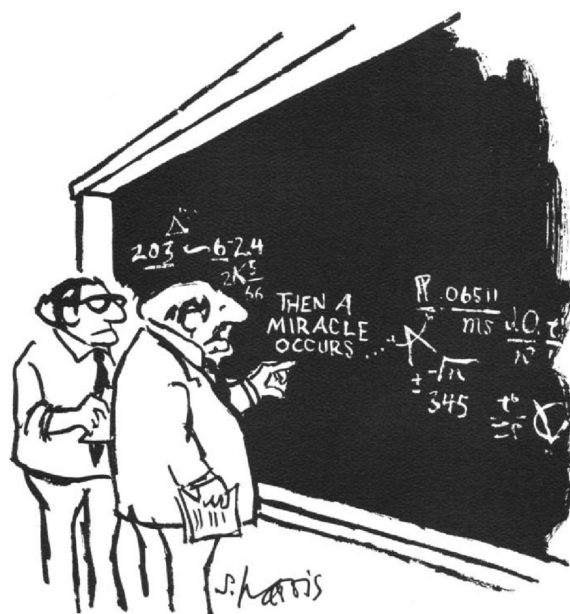


Appunti del corso di:
Meccanica Statistica

Gabriele Cembalo

A.A. 2025-2026



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

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

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

Ludwig Boltzmann

Prefazione

In questo documento intendo raccogliere i miei appunti basati sul materiale del corso “**Meccanica Statistica**”, tenuto dal Prof. M. Billò e seguito presso *Università degli Studi di Torino* nell’anno accademico 2025-2026. Durante il corso sono stati consigliati diversi libri (elencati in Bibliografia), e cercherò di indicare i riferimenti corrispondenti all’inizio di ogni capitolo.

Questi appunti sono una versione riscritta delle note prese durante le lezioni, quindi la fonte principale è il materiale presentato dal professore. Declino ogni responsabilità e rimando alla mia pagina personale per saperne di più su questi appunti e sul fatto che non hanno natura né accademica né didattica.

Questi appunti vanno chiaramente intesi come note personali, riscritte in maniera ordinata a partire dalle lezioni. Eventuali sviste, errori o imprecisioni sono dovuti ai miei limiti. Inoltre, ho scritto questi appunti principalmente per “spiegare” a me stesso l’argomento, quindi alcune sezioni potrebbero risultare eccessivamente dettagliate o, al contrario, troppo superficiali a seconda del lettore. In ogni caso, spero possano comunque essere utili a qualcuno. Spero anche di essere riuscito a produrre un documento chiaro e ben strutturato.

Una raccolta dei miei appunti è disponibile sulla mia pagina GitHub personale: [gCembalo.github.io](https://github.com/gCembalo).

Eventuali errori o refusi possono essere segnalati alla mia email personale: g70362643@gmail.com.

Last update: 19/01/2026

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	5
2.1.3	Il potenziale chimico	5
2.1.4	I principi della Termodinamica	6
2.2	L'entropia	10
2.2.1	Equazioni di stato	11
2.3	Movimenti macroscopici all'equilibrio	12
2.4	L'equazione fondamentale della termodinamica	14
2.5	I potenziali termodinamici	15
2.5.1	Energia interna	16
2.5.2	Energia libera di Helmholtz	17
2.5.3	Entalpia	18
2.5.4	Energia libera di Gibbs	18
2.5.5	Potenziale grancanonico	19
2.5.6	Schema riassuntivo	20
2.6	Funzioni risposta	20
2.6.1	La capacità termica	21
2.6.2	Le funzioni risposta meccanica	22
2.6.3	Espansibilità termica	23
2.7	Le relazioni di Maxwell	23
2.8	La stabilità dello stato di equilibrio	25
2.8.1	Equilibrio locale	25
2.8.2	Equilibrio in un campo di forze esterno	26
2.8.3	Condizioni di stabilità locali usando i potenziali, regole generali	28
2.8.4	Condizioni di stabilità locali usando i potenziali, applicazione	30
2.9	Sistema a molte componenti	32
2.10	Transizioni di fase	33

2.10.1	L'equilibrio delle fasi	33
2.10.2	Transizioni del primo ordine	34
2.10.3	Equazione di Clausius-Clayperon	37
2.10.4	Diagrammi di fase nel piano $p - V$	40
2.10.5	Costruzione di Maxwell ed equazione di Van-Der-Wals	43
2.10.6	Coesistenza di più fasi	47
2.10.7	Considerazioni sulla presenza del punto critico terminale	48
2.10.8	La regola delle fasi di Gibbs	50
3	Verso la Meccanica Statistica	53
3.1	L'approccio statistico alla termodinamica	53
3.2	Teorema di Liouville	56
3.3	Descrizione statistica mediante sottosistemi macroscopici	58
3.3.1	Probabilità all'equilibrio	60
3.4	Osservabili ridotte	60
3.5	La gerarchia BBGKY	62
3.6	Teorema H di Boltzmann	73
3.7	La distribuzione di Maxwell-Boltzmann	75
3.8	Osservazioni sul teorema H	77
3.9	Sistemi macroscopici in Meccanica Quantistica	79
3.9.1	Stati puri	81
3.9.2	Sistemi misti	82
3.9.3	Entropia di Von Neumann	85
4	La teoria degli ensembles	87
4.1	Filosofia dell'ensemble	87
4.2	L'ensemble microcanonico	87
4.2.1	Generalità	87
4.2.2	L'entropia	90
4.2.3	Il gas ideale classico di particelle indistinguibili	93
4.2.4	Ensemble microcanonico per sistemi quantistici	99
4.2.5	Il solido di Einstein	100
4.2.6	Gas di particelle ultrarelativistiche (esercizio)	104
4.2.7	Solido di Einstein nel caso classico (esercizio)	107
4.2.8	Sistema a due livelli	108
4.2.9	Eigenvalue Thermalization hypothesis	111
4.2.10	Recap ensemble microcanonico	112
4.3	L'ensemble canonico	113
4.3.1	Generalità	113
4.3.2	Energia media ed energia libera	116
4.3.3	Fluttuazioni di energia	117
4.3.4	Operatore densità nell'ensemble canonico	118
4.3.5	Entropia di Gibbs	119
4.3.6	Canonico e microcanonico a confronto	123

