

$$\mu < \epsilon_a \implies e^{-\beta(\epsilon_a - \mu)} < 1 \quad (4.6.64)$$

queste condizioni sono verificate se:

$$\mu < \epsilon_0. \quad (4.6.65)$$

Effettuiamo le somme:

$$Q = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_0 - \mu)}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)}} \cdots \quad (4.6.66)$$

$$= \prod_a \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_a - \mu)}}. \quad (4.6.67)$$

Il potenziale grancanonico è:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \sum_a \log\left(1 - e^{-\beta(\epsilon_a - \mu)}\right) \quad (4.6.68)$$

$$= \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} \log\left(1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}\right) \quad (4.6.69)$$

in presenza di $g(\epsilon)$ stati degeneri nel livello ϵ , che contribuiscono tutti in egual modo, generalizziamo l'espressione come:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \log\left(1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}\right) \quad (4.6.70)$$

$$= \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \log\left(1 - z e^{-\beta\epsilon}\right). \quad (4.6.71)$$

Possiamo ricavare il numero medio di componenti:

$$\langle N \rangle = -\beta z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (4.6.72)$$

$$= -\sum_{\epsilon} g(\epsilon) z \frac{\partial}{\partial z} \log(1 - z e^{-\beta \epsilon}) \quad (4.6.73)$$

$$= \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \frac{z e^{-\beta \epsilon}}{1 - z e^{-\beta \epsilon}} \quad (4.6.74)$$

$$= \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \frac{z}{e^{\beta \epsilon} - z} \quad (4.6.75)$$

però siccome si ha anche che:

$$\langle N \rangle = \sum_{\epsilon} \langle n(\epsilon) \rangle \quad (4.6.76)$$

concludiamo che il numero medio di componenti nel livello ϵ è:

$$\langle n(\epsilon) \rangle = g(\epsilon) \frac{z}{e^{\beta \epsilon} - z} \quad (4.6.77)$$

$$= g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}. \quad (4.6.78)$$

4.6.6 Gas ideale di fermioni

Procedendo esattamente come nel gas ideale bosonico, ma con la limitazione che:

$$n_a = 0, 1 \quad (4.6.79)$$

per il principio di esclusione di Pauli, e arriviamo all'analogo:

$$Q = \sum_{n_0=0}^1 e^{-\beta n_0(\epsilon_0-\mu)} \sum_{n_1=0}^1 e^{-\beta n_1(\epsilon_1-\mu)} \dots \quad (4.6.80)$$

$$= \prod_a \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_a-\mu)} \right) \quad (4.6.81)$$

notiamo che queste somme finite non comportano alcuna richiesta di convergenza, e quindi alcuna condizione sul potenziale chimico. Il potenziale grancanonico fermionico è dunque:

$$\bar{\omega} = -\frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} \log \left(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right) \quad (4.6.82)$$

che in presenza di degenerazione diventa:

$$\bar{\omega} = -\frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \log \left(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right) \quad (4.6.83)$$

possiamo ricavare il numero medio di componenti:

$$\langle N \rangle = -\beta z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (4.6.84)$$

$$= \sum_{\epsilon} g(\epsilon) z \frac{\partial}{\partial z} \log \left(1 + z e^{-\beta \epsilon} \right) \quad (4.6.85)$$

$$= \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \frac{z e^{-\beta \epsilon}}{1 + z e^{-\beta \epsilon}} \quad (4.6.86)$$

$$= \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \frac{z}{e^{\beta \epsilon} + z} \quad (4.6.87)$$

confrontando quest'ultima espressione con:

$$\langle N \rangle = \sum_{\epsilon} \langle n(\epsilon) \rangle \quad (4.6.88)$$

allora ricaviamo la **legge statistica di Fermi-Dirac**:

$$\langle n(\epsilon) \rangle = g(\epsilon) \frac{z}{e^{\beta \epsilon} - z} \quad (4.6.89)$$

$$= \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}. \quad (4.6.90)$$

4.6.7 Contronto tra le statistiche

Per un generico livello ϵ di un sistema trattato in modo classico, bosonico o fermionico, abbiamo trovato le espressioni:

$$\langle n(\epsilon) \rangle_C = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}} = \frac{z}{e^{\beta \epsilon}} \quad (4.6.91)$$

$$\langle n(\epsilon) \rangle_B = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} = \frac{z}{e^{\beta \epsilon} - z} \quad (4.6.92)$$

$$\langle n(\epsilon) \rangle_F = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \frac{z}{e^{\beta \epsilon} + z} \quad (4.6.93)$$

nel regime in cui $z = e^{\beta \mu} \rightarrow 0$ le espressioni tendono a coincidere. Questo è il **regime classico**. Per un generico livello energetico ϵ , l'andamento è quello raffigurato in figura 4.17.

Ora torniamo alla statistica fermionica: consistentemente con il fatto che $n(\epsilon) = 0, 1$ in ogni microstato di un sistema fermionico, si ha:

$$0 \leq \langle n(\epsilon) \rangle \leq 1 \quad (4.6.94)$$

per $T \rightarrow 0$ si ha $\beta \rightarrow \infty$ e quindi il fattore $e^{\beta(\epsilon-\mu)}$ tende a 0 per $\epsilon < \epsilon_F$ e tende a ∞ per $\epsilon > \epsilon_F$. Il potenziale chimico del sistema a $T = 0$ è detto

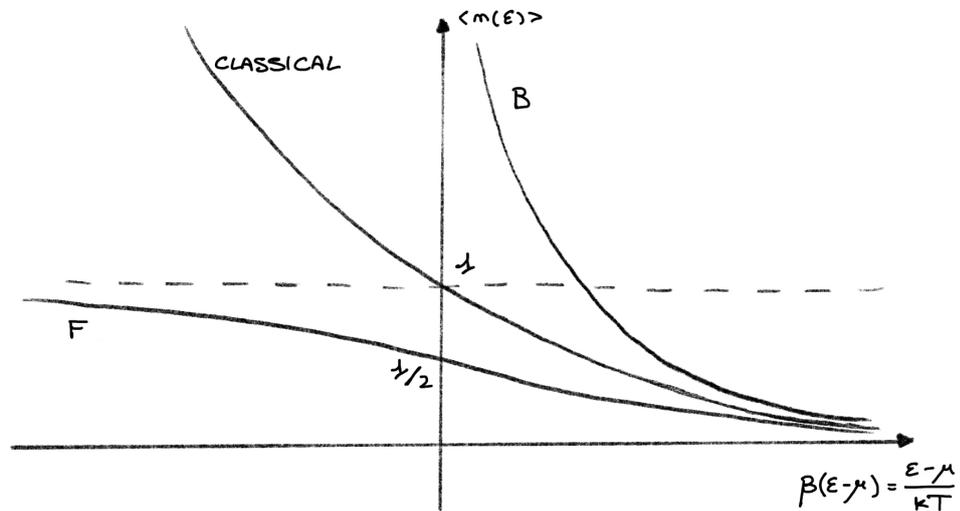


Figura 4.17: Confronto delle statistiche nel regime classico.

energia di Fermi e denotato come ϵ_F . Come vedremo, essa è legata alla densità del sistema. Vediamo che, per $\beta \rightarrow \infty$:

$$\langle n(\epsilon) \rangle_F \rightarrow \theta(\epsilon_F - \epsilon) \quad (4.6.95)$$

puoi vedere la figura 4.18 come riferimento.

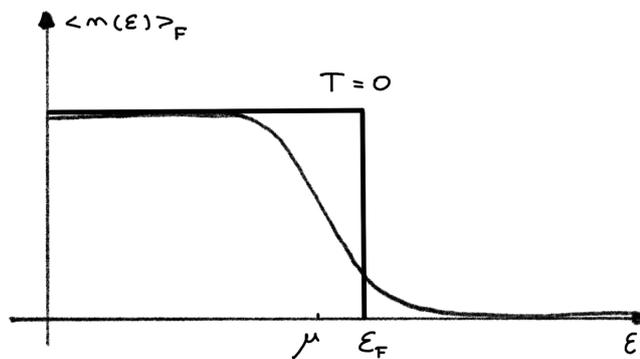


Figura 4.18

All'energia di Fermi è possibile associare una temperatura caratteristica del sistema, la temperatura di Fermi T_F , tale che:

$$kT_F = \epsilon_F \quad (4.6.96)$$

essa è una quantità fondamentale per caratterizzare il sistema a basse temperature. Vediamo però ora alcuni commenti sulla statistica di Bose-Einstein;

abbiamo visto che $\mu < \epsilon$ per ogni livello. Se così non fosse, $\langle n(\epsilon) \rangle_B$ diverrebbe negativo, il che è fisicamente assurdo essendo i numeri di occupazione maggiori o uguali di 0. Dunque si ha:

$$\mu < \epsilon_0 \quad (4.6.97)$$

e se μ tende a ϵ_0 si ha:

$$\lim_{\mu \rightarrow \epsilon_0^-} \langle n(\epsilon) \rangle_B = N_0 = \infty \quad (4.6.98)$$

dunque, una frazione macroscopica di componenti condensa nello stato fondamentale. Questo fenomeno prende il nome di **condensazione di Bose Einstein**.

4.6.8 Gas di fermioni liberi

Consideriamo un gas di particelle fermioniche libere in un volume V . Per dedurre le proprietà termodinamiche possiamo assumere che le particelle occupino un cubo di lato L , e che le funzioni d'onda abbiano condizioni al contorno periodiche. Gli autostati di energia sono allora associati a numeri quantici $\vec{n} \in \mathbb{Z}^3$ e la loro energia è:

$$\epsilon(\vec{n}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 |\vec{n}|^2 \quad (4.6.99)$$

se le particelle hanno spin s allora ogni autostato avrebbe una degenerazione aggiuntiva:

$$g_s = 2s + 1 \quad (4.6.100)$$

dovuta ai possibili autovalori della terza componente di spin. L'espressione del potenziale grancanonico è dunque:

$$\bar{\omega} = -\frac{g_s}{\beta} \sum_{\vec{n}} \log \left(1 + z e^{-\beta\epsilon} \right) \quad (4.6.101)$$

nel limite termodinamico rimpiazziamo la somma con un integrale:

$$\sum_{\vec{n}} f(|\vec{n}|) \longrightarrow \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 f(k) \quad (4.6.102)$$

in questo contesto è meglio usare direttamente la variabile energia:

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.6.103)$$

e dunque:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \epsilon^{1/2} \quad (4.6.104)$$

$$= \sqrt{\frac{8\pi^2 m}{2}} \epsilon^{1/2} \quad (4.6.105)$$

$$= 2\pi \sqrt{\frac{2\pi m}{2}} \epsilon^{1/2} \quad (4.6.106)$$

$$= \frac{2\sqrt{\pi}}{\lambda_T} \beta^{1/2} \epsilon^{1/2} \quad (4.6.107)$$

e conseguentemente:

$$dk = \frac{2\sqrt{\pi}}{\lambda_T} \beta^{1/2} \frac{d\epsilon}{2\epsilon^{1/2}} \quad (4.6.108)$$

in modo che:

$$\sum_{\vec{n}} f(|\vec{n}|) \longrightarrow \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} f(\epsilon) \quad (4.6.109)$$

per cui il potenziale grancanonico si riscrive come:

$$\bar{\omega} \longrightarrow -\frac{g_s}{\beta} \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \log(1 + z e^{-\beta\epsilon}) \quad (4.6.110)$$

che introducendo la variabile:

$$x = \beta \epsilon \quad (4.6.111)$$

esso diventa:

$$\bar{\omega} = -\frac{g_s}{\beta} \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^{1/2} \log(1 + z e^{-x}). \quad (4.6.112)$$

L'integrale (4.6.112) si può riscrivere in una forma più standard integrando per parti:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dx x^{1/2} \log(z e^{-x}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{2}{3} d(x^{3/2}) \log(1 + z e^{-x}) \quad (4.6.113)$$

$$= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dx x^{3/2} \frac{z e^{-x}}{1 + z e^{-x}} \quad (4.6.114)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(5/2)} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^{3/2}}{\frac{e^x}{z} + 1} \quad (4.6.115)$$

$$= f_{5/2}(z) \quad (4.6.116)$$

in cui abbiamo introdotto le *funzioni fermioniche*:

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^{\nu-1}}{\frac{e^x}{z} + 1} \quad (4.6.117)$$

e siamo arrivati a:

$$\bar{\omega} = -\frac{g_s}{\beta} \frac{V}{V_T} f_{5/2}(z). \quad (4.6.118)$$

Dal potenziale grancanonico possiamo ricavare la pressione:

$$p = -\frac{\bar{\omega}}{V} = g_s \frac{kT}{V_T} f_{5/2}(z) \quad (4.6.119)$$

possiamo ricavare

$$\frac{1}{v} = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad (4.6.120)$$

$$= -\frac{1}{V} \beta z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (4.6.121)$$

$$= \frac{g_s}{V_T} z \frac{\partial f_{5/2}(z)}{\partial z} \quad (4.6.122)$$

ma anche l'energia interna:

$$\langle E \rangle = \left. \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \bar{\omega}) \right|_{V,z} \quad (4.6.123)$$

$$= -g_s \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{V}{V_T} f_{5/2}(z) \right) \quad (4.6.124)$$

$$= -g_s V f_{5/2}(z) \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{V_T} \right) \quad (4.6.125)$$

e visto che:

$$\frac{1}{V_T} = \frac{1}{\lambda_T^3} \sim \beta^{-3/2} \quad (4.6.126)$$

segue:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{V_T} \right) = -\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \frac{1}{V_T} \quad (4.6.127)$$

e troviamo quindi:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} V g_s \frac{kT}{V_T} f_{5/2}(z) \quad (4.6.128)$$

$$= \frac{3}{2} pV \quad (4.6.129)$$

in cui nel secondo passaggio abbiamo riconosciuto l'espressione della pressione. Solitamente, nello scrivere l'espressione della densità si sfrutta la relazione di ricorrenza che lega tra di loro le funzioni fermioniche f_ν :

$$z \frac{\partial f_\nu}{\partial z} = f_{\nu-1} \quad (4.6.130)$$

che si può dimostrare partendo da:

$$z \frac{\partial f_\nu}{\partial z} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-1} z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\frac{e^x}{z} + 1} \right) \quad (4.6.131)$$

e notando che, per una funzione generica F , si ha:

$$z, \frac{\partial}{\partial z} F \left(\frac{e^x}{z} \right) = - \frac{\partial}{\partial x} F \left(\frac{e^x}{z} \right) \quad (4.6.132)$$

e pertanto:

$$z \frac{\partial f_\nu}{\partial z} = - \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-1} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\frac{e^x}{z} + 1} \right) \quad (4.6.133)$$

$$= \frac{\nu-1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-2} \frac{1}{\frac{e^x}{z} + 1} \quad (4.6.134)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu-1)} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^{(\nu-1)-1}}{\frac{e^x}{z} + 1} \quad (4.6.135)$$

$$= f_{\nu-1}(z). \quad (4.6.136)$$

In particolare abbiamo:

$$z \frac{\partial f_\nu}{\partial z} = f_{3/2} \quad (4.6.137)$$

e possiamo riscrivere le relazioni:

$$p = g_s \frac{kT}{V_T} f_{5/2}(z) \quad (4.6.138)$$

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{v} = \frac{g_s}{V_T} f_{3/2}(z) \quad (4.6.139)$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} NkT \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \quad (4.6.140)$$

queste sono espressioni esatte delle quantità termodinamiche nell'ensemble grancanonico, cioè dipendenti da (T, V, μ) .

Si dimostra che la capacità termica si può scrivere come:

$$c_{V,N} = \frac{3}{2} Nk \left(\frac{5}{2} \frac{f_{5/2}}{f_{3/2}} - \frac{3}{2} \frac{f_{3/2}}{f_{1/2}} \right) \quad (4.6.141)$$

le funzioni $f_{5/2}$, $f_{3/2}$, $f_{1/2}$ sono funzioni perfettamente regolari, monotone crescenti, della fugacità e si annullano per $z = 0$. Vedi la figura 4.19.

Spesso è più utile, anche per il confronto con i dati sperimentali, considerare come variabili di controllo, invece del potenziale chimico o della fugacità, la densità $1/v$. Questo vuol dire riportarsi a variabili di controllo $(T, V, 1/v)$ cioè, equivalentemente, (T, V, N) , dunque all'ensemble canonico. Ciò si può

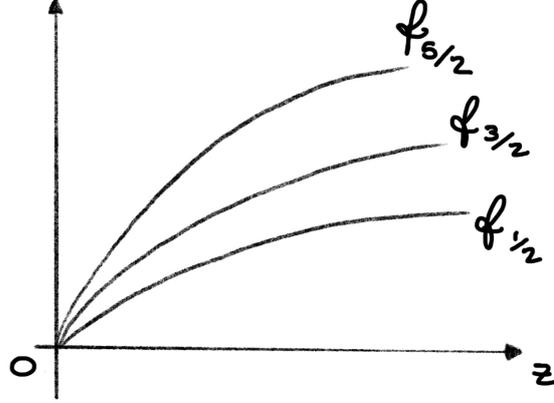


Figura 4.19

fare invertendo l'equazione che esprime $1/v$ in funzione di z . Introducendo il parametro, proporzionale alla densità:

$$\xi = \frac{V_T}{g_s v} \quad (4.6.142)$$

che rappresenta, a meno della degenerazione di spin, il numero di componenti medio in un volume termico $V_T = \lambda_T^3$. Otteniamo:

$$\xi = f_{3/2}(z) \quad (4.6.143)$$

il regime classico $z \rightarrow 0$ corrisponde al regime di bassa densità/alta temperatura $\xi \rightarrow 0$. Possiamo invertire la relazione che definisce ξ , scrivendo:

$$z(\xi) = f_{3/2}^{-1}(\xi). \quad (4.6.144)$$

Possiamo riesprimere la pressione come:

$$p = kT \cdot \frac{g_s v}{V_T} \frac{1}{v} f_{3/2}(z) \quad (4.6.145)$$

$$= \frac{kT}{v} \frac{1}{\xi} f_{5/2}(z) \quad (4.6.146)$$

$$= \frac{kT}{v} \frac{1}{\xi} f_{5/2} \left(f_{3/2}^{-1}(\xi) \right) \quad (4.6.147)$$

dato che $v = V/\langle N \rangle$, questo corrisponde all'equazione di stato meccanica:

$$pV = \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} f_{5/2} \left(f_{3/2}^{-1}(\xi) \right) \quad (4.6.148)$$

che ci fornisce anche l'energia interna:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} f_{5/2} \left(f_{3/2}^{-1}(\xi) \right). \quad (4.6.149)$$

Queste espressioni sono valide per valori qualsiasi di ξ , e possono essere direttamente sfruttate tramite programmi di calcolo.

Consideriamo le espansioni di queste espressioni in due diversi regimi:

- Classico: con $z \rightarrow 0 \longleftrightarrow \xi \rightarrow 0$, che vuol dire bassa densità/alta temperatura.
- Quantistico: con $z \rightarrow \infty \longleftrightarrow \xi \rightarrow \infty$, che vuol dire alta densità/basse temperatura.