4.3.7	Sistemi non interagenti	126
4.3.8	Gas ideale classico	127
4.3.9	Legame ensemble canonico e distribuzione di Maxwell-Boltzmann	132
4.3.10	Densità di probabilità di energia	134
4.3.11	L'equipartizione dell'energia	135
4.3.12	Il teorema del viriale	138
4.3.13	Teorema di Nernst	139
4.3.14	Il solido di Einstein	140
4.3.15	La particella libera quantistica	142
4.3.16	Generalizzazione unidimensionale	149
4.3.17	Il caso tridimensionale	152
4.3.18	Gas di fononi	153
4.3.19	Il solido di Debye	156
4.3.20	Sistemi di particelle identiche non interagenti	161
4.3.21	2 particelle in un sistema a 2 livelli	164
4.3.22	2 particelle libere	166
4.3.23	Matrice densità	168
4.3.24	N particelle in 3 dimensioni	172
4.3.25	I limiti dell'approccio canonico	174
4.4	L'ensemble grancanonico	174
4.4.1	La distribuzione di probabilità	174
4.4.2	Fluttuazioni dell'energia e del numero di particelle	179
4.4.3	Relazione con l'ensemble canonico	180
5	Statistiche bosoniche e fermioniche	181
5.1	Gas ideale classico	181
5.2	Gas ideale di bosoni	182
5.3	Gas ideale di fermioni	184
5.4	Contronto tra le statistiche	185
5.5	Gas di fermioni liberi	187
5.5.1	Elettroni liberi nei metalli	202
5.6	Gas ideale di bosoni liberi	203
5.7	Il gas di fotoni e spettro del corpo nero	215
5.8	Il gas classico interagente	218
6	Transizioni di fase del secondo ordine	229
6.1	I teoremi di Lee e Yang e Transizioni di fase	229
6.2	Transizioni continue e rottura spontanea di simmetria	235
6.3	Il modello di Ising	236
6.3.1	Lattice gas model e modello di Ising	241
6.3.2	Il modello di Ising in $d = 1$	244
6.3.3	Modello di Ising e sistemi quantici a 2 stati	247
6.3.4	Modello di Ising ad alta temperatura	249

6.3.5	Modello di Ising a bassa temperatura	253
6.4	L'argomento di Peierls	255
6.5	La dualità di Kramers-Wannier	258
6.5.1	Il paradigma di dualità	262
6.6	La soluzione di Onsager	263
6.7	Correlatori	268
6.8	L'approssimazione di campo medio	274
6.8.1	Equazione di campo medio nei pressi del punto critico	278
7	Gruppo di rinormalizzazione	283
	Appendici	284
A	Teorema di Eulero	287
B	Proprietà derivate funzioni a più variabili	289
C	Path integral	291
C.1	Meccanica Statistica e Meccanica Quantistica nel tempo immaginario	291
C.2	Oscillatore armonico	293
D	Domande per le ripetizioni	297

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 (alcune) variabili macroscopiche che possono variare al variare del sistema studiato. Essa si basa su postulati (principi) inizialmente assunti, ma poi 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. I risultati che si ottengono sono in accordo con l'esperimento, ma il più delle volte di difficile interpretazione e poco capibili. 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 tale 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 successivamente 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. Diciamo prima di tutto cos'è un *sistema termodinamico*, ossia è un sistema macroscopico.

Sappiamo bene che un generico sistema evolve verso uno stato di equilibrio che è caratterizzato da un numero, generalmente piccolo, di grandezze (variabili) termodinamiche macroscopiche che sono stazionarie, ovvero non variano più nel tempo, e non dipendono da come il sistema ha raggiunto tale stato. Le variabili termodinamiche sono legate dall'*equazione di stato*, che è una relazione funzionale tra le varie grandezze. Le grandezze usate in termodinamiche, oltre ad essere determinate sperimentalmente, vengono classificate in due categorie:

- *Estensive*: 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. Nel limite termodinamico sono grandezze che scalano come V (o equivalentemente come il numero delle 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, la temperatura e il potenziale chimico. 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 (N fissato).
- *Isolati*: non scambiano energia con l'ambiente (energia interna costante).
- *Non isolati*: scambiano energia 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.

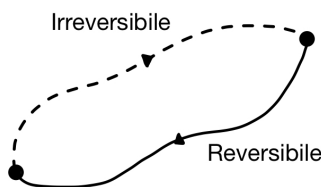


Figura 2.1: Raffigurazione trasformazioni reversibili e irreversibili.

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:

$$\delta W = p dV - \mu dN - y dX \quad (2.1.1)$$

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 (come vedremo), ma per l'equilibrio chimico. Il termine $p dV$ rappresenta il lavoro meccanico e il termine $y dX$ rappresenta altri possibili contributi che possono esserci o meno a seconda della specifica situazione (y generalizza la forza, mentre dx è uno spostamento generalizzato); potremmo avere ad esempio:

$$y dX = \tau dl + \sigma dA + H dM \quad (2.1.2)$$

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 $H dM$ un lavoro generalizzato.

La struttura generale del lavoro infinitesimo (2.1.1) svolto da un sistema è il prodotto tra una coppia di grandezze canonicamente coniugate¹, una grandezza intensiva ed il differenziale di una grandezza estensiva; ad esempio $(-p, V)$, (μ, N) o (τ, l) . 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. Si indica infatti $(-p, V)$.

2.1.3 Il potenziale chimico

Parliamo un secondo dell'equilibrio chimico. Il potenziale chimico, indicato con μ indica il lavoro che è necessario per introdurre nuove particelle nel sistema.

Gioca un ruolo analogo alla temperatura (come vedremo successivamente), ma riguardo l'equilibrio chimico. Se nel sistema sono presenti diversi tipi di componenti, il lavoro chimico si generalizza a:

$$- \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.1.3)$$

dove $i = 1, \dots, c$ sono il numero di componenti.

¹Sono coniugate nella comparizione nell'espressione del lavoro, infatti come si vede in (2.1.1), sono coppie che compaiono sempre insieme.

2.1.4 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. In questo caso C lo utilizziamo come termometro per le scale termometriche.

Tale principio 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:

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (2.1.4)$$

questo principio è valido sia a livello macroscopico, ovviamente, ma anche a livello microscopico, poiché l'energia si conserva comunque. Abbiamo indicato dE come differenziale esatto, poiché non dipende dalla trasformazione, mentre δQ e δW ne dipendono.

Possiamo vedere dalla figura 2.2, 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.

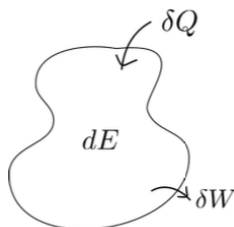


Figura 2.2: Rappresentazione primo principio della termodinamica.

Nota che in corsi precedenti abbiamo indicato l'energia interna del sistema con la lettera U anziché E , ma in queste note utilizzeremo questa lettera.

Secondo principio Come abbiamo visto gli anni passati, 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.

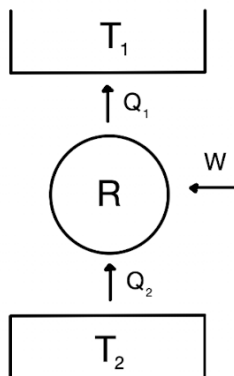


Figura 2.3

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:

$$W = Q_2 - Q_1 \quad (2.1.5)$$

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, definito come:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (2.1.6)$$

che grazie al secondo principio, nell'enunciato di Clausius, risulta sempre minore di 1 (avendo $Q_1 > 0$). 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*:

$$\eta \leq \eta_R \quad (2.1.7)$$

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:

$$\frac{Q_{1,R}}{Q_{2,R}} = f(T_1, T_2). \quad (2.1.8)$$

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 $(R_1 + R_2) = R$ che lavora tra t_2 e t_1 . Le macchine sono raffigurate in figura 2.4.

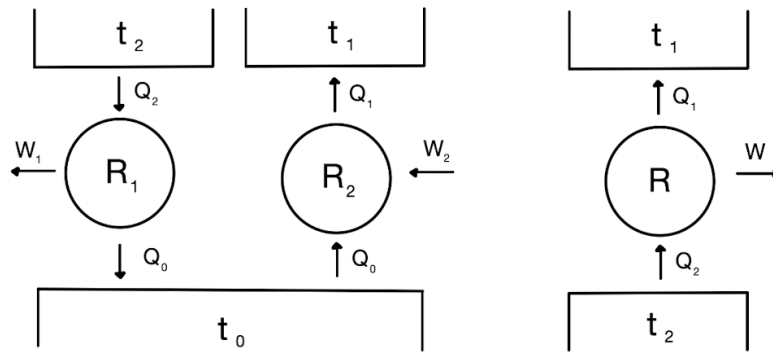


Figura 2.4: Macchine termiche.

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

$$\frac{Q_0}{Q_2} = f(t_0, t_2). \quad (2.1.9)$$

Macchina R_2 :

$$\frac{Q_0}{Q_1} = f(t_0, t_1). \quad (2.1.10)$$

Macchina complessiva $R_1 + R_2$:

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

Combinando le relazioni scritte:

$$\frac{Q_0}{Q_2} \frac{Q_1}{Q_0} = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)} = \frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2) \implies \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)} = f(t_1, t_2). \quad (2.1.12)$$

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

$$f(t_1, t_2) = \frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)} \quad (2.1.13)$$

dove θ è una generica funzione della temperatura empirica t , deducibile dal calcolo diretto del rendimento del ciclo. La soluzione dell'equazione funzionale ci dice che f assume una forma fattorizzata. Possiamo definire arbitrariamente la temperatura termodinamica T proporzionale a θ , in modo che valga:

$$f(t_1, t_2) = \frac{T_1}{T_2}. \quad (2.1.14)$$

Con la temperatura T (2.1.14) 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 (2.1.12) possiamo dire che il rendimento di una macchina di Carnot reversibile si scrive come:

$$\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (2.1.15)$$

Teorema di Clausius Prendiamo la macchina termica R descritta nella figura 2.4, insieme all'analogia macchina generica e scriviamo i calori scambiati, ma senza esplicitare i segni:

$$\eta \leq \eta_R \implies 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \implies \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (2.1.16)$$

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

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (2.1.17)$$

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 isoterme successive, quindi con cicli di Carnot successivi, e scrivere:

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

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

$$\oint_{\text{ciclo}} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.1.19)$$

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, a patto 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, raffigurato in figura 2.5, e 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

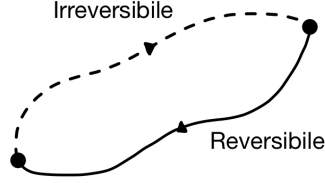


Figura 2.5: Ciclo termodinamico formato da una trasformazione reversibile e una irreversibile.

flusso di calore, ma, come vedremo, solo con l'aumento del disordine. Dunque abbiamo capito che il trasferimento di calore Q alla temperatura T non spiega completamente l'aumento di S .

Per processi spontanei, ovvero irreversibili ed adiabatici, $\delta Q = 0$, quindi $dS = \delta S_{\text{irr}} > 0$, si ha 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. Detto meglio: l'equilibrio dev'essere stabile per fluttuazioni spontanee.