Cominciamo ad analizzare il **regime classico**. Le funzioni fermioniche, per z piccolo, ammettono l'espansione in serie:

$$f_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z^l}{l^\nu} \quad (4.6.150)$$

$$= z - \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots \quad (4.6.151)$$

cosa che ovviamente possiamo dimostrarla:

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-1} \frac{z e^{-x}}{1 + z e^{-x}} \quad (4.6.152)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-1} z e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} (z e^{-x})^k (-1)^k \quad (4.6.153)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} z^l \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-1} e^{-lx} \quad (4.6.154)$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z^l}{l^\nu} \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} d\omega \omega^{\nu-1} e^{-\omega} \quad (4.6.155)$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z^l}{l^\nu} \quad (4.6.156)$$

vedendo questo, invertiamo ricorsivamente l'equazione e abbiamo:

$$f_\nu(z) = z - \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots = \xi \quad (4.6.157)$$

per ottenere la funzione inversa $z = f_\nu^{-1}(\xi)$ come serie:

$$z = f_\nu^{-1}(\xi) = \alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 + \alpha_3 \xi^3 + \dots \quad (4.6.158)$$

se sostituiamo in (4.6.157):

$$\begin{aligned} & (\alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 + \alpha_3 \xi^3 + \dots) - \frac{1}{2^\nu} (\alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 + \alpha_3 \xi^3 + \dots)^2 + \\ & + \frac{1}{3^\nu} (\alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 + \alpha_3 \xi^3 + \dots)^3 + \dots = \xi \end{aligned} \quad (4.6.159)$$

eguagliando i coefficienti di pari gradi in ξ abbiamo:

$$\alpha_1 = 1 \quad (4.6.160)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2^\nu} \quad (4.6.161)$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{2^{2\nu-1}} - \frac{1}{3^\nu} \quad (4.6.162)$$

$$\dots \quad (4.6.163)$$

Nel nostro caso di interesse abbiamo:

$$pV = \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z(\xi)^l}{l^{5/2}} \quad (4.6.164)$$

$$= \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} \left\{ \xi + \frac{\xi^2}{2^{3/2}} + \dots - \frac{1}{2^{5/2}} \left(\xi + \frac{\xi^2}{2^{3/2}} + \dots \right)^2 + \dots \right\} \quad (4.6.165)$$

l'equazione di stato assume la forma:

$$pV = \langle N \rangle kT \sum_{l=1}^{\infty} b_l \xi^{l-1} \quad (4.6.166)$$

e troviamo:

$$b_1 = 1 \quad , \quad b_2 = \frac{1}{2^{5/2}} \quad , \quad b_3 = \frac{1}{8} - \frac{2}{9\sqrt{3}}. \quad (4.6.167)$$

Dunque si ha l'equazione di stato classica del gas ideale, modificata da correzioni organizzate in una serie di potenze in ξ che prende il nome di **espansione del viriale**. Si mostra che, per la capacità termica, si trova:

$$C_{V,N} = \frac{3}{2} \langle N \rangle k \sum_{l=1}^{\infty} \frac{5-3l}{2} b_l \xi^{l-1}. \quad (4.6.168)$$

Adesso analizziamo il **regime quantistico**. Questo regime $z \gg 1$ si ha se $\xi \gg 1$. L'espansione asintotica delle funzioni fermioniche $f_\nu(z)$ per z grande si può ottenere scrivendo:

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{\frac{e^x}{z} + 1} \quad (4.6.169)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\log z} + 1} \quad (4.6.170)$$

e notando che per $\log z \rightarrow \infty$, allora abbiamo:

$$\frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\log z} + 1} \rightarrow 0 \quad \text{per } x > \log z \quad (4.6.171)$$

$$\frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\log z} + 1} \rightarrow \frac{1}{2} \quad \text{per } x = \log z \quad (4.6.172)$$

$$\frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\log z} + 1} \rightarrow 1 \quad \text{per } x < \log z. \quad (4.6.173)$$

La prima approssimazione a $f_\nu(z)$ in tale regime si ottiene rimpiazzando questa funzione con una funzione a scalino, così che:

$$f_\nu(z) \sim \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\log z} dx x^{\nu-1} \quad (4.6.174)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \frac{(\log z)^\nu}{\nu} \quad (4.6.175)$$

$$= \frac{(\log z)^\nu}{\Gamma(\nu+1)} \quad (4.6.176)$$

i termini successivi dell'espansione asintotica prendono la forma di un'espansione in potenze inverse di $\log z$:

$$f_\nu(z) \sim \frac{(\log z)^\nu}{\Gamma(\nu+1)} \left\{ 1 + \nu(\nu-1) \frac{\pi^2}{6} (\log z)^{-2} + \dots \right\} \quad (4.6.177)$$

nel caso di nostro interesse abbiamo:

$$\xi = f_{3/2}(z) \quad (4.6.178)$$

$$\sim \frac{(\log z)^{3/2}}{\Gamma(5/2)} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} + \dots \right\} \quad (4.6.179)$$

$$= \frac{(\beta\mu)^{3/2}}{\Gamma(5/2)} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta\mu)^{-2} + \dots \right\} \quad (4.6.180)$$

all'ordine leading, che ci dà il risultato completo per $T = 0$, abbiamo dunque:

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \xi = \left(\beta\mu \Big|_{T=0} \right)^{3/2} = (\beta\mu)^{3/2} \quad (4.6.181)$$

invertendo quest'ultima relazione e riusciamo a collegare l'energia di Fermi

alla densità:

$$\beta \epsilon_F = \left[\Gamma \left(\frac{5}{2} \right) \xi \right]^{3/2} \quad (4.6.182)$$

$$= \left(\frac{4}{3} \frac{\sqrt{\pi}}{g_s} \frac{V_T}{v} \right)^{2/3} \quad (4.6.183)$$

$$= \left(\frac{4}{3} \frac{\sqrt{\pi}}{g_s} \frac{\lambda_T^3}{v} \right)^{2/3} \quad (4.6.184)$$

$$= \left(\frac{4}{3} \frac{\sqrt{\pi}}{g_s} \frac{1}{v} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2} \right)^{2/3} \quad (4.6.185)$$

$$= \beta \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g_s} \frac{1}{v} \right)^{2/3} \quad (4.6.186)$$

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g_s} \frac{1}{v} \right)^{2/3}. \quad (4.6.187)$$

All'ordine successivo si ottiene:

$$(\beta \epsilon_F)^{3/2} \sim (\beta \mu)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta \mu)^{-2} + \dots \right) \quad (4.6.188)$$

che si può invertire per serie ipotizzando:

$$\beta \mu = \beta \epsilon_F \left(1 + \alpha (\beta \epsilon_F)^{-2} + \dots \right) \quad (4.6.189)$$

invertendo questo ansatz:

$$\begin{aligned} (\beta \epsilon_F)^{3/2} &\sim (\beta \epsilon_F)^{3/2} \left(1 + \alpha (\beta \epsilon_F)^{-2} + \dots \right) \times \\ &\times \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta \epsilon_F)^{-2} (1 + \dots)^{-2} + \dots \right) \end{aligned} \quad (4.6.190)$$

quindi:

$$1 \sim \left(1 + \frac{3}{2} \alpha (\beta \epsilon_F)^{-2} + \dots \right) \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta \epsilon_F)^{-2} + \dots \right) \quad (4.6.191)$$

$$= 1 + \left(\frac{3}{2} \alpha + \frac{\pi^2}{8} \right) (\beta \epsilon_F)^{-2} + \dots \quad (4.6.192)$$

il che richiede:

$$\alpha = -\frac{\pi^2}{12}. \quad (4.6.193)$$

Dunque, nel regime quantistico possiamo passare al canonico con:

$$\beta \mu = \beta \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} (\beta \epsilon_F)^{-2} + \dots \right) \quad (4.6.194)$$

l'equazione di stato meccanica ha la forma:

$$pV = \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} f_{5/2}(z(\xi)) \quad (4.6.195)$$

e se usiamo:

$$f_{5/2}(z(\xi)) \sim \frac{(\beta\mu)^{5/2}}{\Gamma(7/2)} \left(1 + \frac{5}{8}\pi^2 (\beta\mu)^{-2} + \dots \right) \quad (4.6.196)$$

all'interno dell'equazione di stato meccanica:

$$pV = \langle N \rangle kT \frac{\Gamma(5/2)}{(\beta\epsilon_F)^{3/2}} \frac{(\beta\epsilon_F)^{5/2}}{\Gamma(7/2)} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots \right)^{5/2} \times \\ \times \left(1 + \frac{5}{8}\pi^2 (\beta\epsilon_F)^{-2} (1 + \dots) \right) \quad (4.6.197)$$

$$= \frac{2}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \left(1 + \frac{5}{12}\pi^2 (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots \right) \quad (4.6.198)$$

o anche:

$$pV = \frac{2}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right). \quad (4.6.199)$$

Nel regime quantistico abbiamo per l'energia interna:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} pV \quad (4.6.200)$$

$$= \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \left(1 + \frac{5}{12}\pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right) \quad (4.6.201)$$

anche a $T = 0$ (in cui conta solo il primo termine di queste espansioni), abbiamo una pressione non nulla (pressione di Fermi):

$$p(T=0)V = \frac{2}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \quad (4.6.202)$$

e un'energia media non nulla:

$$\langle E \rangle(T=0) = \frac{3}{2} \langle N \rangle \epsilon_F \quad (4.6.203)$$

ciò è dovuto al fatto che per $T = 0$ i fermioni non si possono accomodare tutti sul livello più basso, per via del principio di esclusione di Pauli. Infatti, a $T = 0$ il numero medio di occupazione è una funzione a scalino.

Per quanto riguarda la capacità termica, nel regime quantistico di bassa temperatura $T \ll T_F$, da cui segue:

$$C_{V,N} = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (4.6.204)$$

$$\approx \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \frac{5\pi^2}{12} 2 \frac{T}{T_F^2} + \dots \quad (4.6.205)$$

$$= \frac{\pi^2}{2} k \langle N \rangle \frac{T}{T_F} \quad (4.6.206)$$

in accordo con il teorema di Nernst la capacità termica tende a 0, e lo fa linearmente.

4.6.9 Elettroni liberi nei metalli

Nei metalli gli elettroni di conduzione hanno un'elevata mobilità e la loro termodinamica viene ben riprodotta approssimandoli ad un gas di fermioni liberi di spin $s = 1/2$, cioè $g_s = 2s + 1$ e quindi con energia di Fermi:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{1}{v} \right)^{2/3} \quad (4.6.207)$$

possiamo stimare la densità come:

$$\frac{1}{v} = \frac{f_e f_a}{a^3} \quad (4.6.208)$$

con f_e numero di elettroni di conduzione per ogni atomo, f_a numero di atomi per cella del reticolo, a è il passo reticolare. Ad esempio, per il sodio metallico ogni atomo ha 1 elettrone di conduzione. Esso forma un reticolo cubico centrato per cui $f_a = 2$, e il passo reticolare è $a \sim 4.29 \cdot 10^{-10}$ m. Inserendo questi valori la risultante densità di elettroni liberi risulta pari a:

$$\frac{1}{v} \sim 2.53 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \quad (4.6.209)$$

così ricaviamo l'energia di Fermi:

$$\epsilon_F \sim 5.03 \cdot 10^{-13} \text{ J} \quad (4.6.210)$$

e alla corrispondente temperatura di Fermi:

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k} \sim 3.64 \cdot 10^4 \text{ K} \quad (4.6.211)$$

Quindi a temperature ordinarie gli elettroni di conduzione nei metalli formano un gas che è nel regime profondamente quantistico, quindi il loro contributo al calore specifico è molto basso.

4.6.10 Gas ideale di bosoni liberi

In questo caso, per semplicità, consideriamo le formule generali per particelle di spin zero, quindi poniamo $g_s = 0$. Non è un problema reintrodurre un $g_s = 2s + 1$ generico. Il procedimento è del tutto analogo al caso fermionico, partendo da un potenziale grancanonico diverso:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{n}} \log \left(z e^{-\beta \epsilon} \right) \quad (4.6.212)$$

anche ora, nel limite termodinamico, rimpiazziamo la somma con un integrale in ϵ . Tuttavia, così facendo, daremmo misura zero a ogni contributo di un particolare livello ϵ , incluso il livello fondamentale $\epsilon_0 = 0$. Il livello fondamentale, però, nel caso bosonico, gioca un ruolo fondamentale. In esso, può condensare, per $\mu \rightarrow 0$, una frazione macroscopica N di particelle. Non è quindi corretto assegnare misura nulla al contributo dello stato fondamentale. Separiamo dunque tale contributo prima di sostituire la somma con un integrale e usando le stesse manipolazioni otteniamo:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \left\{ \log(1 - z) + \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{2}} \beta^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \log(1 - z e^{-\beta \epsilon}) \right\} \quad (4.6.213)$$

in termini della variabile $x = \beta \epsilon$ abbiamo:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \left\{ \log(1 - z) + \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{2}} \int_0^\infty dx x^{1/2} \log(1 - z e^{-x}) \right\} \quad (4.6.214)$$

integrando per parti l'integrale si scrive come:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^{1/2} \log(1 - z e^{-x}) = \dots \quad (4.6.215)$$

$$= -\frac{1}{\Gamma(5/2)} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{\frac{e^x}{z} - 1} \quad (4.6.216)$$

$$= -g_{5/2}(z) \quad (4.6.217)$$

in cui abbiamo definito $g_\nu(z)$ detta *funzione bosonica*:

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{\frac{e^x}{z} - 1}. \quad (4.6.218)$$

Per queste relazioni vale la seguente relazione di ricorrenza:

$$z \frac{\partial g_\nu(z)}{\partial z} = g_{\nu-1}(z) \quad (4.6.219)$$

inoltre esse sono regolari e monotone crescenti nell'intervallo $z \in [0, 1]$. In tale intervallo esse ammettono la seguente rappresentazione in serie:

$$g_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^\nu} = z + \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots \quad (4.6.220)$$

quindi il potenziale grancanonico si scrive come:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \left\{ \log(1-z) - \frac{V}{V_T} g_{5/2}(z) \right\} \quad (4.6.221)$$

la pressione vale dunque:

$$p = -\frac{\bar{\omega}}{V} \quad (4.6.222)$$

$$= kT \left\{ -\frac{1}{V} \log(1-z) + \frac{1}{V_T} g_{5/2}(z) \right\} \quad (4.6.223)$$

mentre la densità è data da:

$$\frac{1}{v} = -\frac{\beta}{V} z \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \Big|_{T,V} \quad (4.6.224)$$

$$= \frac{1}{V} \left\{ \frac{z}{1-z} + \frac{V}{V_T} z \frac{\partial g_{5/2}}{\partial z} \right\} \quad (4.6.225)$$

$$= \frac{1}{V} \left\{ \frac{z}{1-z} + \frac{V}{V_T} g_{3/2}(z) \right\} \quad (4.6.226)$$

$$= \frac{1}{V} \{N_0 + N_l\} \quad (4.6.227)$$

in cui N_0 è il numero medio di particelle nello stato fondamentale, N_l nel complesso degli stati eccitati. Possiamo invertire la relazione:

$$N_0 = \frac{z}{1-z} \quad \longrightarrow \quad z = \frac{N_0}{N_0 + 1} \quad (4.6.228)$$

per $z \rightarrow 1$ vediamo che N_0 diverge, ma può essere al massimo pari ad N , nel limite termodinamico. Il primo termine nella pressione è quindi soppresso nel limite termodinamico:

$$-\frac{kT}{V} \log(1-z) \sim \frac{kT}{V} \log(N_0 + 1) \quad (4.6.229)$$

$$\leq \frac{kT}{V} \log(N + 1) \quad (4.6.230)$$

$$\sim \frac{\log N}{N} \quad (4.6.231)$$

mentre il secondo termine è intensivo. Dunque in definitiva abbiamo:

$$p = \frac{kT}{V_T} g_{5/2}(z) \quad (4.6.232)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{N_0}{V} + \frac{N_l}{V} \quad (4.6.233)$$

con:

$$N_0 = \frac{z}{1-z} \quad , \quad N_l = \frac{V}{V_T} g_{3/2}(z). \quad (4.6.234)$$

Per quanto riguarda l'energia interna, la derivazione è analoga al caso fermionico, cioè:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} pV. \quad (4.6.235)$$

Adesso riflettiamo sul fatto che la funzione $g_{3/2}(z)$ è limitata:

$$g_{3/2}(z) \geq g_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (4.6.236)$$

dunque, a fissati T e V , vi è un numero massimo di componenti negli stati eccitati:

$$N_i \leq \frac{V}{V_T} \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \quad (4.6.237)$$

Assumendo il punto di vista canonico, cioè considerando N o la densità come indipendenti e la fugacità z come dipendente, il sistema ha un comportamento diverso a seconda se N è minore o maggiore del valore critico:

$$\hat{N} = \frac{V}{V_T} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (4.6.238)$$

questa condizione critica può essere espressa anche in termini della densità, o meglio ancora del parametro:

$$\eta = \frac{V_T}{v} = \frac{V_T}{V} N \quad (4.6.239)$$

questo è esattamente il corrispettivo del parametro ξ introdotto nel caso fermionico. Qui lo denotiamo η per evitare confusioni con i valori della funzione ζ di Riemann. Quindi la condizione diventa semplicemente:

$$\hat{\eta} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (4.6.240)$$

a fissati V, N , e quindi a fissata densità, questa condizione individua la temperatura critica \hat{T} tale che:

$$V_{\hat{T}} = \frac{V}{N} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = v \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (4.6.241)$$

ricordando l'espressione della lunghezza d'onda termica λ_T , scriviamo:

$$\lambda_{\hat{T}}^{3/2} = \left(\frac{h^2}{2\pi m k \hat{T}}\right)^{3/2} = v \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (4.6.242)$$

da cui troviamo:

$$\hat{T} = \frac{h^2}{2\pi m k} \left[v \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right]^{3/2}. \quad (4.6.243)$$

Possiamo distinguere nettamente due regimi: partiamo dal cosiddetto "regime usuale": è il regime di bassa densità/alta temperatura in cui:

$$\eta < \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \implies z < 1 \quad (4.6.244)$$

se teniamo T e V , la condizione si riduce a:

$$N < \hat{N} \quad (4.6.245)$$

se teniamo fissi V ed N , e variamo T , la condizione diventa:

$$T > \hat{T}. \quad (4.6.246)$$

In questo regime praticamente tutte le particelle sono distribuite nei livelli eccitati:

$$N \sim N_l = \frac{V}{V_T} g_{3/2}(z) \quad (4.6.247)$$

mentre:

$$N_0 = \frac{z}{1-z} \sim 0 \quad (4.6.248)$$

è trascurabile nel limite termodinamico in quanto, per $z < 1$, non è estensivo, a differenza di N_l . In questo regime il passaggio al canonico si ottiene invertendo la definizione di η :

$$z = g_{3/2}^{-1}(\eta) \quad (4.6.249)$$

La funzione inversa può essere espressa come serie di potenze in η a partire dall'espansione in serie di $g_{3/2}(z)$, utilizzando la stessa procedura del caso fermionico. Il risultato è:

$$z = \eta - \frac{1}{2^{3/2}} \eta^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \eta^3 + \dots \quad (4.6.250)$$

Adesso possiamo ricavare l'equazione di stato meccanica dalla pressione:

$$pV = kTN \frac{1}{\eta} g_{5/2}(z) \quad (4.6.251)$$

$$= kTN \frac{1}{\eta} g_{5/2} \left(g_{3/2}^{-1}(\eta) \right) \quad (4.6.252)$$

$$= kTN \sum_{l=1}^{\infty} a_l \eta^{l-1} \quad (4.6.253)$$

I coefficienti a_l possono essere calcolati dall'inversione tramite serie e si ottiene:

$$a_1 = 1 \quad (4.6.254)$$

$$a_2 = -\frac{1}{2^{5/2}} \quad (4.6.255)$$

$$a_3 = \frac{1}{8} - \frac{2}{9\sqrt{3}} \quad (4.6.256)$$

$$\dots \quad (4.6.257)$$

dunque il membro di destra assume la forma di un'equazione del viriale che per $\eta \rightarrow 0$ riproduce il risultato classico. La stessa espressione viriale compare nell'energia interna:

$$E = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}NkT \sum_{l=1}^{\infty} a_l \eta^{l-1} \quad (4.6.258)$$

per la capacità termica si ottiene:

$$V_{V,N} = \frac{3}{2}Nk \sum_{l=1}^{\infty} \frac{5-3l}{2} a_l \eta^{l-1} \quad (4.6.259)$$

per $\eta \rightarrow 0$ si ritrova il risultato classico come previsto dal teorema di equipartizione dell'energia. A differenza del caso fermionico, le correzioni viriali sono tutte positive. In questo regime, $C_{V,N}$ cresce con η . A fissata densità, $C_{V,N}$ cresce con il diminuire di T . Tale comportamento deve drasticamente cambiare ad un certo punto per tendere a 0 quando $T \rightarrow 0$ per il teorema di Nernst. Ricapitoliamo le espressioni esatte valide nel regime ordinario. Innanzitutto:

$$pV = kTN \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad (4.6.260)$$

che implica:

$$E = \frac{3}{2}kTN \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad (4.6.261)$$

si può ottenere l'espressione della capacità termica come:

$$C_{V,N} = \frac{3}{2}kN \left(\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right). \quad (4.6.262)$$

Adesso passiamo al regime di condensazione. Questo è il regime di alta densità/bassa temperatura e abbiamo:

$$\eta > \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \quad (4.6.263)$$

tenendo fissi T e V e variamo N , questo corrisponde a:

$$N > \hat{N} \quad (4.6.264)$$

tenendo fissi V e N , quindi la densità, corrisponde a:

$$T < \hat{T} \quad (4.6.265)$$

in tale regime, nei livelli eccitati si trova il numero massimo possibile di componenti, ovvero:

$$N_l = \frac{V}{V_T} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) = N \frac{v}{V_T} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \quad (4.6.266)$$

notiamo che N_l è già espresso solo in termini di η , non dipende dalla fugacità z . La frazione di componenti eccitate è dunque data da:

$$\frac{N_l}{N} = \frac{\zeta(3/2)}{\eta} = \frac{\hat{\eta}}{\eta}. \quad (4.6.267)$$

I componenti rimanenti condensano nello stato fondamentale:

$$N_0 = N - N_l = N - N \frac{\zeta(3/2)}{\eta} \quad (4.6.268)$$

per cui la frazione di componenti nello stato fondamentale è:

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{\zeta(3/2)}{\eta} = 1 - \frac{\hat{\eta}}{\eta} \quad (4.6.269)$$

tenendo conto che nel regime ordinario si ha $\eta < \hat{\eta}$ si ha:

$$\frac{N_l}{N} = 1 \quad (4.6.270)$$

quindi l'andamento delle frazioni eccitate è quello descritto in figura 4.20.