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:

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

$$\delta Q \leq TdS \quad (2.2.7)$$

combinandoli:

$$\Rightarrow dE \leq TdS - pdV + \mu dN + ydX \quad (2.2.8)$$

$$\Rightarrow TdS \geq dE + pdV - \mu dN - ydX. \quad (2.2.9)$$

La relazione (2.2.9) 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 ed eventualmente X , ossia scriviamo:

$$S = S(E, V, N, X) \quad (2.2.10)$$

funzione di tutte variabili (indipendenti) estensive. Conoscere l'espressione esplicita di $S(E, V, N, X)$ permette di ricavare le varie equazioni di stato. **L'equazione termica:**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N, X} = \frac{1}{T} \quad (2.2.11)$$

l'equazione meccanica:

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

l'equazione chimica:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V,X} = -\frac{\mu}{T} \quad (2.2.13)$$

e l'equazione per le forze generalizzate:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{E,V,N} = -\frac{y}{T}. \quad (2.2.14)$$

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 (2.2.11) ci dice se assumiamo $T > 0$ (cosa ragionevole) l'energia è una funzione monotona crescente della temperatura.

Inoltre, in Meccanica Statistica l'entropia è ricavata dalla struttura microscopica e può potenzialmente portare a temperature negative, dall'equazione (2.2.11) (come nel sistema a due livelli o altri sistemi molto particolari). Vedremo tutto nel seguito.

2.3 Movimenti macroscopici all'equilibrio

Nota. Nell'a.a. 2025/2026 non è stato affrontato in aula, ma è consigliato leggere il risultato a cui si arriva, poiché interessante.

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.

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

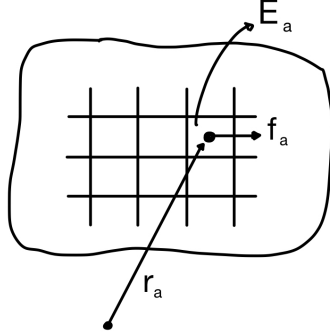


Figura 2.6: Sistema macroscopico diviso in blocchi a loro volta macroscopici.

molto elevato di particelle con cui si ha a che fare. Il sistema è raffigurato in figura 2.6.

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:

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

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 (2.2.9). 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:

$$Df = d f. \quad (2.4.3)$$

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 (2.2.11), (2.2.12), (2.2.13) e (2.2.14), 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 (2.2.9) che combinava i due principi della termodinamica, ma in realtà (2.4.6) è una relazione valida. Se differenziamo (2.4.6):

$$TdS + SdT = dE + pdV + Vdp - \mu dN - Nd\mu - Xdy - ydX \quad (2.4.7)$$

possiamo sottrarre a questa l'equazione (2.2.9) che combinava i due principi della termodinamica:

$$SdT \geq Vdp - Nd\mu - Xdy. \quad (2.4.8)$$

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 controllo² del sistema, la condizione di equilibrio può essere espressa in termini di una condizione di minimo di un opportuno potenziale. Vedremo i diversi casi che possono presentarsi e lo facciamo perché in Meccanica Statistica saranno proprio loro gli oggetti che troveremo e che utilizzeremo per trovarci le varie cose che ci interessano.

²In termodinamica, con *variabili di controllo* si intendono le grandezze esterne, imposte dall'ambiente o dall'operatore, che determinano lo stato e l'evoluzione di un sistema termodinamico. Sono chiamate così perché sono le variabili che si possono mantenere costanti o modificare deliberatamente durante un esperimento o un processo, mentre le altre variabili di stato si adattano di conseguenza. Quindi ad esempio in un esperimento isobaro, la pressione rimane costante ed è la variabile di controllo poiché noi possiamo cambiare le condizioni esterne, dunque la pressione, e fare esperimenti in condizioni diverse.

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 (2.2.11):

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

Dalla combinazione dei due principi della termodinamica (2.2.9) 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, in cui ricerchiamo il minimo dell'energia potenziale)³. 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:

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

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_{S,V} = y. \quad (2.5.5)$$

Formalmente S la otteniamo invertendo (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:

$$p(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = p(S, V, N) \quad (2.5.6)$$

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

$$p(S/N, V/N, 1) = p(s, v, 1) \quad (2.5.7)$$

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

³Vediamo le condizioni di energia minima (anche per gli altri potenziali) quando mettiamo le variabili termodinamiche costanti.

indipendenti di tali variabili (uno dei $3 + r$ rapporti è 1). 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, ossia passare dall'una all'altra, è la trasformata di Legendre.⁴ Ad esempio, al posto di utilizzare come variabili S, V, N, X vorremmo usare T, V, N, X , vedi la sezione §2.5.2 per come fare.

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 (ad esempio sistemi a bagno in un termometro) e la possiamo ottenere facendo la trasformata di Legendre dell'energia rispetto alla coppia di variabili coniugate (T, S) :

$$F(T, V, N) = E(S, V, N) - TS \quad (2.5.9)$$

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

$$F = -pV + \mu N + yX \quad (2.5.10)$$

prendendone il differenziale e usando la disuguaglianza (2.2.9):

$$dF \leq -SdT - pdV + \mu dN + ydX. \quad (2.5.11)$$

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:

$$dF \leq 0. \quad (2.5.12)$$

In questo caso le variabili dipendenti sono date da:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (2.5.13)$$

⁴Ricordiamo 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:

$$H(q, p) = \dot{q}p - L(q, \dot{q}). \quad (2.5.8)$$

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 coniugate⁵ $(-p, V)$, quindi:

$$H(S, p, N) = E(S, V, N) + pV \quad (2.5.14)$$

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

$$H = TS + \mu N + yX \quad (2.5.15)$$

differenziando e combinando con (2.2.9) segue:

$$dH \leq TdS + Vdp + \mu dN + ydX \quad (2.5.16)$$

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:

$$dH \leq 0. \quad (2.5.17)$$

Le variabili dipendenti sono date da:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} = T \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} = V \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu. \quad (2.5.18)$$

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:

$$G(T, p, N, X) = E(S, V, N, X) - TS + pV \quad (2.5.19)$$

in cui S e V sono pensate come variabili dipendenti. Sempre utilizzando l'equazione fondamentale della termodinamica (2.4.6) scriviamo:

$$G = G(T, p, N, X) = \mu N + yX \quad (2.5.20)$$

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

$$G = \mu N. \quad (2.5.21)$$

⁵Come già detto, per convenzione si prende la pressione con un segno negativo.

Differenziando l'espressione di G e combinandola con (2.2.9) si ricava:

$$dG \leq -SdT + Vdp + \mu dN + ydX \quad (2.5.22)$$

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

$$dG \leq 0 \quad (2.5.23)$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (2.5.24)$$

Nota che si potrebbe dire che il potenziale dato da (2.5.20) non sia effettivamente l'energia libera di Gibbs, ma dobbiamo ancora fare una trasformata di Legendre sulla coppia (y, X) per ottenerlo. Facendo la trasformazione abbiamo:

$$\tilde{G} = \tilde{G}(T, p, N, y) = \mu N. \quad (2.5.25)$$

Ovviamente $\tilde{G}$ coincide con G (2.5.20) nel caso in cui non compare la coppia (y, X) .

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):

$$\bar{\omega} = E(S, V, N, X) - TS - \mu N \quad (2.5.26)$$

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

$$\bar{\omega} = -pV + yX \quad (2.5.27)$$

che differenziando e usando (2.2.9) segue che:

$$d\bar{\omega} \leq -SdT - pdV - Nd\mu + ydX \quad (2.5.28)$$

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

$$d\bar{\omega} \leq 0. \quad (2.5.29)$$

Le variabili dipendenti si esprimono come:

$$\left(\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p \quad , \quad \left(\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = N. \quad (2.5.30)$$

Per discorsi analoghi a quelli fatti per $\tilde{G}$ possiamo fare la trasformata di Legendre sulla coppia (y, X) di (2.5.27) e ottenere:

$$\tilde{\bar{\omega}} = \tilde{\bar{\omega}}(T, V, \mu, y) = -pV. \quad (2.5.31)$$

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.

Un'osservazione generica che possiamo fare è che per trovare una certa variabile, intensiva o estensiva che sia, dobbiamo derivare il potenziale per la sua variabile coniugata (come logico che sia, visto come abbiamo definito il lavoro).

2.5.6 Schema riassuntivo

Abbiamo visto che facendo delle trasformate di Legendre (TL) dei potenziali termodinamici possiamo ottenerne di altri in funzione di altre variabili di controllo. Riassumiamo quello visto nello schema in figura 2.7.

$$\begin{array}{ccccc} E(S, V, N, x) & \xrightarrow{\text{TL } (S, T)} & F(T, V, N, x) & \xrightarrow{\text{TL } (N, \mu)} & \bar{\omega}(T, V, \mu, x) \\ \downarrow \text{TL } (V, -p) & & \downarrow \text{TL } (V, -p) & & \\ H(S, p, N, x) & & G(T, p, N, x) & & \end{array}$$

Figura 2.7

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 varii 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 dunque:

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

espressione che possiamo esprimere in termini di entropia⁶ (visto che E non sarebbe funzione di T):

$$C_V = \left(\frac{dE}{dS} \frac{dS}{dT} \right)_{V,N} = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_{V,N}. \quad (2.6.5)$$

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 (2.5.13) e che ci permette di scrivere:

$$C_V = -T \left(\frac{d^2 F}{dT^2} \right)_{V,N}. \quad (2.6.6)$$

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

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p,N} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (2.6.7)$$

⁶Avremmo anche potuto vedere che valendo sempre $\delta Q = T dS$, avendo come variabili di controllo (T, V, N, X) allora vale:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} dT \quad (2.6.3)$$

e di conseguenza:

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (2.6.4)$$

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:

$$E = G + TS - pV = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - pV \quad (2.6.8)$$

e dunque una capacità termica a pressione costante:

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[G - T \frac{\partial G}{\partial T} - pV \right] + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N}. \quad (2.6.9)$$

2.6.2 Le funzioni risposta meccanica

La suscettività χ di un sistema misura di quanto aumenta il volume all'aumentare della pressione. Ovviamente possiamo modificare i valori di pressione seguendo diverse trasformazioni. Consideriamo la suscettività isoterma mantenendo costanti T, N :

$$\chi_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (2.6.10)$$

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 (2.5.24), che ci permette di scrivere:

$$\chi_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T,N}. \quad (2.6.11)$$

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

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \chi_T. \quad (2.6.12)$$

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

$$\chi_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} \quad (2.6.13)$$

e date le variabili di controllo possiamo scegliere in questo caso l'entalpia, di cui conosciamo le relazioni (2.5.18), e giungiamo a:

$$\chi_S = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_{S,N}. \quad (2.6.14)$$

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

$$\kappa_S = \frac{1}{V} \chi_S. \quad (2.6.15)$$

2.6.3 Espansibilità termica

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

$$\alpha_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (2.6.16)$$

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 (2.5.24):

$$\alpha_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right)_N. \quad (2.6.17)$$

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:

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

similmente:

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

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

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

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

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

$$d\Phi = \sum_a \xi_a dz_a \quad (2.7.5)$$

allora abbiamo:

$$\left(\frac{\partial \xi_a}{\partial z_b}\right) = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z_b \partial z_a}\right) = \left(\frac{\partial \xi_b}{\partial z_a}\right). \quad (2.7.6)$$

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_N &= \frac{\partial}{\partial V} \left(-T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_N\right) = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \\ &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{V,N}. \end{aligned} \quad (2.7.7)$$

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

$$\begin{aligned} C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \\ &= C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \end{aligned} \quad (2.7.8)$$

Utilizzando la chain rule possiamo vedere che vale:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (2.7.9)$$

che inserita in (2.7.8) ci permette di arrivare a:

$$C_p = C_V - T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = C_V + \frac{T \alpha_p^2}{V \kappa_T} \quad (2.7.10)$$

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, altrimenti 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 (possono essere due parti qualsiasi, ad esempio due fluidi a contatto, una parte di liquido e una parte di gas o anche due fluidi separati da una parete), tali che valgano le seguenti relazioni tra le variabili termodinamiche che descrivono il sistema:

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

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

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

Se supponiamo che vi siano fluttuazioni spontanee di energia, volume e numero di componenti in una delle due sezioni allora avremo, 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:

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

espandendo, utilizzando le equazioni di stato e i vincoli che abbiamo:

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

Per le considerazioni iniziali dobbiamo avere $\Delta S \leq 0$, però $\Delta E_1, \Delta V_1$ 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:

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

Se generalizzassimo, dividendo in modo arbitrariamente fine il sistema, allora troveremmo che tutte le variabili del sistema sono uguali all'equilibrio. Ovvero troveremmo che T, p, μ sono omogenee.