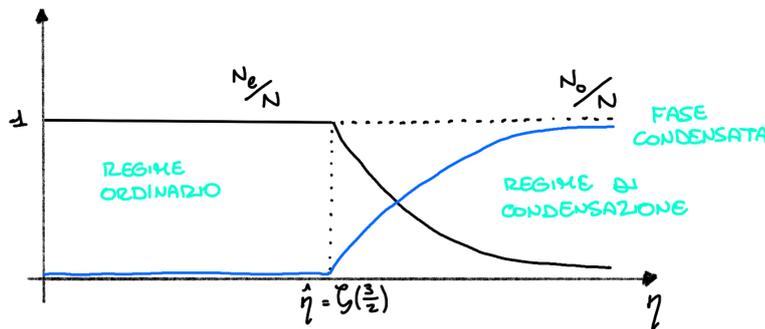


Figura 4.20

Per $\eta > \hat{\eta}$ cominciano a coesistere due fasi diverse: quello "normale" in cui le particelle sono distribuite tra i livelli eccitati secondo la statistica di Bose-Einstein; e quella "condensata" in cui tutte le particelle sono nello stato fondamentale. Le due fasi coesistono, ma man mano che η cresce, prevale la fase condensata. In questo regime la fugacità z si ricava invertendo la relazione:

$$N_0 = \frac{z}{1-z} \implies z = \frac{N_0}{N_0 + 1} \quad (4.6.271)$$

nel limite termodinamico si ha $N_0 \rightarrow \infty$ per cui:

$$z \sim 1 \quad (4.6.272)$$

e l'andamento della fugacità è raffigurato in figura 4.21.

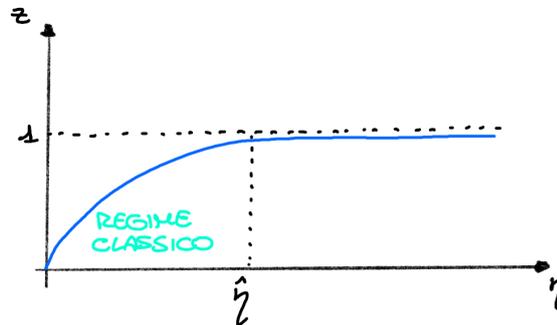


Figura 4.21

La pressione p in questo regime è data semplicemente da:

$$p = \frac{kT}{V_T} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \quad (4.6.273)$$

l'equazione di stato si ottiene moltiplicando per V e si può riscrivere come:

$$pV = kTN \frac{1}{\eta} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \quad (4.6.274)$$

valida per $\eta > \hat{\eta}$. Al valore critico si ha:

$$pV \Big|_{\hat{\eta}} = kTN \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad (4.6.275)$$

quindi la quantità pV/NkT è continua ovunque, incluso nel punto critico $\hat{\eta}$ e lo si può vedere in figura 4.22.

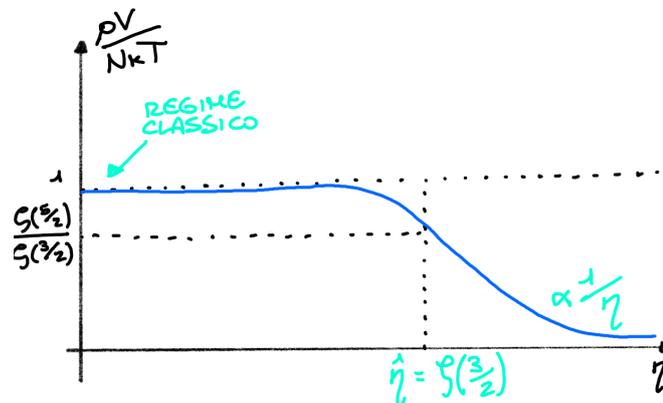


Figura 4.22

Deriviamo anche l'andamento dell'energia interna:

$$E = \frac{3}{2} pV \sim \frac{3}{2} kTN \frac{1}{\eta} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (4.6.276)$$

e notiamo che le precedenti due espressioni possono essere riscritte come:

$$pV = kTN_l \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad (4.6.277)$$

$$E = \frac{3}{2} kTN_l \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad (4.6.278)$$

mettendo in evidenza come sia solo la fase usuale a contribuire all'energia interna, dato che nella fase condensata tutte le componenti sono nel livello $\epsilon_0 = 0$. Per quanto riguarda la capacità termica $C_{V,N}$ data da:

$$C_{V,N} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (4.6.279)$$

partiamo dall'espressione dell'energia:

$$E = \frac{3}{2} kTN \frac{1}{\eta} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad (4.6.280)$$

$$= \frac{3}{2} kTN \frac{v}{V_T} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (4.6.281)$$

con V, N e quindi v costante, siccome:

$$V_T = \lambda_T^3 = \text{cost} \cdot T^{-3/2} \quad (4.6.282)$$

abbiamo:

$$E = \text{cost} \cdot T^{5/2} \quad (4.6.283)$$

e quindi:

$$C_{V,N} = \frac{5}{2} \frac{E}{T} \quad (4.6.284)$$

$$= \frac{3}{2} kN \frac{5}{2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{1}{\eta} \quad (4.6.285)$$

nel punto critico $\eta = \hat{\eta} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$ abbiamo:

$$C_{V,N} = \frac{3}{2} kN \cdot \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad (4.6.286)$$

quindi la capacità termica è continua al punto critico. Quindi il grafico è quello in figura 4.23. La presenza di una cuspidè in $\eta = \hat{\eta}$ indica che la derivata della capacità termica è discontinua.

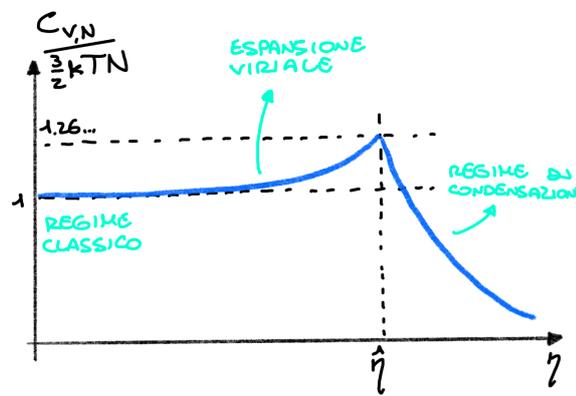


Figura 4.23

4.6.11 Il gas di fotoni

Consideriamo una cavità di volume V le cui componenti sono mantenute a temperatura T . Supponiamo che al suo interno ci sia radiazione elettromagnetica in equilibrio con le pareti. Nella prospettiva dell'elettrodinamica quantistica, si ha un gas di fotoni. I fotoni possono essere creati o annichilati nelle interazioni con la materia dalle pareti, quindi il loro numero non è fisso e non c'è costo energetico nel variarlo, dunque il potenziale chimico è nullo: $\mu = 0$. Per la dualità onda-particella un fotone di energia $\epsilon = \hbar\omega$ corrisponde ad un'onda di velocità c di cui ω è la frequenza angolare; dunque il numero d'onda \vec{k} , tale che:

$$\omega = c |\vec{k}| \quad (4.6.287)$$

il fotone ha due stati di elicità che corrispondono alle due possibili polarizzazioni trasverse indipendenti delle onde elettromagnetiche. La degenerazione di fotoni con la stessa energia è dunque data da:

$$g(\omega) = 2 \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (4.6.288)$$

la derivazione è del tutto analoga a quella fatta per il modello di Debye. Le onde elettromagnetiche si propagano nel vuoto, non sono eccitazioni di un reticolo, pertanto non vi è una frequenza massima analoga alla frequenza di Debye. Cominciamo con lo scrivere il potenziale grancanonico:

$$\bar{\omega} = kT \int_0^\infty d\omega g(\omega) \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (4.6.289)$$

$$= \frac{kTV}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (4.6.290)$$

da tale potenziale possiamo ricavare le quantità termodinamiche. a pressione è data da:

$$p = -\frac{\bar{\omega}}{V} \quad (4.6.291)$$

$$= -\frac{kT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (4.6.292)$$

integrando per parti otteniamo:

$$p = -\frac{kT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{1}{3} d(\omega^3) \log e^{-\beta\hbar\omega} \quad (4.6.293)$$

$$= \frac{kT}{3\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^3 \frac{\beta\hbar e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (4.6.294)$$

cambiando variabile a:

$$x = \beta\hbar\omega \quad (4.6.295)$$

e ricordando $\beta = 1/(kT)$ otteniamo:

$$p = \frac{k^4 T^4}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty dx x^3 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \quad (4.6.296)$$

l'integrale che compare, che possiamo chiamare D , è lo stesso che abbiamo analizzato nel modello di Debye della sezione §4.3.19, e avevamo trovato:

$$D = \frac{\pi^4}{15}. \quad (4.6.297)$$

In definitiva, la pressione all'interno della cavità è:

$$p = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4 \quad (4.6.298)$$

la costante di proporzionalità viene usualmente scritta come:

$$p = \frac{4}{3c} \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3}. \quad (4.6.299)$$

L'energia interna si può calcolare come:

$$\langle E \rangle = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \frac{\partial}{\partial \beta} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (4.6.300)$$

$$= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \hbar\omega \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (4.6.301)$$

dal confronto con la pressione vediamo che:

$$\langle E \rangle = 3pV \quad (4.6.302)$$

la densità di energia all'interno della cavità vale dunque:

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{4}{c} \sigma T^4 \quad (4.6.303)$$

ma possiamo riscrivere la densità di energia come:

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \quad , \quad \rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (4.6.304)$$

in cui $\rho(\omega)$ rappresenta la densità di energia contenuta nella cavità dovuta ai fotoni con frequenza nell'intervallo $(\omega, \omega + d\omega)$. Essa è detta legge di Planck della radiazione. Invece, il flusso di energia per unità di frequenza e di area al foro che sfugge da un piccolo foro nella cavità è dato da:

$$I(\omega) = \frac{c}{4} \rho(\omega) \quad (4.6.305)$$

l'intensità totale di energia emessa per unità di frequenza è allora:

$$R = \int_0^\infty d\omega I(\omega) \quad (4.6.306)$$

$$= \frac{c}{4} \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \quad (4.6.307)$$

$$= \frac{c}{4} \frac{\langle E \rangle}{V} \quad (4.6.308)$$

$$= \sigma T^4 \quad (4.6.309)$$

il numero medio di fotoni è dato da:

$$\langle N \rangle = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (4.6.310)$$

$$= V \int_0^\infty d\omega u(\omega) \quad (4.6.311)$$

dove indichiamo la densità di fotoni per frequenza $u(\omega)$:

$$u(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (4.6.312)$$

dal confronto con la densità di energia per frequenza (4.6.304):

$$\rho(\omega) = \hbar \omega u(\omega) \quad (4.6.313)$$

ed esplicitamente segue che:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{k^3 T^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} \quad (4.6.314)$$

$$= \frac{2 \zeta(3) k^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} T^3 \quad (4.6.315)$$

quindi otteniamo l'equazione di stato:

$$pV = \frac{\zeta(4)}{\zeta(3)} \langle N \rangle kT \quad (4.6.316)$$

4.6.12 Il gas classico interagente

Finora abbiamo considerato sistemi non interagenti, in cui l'hamiltoniana è additiva nei contributi delle varie componenti. Abbiamo visto, a livello quantistico, dall'indistinguibilità delle particelle emergono efficacemente delle "interazioni statistiche". Tuttavia non abbiamo ancora considerato sistemi con termini di interazione presenti sin dall'inizio nell'hamiltoniana microscopica. In molte situazioni i termini di interazione sono piccoli. Ad esempio ciò accade in un gas ad alta temperatura/bassa densità. In questi casi si può procedere sistematicamente ad includere il loro effetto tramite un'espansione perturbativa, analoga a quella studiata in teoria dei campi. Tale metodo prende il nome di "Cluster Expansion".

Consideriamo un sistema di N particelle identiche, di massa m , con hamiltoniana:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i<j} u_{ij} \quad (4.6.317)$$

e assumiamo che il potenziale di interazione dipenda solo dal modulo della distanza reciproca:

$$r_{ij} = |\vec{q}_i - \vec{q}_j| \quad (4.6.318)$$

e trattiamo questo sistema classicamente. La funzione di partizione canonica è quindi:

$$Z_{(N)} = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}} e^{-\beta H} \quad (4.6.319)$$

$$= \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{h^{3N}} \exp\left\{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}\right\} \int d^{3N}q \exp\left\{-\beta \sum_{i<j} u_{ij}\right\} \quad (4.6.320)$$

l'integrale sui momenti è fattorizzato ed è lo stesso già calcolato per il gas ideale (vedi la sezione §non lo so):

$$\int \frac{d^{3N}}{h^{3N}} \exp\left\{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}\right\} = \left(\frac{1}{V_T}\right)^N \quad (4.6.321)$$

l'integrale sulle posizioni è detto "integrale di configurazione":

$$C_{(N)} = \int d^{3N}q \exp\left\{-\beta \sum_{i<j} u_{ij}\right\} \quad (4.6.322)$$

$$= \int d^{3N}q \prod_{i<j} \exp\{-\beta u_{ij}\} \quad (4.6.323)$$

notiamo che, poiché l'integrando è sempre positivo:

$$C_{(N)} \geq 0 \quad (4.6.324)$$

nel caso ideale, cioè in assenza di interazioni, $u_{ij} = 0$ e quindi:

$$C_{(N)} = \int d^{3N} q = V^N \quad (4.6.325)$$

e nel caso interagente conviene introdurre:

$$f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1 \quad (4.6.326)$$

in modo che $f_{ij} \rightarrow 0$ nel limite libero $u_{ij} \rightarrow 0$, $f_{ij} \ll 1$ se $\beta u_{ij} \ll 1$, cioè se l'energia termica è molto maggiore del potenziale di interazione. In quest'ultimo limite possiamo espandere l'integrale di configurazione in potenze di f :

$$C_{(N)} = \int d^{3N} q \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \quad (4.6.327)$$

$$= \int d^{3N} q \left(1 + \sum f_{ij} + \sum f_{ij} f_{kl} \right). \quad (4.6.328)$$

Esiste una notazione grafica per indicare i vari tipi di grafici; i grafici connessi sono detti *clusters*, da cui il nome dell'espansione. Vedi la figura 4.24.

$$\begin{aligned} \textcircled{i} &= \int d^3 q_i, & \textcircled{i} - \textcircled{j} &= \int d^3 q_i d^3 q_j f_{ij} \\ \textcircled{i} - \textcircled{j} - \textcircled{k} &= \int d^3 q_i d^3 q_j d^3 q_k f_{ij} f_{jk} \end{aligned}$$

Figura 4.24

Ci limitiamo al primo ordine non banale, così che:

$$C_{(N)} = \int d^{3N} q + \sum_{i < j} \int d^{3N-2} q \int d^3 q_i d^3 q_j f_{ij} + \dots \quad (4.6.329)$$

quindi:

$$C_{(N)} = V^N \left\{ 1 + \binom{N}{2} \frac{1}{V^2} \int d^3 q_1 d^3 q_2 f_{12} + \dots \right\} \quad (4.6.330)$$

se introduciamo la quantità:

$$b_2 = \frac{1}{2V V_T} \int d^3 q_1 d^3 q_2 f_{12} \quad (4.6.331)$$

possiamo riscrivere:

$$C_{(N)} = V^N \left\{ 1 + N(N-1) \frac{V_T}{V} b_2 + \dots \right\}. \quad (4.6.332)$$

Se inseriamo (4.6.332) dentro la funzione di partizione abbiamo:

$$Z_{(N)} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^N \left\{ 1 + N(N-1) \frac{V_T}{V} b_2 + \dots \right\}. \quad (4.6.333)$$

Se, al posto di considerare il primo ordine, vogliamo tenere anche le correzioni successive, allora è conveniente considerare l'ensemble gran canonico e costruire:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{(N)} \quad (4.6.334)$$

in cui abbiamo $z = e^{\beta\mu}$ la fugacità. Troviamo:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^N \left\{ 1 + N(N-1) \frac{V_T}{V} b_2 + \dots \right\} \quad (4.6.335)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{V_T} \right)^N + b_2 \sum_{N=2}^{\infty} \frac{z^N}{(N-2)!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^{N-1} + \dots \quad (4.6.336)$$

è facile vedere che, all'ordine considerato, questa espressione coincide con:

$$Q = \exp \left\{ z \frac{V}{V_T} (1 + b_2 z + \dots) \right\} \quad (4.6.337)$$

infatti, quest'espressione ci dà:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{V_T} \right)^N (1 + b_2 z + \dots)^N \quad (4.6.338)$$

$$\sim \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{V_T} \right)^N + b_2 \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^{N+1}}{(N-1)!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^N + \dots \quad (4.6.339)$$

e ponendo $M = N + 1$ nel secondo termine abbiamo:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{V_T} \right)^N + b_2 \sum_{M=2}^{\infty} \frac{z^M}{(M-2)!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^{M-1} + \dots \quad (4.6.340)$$

dunque, possiamo scrivere il potenziale grancanonico come:

$$\bar{\omega} = -kT \log Q \quad (4.6.341)$$

$$= -kT z \frac{V}{V_T} (1 + b_2 z + \dots) \quad (4.6.342)$$

la pressione è semplicemente:

$$p = -\frac{\bar{\omega}}{V} = \frac{kT}{V_T} z (1 + b_2 z + \dots) \quad (4.6.343)$$

il numero medio di componenti:

$$\langle N \rangle = -\beta z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (4.6.344)$$

$$= z \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{V}{V_T} (z + b_2 z^2 + \dots) \right\} \quad (4.6.345)$$

e possiamo scrivere quest'ultima relazione come:

$$\eta = \frac{\langle N \rangle}{V} V_T \quad (4.6.346)$$

$$= \frac{V_T}{v} \quad (4.6.347)$$

$$= z + 2 b_2 z^2 + \dots \quad (4.6.348)$$

e possiamo semplicemente invertirla per ritornare nel setup canonico:

$$z = \eta - 2 b_2 \eta^2 + \dots \quad (4.6.349)$$

Inserendo questa espressione di z la pressione diviene:

$$p = \frac{kT}{V_T} (\eta - 2 b_2 \eta^2 + \dots) (1 + b_2 \eta) \quad (4.6.350)$$

$$= \frac{kT}{V_T} (1 - b_2 \eta + \dots) \quad (4.6.351)$$

da cui segue l'equazione di stato:

$$pV = kT \langle N \rangle \frac{V}{\langle N \rangle} \frac{1}{V_T} \eta (1 - b_2 \eta) \quad (4.6.352)$$

ovvero:

$$pV = kT \langle N \rangle \left(1 - b_2 \frac{V_T}{v} + \dots \right). \quad (4.6.353)$$

In generale, considerando le correzioni di ordine più alto, si ha l'espansione viriale:

$$pV = kT \langle N \rangle \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{V_T}{v} \right)^{l-1} \quad (4.6.354)$$

con i coefficienti viriali a_l dati da:

$$a_1 = 1 \quad , \quad a_2 = -b_2. \quad (4.6.355)$$

Calcoliamo il secondo coefficiente del viriale, a_2 , per la tipica interazione intermolecolare che ha la forma seguente:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -\mu_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r \geq r_0 \end{cases} \quad (4.6.356)$$

che ha la forma di un hardcore più un'interazione attrattiva. Con questo potenziale possiamo calcolare:

$$b_2 = \frac{1}{2V V_T} \int d^3q_1 d^3q_2 f_{12}(r_{12}) \quad (4.6.357)$$

utilizzando il cambio di variabili:

$$\vec{q}_{cm} = \frac{1}{2} (\vec{q}_1 + \vec{q}_2) \quad , \quad \vec{x} = \vec{q}_1 - \vec{q}_2 \quad (4.6.358)$$

troviamo che:

$$\int d^3q_1 d^3q_2 f_{12}(r_{12}) = \int d^3q_{cm} \int d^3x f(r) \quad (4.6.359)$$

$$= V \int d^3x f(r) \quad (4.6.360)$$

e quindi che:

$$b_2 = \frac{1}{2V_T} \int d^3x f(r) \quad (4.6.361)$$

$$= \frac{1}{2V_T} \int d^3x \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) \quad (4.6.362)$$

passando in coordinate polari:

$$b_2 = \frac{2\pi}{V_T} \int_0^\infty dr r^2 \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right). \quad (4.6.363)$$

Tenendo conto della forma del potenziale, abbiamo:

$$b_2 = \frac{2\pi}{V_T} \left\{ - \int_0^{r_0} dr r^2 + \int_{r_0}^\infty dr r^2 \left(e^{\beta u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6} - 1 \right) \right\}. \quad (4.6.364)$$