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 sia isolato in modo che il sistema compia una trasformazione spontanea ($\delta Q = \delta W = 0$) 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:

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

quindi, il flusso di materia avviene dal sistema a potenziale chimico più alto verso quello a potenziale chimico più basso, fino a ristabilire l'equilibrio. 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

Consideriamo un corpo che si trova in un campo esterno costante (nel tempo). Le diverse parti del corpo si trovano in diverse condizioni, e il corpo non è quindi omogeneo. Una delle condizioni affinché il corpo sia in equilibrio è, come prima, la costanza della temperatura lungo il corpo; quanto alla pressione, quest'ultima sarà in questo caso diversa nei diversi punti del corpo.

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. Ad esempio possiamo immaginare di avere un gas pesante in cui p varia con l'altezza. Suddividiamo il sistema in porzioni piccole, ma ancora macroscopiche (come visto nella figura 2.6) in maniera tale che ad ognuna sia possibile attribuire un vettore posizione con una certa incertezza e che sia sufficientemente piccola da poter essere ancora considerata come un sistema TD e con delle variabili TD.

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 (2.5.21) $\mu = G/N$ che 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. Dunque, imponendo che μ sia omogeneo nello spazio troviamo che p non lo è. 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 $\rho = m/v$ (che per un fluido incompressibile è costante) abbiamo:

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

e troviamo giustamente la legge di Stevino come ci aspetteremmo.

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 usando i potenziali, regole generali

Vediamo quali siano le condizioni di equilibrio nel caso generale ripercorrendo quello già visto per il primo ordine e arrivando fino al secondo ordine. Successivamente nella sezione che segue vedremo i casi specifici per E , H ed F .

Supponiamo che un sistema venga descritto dalle variabili di controllo:

$$\{X_1, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_n\} \quad (2.8.19)$$

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:

$$d\Phi = \sum_{i=1}^r I_i dX_i - \sum_{j=r+1}^n X_j dI_j \quad (2.8.20)$$

supponiamo che lo stato di equilibrio sia un minimo di Φ , per cui ogni fluttuazione deve essere tale da avere $\Delta\Phi \geq 0$. Dato che questo deve essere vero per ogni fluttuazione, possiamo prendere in esame i tipi di fluttuazioni che ci interessano. Consideriamo un partizionamento delle variabili estensive con fluttuazioni tali che:

$$\Delta X_i = \Delta X_{i,1} + \Delta X_{i,2} = 0 \implies \Delta X_{i,1} = -\Delta X_{i,2}. \quad (2.8.21)$$

Al primo ordine nelle fluttuazioni si ha:

$$\Delta\Phi^{(1)} = \sum_i \left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial X_i} \right)_1 - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial X_i} \right)_2 \right] \delta X_{i,1} \geq 0 \quad (2.8.22)$$

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:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial X_i} \right)_1 = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial X_i} \right)_2 \implies I_{i,1} = I_{i,2} \quad (2.8.23)$$

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 :

$$\Delta\Phi^{(2)} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_i^2} \right)_1 + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_i^2} \right)_2 \right] (\Delta X_{i,1})^2 \geq 0 \quad (2.8.24)$$

e per arbitrarietà del partizionamento possiamo dire che in ogni regione deve valere:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_i^2} = \frac{\partial I_i}{\partial X_i} \geq 0. \quad (2.8.25)$$

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) :

$$\frac{\partial X_i}{\partial I_i} = -\frac{\partial^2 \bar{\Phi}}{\partial I_i^2} \geq 0 \quad \implies \quad \frac{\partial^2 \bar{\Phi}}{\partial I_i^2} \leq 0 \quad (2.8.26)$$

Dove abbiamo utilizzato il fatto che $X_i = -\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial I_i}$. Quindi, in generale, la condizione di stabilità impone che i potenziali siano convessi ($\partial_{X_i}^2 \phi \geq 0$) nelle variabili estensive e concavi ($\partial_{I_i}^2 \phi \leq 0$) in quelle intensive.

Nella prossima sezione vedremo 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:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \leq 0 \quad \implies \quad C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right) \geq 0. \quad (2.8.27)$$

Possiamo ancora vedere:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) = - \frac{1}{\frac{\partial V}{\partial p}} = \frac{1}{V \kappa_T} \geq 0 \quad (2.8.28)$$

e dunque troviamo che:

$$\kappa_T \geq 0. \quad (2.8.29)$$

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. Esplicitamente con $G(T, p, N)$:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{C_P}{T} \leq 0 \quad \implies \quad C_P \geq 0. \quad (2.8.30)$$

Allo stesso modo:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} \leq 0 \quad \implies \quad V \kappa_T \geq 0. \quad (2.8.31)$$

Abbiamo lo stesso risultato in (2.8.28) e (2.8.31) poiché, oltre a derivare per V in entrambi i casi, abbiamo che F e G sono collegati da una trasformata di Legendre rispetto la coppia $(-p, V)$.

Avendo trovato $\kappa_T \geq 0$, $C_P \geq 0$ e $C_V \geq 0$, allora da (2.7.10) possiamo dire che:

$$C_P \geq C_V. \quad (2.8.32)$$

2.8.4 Condizioni di stabilità locali usando i potenziali, applicazione

Vediamo a questo punto cosa ci dicono le condizioni di stabilità al secondo ordine per i vari potenziali termodinamici.

Ci poniamo nella situazione in cui le variabili di controllo siano S, V, N , dunque in cui la condizione di equilibrio stabile è $\Delta E > 0$ (poichè sappiamo che all'equilibrio abbiamo un minimo di E). Possiamo vedere con gli stessi conti che abbiamo fatto per ΔS , 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:

$$\Delta S_1 = -\Delta S_2 \quad (2.8.33)$$

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

$$\Delta E^{(2)} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_1 (\Delta S_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_2 (\Delta S_2)^2 \quad (2.8.34)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_1 + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_2 \right] (\Delta S_1)^2 \quad (2.8.35)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{T}{C_{V,1}} + \frac{T}{C_{V,2}} \right] (\Delta S_1)^2 \geq 0. \quad (2.8.36)$$

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:

$$C_V \geq 0. \quad (2.8.37)$$

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:

$$\Delta S_1 = -\Delta S_2 \quad (2.8.38)$$

per cui:

$$\Delta H^{(2)} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_1 (\Delta S_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_2 (\Delta S_2)^2 \quad (2.8.39)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_1 + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_2 \right] (\Delta S_1)^2 \quad (2.8.40)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{T}{C_{p,1}} + \frac{T}{C_{p,2}} \right] (\Delta S_1)^2 \geq 0. \quad (2.8.41)$$

e per ragionamenti analogi a quelli per C_V troviamo:

$$C_p \geq 0. \quad (2.8.42)$$

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:

$$dT_2 = \frac{\delta Q}{C_{V,2}} \quad (2.8.43)$$

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:

$$\Delta F \geq 0. \quad (2.8.44)$$

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:

$$\Delta V_1 = -\Delta V_2 \quad (2.8.45)$$

quindi:

$$\Delta F^{(2)} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_1 (\Delta V_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_2 (\Delta V_2)^2 \quad (2.8.46)$$

$$= \frac{1}{2} \left[- \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_1 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_2 \right] (\Delta V_1)^2 \quad (2.8.47)$$

ma ci dobbiamo ricordare dell'espressione (2.6.10) che, insieme a (2.6.12), ci permette di dire:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)} = -\frac{1}{Vk_T} \quad (2.8.48)$$

che ci permette di concludere:

$$\Delta F^{(2)} \approx \frac{1}{2} \left[\frac{1}{Vk_{T,1}} + \frac{1}{Vk_{T,2}} \right] (\Delta V_1)^2 \geq 0. \quad (2.8.49)$$

Dall'arbitrarietà della partizione, si conclude che:

$$\frac{1}{Vk_T} \geq 0 \quad (2.8.50)$$

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 (2.7.10), e dalla loro positività, segue che:

$$C_p \geq C_V. \quad (2.8.51)$$

2.9 Sistema a molte componenti

Abbiamo fin'ora illustrato la termodinamica di sistemi composti da un solo tipo di costituenti elementari. Se si hanno invece c tipi di componenti, che distinguiamo con un indice $\alpha = 1, \dots, c$, ci sono c coppie di variabili coniugate:

$$(\mu_\alpha, N_\alpha) \quad (2.9.1)$$

dove N_α è il numero di componenti di tipo α e μ_α il potenziale chimico per essi. I potenziali dipendono da μ_α (o da N_α) $\forall \alpha = 1, \dots, c$. Ad esempio l'energia interna sarà:

$$E(S, V, N_1, N_2, \dots, N_c, X) \quad (2.9.2)$$

$$dE = TdS - pdV + \sum_{\alpha=1}^c \mu_\alpha dN_\alpha + ydX \quad (2.9.3)$$

similmente per tutti gli altri potenziali. Le condizioni di equilibrio (2.8.25) diventano, per quanto riguarda i potenziali chimici:

$$\mu_{\alpha,1} = \mu_{\alpha,2} \quad \forall \alpha = 1, \dots, c. \quad (2.9.4)$$

Nota che le grandezze intensive, che sono omogenee di grado zero⁷, dipendono in realtà non da tutti gli N_α , ma dalle $c - 1$ funzioni indipendenti:

$$\nu_\alpha = \frac{N_\alpha}{N} \quad (2.9.5)$$

⁷Essendo intensive non dipendono dalla scala del sistema.

dove:

$$\sum_{\alpha} N_{\alpha} = N \quad (2.9.6)$$

è il numero totale di componenti. Notiamo che, dalle (2.9.5) e (2.9.6) segue che:

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} = 1. \quad (2.9.7)$$

2.10 Transizioni di fase

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

2.10.1 L'equilibrio delle fasi

Lo stato di equilibrio di un sistema termodinamico è caratterizzato da poche grandezze indipendenti (ad esempio E, V ed eventualmente N). Non è detto che per ognuno di questi set di variabili il sistema debba essere omogeneo (lo sarà sicuramente per le grandezze intensive, ma non in generale), 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. Ad esempio possiamo prendere una porzione di gas insieme ad una parte liquida. Supponiamo che il sistema si separi in due fasi a contatto e imponendo che lo stato di equilibrio meccanico, termico e chimico sia stabile, allora si ha:

$$T_1 = T_2 \quad , \quad p_1 = p_2 \quad , \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (2.10.1)$$

poiché 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 (2.5.21), con $\mu = \mu(T, p)$ e $G = G(T, p)$ e dunque per generici valori di p, T , dunque quando non c'è coesistenza, 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 all'equilibrio richiede:

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p) \quad (2.10.2)$$

che sul piano (p, T) individua una curva, detta *curva di coesistenza* e possiamo vedere (2.10.2) come un'equazione che lega p e T . Tuttavia p e T non sono variabili coniugate, quindi il segno della pendenza della curva non è fissato⁸ e possono capitare due situazioni: aumentando p si va dalla fase β

⁸Se p e T fossero coniugate conosceremmo il fatto che:

$$\frac{\partial X_i}{\partial I_i} \geq 0$$

alla fase α e aumentando T il contrario, questo è rappresentato nella figura 2.8a; oppure aumentando p , si va dalla fase α alla fase β e aumentando T si ha la stessa transizione, questa è la situazione in figura 2.8b.