Nel regime in cui:

$$\beta u_0 \ll 1 \quad (4.6.365)$$

cioè per alte temperature/basse densità, il secondo integrale si può approssimare come:

$$e^{\beta u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6} - 1 \sim \beta u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \quad (4.6.366)$$

e di conseguenza abbiamo:

$$b_2 \sim \frac{2\pi}{V_T} \left\{ -\frac{1}{3} r_0^3 + \beta u_0 r_0^6 \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^4} \right\} \quad (4.6.367)$$

$$\sim \frac{2\pi}{V_T} \left\{ -\frac{1}{3} r_0^3 + \beta u_0 \left(-\frac{1}{3} \right) \frac{1}{r^3} \Big|_{r_0}^{\infty} \right\} \quad (4.6.368)$$

$$= -\frac{2\pi}{3V_T} r_0^3 (1 - \beta u_0). \quad (4.6.369)$$

Inserendo questo risultato nell'equazione di stato, tenendo conto che $a_2 = -b_2$, otteniamo la prima correzione viriale nell'equazione di stato del gas quasi-ideale:

$$pV = kT \langle N \rangle \left(1 + \frac{2\pi}{3V_T} r_0^3 \left(1 - \frac{u_0}{kT} \right) \frac{V_T}{v} \right) \quad (4.6.370)$$

$$= kT \langle N \rangle \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \left(1 - \frac{u_0}{kT} \right) \right). \quad (4.6.371)$$

Per quanto vi siano forti approssimazioni in questa derivazione l'equazione di stato che abbiamo ottenuto è equivalente all'equazione di Van der Wals, che è fenomenologicamente valida nel regime considerato. Riscriviamo l'equazione come:

$$p = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} - \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \frac{u_0}{kT} \right) \quad (4.6.372)$$

$$p + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3 u_0}{v^2} = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \right). \quad (4.6.373)$$

Siccome abbiamo assunto una bassa densità e quindi:

$$\frac{r_0^3}{v} \ll 1 \quad (4.6.374)$$

si può vedere che:

$$p + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3 u_0}{v^2} \sim \frac{kT}{v} \left(1 - \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \right)^{-1} \quad (4.6.375)$$

$$= \frac{kT}{v} \frac{v}{v - \frac{2\pi}{3} r_0^3}. \quad (4.6.376)$$

In definitiva quindi abbiamo:

$$\left(p + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3 u_0}{v^2} \right) \left(v - \frac{2\pi}{3} r_0^3 \right) = kT \quad (4.6.377)$$

cioè che:

$$\left(p + \frac{A}{v^2} \right) (v - B) = kT \quad (4.6.378)$$

in cui abbiamo scritto:

$$A = \frac{2\pi}{3} r_0^3 u_0 \quad , \quad B = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \quad (4.6.379)$$

e quella che abbiamo è proprio l'equazione di stato di Van der Wals. Infatti avevamo scritto quest'ultimo come:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = NkT \quad (4.6.380)$$

quindi possiamo immediatamente riscrivere il tutto come:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) N(v - b) = NkT \quad (4.6.381)$$

in cui abbiamo:

$$A = \frac{a}{N^2} \quad , \quad B = \frac{b}{N}. \quad (4.6.382)$$

Ricordiamo l'interpretazione del parametro B era quello di volume per particella "escluso" a causa del size finito delle molecole. Effettivamente, il potenziale ci dice che il volume "escluso" per via dell'hardcore del potenziale, è una sferetta di diametro r_0 , quindi con volume:

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_0}{2}\right)^3 = \frac{B}{4}. \quad (4.6.383)$$

Il parametro A era attribuito all'effetto dell'interazione attrattiva, e questo è confermato dalla proporzionalità con u_0 . L'equazione di Van der Wals è dunque ottenuta da un'espansione perturbativa. Quando le interazioni diventano rilevanti rispetto all'energia termica kT , l'equazione non è più giustificata. Ecco perchè essa, come già discusso, porta a conclusioni non fisicamente accettabili al di sotto di una temperatura critica; in particolare viene violata la condizione di stabilità:

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T,N} \leq 0 \quad (4.6.384)$$

violazione che va curata con la costruzione di Maxwell, che corrisponde alla comparsa di una nuova fase. La transizione di fase non può essere catturata semplicemente da un'espansione perturbativa. Per ricavare esplicitamente la transizione meccanico-statistica sono necessarie soluzioni esatte.

Capitolo 5

Transizioni di fase del secondo ordine

5.1 I teoremi di Lee e Yang

Un'importante approccio alla comprensione di come emergano le transizioni di fase in meccanica statistica viene dalla teoria di Lee e Yang, che riguarda la struttura generale della funzione di partizione grancanonica. In particolare, i teoremi di Lee e Yang mostrano che le transizioni di fase possono emergere nel limite termodinamico $V \rightarrow \infty$. Ritorniamo all'espressione della funzione di partizione canonica per il gas interagente:

$$Z_{(N)} = \frac{1}{N!} \frac{1}{V_T^N} C_{(N)} \quad (5.1.1)$$

la funzione di partizione grancanonica è quindi:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{z}{V_T} \right)^N C_{(N)} \quad (5.1.2)$$

conviene introdurre la variabile:

$$y = \frac{z}{V_T} = \frac{e^{\beta\mu}}{V_T} \quad (5.1.3)$$

in termini della quale:

$$Q(T, V, y) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N}{N!} C_{(N)}. \quad (5.1.4)$$

Assumiamo che il potenziale intermolecolare abbia un core repulsivo; essendoci un volume escluso poichè ogni particella ha un volume proprio $v_0 \sim r_0^3$, finchè il volume V del sistema è finito anche il numero N di componenti è limitato:

$$C_{(N)} = 0 \quad \text{se } N > M \quad (5.1.5)$$

dove il numero massimo è $M \sim V/v_0$. Per V finito, dunque, la funzione gran-canonica Q è un polinomio di grado M in y :

$$Q = \sum_{N=0}^M \frac{y^N}{N!} C_{(N)} \quad (5.1.6)$$

il termine di ordine y^0 è 1, e i coefficienti $C_{(N)}$ sono tutti positivi. Di conseguenza, si ha:

$$Q > 1 \quad , \quad y \frac{\partial Q}{\partial y} > 1. \quad (5.1.7)$$

Inoltre, il polinomio Q si può fattorizzare nel piano complesso Q_y :

$$Q = \prod_{i=1}^M \left(1 - \frac{y}{y_i} \right) \quad (5.1.8)$$

e nessuna delle radici può essere reale e positiva. Poichè il potenziale gran-canonical è dato da:

$$\frac{1}{v} = - \frac{1}{kT} \frac{1}{v} z \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \Big|_{T,V} \quad (5.1.9)$$

siccome $y = z/V_T$, allora:

$$z \frac{\partial}{\partial z} \Big|_{T,V} = y \frac{\partial}{\partial y} \Big|_{T,V} \quad (5.1.10)$$

e per cui:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} y \frac{\partial}{\partial y} \log Q \Big|_{T,V}. \quad (5.1.11)$$

Da queste espressioni segue che pressione e densità sono funzioni regolari di y , e che:

$$p > 0 \quad , \quad \frac{1}{v} > 0 \quad , \quad \frac{\partial p}{\partial y} > 0 \quad , \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{v} \right) > 0. \quad (5.1.12)$$

Possiamo formalmente vedere ora y come funzione dipendente da (T, V, N) , ritornando al punto di vista canonico. Dalle proprietà precedenti segue la condizione di stabilità:

$$\frac{\partial p}{\partial v} < 0 \quad (5.1.13)$$

è sempre soddisfatta. Consideriamo ora il limite termodinamico $V \rightarrow \infty$. Avremo:

$$\frac{p}{kT} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \log (Q(T, V, y)) \right) \frac{1}{v} \quad (5.1.14)$$

$$= \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} y \frac{\partial}{\partial y} \log (T, V, y) \right) \quad (5.1.15)$$

in generale, il limite $V \rightarrow \infty$ e la derivazione rispetto a y non è detto che commutino. Ad esempio:

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} y \frac{\partial}{\partial y} \log(T, V, y) \right) \quad (5.1.16)$$

$$\neq y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{V} \log(Q(T, V, y)) \right) \quad (5.1.17)$$

$$\implies \frac{1}{v} \neq y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{p}{kT} \right) \quad (5.1.18)$$

a V finito, questa uguaglianza è valida ed è necessaria per stabilire le proprietà precedentemente viste. Tuttavia, Lee e Yang hanno mostrato, per i tipi di interazioni che stiamo considerando, i seguenti teoremi:

- Se $y \in R^+$ la funzione $\frac{1}{V} \log Q$ tende per $V \rightarrow \infty$ ad una funzione continua e monotona crescente in y , che non dipende dalla forma del volume V (a meno che la superficie esterna non cresca più rapidamente di $V^{2/3}$).
- In ogni regione R del piano complesso Q_y contenente una porzione dell'asse reale positivo, in cui non vi sono radici del polinomio Q , anche nel limite $V \rightarrow \infty$ le quantità:

$$\frac{1}{V} \log Q \quad , \quad y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{V} \log Q \right) \quad (5.1.19)$$

$$\left(y \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \left(\frac{1}{V} \log Q \right) \quad (5.1.20)$$

tendono a funzioni ben definite, analitiche in y . In R , il limite $V \rightarrow \infty$ e la derivazione $y \frac{\partial}{\partial y}$ commutano.

In altre parole, in R vale, come nel caso di V finito, vale la relazione:

$$\frac{1}{v} = y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{p}{kT} \right). \quad (5.1.21)$$

Valendo tutte le manipolazioni del caso con V finito, in R si giunge ad un'equazione di stato ben definita, tale che la condizione di stabilità $\frac{\partial p}{\partial V} < 0$ è rispettata.

In altre parole, in ogni regione R il sistema è in una specifica fase termodinamica. Per $V \rightarrow \infty$ anche il numero M delle radici y_i del polinomio Q_i tende ad infinito. La posizione di tali radici può portare ad un'accumulazione verso un punto dell'asse reale positivo.

Ad esempio, si potrebbe avere una situazione del tipo seguente: In ciascuna delle tre regioni R_1, R_2, R_3 separatamente valgono i teoremi di Lee e Yang. In tali regioni il sistema si trova in tre diverse fasi termodinamiche.

Dal teorema 1 di Lee e Yang sappiamo che la pressione rimane continua anche nei punti \bar{y}_1, \bar{y}_2 . Il teorema 2 si applica esplicitamente alle regioni R_i . Pertanto la densità:

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{V} \log Q \right) \quad (5.1.22)$$

in generale non sarà continua nei punti \bar{y}_i . La situazione sarà quindi quella rappresentata nei grafici di figura 5.1, 5.2 e 5.3. Invertendo la relazione tra $1/v$ ed y segue un diagramma (p, V) a fissata temperatura che mostra la transizione di fase al variare di T può succedere che per un certo valore critico T_c della temperatura una radice lasci l'asse reale positivo. In tal caso le regioni R_1 ed R_2 si uniscono e non si ha più la transizione di fase 1-2.

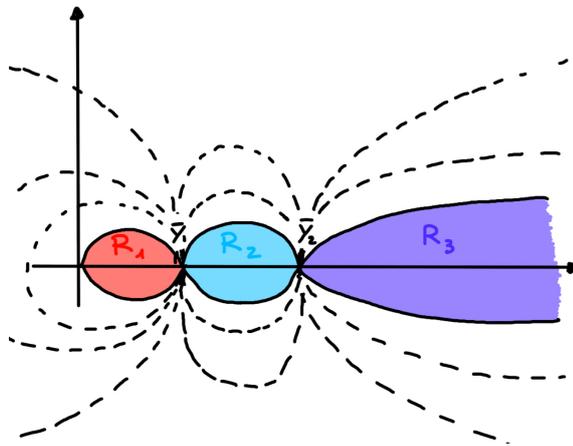


Figura 5.1

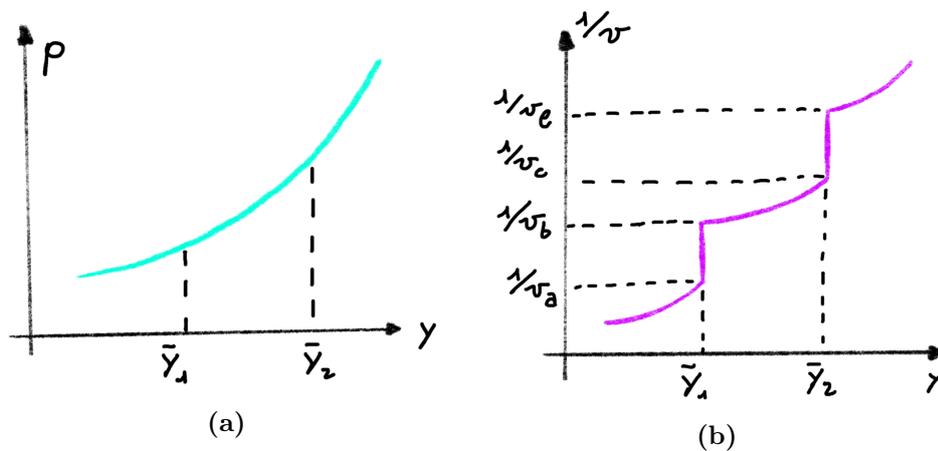


Figura 5.2

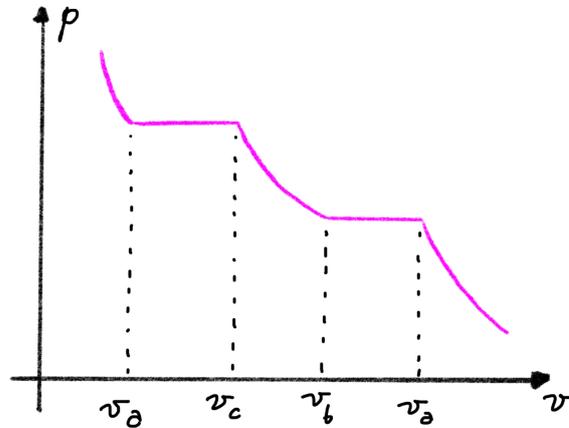


Figura 5.3

Notiamo che in ogni fase R_i la particolare equazione di stato determina una particolare espressione di $y(T, V, N)$ e quindi di $\mu(T, V, N)$, quando il potenziale chimico è visto come variabile indipendente. Nei punti \bar{y}_i di transizione i potenziali chimici di due fasi coincidono, che è esattamente quanto richiesto per la coesistenza di due fasi diverse.

Lee e Yang mostrarono rigorosamente questo meccanismo nel caso del modello interagente noto come "lattice gas model", isomorfo al modello di Ising.

5.2 Transizioni continue e rottura spontanea di simmetria

Finora abbiamo affrontato solo il tema delle transizioni di fase al primo ordine, in cui le fasi differiscono qualitativamente in modo profondo. Sono estremamente interessanti in vari ambiti e per varie ragioni anche le transizioni continue. In queste transizioni i concetti chiave sono la rottura spontanea di simmetria e di parametro d'ordine. L'Hamiltoniana microscopica è invariante rispetto ad un gruppo di simmetria G . Abbiamo che:

- Per $T > T_c$ lo stato macroscopico del sistema è invariante sotto la trasformazione G . Si è nella fase simmetrica (o disordinata).
- Per $T < T_c$ lo stato macroscopico ha un gruppo di invarianza $G' \in G$. Si è nella fase disordinata.

Definiamo parametro d'ordine un'osservabile che non è invariante sotto G e quindi ha valor medio nullo nella fase simmetrica:

$$\langle P \rangle = 0 \quad (5.2.1)$$

nella fase simmetrica, mentre:

$$\langle P \rangle \neq 0 \quad (5.2.2)$$

nella fase ordinata. Il prototipo di questa situazione è la transizione ferromagnete-paramagnete alla temperatura critica di Curie, in assenza di campo magnetico esterno.

5.3 Il modello di Ising

Il modello di Ising è un modello che cattura la transizione di fase ferromagnetica. Il fatto che anche un modello molto semplificato catturi correttamente le caratteristiche di questa transizione del secondo ordine è legato ad una caratteristica generale, molto importante, di tali transizioni. Tale caratteristica, detta universalità, riguarda il comportamento del sistema quando la temperatura tende a quella critica. Definendo la temperatura ridotta:

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (5.3.1)$$

le quantità termodinamiche seguono dagli andamenti di tipo potenza per $|t| \rightarrow 0$. Ad esempio, nella transizione ferromagnetica, avvicinandosi alla temperatura critica T_c della fase ordinata, la magnetizzazione spontanea M si annulla come:

$$M \sim (-t)^\beta. \quad (5.3.2)$$

La suscettività magnetica $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$ ed il calore specifico C_V , invece, divergono come:

$$\chi \sim |t|^{-\gamma} \quad , \quad C_V \sim |t|^{-\alpha} \quad (5.3.3)$$

gli esponenti α , β e γ sono detti *indici critici* e caratterizzano il comportamento del sistema nei pressi del punto critico. Essi non dipendono dai dettagli del sistema, ma da caratteristiche generali quali il pattern di rottura di simmetria:

$$G \longrightarrow G' \quad (5.3.4)$$

e la dimensionalità dello spazio.

Queste due caratteristiche generali determinano classi di universalità di sistemi fisici, i quali possono essere tra loro molto diversi come composizione microscopica, caratterizzata da un certo set di indici critici.

Vediamo nello specifico il modello di Ising. Nei materiali ferromagnetici reali gli atomi formano un reticolo più o meno regolare e sono dotati di spin, quindi di un momento magnetico μ_B . Tali momenti magnetici interagiscono tra di loro e con un eventuale campo magnetico esterno \vec{B} . Nel modello semplificato di Ising:

- Il reticolo è assunto essere regolare (noi lo assumiamo essere ipercubico).
- In ognuno degli N siti reticolari vi è una variabile dinamica:

$$S_i = \pm 1 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.3.5)$$

che rappresenta i due possibili autovalori della terza componente del momento magnetico se lo spin è $1/2$.

Un microstato del sistema corrisponde ad una collezione del set di variabili $\{S_i\}$. Vedi la figura 5.4. Il numero di microstati è 2^N . Per quanto riguarda le interazioni, si fa un'approssimazione molto drastica: due momenti magnetici S_i e S_j interagiscono solo se $\langle ij \rangle$ è un link del reticolo, cioè se S_i e S_j sono primi vicini. Le variabili S_i interagiscono anche con un campo magnetico esterno B :

$$h = B \mu_B. \quad (5.3.6)$$

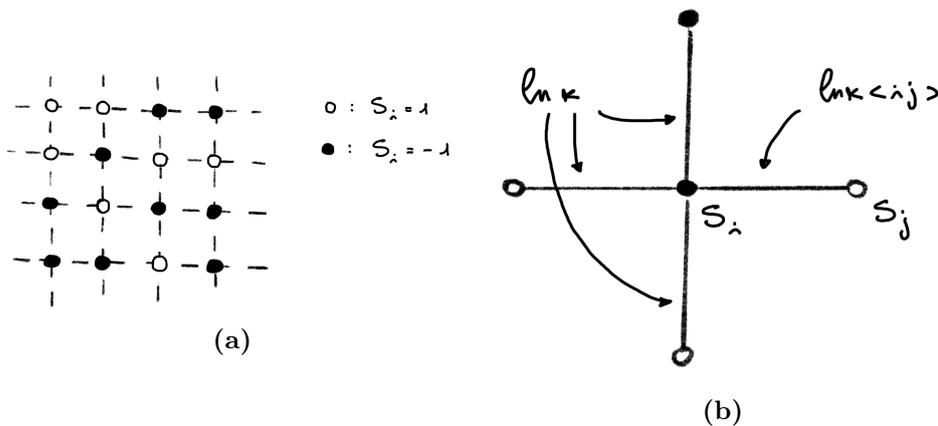


Figura 5.4

L'hamiltoniana è assunta essere:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (5.3.7)$$

il parametro microscopico J determina l'intensità dell'accoppiamento tra gli spin primi vicini. Per modellizzare un materiale ferromagnetico si pone:

$$J > 0 \quad (5.3.8)$$

l'energia è così più bassa se in un link $\langle ij \rangle$ i due spin S_i e S_j sono concordi, cioè se $S_i S_j = 1$. L'allineamento reciproco degli spin è dunque favorito.

Il secondo termine dell'Hamiltoniana favorisce energeticamente l'allineamento degli spin con il campo h . Lo stato fondamentale di minima energia è dunque:

- Se $h > 0$, quello in cui $S_i = 1, \forall i$.
- Se $h < 0$, quello in cui $S_i = -1, \forall i$.

In assenza di campo esterno, lo stato fondamentale è degenere: se $h = 0$, si ha sia $S_i = 1$ che $S_i = -1$. La funzione di partizione è data da:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H}. \quad (5.3.9)$$

Le variabili di controllo, oltre il numero dei siti N , sono la temperatura T e il campo esterno h , entrambe intensive. Siccome il modello è definito su un reticolo, il volume V non gioca alcun ruolo. Ponendo $Z(T, h, N) = e^{-\beta G(T, h, N)}$ la funzione G rappresenta il potenziale termodinamico appropriato alla scelta di variabili di controllo T, h, N .

La variabile estensiva coniugata al campo h è la magnetizzazione totale M , che si ottiene dall'energia libera:

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z}{\partial h} \right)_{T, N} \quad (5.3.10)$$

essa rappresenta il valore medio della somma delle variabili di spin. Infatti:

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial h} \right)_{T, N} \quad (5.3.11)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial h} \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H} \quad (5.3.12)$$

$$= -\frac{1}{Z} \sum_{\{S_i\}} \frac{\partial H}{\partial h} e^{-\beta H} \quad (5.3.13)$$

utilizzando l'espressione dell'hamiltoniana:

$$M = \sum_{\{S_i\}} \left(\sum_i S_i \right) \frac{e^{-\beta H}}{Z} = \langle \sum_i S_i \rangle. \quad (5.3.14)$$

Consideriamo il caso in cui il campo esterno sia nullo, ovvero $h = 0$. L'hamiltoniana si riduce a:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \quad (5.3.15)$$

ed è invariante sotto l'operazione di parità Π :

$$\Pi : S_i \longrightarrow -S_i \quad \forall i \quad (5.3.16)$$

Quest'operazione genera un gruppo \mathbb{Z}_2 , dato che $\Pi^2 = \mathbb{1}$. L'osservabile:

$$\sum_i S_i \quad (5.3.17)$$

di cui la magnetizzazione è il valor medio, rappresenta un parametro d'ordine. Essa infatti non è invariante sotto \mathbb{Z}_2 :

$$\Pi : \sum_i S_i \longrightarrow -\left(\sum_i S_i\right). \quad (5.3.18)$$

Un valore medio M non nullo segnala la rottura della simmetria \mathbb{Z}_2 . Se il numero di siti N è fissato, non vi è rottura spontanea della simmetria. Infatti $S_i = \pm 1$, sommare su tutte le possibili configurazioni degli S_i o degli $\tilde{S}_i = -S_i$ è esattamente equivalente. Dunque possiamo riscrivere la magnetizzazione come:

$$M = \sum_{\tilde{S}_i} \left(\sum_i S_i \right) \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (5.3.19)$$

$$= \sum_{\tilde{S}_i} \left(-\sum_i \tilde{S}_i \right) \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (5.3.20)$$

dove, nel secondo passaggio, abbiamo tenuto conto dell'invarianza di H sotto il rimpiazzamento $S_i \rightarrow \tilde{S}_i = -S_i$. Ora, le variabili $\{\tilde{S}_i\}$ nell'espressione finale sono mute, in quanto sommate, per cui possiamo richiamarle S_i e trovare così:

$$M = -\sum_{\{S_i\}} \left(\frac{e^{-\beta H}}{Z} \right) = -M \quad (5.3.21)$$

da cui segue che:

$$M = 0. \quad (5.3.22)$$

Le manipolazioni sulle somme effettuate per giungere a questo risultato sono certamente valide a N finito: tutte le sommatorie hanno finiti termini. Nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$ sorgono questioni di condizioni al contorno e di convergenza che in linea di principio possono invalidare le manipolazioni e permettere che emrga una fase ordinata in cui $M \neq 0$ e la simmetria \mathbb{Z}_2 è rotta.

Questo è analogo a quanto asserisce la teoria di Lee e Yang: le transizioni di fase sono legate a punti di non analiticità della funzione di partizione. Siccome i singoli addendi della funzione di partizione sono analitici in β , tale è anche la loro somma, a meno che non vi siano infiniti addendi e la somma diventi una serie.

In presenza del campo esterno h , la parità \mathbb{Z}_2 mappa il modello microscopico in un modello con campo $-h$:

$$H(\{S\}_i, h) = H(\{\tilde{S}\}_i, -h). \quad (5.3.23)$$

Resta vero che:

$$\sum_{\{S_i\}} = \sum_{\{\tilde{S}_i\}} \quad (5.3.24)$$

e questo implica facilmente che:

$$Z(T, h, N) = Z(T, -h, N) \quad (5.3.25)$$

e quindi:

$$G(T, h, N) = G(T, -h, N) \quad (5.3.26)$$

e ancora per la magnetizzazione:

$$M(T, h, N) = -M(T, -h, N). \quad (5.3.27)$$

Il modello di Ising, per quanto semplificato, cattura l'essenza della rottura spontanea della simmetria \mathbb{Z}_2 . Vedremo che esso prevede, per reticoli in dimensione $d > 1$, la transizione di fase ferromagnetica e la presenza di una fase ordinata.

5.4 Lattice gas model e modello di Ising

Il modello di Ising è isomorfo ad un modello semplificato di gas classico interagente, detto lattice gas model, usato come punto di partenza per lo studio delle transizioni gas-liquido. Si possono, con idee analoghe, costruire modelli più raffinati e complessi.

Lo spazio occupato dal gas è suddiviso in celle elementari di volume v_0 . Tale volume corrisponde al "volume escluso" dalla presenza di un hard core repulsivo nel potenziale intermolecolare. In ogni cella, dunque, vi può essere al più una particella. Se V è il volume occupato dal gas, $V = N v_0$, dove N è il numero di celle.

La parte attrattiva del potenziale che decade con la distanza è simulata assumendo che l'energia associata alla presenza di due particelle in celle "prime vicine", sia $-\epsilon$.

In questa trattazione si trascura l'energia cinetica delle particelle; il modello va dunque applicato per temperature non troppo alte. Nell'ensemble grancanonico, il numero di particelle può fluttuare, e ogni microstato corrisponde a una collezione di numeri di occupazione:

$$\{n_i\} \quad i = 1, \dots, N \quad n_i = 0, 1. \quad (5.4.1)$$

L'energia totale è il numero di particelle del microstato $\{n_i\}$ sono:

$$E = -\epsilon \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j \quad , \quad n = \sum_i n_i \quad (5.4.2)$$

la funzione di partizione grancanonica è quindi:

$$Q(T, V, \mu) = \sum_{\{n_i\}} \exp \left\{ \beta \epsilon \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j + \beta \mu \sum_i n_i \right\}. \quad (5.4.3)$$

La corrispondenza con il modello di Ising si può dedurre dalla figura 5.5. Le celle fondamentali del lattice gas model sono quelle del reticolo duale a quello su cui è definito il modello di Ising. Ad una cella occupata ($n_i = 1$) corrisponde un sito con "spin-up" ($S_i = 1$), ad una cella vuota ($n_i = 0$) corrisponde un sito con "spin-down" ($S_i = -1$). Esplicitamente:

$$s_i = 2n_i - 1 \quad \longleftrightarrow \quad n_i = \frac{s_i + 1}{2} \quad (5.4.4)$$

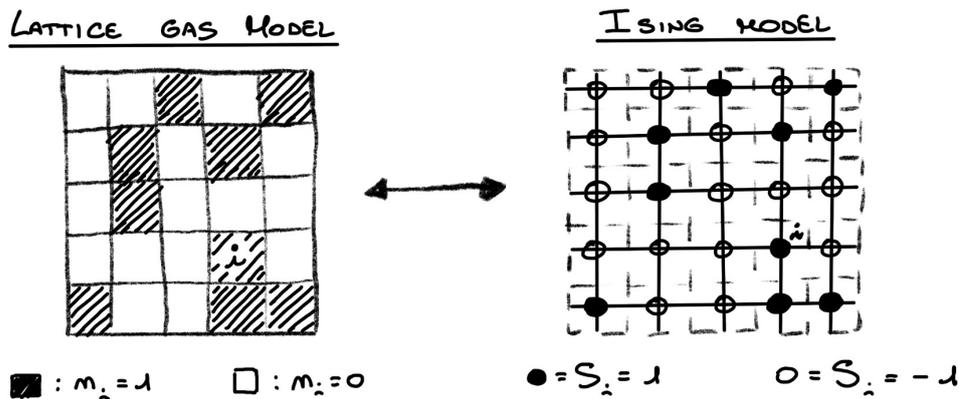


Figura 5.5: Corrispondenza tra il modello di Ising e il lattice gas model.

Sotto questa corrispondenza, l'esponente nella funzione di partizione grancanonica diviene:

$$\beta \epsilon \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j + \beta \mu \sum_i n_i = \beta \left(\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + \left(\frac{\epsilon}{2} q + \frac{\mu}{2} \right) + N \left(\frac{\epsilon}{8} q + \frac{\mu}{2} \right) \right) \quad (5.4.5)$$

$$= \beta H + \text{cost} \quad (5.4.6)$$

dove H è l'hamiltoniana del modello di Ising, con parametri:

$$J = \frac{\epsilon}{4} \quad , \quad h = \frac{1}{2} (\mu + \epsilon q) \quad (5.4.7)$$

qui q è il numero di coordinazione del reticolo, cioè il numero di siti primi vicini di un dato sito. Lo shift costante dell'energia è irrilevante, viene riassorbito nella normalizzazione della funzione di partizione e non influenza la probabilità di microstati e quindi i valori medi delle osservabili. Dunque il lattice gas model e il modello di Ising sono equivalenti. Quindi:

$$Q(T, V, \mu) = \text{cost} \cdot Z(T, N, h). \quad (5.4.8)$$

Il numero medio di particelle nel lattice gas è:

$$\langle N_{part} \rangle = \left\langle \sum_i n_i \right\rangle \quad (5.4.9)$$

$$= \frac{1}{2} \left\langle \sum_i (S_i + 1) \right\rangle \quad (5.4.10)$$

$$= \frac{M + N}{2} \quad (5.4.11)$$

Il comparire di una magnetizzazione nel modello di Ising corrisponde nel lattice gas model ad una condensazione delle particelle in fase liquida.

5.5 Il modello di Ising in $d = 1$

Consideriamo un reticolo unidimensionale, raffigurato in figura 5.6, cioè una catena di spin. Scegliamo, per semplicità, condizioni al contorno periodiche, corrispondenti ad una catena chiusa, quindi:

$$S_{N+i} = S_i \quad \forall i. \quad (5.5.1)$$

La funzione di partizione del modello interagente di Ising su questo reticolo

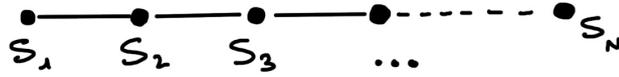


Figura 5.6: Catena di spin.

si può calcolare esattamente. Abbiamo:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ \beta J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + \beta h \sum_i S_i \right\} \quad (5.5.2)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ \beta J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} + \frac{\beta h}{2} \left(\sum_i S_i + \sum_i S_{i+1} \right) \right\} \quad (5.5.3)$$

dove abbiamo tenuto conto della struttura a catena implica:

$$\sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j = \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} \quad (5.5.4)$$

poichè solo i siti con indice che differisce di 1 sono primi vicini. Abbiamo inoltre riscritto in modo simmetrico tra S_i e S_{i+1} il secondo termine all'esponente. Così abbiamo:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ \beta J S_i S_{i+1} + \frac{\beta h}{2} S_i + \frac{\beta h}{2} S_{i+1} \right\} \quad (5.5.5)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \prod_i \mathcal{T}_{S_i, S_{i+1}} \quad (5.5.6)$$

$$= \sum_{S_1, \dots, S_N} \mathcal{T}_{S_1, S_2} \mathcal{T}_{S_2, S_3} \cdots \mathcal{T}_{S_N, S_1} \quad (5.5.7)$$

se vediamo $\mathcal{T}_{S_i, S_{i+1}}$ come gli elementi di una matrice 2×2 :

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} e^{\beta J + \beta h} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J - \beta h} \end{pmatrix} \quad (5.5.8)$$

detta **transfer matrix** del sistema. Quindi la precedente somma è una traccia:

$$Z = \text{Tr} \{ \mathcal{T}^N \}. \quad (5.5.9)$$

La matrice \mathcal{T} può essere diagonalizzata risolvendo l'equazione secolare che fornisce gli autovalori:

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left(\cosh(\beta h) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right) \quad (5.5.10)$$

con $\lambda_+ > \lambda_-$. Siccome:

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N \quad (5.5.11)$$

$$= \lambda_+^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right) \quad (5.5.12)$$

Nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$, dato che $\lambda_-/\lambda_+ < 1$, si ha semplicemente:

$$Z \sim \lambda_+^N \quad (5.5.13)$$

da cui si ottiene l'energia libera:

$$G = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (5.5.14)$$

$$= -N \left\{ J + \frac{1}{\beta} \log \left(\cosh(\beta h) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right) \right\} \quad (5.5.15)$$

da cui si ricava la magnetizzazione:

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T,N} \quad (5.5.16)$$

$$= N \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}} \quad (5.5.17)$$

in assenza di campo esterno:

$$M(h = 0) = 0 \quad (5.5.18)$$

sempre: la magnetizzazione spontanea è sempre nulla, si è sempre nella fase disordinata in cui la simmetria \mathbb{Z}_2 è preservata. Vedremo in seguito che per reticoli in d dimensioni con $d > 1$, si ha la transizione di fase ferromagnetica. In $d = 1$ l'influsso dei termini di accoppiamento, che tendono ad ordinare il sistema, è troppo debole perchè ogni sito ha solo due primi vicini.

5.6 Modello di Ising e sistemi quantici a 2 stati

Il metodo della matrice di trasferimento per il modello di Ising in $d = 1$ illustra una importante relazione generale, quella tra un modello meccanico-statistico classico d -dimensionale e uno quantistico in dimensione $d - 1$. Nel caso in questione $d = 1$, per cui la relazione è con un sistema quantistico 0-dimensionale, cioè un usuale sistema in meccanica quantistica, altrimenti avremmo una teoria di campo.

Tale sistema ha uno spazio di Hilbert bidimensionale, con stati:

$$|S\rangle \quad S = \pm 1 \quad (5.6.1)$$

ed un operatore hamiltoniano della forma:

$$\hat{H} = -\Delta \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.6.2)$$

$$= -\Delta \sigma^1 - \epsilon \sigma^3 \quad (5.6.3)$$

dove nel secondo step abbiamo introdotto le usuali matrici di Pauli. Un sistema siffatto può corrispondere ad un elettrone in un mezzo che può stare in due diversi stati localizzati ed interagire con un campo elettrico esterno.

La funzione di partizione per questo sistema quanto-meccanico è:

$$\hat{Z} = \text{Tr} \left\{ e^{-\frac{\tau}{\hbar} \hat{H}} \right\} \quad (5.6.4)$$

dove τ è la lunghezza dell'intervallo di tempo euclideo compattificato, cioè con condizioni al contorno periodiche. Possiamo applicare la trattazione sviluppata da Feynman per introdurre il path integral in Meccanica Quantistica.

Scriviamo:

$$\hat{Z} = \text{Tr} \left\{ \left(e^{-\frac{\tau}{\hbar N} \hat{H}} \right)^N \right\} \quad (5.6.5)$$

$$= \text{Tr} \left\{ \hat{T}^N \right\} \quad (5.6.6)$$

$$= \sum_{S_1, S_2, \dots, S_N} \hat{T}_{S_1, S_2} \dots \hat{T}_{S_N, S_1} \quad (5.6.7)$$

nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$ abbiamo utilizzato la relazione di BCH:

$$\hat{T} = \exp \left\{ -\frac{\tau}{\hbar N} (-\Delta \sigma^1 - \epsilon \sigma^3) \right\} \quad (5.6.8)$$

$$= e^{\frac{\tau}{\hbar N} \Delta \sigma^1} e^{\frac{\tau}{\hbar N} \epsilon \sigma^3} \left(1 + \mathcal{O} \left(\frac{1}{N^2} \right) \right) \quad (5.6.9)$$

ovvero, possiamo trascurare la non commutatività dei due operatori σ^1 e σ^3 . In altri termini, nel limite $N \rightarrow \infty$ possiamo vedere \hat{T} come un oggetto classico e calcolare in modo semplice i suoi elementi di matrice $\hat{T}_{S_i, S_{i+1}}$. Il risultato è:

$$\hat{T}_{S_i, S_{i+1}} = \sqrt{\frac{\tau \Delta}{\hbar N}} \exp \left\{ -\log \left(\sqrt{\frac{\tau \Delta}{\hbar N}} \right) S_i S_{i+1} + \frac{\tau \epsilon}{2\hbar N} (S_i + S_{i+1}) \right\} \quad (5.6.10)$$

con N grande. Ponendo:

$$\beta J = -\log \sqrt{\frac{\tau \Delta}{\hbar N}} \quad , \quad \beta h = \frac{\tau \epsilon}{\hbar N} \quad (5.6.11)$$

abbiamo:

$$\hat{T}_{S_i, S_{i+1}} = \text{cost} \cdot \mathcal{T}_{S_i, S_{i+1}} \quad (5.6.12)$$

dove al secondo membro abbiamo la matrice di trasferimento del modello di Ising. Anche per la funzione di partizione:

$$\hat{Z} \sim Z. \quad (5.6.13)$$

L'interpretazione dell'espressione:

$$\hat{Z} = \text{Tr} \left\{ \hat{T}^N \right\}$$

è quella di una somma sulle storie (tempo). Vedi la figura 5.7. Quindi una collezione $\{S_i\}$ corrisponde ad una traiettoria $s(\tau)$ discretizzata e la somma sugli spin è una somma sulle traiettorie possibili. Il prodotto $\hat{T}_{S_1, S_2} \dots \hat{T}_{S_N, S_1}$ fornisce il peso esponenziale $\sim e^{-S/h}$ della specifica

traiettoria. Dunque:

$$\hat{Z} = \text{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{T}}^N \right\} \quad (5.6.14)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \prod_i \hat{\mathcal{T}}_{S_i, S_{i+1}} \quad (5.6.15)$$

$$\sim \int \mathcal{D}_{s(\tau)} e^{-\frac{S}{\hbar}}. \quad (5.6.16)$$

La trattazione del modello di Ising tramite il metodo della matrice di trasferimento corrisponde dunque ad una riformulazione in termini di un sistema quantistico in cui la matrice di trasferimento pesa l'evoluzione del sistema da uno stato S_i ad uno S_{i+1} . Con questo metodo è possibile risolvere esattamente il modello di Ising in due dimensioni con campo esterno nullo. Tale soluzione mostra l'emergere di una transizione di fase.

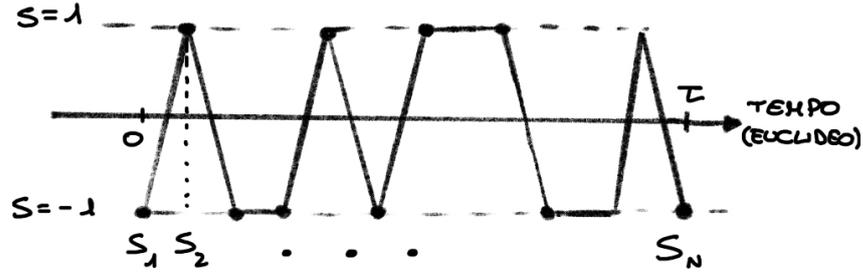


Figura 5.7: Interpretazione \hat{Z} .

5.7 Modello di Ising ad alta temperatura

La tecnica che svilupperemo è applicabile quando il modello è definito su un reticolo di un qualsiasi grafo G , caratterizzato dai suoi N nodi su cui siano definite le variabili $S_i = \pm 1$ e dai suoi L links che collegano i nodi contigui.

Se il reticolo G è regolare, cioè se in ogni nodo entra lo stesso numero q di links, si ha:

$$L = \frac{Nq}{2} \quad (5.7.1)$$

ad ogni link è associato il fattore:

$$e^{\beta J S_i S_j} = e^{K S_i S_j} \quad (5.7.2)$$

dove abbiamo introdotto il parametro $K = \beta J$ per semplicità di scrittura. Vale la seguente identità:

$$e^{K S_i S_j} = \cosh K + S_i S_j \sinh K \quad (5.7.3)$$

$$= \cosh K \left(1 + S_i S_j \tanh K \right). \quad (5.7.4)$$

conviene introdurre la notazione $v = \tanh K$ e, per $h = 0$, otteniamo la funzione di partizione:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ K \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \right\} \tag{5.7.5}$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \exp \{ K S_i S_j \} \tag{5.7.6}$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \left[\cosh K (1 + S_i S_j v) \right] \tag{5.7.7}$$

$$= (\cosh K)^L \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + S_i S_j v) \tag{5.7.8}$$

il prodotto sui links contiene 2^L termini di cui può essere data una rappresentazione grafica introducendo la notazione in figura 5.8 per due possibili contributi di un link. L'espansione del prodotto corrisponde all'espansione nei possibili sottografi di link attivi. Ad esempio, se G è una catena chiusa unidimensionale con $N = 3$ che ha $L = 3$, vi sono 8 termini, raffigurati in figura 5.9.

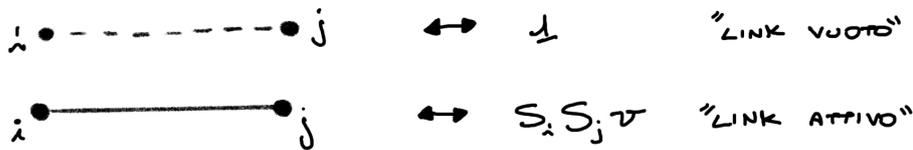


Figura 5.8

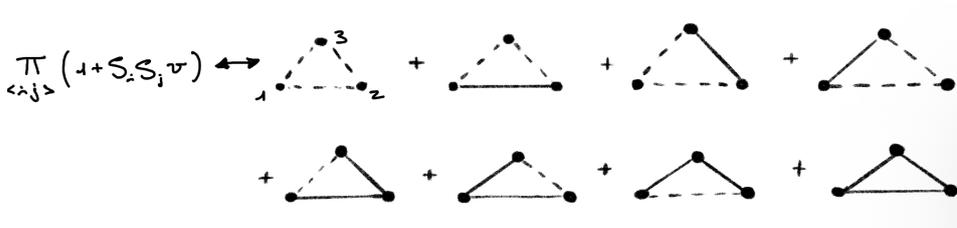


Figura 5.9

Focalizziamoci su un generico contributo di questa espansione. Nella funzione di partizione esso va sommato su tutti i possibili valori delle variabili S_i . Per un dato nodo i , se n_i è il numero di link attivi che entrano in tale nodo, avremo la somma:

$$\sum_{S_i=\pm 1} (S_i)^{n_i} = \begin{cases} 0 & n_i \text{ dispari} \\ 2 & n_i \text{ pari.} \end{cases} \tag{5.7.9}$$

Alla funzione di partizione contribuiscono esclusivamente i sottografi in cui in ogni nodo entra un numero pari di link attivi. Ci si rende facilmente conto che tali configurazioni sono poligoni chiusi. Un dato poligono chiuso di lunghezza l (ovvero contenente l link attivi) contribuisce con:

$$2^N v^l \quad (5.7.10)$$

Infatti, per ogni sito del reticolo si ha un contributo 2 poichè o non entrano link o ne entra un numero pari, inoltre per ogni link si ha un fattore v . In definitiva possiamo organizzare la funzione di partizione come segue:

$$Z = 2^N (\cosh K)^L \sum_{l=0}^L g_l v^l \quad (5.7.11)$$

dove g_l è il numero due distinti poligoni di lunghezza l (anche non connessi) che possono essere tracciati su un certo grafo. Il parametro di sviluppo $v = \tanh K = \tanh \beta J$ è piccolo quando βJ è piccolo, oltremodo quando l'energia termica kT è molto maggiore della tipica energia di legame:

$$\beta J \leq 1 \quad \longleftrightarrow \quad kT \gg 1 \quad (5.7.12)$$

l'espressione è perciò uno sviluppo ad alte temperature. Per una catena unidimensionale chiusa in cui $L = N$, l'unico poligono regolare chiuso è la catena stessa, per cui:

$$Z = 2^N (\cosh K)^N (1 + v^N) \quad (5.7.13)$$

$$= 2^N (\cosh K)^N (1 + \tanh K^N) \quad (5.7.14)$$

$$= 2^N (\cosh K)^N + 2^N (\sinh K)^N \quad (5.7.15)$$

$$= \lambda_+^N + \lambda_-^N. \quad (5.7.16)$$

Per reticoli regolari (in d dimensioni) abbiamo visto che $L = Nq/2$. Il reticolo quadrato in $d = 2$ ha $q = 4$. Vedi la figura 5.10. In d dimensioni si ha $q = 2d$.

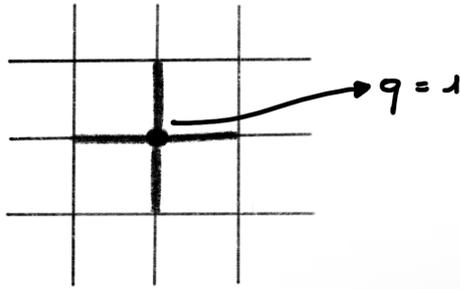


Figura 5.10

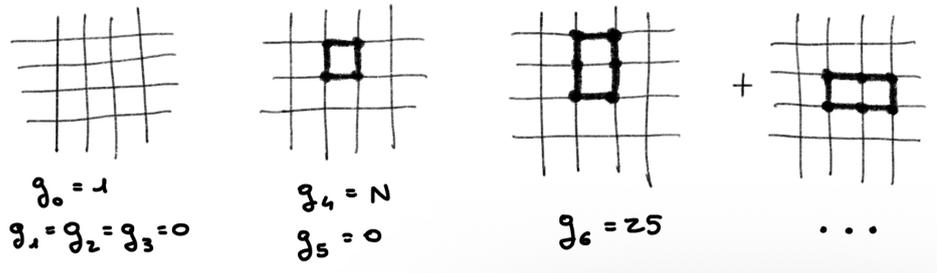


Figura 5.11

Per il reticolo quadrato in $d = 2$, i primi coefficienti combinatori g_l sono raffigurati in figura 5.11.

Quindi, per questo reticolo, la funzione di partizione si scrive come:

$$Z = 2^N (\cosh K)^{2N} \left(1 + N(\tanh K)^4 + 2N(\tanh K)^6 + \dots \right). \quad (5.7.17)$$

L'espansione perturbativa ad alta temperatura non è di per sè in grado di descrivere l'eventuale transizione di fase, ameno di saperla risommare esattamente. Tuttavia progressi verso la determinazione di una transizione di fase possono essere fatti grazie alla possibilità di organizzare la funzione di partizione in modo alternativo tramite uno sviluppo a bassa temperatura e alle relazioni di dualità tra i due regimi.

5.8 Modello di Ising a bassa temperatura

Riconsideriamo la funzione di partizione:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \exp\{K S_i S_j\} \quad (5.8.1)$$

Per un determinato microstato $\{S_i\}$, sia n il numero di link i, j per cui $S_i S_j = -1$, cioè il numero di coppie di spin primi vicini antiparalleli. Il numero di link $\langle ij \rangle$ con spin paralleli $S_i S_j = 1$, è data da:

$$L - n \quad (5.8.2)$$

in cui L è il numero totale di links. Abbiamo allora:

$$\prod_{\langle ij \rangle} \exp\{K S_i S_j\} = (e^K)^{L-n} (e^{-K})^n = e^{KL} e^{-2nK}. \quad (5.8.3)$$

Se denotiamo con \tilde{g}_n il numero di configurazioni distinte contenenti che contengono n coppie contigue antiparallele, la funzione di partizione si può scrivere come:

$$Z = 2e^{LK} \sum_n \tilde{g}_n e^{-2nK} = 2e^{LK} \sum_n \tilde{g}_n \tilde{v}^n. \quad (5.8.4)$$

Il fattore 2 overall è dovuto al fatto che ogni configurazione con n coppie antiparallele ammette due realizzazioni, collegate tra di loro dalla simmetria \mathbb{Z}_2 : $S_i \longleftrightarrow -S_i$, cioè dallo scambio di tutti gli spin up con spin down e viceversa. Il parametro di sviluppo è ora:

$$\tilde{v} = e^{-2K} \quad (5.8.5)$$

è piccolo quando $K = \beta J \gg 1$, cioè quando:

$$kT \ll J \quad (5.8.6)$$

Si tratta quindi di uno sviluppo a bassa temperatura/strong coupling. Il termine leading $n = 0$, richiede l'assenza di coppie antiparallele, cioè tutti gli spin allineati, per cui:

$$\tilde{g}_0 = 1 \quad (5.8.7)$$

con le 2 realizzazioni che sono i due microstati degeneri di energia minima raffigurati in figura 5.12.

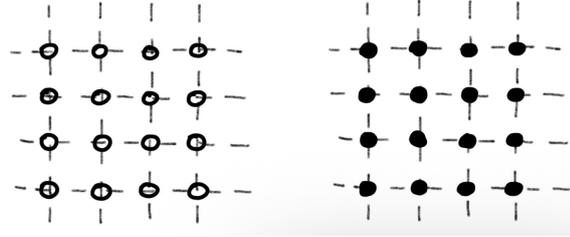


Figura 5.12

I termini successivi dello sviluppo sono via via più disordinati per l'introduzione di spin flippati, cioè con segno opposto. Nel caso del reticolo quadrato $d = 2$ il flip di uno spin, che può avvenire in uno qualsiasi degli N siti, introduce 4 coppie antiparallele, raffigurate in figura 5.13, e tali per cui:

$$\tilde{g}_1 = \tilde{g}_2 = \tilde{g}_3 = 0 \quad , \quad \tilde{g}_4 = N. \quad (5.8.8)$$

Non è possibile avere 5 coppie antiparallele, mentre flipmando due spin contigui, cosa che si può fare in $2 - N$ modi diversi, si ottengono 6 coppie antiparallele: più ovviamente le configurazioni \mathbb{Z}_2 -simmetriche rispetto a queste, raffigurate in figure 5.14.

Dunque:

$$\tilde{g}_5 = 0 \quad , \quad \tilde{g}_6 = 2N \quad (5.8.9)$$

per questo reticolo abbiamo dunque:

$$Z = 2 e^{2NK} \left(1 + N \tilde{v}^4 + 2N \tilde{v}^6 + \dots \right) \quad (5.8.10)$$

$$= 2 e^{2NK} \left(1 + N e^{-8K} + 2N e^{-12K} + \dots \right) \quad (5.8.11)$$

in cui abbiamo utilizzato $L = 2N$.

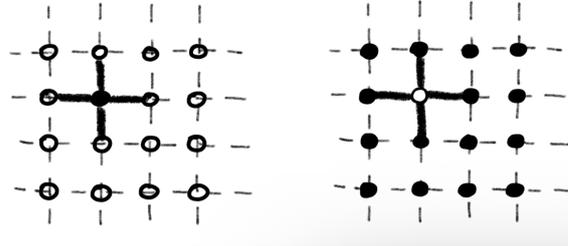


Figura 5.13

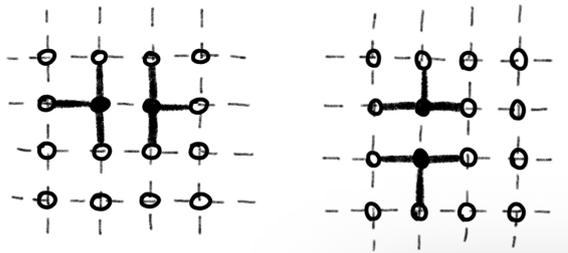


Figura 5.14

5.9 L'argomento di Peierls

Nel 1936 Peierls mostrò per la prima volta che il modello di Ising ammette una transizione di fase ordinata in dimensione $d \geq 2$. Nel limite termodinamico, lo stato macroscopico del sistema all'equilibrio avrà energia libera G minima. Una fase ordinata può esistere se lo stato ordinato è stabile rispetto alle fluttuazioni termiche, ovverosia se queste ultime non abbassano l'energia libera.

Cominciamo dal caso $d = 1$. Vedi la figura 5.15.



Figura 5.15

Partendo da uno stato completamente ordinato, ad esempio: fissiamo un sito (uno qualsiasi) e ci chiediamo se fluttuazioni che portano ad una configurazione in cui tale spin è flippato alzano o abbassano l'energia libera. La variazione di energia libera è:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S \quad (5.9.1)$$

nello stato precedentemente considerato, $E_0 = -NJ$ perchè tutte le coppie contigue sono parallele mentre l'entropia è nulla, in quanto è possibile

un'unica configurazione. Le configurazioni con lo spin flippato che hanno la minima variazione di energia sono quelle in cui si crea un'isola di spin flippati che comprende il sito scelto. Vedi la figura 5.16.

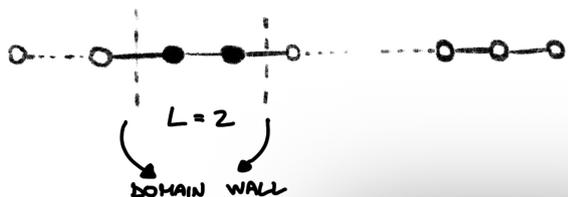


Figura 5.16

Qualsiasi sia la lunghezza L di tale isola, la variazione energetica rispetto allo stato di partenza è pari a:

$$\Delta E = 4J \quad (5.9.2)$$

perchè si hanno ora due coppie contigue antiparallele e per ciascuna delle quali il contributo all'energia è J invece $-J$. Vi sono L modi di sistemare un'isola di lunghezza L in modo che comprenda lo spin fissato, per cui ora l'entropia è non nulla e si ha:

$$\Delta S = k \log L \quad (5.9.3)$$

dunque:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S \quad (5.9.4)$$

$$= 4J - kT \log L \quad (5.9.5)$$

per qualsiasi $T > 0$, esiste L tale che la creazione di un'isola di lunghezza L che flippa uno spin arbitrariamente scelto abbassa l'energia libera. Lo stato ordinato non è dunque termodinamicamente stabile. Il modello unidimensionale non ammette dunque una fase ordinata, come già visto in precedenza dalla soluzione esatta.

Le cose cambiano in $d = 2$. Consideriamo un'isola di spin flippati che contenga un sito arbitrariamente scelto, raffigurato in figura 5.17.

Il numero di coppie contigue antiparallele è pari al numero di link che attraversano la "domain wall" che racchiude l'isola. Introducendo il reticolo duale, i cui vertici sono nel centro delle facce del reticolo originario, se la domain wall è una poligonale fatta di L segmenti nel reticolo duale, essa è attraversata da L links del reticolo originario. Dunque:

$$\Delta E = 2LJ \quad (5.9.6)$$

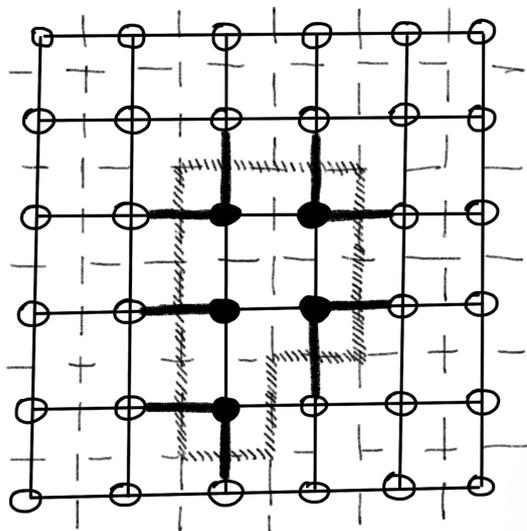


Figura 5.17

poichè si ha una variazione di $2J$ per ogni coppia antiparallela. Dal numero $W(L)$ di isole di perimetro L che contengono il sito fissato si può dare una stima superiore. Innanzitutto, il sito fissato, trasladando l'isola, può essere uno qualsiasi degli spin flippati. Il numero di spin flippati è l'area A dell'isola, cioè il numero di facce del reticolo duale contenute all'interno della domain wall. Abbiamo:

$$A \leq \frac{L^2}{4\pi} \quad (5.9.7)$$

poichè la figura con l'area maggiore è un cerchio di raggio $L/2\pi$. Inoltre possiamo avere $\sigma(L)$ diverse forme dell'isola, per le quali possiamo dire che:

$$\sigma(L) \leq 3^L \quad (5.9.8)$$

perché ad ogni step possiamo muoverci in 3 direzioni, ma questa è una stima superiore perchè non tutte le scelte sono libere, dato che la curva deve chiudersi. In definitiva:

$$W(L) \leq \frac{L^2}{4\pi} 3^L \quad (5.9.9)$$

quindi:

$$\Delta S \leq k \log W(L) \quad (5.9.10)$$

$$\leq kL \log 3 + \mathcal{O}(\log L) \quad (5.9.11)$$

per cui:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S \quad (5.9.12)$$

$$\geq (2J - kT \log 3) L. \quad (5.9.13)$$

Si ha dunque una vera competizione tra il termine energetico e quello entropico, poichè entrambi scalano con L . Fissato il coupling J , per kT sufficientemente piccolo si ha sempre $\Delta G \geq 0$, cioè lo stato ordinato è stabile e si ha una fase ordinata a bassa temperatura. Conclusioni analoghe valgono per $d > 2$.

5.10 La dualità di Kramers-Wannier

Consideriamo ancora il modello di Ising su un reticolo quadrato in $d = 2$. Un generico termine di ordine l nello sviluppo per alte temperature corrisponde ad una collezione di poligoni formati da l link attivi in totale.

Possiamo anche vedere tale figura come un insieme di domain wall, di lunghezza l , per il reticolo duale. Vedi figura 5.18. Ad esempio: Abbiamo detto che una domain wall di lunghezza l implica la presenza di l coppie contigue antiparallele, cioè rappresenta un termine di ordine l nello sviluppo a bassa temperatura.

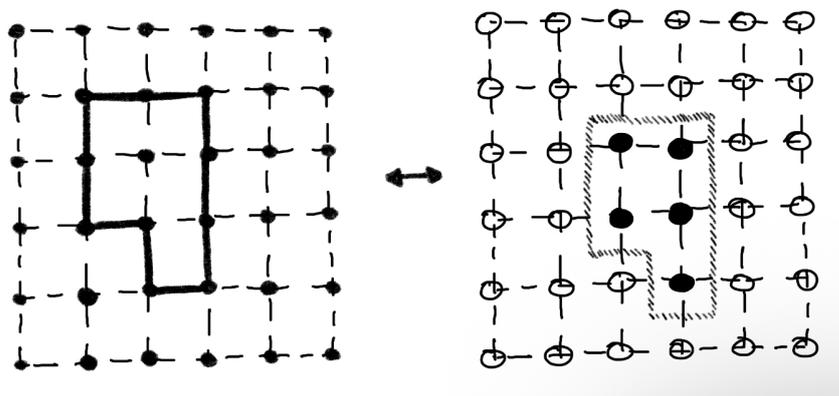


Figura 5.18

I termini di ordine l negli sviluppi ad alta e bassa temperatura sono dunque in corrispondenza biunivoca, e la loro molteplicità coincide:

$$g_l = \tilde{g}_l \quad (5.10.1)$$

possiamo dunque connettere l'espansione ad alte temperature:

$$Z(K) = (2 \cosh^2 K)^N \sum_l g_l v^l \quad (5.10.2)$$

con un dato valore di K e con $v = \tanh K$, con l'espansione a bassa temperatura:

$$Z(\tilde{K}) = 2 e^{2\tilde{K}N} \sum_l g_l \tilde{v}^l \quad (5.10.3)$$

con un valore duale \tilde{K} del parametro e $\tilde{v} = e^{-2\tilde{K}}$. Dobbiamo richiedere che $\tilde{v} = v$, cioè:

$$e^{-2\tilde{K}} = \tanh K \quad (5.10.4)$$

e quindi:

$$\tilde{K} = -\frac{1}{2} \log(\tanh K). \quad (5.10.5)$$

Utilizzando l'identità:

$$\sinh 2K = 2 \sinh K \cosh K = \frac{2 \tanh K}{1 - \tanh^2 K} \quad (5.10.6)$$

la mappa di dualità si può riscrivere come:

$$\sinh(2\tilde{K}) = \frac{1}{\sinh(2K)} \quad (5.10.7)$$

che mostra in modo evidente come nella mappa:

$$\text{piccoli } K \quad \longleftrightarrow \quad \text{grandi } \tilde{K} \quad (5.10.8)$$

e mostra inoltre come la mappa di dualità quindi nell'identità:

$$K \quad \longrightarrow \quad \tilde{K} \quad \longrightarrow \quad \tilde{\tilde{K}} = K. \quad (5.10.9)$$

avendo anche imposto $\tilde{v} = v$ riscriviamo la funzione di partizione come:

$$Z(K) = (2 \cosh^2 K e^{-2\tilde{K}})^N e^{2\tilde{K}N} \sum_l g_l \tilde{v}^l \quad (5.10.10)$$

$$= \frac{1}{2} (2 \cosh^2 K \tanh K)^N Z(\tilde{K}) \quad (5.10.11)$$

ovvero:

$$Z(K) = \frac{1}{2} (\sinh(2K))^N Z(\tilde{K}) \quad (5.10.12)$$

che è la **relazione di Kramers-Wannier**. La relazione appena enunciata è valida nel limite termodinamico in cui gli effetti delle condizioni al contorno sono irrilevanti. Se non è così, bisogna tenere conto che sotto la trasformazione di dualità le condizioni al contorno per $Z(K)$ cambiano e la relazione diviene più complessa. Per l'energia libera:

$$G(K) = -\frac{1}{\beta} \left(\log Z(\tilde{K}) + N \log(\sinh(2K)) \log 2 \right) \quad (5.10.13)$$

$$= G(\tilde{K}) - \frac{N}{\beta} \log(\sinh(2K)) + \frac{\log 2}{\beta}. \quad (5.10.14)$$

La dualità di KW permette di determinare in modo esatto il valore della temperatura critica T_C a cui avviene la transizione ferromagnetica nel modello

di Ising bidimensionale su un reticolo quadrato. Siccome i termini aggiuntivi nel membro di destra della relazione di dualità non hanno singolarità per $T > 0$, le singolarità di $G(K)$ sono mappate uno ad uno nelle singolarità di $G(\tilde{K})$. Dalla struttura del modello, dall'intuizione fisica e dall'argomento di Peierls possiamo assumere che vi sia un solo punto di transizione di fase, quello della transizione ferromagnetica ordine-disordine.

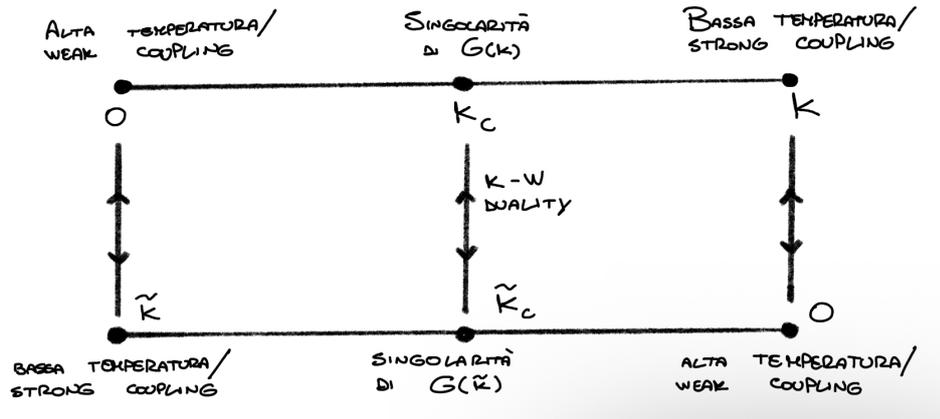


Figura 5.19

La situazione è la seguente: essendoci un solo punto di singolarità ed una sola funzione G deve essere per forza:

$$K_c = \tilde{K}_c \quad (5.10.15)$$

il valore critico è quello invariante per dualità. Sotto la mappa di dualità:

$$\sinh(2K) \cdot \sinh(2\tilde{K}) = 1 \quad (5.10.16)$$

per $K_c = \tilde{K}_c$, vale dunque:

$$\sinh^2(2K_c) = 1 \quad \longrightarrow \quad \sinh(2K_c) = 1 \quad (5.10.17)$$

questa relazione determina esattamente K_c :

$$e^{2K_c} - e^{-2K_c} = 2 \quad \longrightarrow \quad e^{4K_c} - 2e^{2K_c} - 1 = 0 \quad (5.10.18)$$

da cui:

$$e^{2K_c} = 1 + \sqrt{2} \quad (5.10.19)$$

cioè:

$$K_c = \frac{J}{kT_c} = \frac{1}{2} \log(1 + \sqrt{2}) \sim 0.44 \quad (5.10.20)$$

o ancora:

$$kT_c = \frac{2J}{\log(1 + \sqrt{2})} \sim 2.27J. \quad (5.10.21)$$

5.11 La soluzione di Onsager

Nel 1944 Lars Onsager pubblicò la derivazione esatta della funzione di partizione del modello di Ising bidimensionale, a campo magnetico esterno nullo. La derivazione di Onsager sfrutta il metodo della matrice di trasferimento. Consideriamo un reticolo quadrato con $N = M^2$ siti. Interpretiamo il sistema bidimensionale in termini dell'evoluzione temporale di un sistema quantistico unidimensionale. Scegliendo arbitrariamente la direzione di evoluzione come quella orizzontale, il sistema quantistico è unidimensionale nel senso che comprende i gradi di libertà di tutti gli spin in una colonna verticale. I suoi stati sono:

$$|A\rangle = |S_1\rangle \times |S_2\rangle \times \dots \times |S_M\rangle \quad (5.11.1)$$

dove l'indice a in S_a corre sulle righe, dunque appartengono ad uno spazio di dimensione 2^M che è il prodotto tensoriale di M spazi bidimensionali. Tali stati sono detti spinoriali se visti come rappresentazioni spinoriali di un gruppo delle rotazioni, tale gruppo sarebbe $SO(2M)$, cioè agirebbe in $2M$ dimensioni. La matrice di trasferimento T_{AB} codifica l'ampiezza di probabilità che il sistema evolva dallo stato $|A\rangle$ allo stato $|B\rangle$ al passo successivo. Essa è una matrice $2M \times 2M$, quindi tende a diventare infinita nel limite termodinamico. Essa può venire esplicitamente determinata a partire dai pesi di Boltzmann del modello bidimensionale e risulta esprimibile in termini di matrici γ per gli spinori di $SO(2M)$ che soddisfano l'algebra di Clifford.

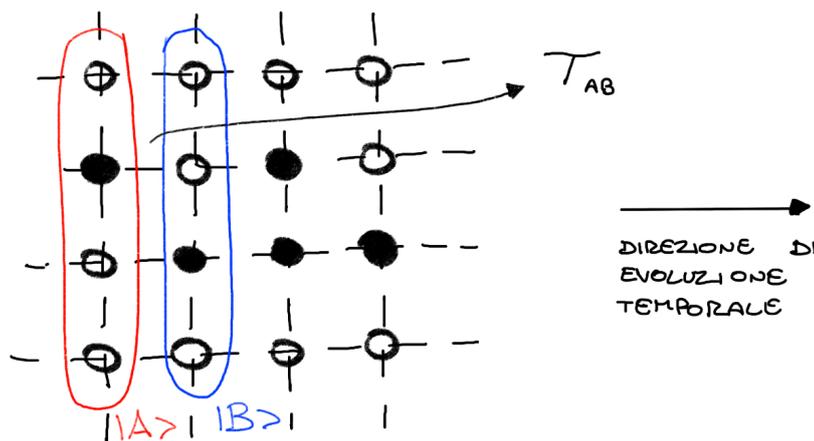


Figura 5.20

Sfruttando tali proprietà algebriche è possibile mostrare che:

$$Z = (2 \cosh K e^J)^N \quad (5.11.2)$$

in cui abbiamo messo:

$$I = \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \log \left(\frac{1 + \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi}}{2} \right) \quad (5.11.3)$$

con:

$$k = 2 \frac{\sinh(2K)}{\cosh(2K)} = \frac{2 \sinh(2K)}{1 + \sinh^2(2K)} \quad (5.11.4)$$

l'energia libera diventa:

$$G = -\frac{N}{\beta} \log(2 \cosh K) - \frac{N}{\beta} I \quad (5.11.5)$$

per via del secondo addendo si ha un punto di non analiticità legato al punto di diramazione della radice quadrata, quando:

$$k = k_C = 1 \quad (5.11.6)$$

ossia quando:

$$\frac{2 \sinh(2K_C)}{1 + \sinh^2(2K_C)} = 1 \implies \sinh^2(2K_C) - 2 \sinh(2K_C) + 1 = 0 \quad (5.11.7)$$

ovverosia:

$$\left[\sinh(2K_C) \right]^2 = 0 \implies \sinh(2K_C) = 1 \quad (5.11.8)$$

che è la stessa determinazione ottenuta dalla dualità KW, che determina il valore critico:

$$e^{2K_C} = 1 + \sqrt{2} \implies K_C = \frac{1}{2} \log(1 + \sqrt{2}). \quad (5.11.9)$$

In realtà l'energia libera G è regolare nel punto critico. Dall'energia libera ricaviamo:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_N, \quad E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta G)_N \quad (5.11.10)$$

Esse risultano essere esprimibili in termini di integrali ellittici. Si dimostra che sono tutte funzioni continue rispetto a k e questo ci dice che nella transizione non vi è calore latente. Si può calcolare esattamente anche il calore specifico:

$$C_N = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_N \quad (5.11.11)$$

che risulta di nuovo espresso in termini di integrali ellittici, ma in modo tale da presentare una singolarità logaritmica per $k \rightarrow k_C$, cioè per $T \rightarrow T_C$. Si dimostra che:

$$C_N \sim kN (-0.49 \log |t| + \dots) \quad (5.11.12)$$

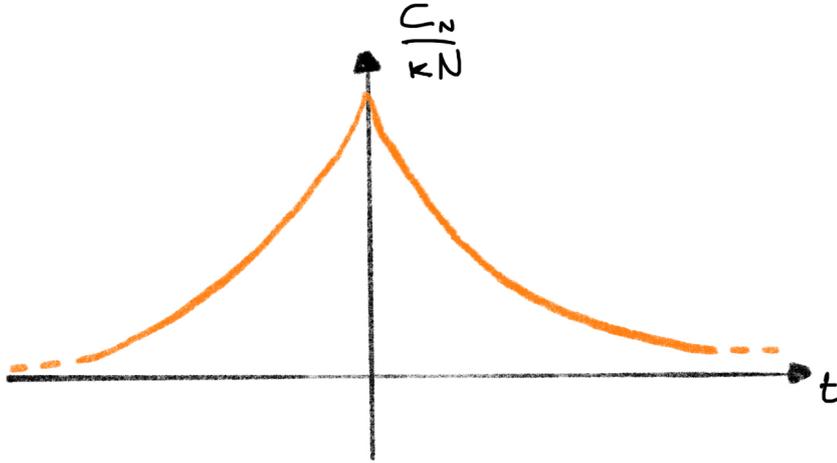


Figura 5.21

in cui t è la temperatura ridotta. L'andamento del calore specifico è del tipo quello in figura 5.21; quindi l'esponente critico del calore specifico è 0.

L'espressione dell'energia libera a $h = 0$ non è sufficiente per derivare l'espressione della magnetizzazione:

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T,N}. \quad (5.11.13)$$

Anche per ottenere la magnetizzazione residua è necessario conoscere G al primo ordine in h . Risulta così ancora possibile ottenere il risultato esatto, annunciato da Onsager nel 1949 e derivato da Yang nel 1952:

$$M(T, N, h = 0) = \begin{cases} N \left(1 - \frac{1}{\sinh^4(2K)} \right)^{1/8} & T < T_C \\ 0 & T > T_C \end{cases} \quad (5.11.14)$$

rappresentato anche in figura 5.22.

Vicino al punto critico segue:

$$M \sim 1.22 (-t)^{1/8} \quad (5.11.15)$$

la determinazione esatta dell'esponente critico β è dunque:

$$\beta_{\text{esatto}} = \frac{1}{8}. \quad (5.11.16)$$

Il calcolo della suscettività magnetica è più difficile ed è stato trovato negli anni Settanta, trovando:

$$\chi \sim |t|^{-7/4} \quad (5.11.17)$$

e quindi deduciamo l'ultimo esponente critico:

$$\gamma_{\text{esatto}} = \frac{7}{4}. \quad (5.11.18)$$

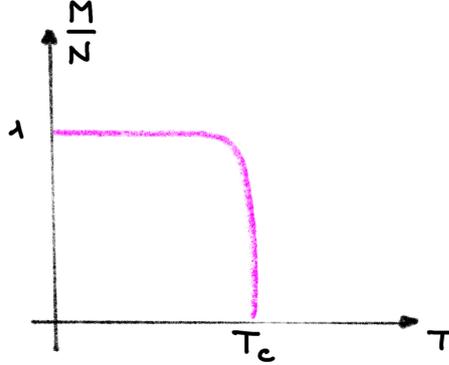


Figura 5.22

5.12 Correlatori

Informazioni importanti sul modello e sul suo comportamento critico sono codificate nelle funzioni di correlazione tra spin in siti diversi, che ci dicono quanto essi si influenzino. Consideriamo il correlatore:

$$\langle S_i S_j \rangle \quad (5.12.1)$$

dove i siti i e j sono a distanza r . Per $r \rightarrow \infty$, i due spin non si possono influenzare e il correlatore si fattorizza:

$$\langle S_i S_j \rangle \longrightarrow \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \quad (5.12.2)$$

conviene dunque introdurre il correlatore connesso:

$$G_{ij} = \langle S_i S_j \rangle_c = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \quad (5.12.3)$$

per un reticolo infinito o con condizioni al contorno periodiche vi è invarianza per traslazioni e G_{ij} dipende solo dalla posizione relativa di i e j . Il correlatore G_{ij} si può ottenere introducendo un campo magnetico variabile da sito a sito, h_m , in modo che:

$$j_n = \beta h_n \quad (5.12.4)$$

gioca il ruolo di sorgente. Definiamo:

$$Z(j) = \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ -\beta H + \sum_k j_k S_k \right\} \quad (5.12.5)$$

in modo che $Z(j=0)$ è l'usuale funzione di partizione del modello di Ising a campo nullo. Per semplicità, nelle formule generali scriveremo:

$$j \cdot s = \sum_k j_k s_k \quad (5.12.6)$$

per cui abbiamo:

$$\frac{\partial}{\partial j_n} \log(Z(j)) = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial j_n} \sum_{\{s_i\}} \exp\{-\beta H + j \cdot s\} \quad (5.12.7)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{\{s_i\}} s_n \exp\{-\beta H + j \cdot s\} \quad (5.12.8)$$

$$= \langle s_n \rangle_j \quad (5.12.9)$$

deriviamo una seconda volta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial j_m \partial j_n} \log(Z(j)) &= \frac{1}{Z} \sum_{\{s_i\}} s_m s_n \exp\{-\beta H + j \cdot s\} - \\ &\quad - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial}{\partial j_m} Z \cdot \sum_{\{s_i\}} s_n \exp\{-\beta H + j \cdot s\} \end{aligned} \quad (5.12.10)$$

$$= \langle s_m s_n \rangle_j - \frac{\partial}{\partial j_m} \log(Z \langle s_m \rangle_j) \quad (5.12.11)$$

$$= \langle s_m s_n \rangle_j - \langle s_n \rangle_j \langle s_m \rangle_j \quad (5.12.12)$$

$$= \langle s_m s_n \rangle_{c,j} \quad (5.12.13)$$

il correlatore connesso G_{mn} nel modello con campo nullo è quindi dato da:

$$G_{mn} = \langle s_m s_n \rangle_{c,j=0} = \left. \frac{\partial^2}{\partial j_m \partial j_n} \log(Z(j)) \right|_{j=0} \quad (5.12.14)$$

questa relazione si generalizza a funzioni di correlazione tra più spin. In analogia con le teorie di campo quantistiche, $Z(j)$ è la funzione generatrice dei correlatori connessi. La derivazione precedente mostra che:

$$G_{mn} = \left. \frac{\partial}{\partial j_m} \langle s_n \rangle_j \right|_{j=0} \quad (5.12.15)$$

cioè il correlatore rappresenta la risposta del valor medio dello spin nel sito n alla variazione del campo magnetico h_m nel sito m . Ora consideriamo la magnetizzazione:

$$M = \left\langle \sum_n s_n \right\rangle \quad (5.12.16)$$

se il size del reticolo e/o le condizioni al contorno permettono di assumere l'invarianza traslazionale del sistema, allora $\langle s_n \rangle$ non dipende dallo specifico valore di n , che possiamo fissare ad esempio a $n = 1$. Allora:

$$M = N \langle s_1 \rangle = N m \quad (5.12.17)$$

con m magnetizzazione per sito. Supponiamo sia acceso un campo esterno costante h e calcoliamo la suscettività magnetica:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \mu_B \frac{\partial M}{\partial h} = N \mu_B \frac{\partial \langle s_1 \rangle}{\partial h} \quad (5.12.18)$$

l'equazione precedente ci dice che s_1 risponde tramite il correlatore G_{1n} alla variazione del campo esterno in ogni sito n . Per il campo costante h abbiamo:

$$h_n = \frac{j_n}{\beta} = h \quad (5.12.19)$$

per cui:

$$\chi = N \mu_B \beta \sum_m \left. \frac{\partial \langle s_1 \rangle}{\partial j_n} \right|_{h_n=h} \quad (5.12.20)$$

$$= N \mu_B \beta \sum_n G_{1n}. \quad (5.12.21)$$

Per la definizione di correlatore connesso, G_{1n} è sostanzialmente diverso da zero solo se gli spin s_1 e s_n sono correlati. Dunque:

$$\sum_n G_{1n} \sim \xi \quad (5.12.22)$$

conta il numero di spin correlati con lo spin s_1 ed è dunque legato al range di correlazione del sistema. Quando la suscettività diverge, questo segnala l'emergere di correlazione a lungo raggio nel sistema. Ciò è dunque legato alla divergenza del size delle fluttuazioni della magnetizzazione. Infatti, valendo l'invarianza traslazionale, G_{kl} dipende solo dalla posizione relativa tra k ed l , per cui:

$$N \sum_n G_{1n} = \sum_{k,n} G_{k,n} \quad (5.12.23)$$

d'altro canto si ha:

$$\sum_{k,n} G_{k,n} = \sum_{k,n} \langle s_k s_n \rangle - \sum_{k,n} \langle s_k \rangle \langle s_n \rangle \quad (5.12.24)$$

$$= \left\langle \left(\sum_n s_n \right)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_n s_n \right\rangle^2 \quad (5.12.25)$$

$$= \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \quad (5.12.26)$$

$$= \sigma_M^2 \quad (5.12.27)$$

dunque:

$$\chi = \frac{\mu_B}{kT} \sigma_M^2 \quad (5.12.28)$$

questa relazione rappresenta un'istanza del teorema fluttuazione-risposta: la risposta del sistema ad una variazione del campo esterno B , codificata dalla suscettività magnetica Ξ , è collegata all'ampiezza delle fluttuazioni della magnetizzazione, espressa dalla varianza di tale quantità. Il legame con la varianza ci assicura che:

$$\xi > 0. \quad (5.12.29)$$

La relazione fluttuazione-risposta ci aiuta a fornirci un'immagine qualitativa del comportamento del sistema vicino al punto di transizione di fase. La suscettività magnetica diverge:

$$\xi \sim |t|^{-\gamma} \quad (5.12.30)$$

quindi l'ampiezza delle fluttuazioni della magnetizzazione diverge anch'essa avvicinandosi al punto critico. Partiamo dalla fase ordinata $T < T_C$ e supponiamo che la magnetizzazione sia positiva. Le configurazioni tipiche sono isole di spin -1 in un mare di spin 1 . Il size medio di queste isole rappresenta la lunghezza di correlazione ξ del sistema e fornisce una scala in termini della quale misurare le distanze. Andando verso il punto critico, diverge e con essa diverge la lunghezza di correlazione:

$$\xi \rightarrow \infty \quad (5.12.31)$$

questa divergenza è caratterizzata da un'altro esponente critico del sistema:

$$\xi \sim |t|^{-\nu} \quad (5.12.32)$$

le fluttuazioni della magnetizzazione divergono, il che significa che diventano rilevanti le configurazioni con isole di tutti i possibili size. Non c'è più una scala tipica, finita, del sistema, che appare simile a qualsiasi scala sia osservata. Il sistema diviene invariante per trasformazioni di scala. Siccome non vi è alcuna scala privilegiata che domina il sistema, i parametri microscopici del modello usato non possono giocare alcun ruolo nella descrizione del sistema nelle vicinanze del punto critico. Le proprietà critiche del sistema dipendono solo da caratteristiche molto generali quali la dimensionalità d , il gruppo di simmetria che si rompe ecc. Esse sono codificate da un set di indici o esponenti critici che individuano classi di universalità di sistemi, tra di loro anche molto diversi microscopicamente.

Calcoliamo l'espressione esplicita del correlatore in $d = 1$. In questo caso $\forall T > 0$ si è nella fase disordinata e $\langle S_i \rangle = 0$. Dunque:

$$G_{kn} = \langle S_k S_n \rangle = \sum_{\{S_i\}} s_k s_n \frac{\exp\{K \sum_l s_l s_{l+1}\}}{Z} \quad (5.12.33)$$

utilizziamo lo sviluppo ad alta temperatura:

$$\exp\left\{K \sum_l s_l s_{l+1}\right\} = \cosh K \left(1 + s_l s_{l+1} \tanh K\right) \quad (5.12.34)$$

vediamo che, siccome la somma sui valori di S_i in ogni sito richiede un numero pari di variabili s_i per non annullarsi, l'unico contributo non nullo è quello di una catena di link attivi dal sito k al sito n , che fornisce:

$$G_{kn} = \frac{2^N \cosh^N K (\tanh K)^{|n-k|}}{2^N \cosh^N K} = (\tanh K)^{|n-k|} \quad (5.12.35)$$

riscriviamo il risultato come:

$$G_{kn} = \exp\left\{-\frac{|n-k|}{\xi}\right\}, \quad \xi = \frac{1}{\log\left(\frac{1}{\tanh K}\right)} > 0 \quad (5.12.36)$$

rappresenta la lunghezza di correlazione e non diverge per alcun $T > 0$. In dimensione d generica si ha:

$$G_{kn} = \langle s_k s_n \rangle = \sum_{\{s_i\}} s_k s_n \frac{\exp\left\{K \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j\right\}}{Z}. \quad (5.12.37)$$

Assumendo nuovamente l'espressione ad alta temperatura:

$$G_{kn} = \frac{1}{Z} \sum_{\{s_i\}} s_k s_n \prod_{\langle ij \rangle} \left[\cosh K (1 + s_i s_j v) \right] \quad (5.12.38)$$

dove $v = \tanh K$. Vediamo, con gli stessi ragionamenti fatti per derivare la funzione di partizione Z , i contributi effettivi sono quelli corrispondenti alle possibili catene di link attivi che collegano i siti k ed n , moltiplicati per i possibili cammini chiusi. Essi si fattorizzano e sono gli stessi diagrammi che compaiono nella funzione di partizione. Insieme con i fattori overall $2^N (\cosh K)^L$ si cancellano con il fattore Z a denominatore.

In definitiva, il correlatore si organizza in un'espansione di potenze in v :

$$G_{kn} = \sum_l g_l^{(k,n)} v^l \quad (5.12.39)$$

dove $g_l^{(k,n)}$ è il numero di percorsi di lunghezza l che congiungono i siti k ed n . Se vi è invarianza traslazionale, tale numero dipende solo dalle posizioni relative di k ed n .

5.13 L'approssimazione di campo medio

Non abbiamo finora descritto alcun approccio che riesca a determinare il comportamento del modello di Ising per $d > 1$ in presenza di campo magnetico esterno. Un possibile approccio è quello di tipo numerico usato nelle simulazioni Monte Carlo. Un approccio analitico, basato però su forti approssimazioni, è quello cosiddetto di campo medio. Esso può essere applicato

in molti modelli diversi. Per il modello di Ising fornisce risultati tanto più corretti quanto più è alta la dimensione del reticolo. Per dimensioni basse questo approccio fornisce risultati solo qualitativamente validi. Prevede la transizione di fase ferromagnetica ma il ser di indici critici differisce molto da quelli delle soluzioni esatte. In $d = 1$ è anche qualitativamente sbagliata poichè prevede una transizione di fase.

L'approssimazione di campo medio consiste nel trascurare le fluttuazioni della magnetizzazione, o meglio nel considerarle solo all'ordine lineare. Questo è equivalente a focalizzarsi su un singolo spin s_i e congelare tutti gli altri al loro valore medio:

$$\langle s_k \rangle = m = \frac{M}{N} \quad (5.13.1)$$

abbiamo una sola variabile dinamica che interagisce con i siti primi vicini, dove lo spin vale m . Le due possibili configurazioni sono $s_i = \pm 1$. Detto q il numero di coordinazione, il peso di Boltzmann è dato da:

$$\exp\{\beta J q m S_i + \beta h S_i\} \quad (5.13.2)$$

la funzione di partizione è:

$$Z_i = \sum_{S_i=\pm 1} \exp\{\beta (J q m + h) S_i\} \quad (5.13.3)$$

$$= 2 \cosh \beta (J q m + h) \quad (5.13.4)$$

il valor medio di S_i è:

$$\langle S_i \rangle = \sum_{S_i=\pm 1} S_i \frac{\exp\{\beta (J q m + h) S_i\}}{Z} \quad (5.13.5)$$

$$= \frac{\exp\{\beta (J q m + h)\} - \exp\{-\beta (J q m + h) S_i\}}{\exp\{\beta (J q m + h)\} + \exp\{-\beta (J q m + h) S_i\}} \quad (5.13.6)$$

$$= \frac{\sinh [\beta (J q m + h)]}{\cosh [\beta (J q m + h)]} \quad (5.13.7)$$

$$= \tanh [\beta (J q m + h)] \quad (5.13.8)$$

Per consistenza con l'ipotesi fatta, otteniamo l'equazione del campo medio:

$$M = \tanh [\beta (J q m + h)] \quad (5.13.9)$$

che è un'equazione di autoconsistenza trascendente che determina i possibili valori di M in funzione di β e di h . Si può ricavare la magnetizzazione anche

come:

$$M = -\frac{G_i}{h} \quad (5.13.10)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \log Z \quad (5.13.11)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \log \left[2 \cosh(\beta(Jqm + h)) \right] \quad (5.13.12)$$

$$= \tanh(\beta(Jqm + h)). \quad (5.13.13)$$

L'equazione di autoconsistenza può essere risolta graficamente ponendo:

$$x = \beta JqM + \beta h \implies M = \frac{x - \beta h}{\beta Jq} \quad (5.13.14)$$

e dunque:

$$\frac{x - \beta h}{\beta Jq} = \tanh x. \quad (5.13.15)$$

Graficamente, cerchiamo le intersezioni delle funzioni:

$$y = \tanh x \quad , \quad y = \frac{x - \beta h}{\beta Jq} \quad (5.13.16)$$

Notiamo che la derivata della $\tanh x$ nell'origine è uguale a 1 siccome:

$$\frac{d}{dx} \tanh x = \frac{1}{\cosh^2 x} \quad (5.13.17)$$

se $h = 0$ si ha la situazione in figura 5.23.

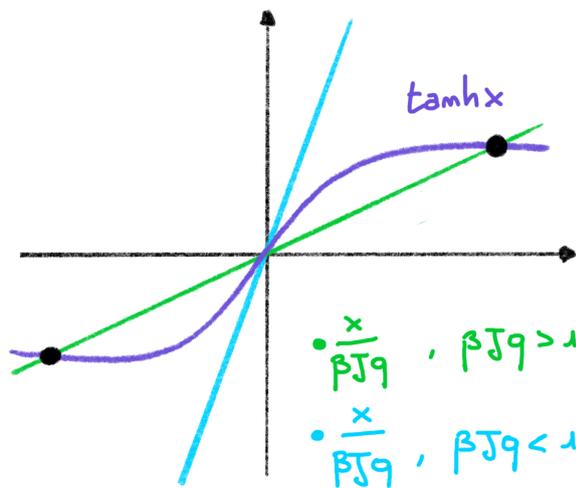


Figura 5.23

Le due fasi sono separate dal valore critico:

$$\beta J q = 1 \quad \longrightarrow \quad K_C = \frac{1}{q} \quad (5.13.18)$$

cioè:

$$kT_C = Jq = \frac{1}{\beta_C}. \quad (5.13.19)$$

Questo risultato si avvicina a quello esatto o ai risultati numerici solo per q alto, cioè per reticoli regolari di dimensioni alta si ha quello riportato in tabella 5.24.

α	K_C campo medio	K_c esatta e MC
1	$\frac{1}{2} = 0.5$	$\frac{1}{2} \log(\sqrt{2} + 1) \sim 0.44$
2	$\frac{1}{4} = 0.25$	0.221
3	$\frac{1}{6} = 0.166$	0.221
4	$\frac{1}{8} = 0.125$	0.149

Figura 5.24

Invece, per $h > 0$ la situazione è quella raffigurata in figura 5.25. Il campo esterno h induce una magnetizzazione $M > 0$. Si ha una rottura esplicita della simmetria e nell'hamiltoniana c'è un termine non invariante.

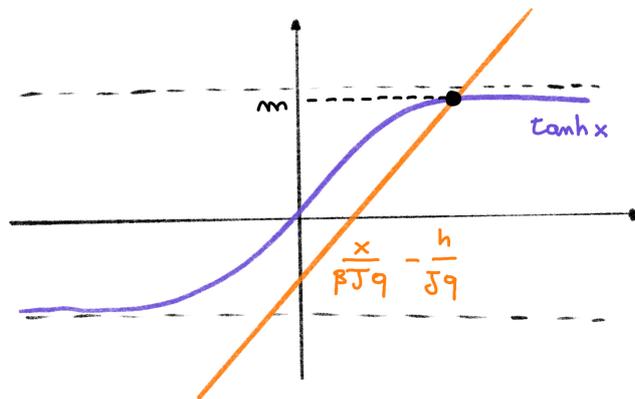


Figura 5.25

Appendici

Appendice A

Teorema di Eulero

In questa appendice enunciamo e dimostriamo un importante teorema di Eulero.

Teorema 4 (di Eulero) *Data una funzione omogenea di grado d , essa è autofunzione dell'operatore:*

$$D = \sum_i x_i \frac{\partial}{\partial x_i} \quad (\text{A.0.1})$$

con autovalore d . Vale dunque:

$$Df = df. \quad (\text{A.0.2})$$

Dimostrazione Prendiamo l'equazione:

$$f(x'_i) = \lambda^d f(x_i) \quad (\text{A.0.3})$$

la deriviamo rispetto λ , usando la chain rule con $x'_i \quad \forall i$:

$$\sum_i \frac{\partial f}{\partial x'_i} \frac{\partial x'_i}{\partial \lambda} = d\lambda^{d-1} f(x_i) \quad (\text{A.0.4})$$

che può essere riscritto come:

$$\sum_i \frac{\partial f}{\partial x'_i} x_i = d\lambda^{d-1} f(x_i) \quad (\text{A.0.5})$$

in cui se inseriamo $\lambda = 1$ otteniamo la tesi.

Appendice B

Proprietà derivate funzioni a più variabili

Descriviamo in questa breve appendice delle proprietà che torneranno utili riguardo le derivate di funzioni a più variabili.

1 - L'ordine delle derivate parziali non conta:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}. \quad (\text{B.0.1})$$

2 - Se consideriamo tre variabili x, y, z , legate ad una relazione:

$$f(x, y, z) = 0 \quad (\text{B.0.2})$$

allora valgono le relazioni:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (\text{B.0.3})$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (\text{B.0.4})$$

Dimostriamo entrambe le relazioni (B.0.3) e (B.0.4). Scegliamo le variabili y e z come indipendenti, per cui:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \quad (\text{B.0.5})$$

Se scegliamo anche x e z indipendenti:

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \quad (\text{B.0.6})$$

che sostituita in (B.0.5) porta a:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad (\text{B.0.7})$$

in cui eguagliando i coefficienti di dx vediamo:

$$1 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (\text{B.0.8})$$

che è proprio la proprietà (B.0.3). Eguagliando i coefficienti di dz :

$$0 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \implies \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad (\text{B.0.9})$$

in cui possiamo utilizzare la proprietà (B.0.3) già dimostrata e ricavare la proprietà (B.0.4).

3 - Date le variabili considerate nel caso precedente, x, y, z , se aggiungiamo un'ulteriore variabile w che dipende dalle altre, allora segue che:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z \quad (\text{B.0.10})$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \quad (\text{B.0.11})$$

Possiamo dimostrare entrambe. Per dimostrare (B.0.10) scegliamo y e z come variabili indipendenti e per cui vale la relazione (B.0.5) e da cui segue:

$$\frac{dx}{dw} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \frac{dy}{dw} + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \frac{dz}{dw} \quad (\text{B.0.12})$$

che per z fissato diventa:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z \quad (\text{B.0.13})$$

ossia la proprietà (B.0.10) come volevamo. Consideriamo ora x come funzione di y e w :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w dy + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y dw \quad (\text{B.0.14})$$

da cui segue:

$$\frac{dx}{dy} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \frac{dy}{dy} + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \frac{dw}{dy} \quad (\text{B.0.15})$$

che per z costante ci permette di ottenere la proprietà (B.0.11).

Appendice C

Path integral

Per questa appendice puoi anche fare riferimento alle note del corso di *Mec-
canica Quantistica 2*.

C.1 Meccanica Statistica e Meccanica Quantistica nel tempo immaginario

Vedremo che c'è una profonda relazione tra la trattazione statistica di un sistema e la cosiddetta rotazione di Wick, effettuata sul sistema introducendo un tempo immaginario. Per semplicità consideriamo un sistema quantistico con un solo grado di libertà q , che potrebbe essere una singola componente di un sistema non interagente. Per sistemi interagenti dovremmo considerare molti gradi di libertà, ma sarò comunque una generalizzazione di quanto vedremo.

Siano $|q\rangle$ gli autostati di posizione e $|q(t)\rangle$ i corrispondenti stati nella rappresentazione di Heisenberg:

$$|q(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} |q\rangle. \quad (\text{C.1.1})$$

In questo ambito, il propagatore:

$$K(q_f, t_f; q_i, t_i) = \langle q_f(t_f) | q_i(t_i) \rangle \quad (\text{C.1.2})$$

descrive la probabilità che il sistema si trovi nella posizione q_f al tempo t_f se all'istante t_i si trovava in q_i . Segue che:

$$K(q_f, t_f; q_i, t_i) = \langle q_f | e^{-\frac{i}{\hbar}H(t_f-t_i)} | q_i \rangle. \quad (\text{C.1.3})$$

Se effettuiamo la **rotazione di Wick**, ovvero scriviamo:

$$t = -i\tau \quad (\text{C.1.4})$$

allora otteniamo il kernel euclideo:

$$K_E(q_f, q_i, \Delta\tau = t_f - t_i) = \langle q_f | e^{-\frac{\Delta\tau}{\hbar} H} | q_i \rangle \quad (\text{C.1.5})$$

se facciamo diventare il fattore di evoluzione temporale un fattore di Boltzmann:

$$\frac{\Delta\tau}{\hbar} = \beta \quad (\text{C.1.6})$$

abbiamo:

$$K_E(q_f, q_i, \Delta\tau = t_f - t_i) = \langle q_f | e^{-\beta H} | q_i \rangle. \quad (\text{C.1.7})$$

Se definiamo la funzione:

$$Z = \int dq K_E(q_f, q_i, \Delta\tau = \hbar\beta) \quad (\text{C.1.8})$$

$$= \int dq \langle q_f | e^{-\beta H} | q_i \rangle \quad (\text{C.1.9})$$

e effettivamente Z è proprio la funzione di partizione canonica:

$$Z = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H} \right\} \quad (\text{C.1.10})$$

prendendo la traccia nella base delle posizioni. Quindi, in tale base possiamo scrivere la matrice densità come:

$$\rho_{q_f, q_i} = \frac{1}{Z} K_E(q_f, q_i, \Delta\tau = \hbar\beta) \quad (\text{C.1.11})$$

tuttavia possiamo scrivere il kernel come integrale funzionale:

$$K(q_f, t_f; q_i, t_i) = \int \mathcal{D}_q e^{\frac{i}{\hbar} S} \quad (\text{C.1.12})$$

in cui S è l'azione, definita in modo classico, e se facciamo la rotazione di Wick diventa:

$$iS[q(t)] \longrightarrow -S_E[q(\tau)] \quad (\text{C.1.13})$$

e la funzione di partizione (euclidea) si scrive come:

$$Z_E = \int \mathcal{D}_q e^{-\frac{1}{\hbar} S_E[q(\tau)]} \quad (\text{C.1.14})$$

in cui i cammini considerati obbediscono alle periodic boundary conditions:

$$q(\tau_i) = q(\tau_f = \tau_i + \hbar\beta) \quad (\text{C.1.15})$$

il che porta l'azione euclidea ad essere definita come integrale tra τ_i e τ_f .

Dunque, ricapitolando: la funzione di partizione corrisponde alla compattificazione del tempo euclideo su un cerchio di lunghezza $\hbar\beta$. Il kernel euclideo corrisponde al seguente integrale funzionale:

$$K_E = \int \mathcal{D}_q e^{-\frac{1}{\hbar} S_E[q(\tau)]}. \quad (\text{C.1.16})$$

Conoscendo il kernel euclideo e la funzione di partizione possiamo calcolare la matrice densità nella base delle posizioni (C.1.11). La matrice densità può essere più convenientemente espressa nella base delle energie. Siano $|\{n\}\rangle$ gli autostati dell'energia, tramite la relazione di completezza abbiamo:

$$K_E(q_f, q_i, \Delta\tau = t_f - t_i) = \sum_n \langle q_f | n \rangle \langle n | e^{-\beta H} | q_i \rangle \quad (\text{C.1.17})$$

$$= \sum_n u_n^*(q_f) u_n(q_i) e^{-\beta E_n} \quad (\text{C.1.18})$$

in cui u_n sono le funzioni d'onda degli stati stazionari. Otteniamo dunque per la funzione di partizione:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (\text{C.1.19})$$

che è la stessa forma (4.3.194) che abbiamo ottenuto nell'ensemble canonico e ci conferma l'utilità (e la bontà) del formalismo dei path integral.

C.2 Oscillatore armonico

Ci è utile sviluppare le quantità appena viste quando la lagrangiana, e dunque l'azione S , contengono un potenziale di tipo oscillatore armonico.

Calcoliamo la matrice densità per l'oscillatore armonico nella base delle posizioni. Per un oscillatore armonico l'azione Minkowskiana è data da:

$$iS = \int dt \left(\frac{m}{2} \dot{q}^2 - \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right) \quad (\text{C.2.1})$$

effettuando la rotazione di Wick (C.1.4) otteniamo l'azione euclidea:

$$S_E = - \int d\tau \left(\frac{m}{2} \dot{q}^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right) \quad (\text{C.2.2})$$

che inserita nel kernel euclideo fornisce l'integrale funzionale:

$$K_E = \int \mathcal{D}_q \exp \left\{ - \int d\tau \left(\frac{m}{2} \dot{q}^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right) \right\} \quad (\text{C.2.3})$$

che può essere calcolato facendo uno sviluppo intorno al cammino classico, quindi scrivendo un generico cammino come:

$$q(\tau) = q_{cl}(\tau) + x(\tau) \quad (\text{C.2.4})$$

in cui $x(\tau)$ è una fluttuazione quantistica che all'istante iniziale e a quello finale vale 0. Si ottiene:¹

$$K_E = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar} \frac{1}{\sinh(\beta\hbar\omega)}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \frac{1}{\sinh(\beta\hbar\omega)} [(q_i^2 + q_f^2) \cosh(\beta\hbar\omega) - 2q_i q_f]\right\}. \quad (\text{C.2.5})$$

Ora calcoliamo la funzione di partizione:

$$Z_E = \int dq K_E(q_f = q_i = q, q_i = q, \Delta\tau = \hbar\beta) \quad (\text{C.2.6})$$

$$= \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar} \frac{1}{\sinh(\beta\hbar\omega)}} \int dq \exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \frac{1}{\sinh(\beta\hbar\omega)} \frac{\cosh(\beta\hbar\omega) - 1}{\sinh(\beta\hbar\omega)} 2q^2\right\} \quad (\text{C.2.7})$$

ricordando che vale la relazione:

$$\cosh(\beta\hbar\omega) - 1 = 2 \sinh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \quad (\text{C.2.8})$$

allora abbiamo un'integrale gaussiano che ci porta a:

$$Z_E = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \quad (\text{C.2.9})$$

in accordo con il risultato ottenuto nella base delle energie (4.3.199). Inoltre, possiamo anche calcolare la matrice densità nella base delle posizioni, in particolare i termini diagonali che ci danno le probabilità che l'oscillatore termalizzato sia in una certa posizione q :

$$\rho_{q_f, q_i} = \frac{1}{Z} K_E(q, q, \Delta\tau = \hbar\beta) \quad (\text{C.2.10})$$

$$= 2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar} \frac{1}{\sinh(\beta\hbar\omega)}} \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar} \frac{1}{\sinh(\beta\hbar\omega)} \frac{2 \sinh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{\sinh(\beta\hbar\omega)} q^2\right\} \quad (\text{C.2.11})$$

usando il fatto che:

$$\sinh(\beta\hbar\omega) = 2 \sinh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cosh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \quad (\text{C.2.12})$$

otteniamo l'espressione:

$$\rho_{q,q} = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh(\beta\hbar\omega/2)} \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar} \tanh(\beta\hbar\omega/2) q^2\right\}. \quad (\text{C.2.13})$$

¹Conti dettagliati nel corso di MQ2.

Bibliografia

- [1] V. Arnold. *Mathematical methods of classical mechanics*. Springer Verlag, 1989. ISBN: 9781475720631.
- [2] D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987. ISBN: 9780195042771.
- [3] E. Fermi e A. Scotti. *Termodinamica*. Programma di mat. fisica elettronica. Bollati Boringhieri, 1972. ISBN: 9788833951829.
- [4] F. Gliozzi. «Meccanica Statistica, appunti del corso». In: (2012).
- [5] K. Huang e M. Roncaglia. *Meccanica statistica*. Collana di fisica. Testi e manuali. Zanichelli, 1997. ISBN: 9788808091529.
- [6] L.D. Landau, E.M. Lifshits e A. Pitaevskii. *Fisica teorica*. Fisica teorica. Editori Riuniti University Press, 2010. ISBN: 9788864732060.
- [7] R.K. Pathria e P.D. Beale. «Statistical Mechanics, 3rd edn.» In: (2011).
- [8] L.E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. E. Arnold, 1980. ISBN: 9780713127775.