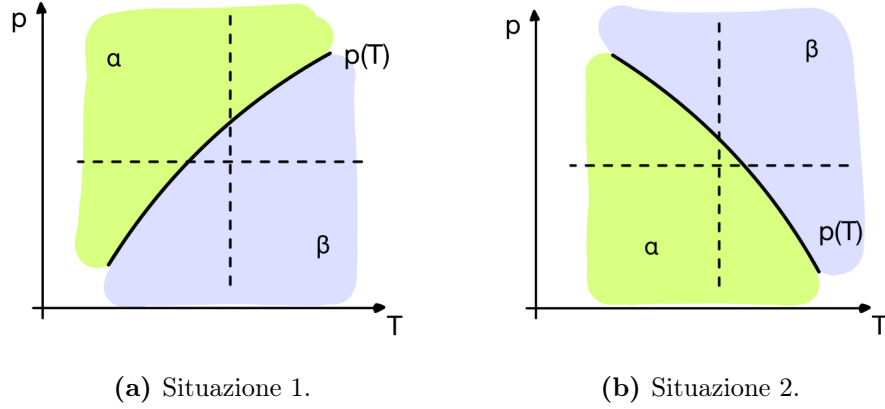


Figura 2.8: Equilibrio delle fasi.

2.10.2 Transizioni del primo ordine

Abbiamo visto che l'equazione della curva di coesistenza è individuata dall'intersezione delle superfici (puoi effettivamente immaginarle come due superfici tridimensionali che si intersecano e la cui intersezione è proprio la curva di coesistenza):

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha(T, p) \quad , \quad \mu_\beta = \mu_\beta(T, p) \quad (2.10.3)$$

e in generale le derivate di μ_α e μ_β non coincidono nell'intersezione.

Possiamo tenere costante una variabile e studiare la curva. 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 2.9 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 e notiamo che $\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}$ è minore di $\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}$, cioè l'entropia della fase β è minore di quella α .

La curva che descrive la transizione (cioè μ_β per $T < T(p)$ e μ_α per $T > T(p)$) ha un punto angoloso, in cui le derivate cambiano.

e dunque avremmo un segno di pendenza fissato.

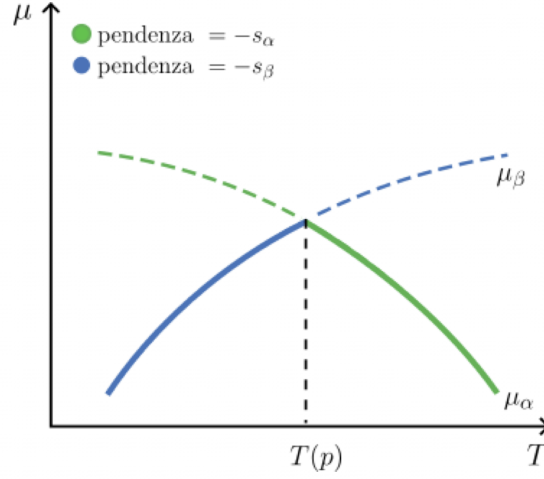


Figura 2.9: Andamento del potenziale chimico μ in funzione della temperatura T .

Vediamo, conoscendo (2.5.21), quali conseguenze fisiche comporta tale discontinuità:

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{S}{N} = -s \quad (2.10.4)$$

in cui s indica l'entropia per componente (per particella). Quando siamo a $T = T(p) - \varepsilon$ siamo in β e abbiamo $S_- = Ns_\beta$, mentre per $T = T(p) + \varepsilon$ siamo in α e $S_+ = Ns_+$. Nell'esempio abbiamo $s_\alpha > s_\beta$.

Dalla relazione appena sopra vediamo che la discontinuità della derivata è indice del fatto che alla transizione si ha:

$$s_\alpha \neq s_\beta \quad (2.10.5)$$

quindi, si verifica una variazione di entropia per componente $\Delta S \geq 0$, poichè nella transizione andiamo ad S minore. Questa variazione è dovuta ad un calore scambiato, detto *calore latente* L :

$$L = T \Delta S \quad (2.10.6)$$

che corrisponde alla variazione di entalpia⁹ H del processo:

$$H = G + TS \implies \Delta H = \Delta G + T\Delta S = T\Delta S \quad (2.10.7)$$

in cui teniamo conto del fatto che alla transizione $\Delta G = 0$ (poiché $\mu_\alpha = \mu_\beta$) 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 2.10 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.

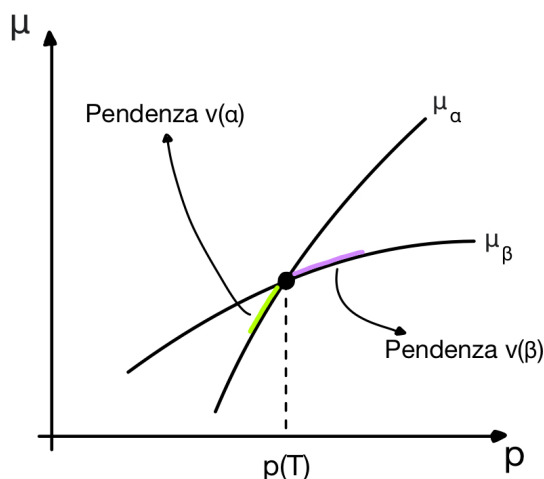


Figura 2.10: Andamento del potenziale chimico μ in funzione della pressione p .

⁹In termodinamica, il calore latente è la quantità di energia scambiata (sotto forma di calore) durante lo svolgimento di una transizione di fase (o “passaggio di stato”). Nel Sistema internazionale, l’unità di misura del calore latente è J/kg. Ad esempio, mentre si fa bollire dell’acqua, il calore fornito non ne innalza la temperatura (questa, infatti, rimane costante durante l’ebollizione), ma fornisce energia alle molecole, le quali, di conseguenza, saranno libere di occupare tutto il volume a loro disposizione (ovvero passeranno dallo stato liquido, caratterizzato da una scarsa compressibilità, allo stato di vapore), fino al momento in cui tutta l’acqua sarà passata in fase gassosa.

A seconda del tipo di transizione di fase in questione, si parla di: calore latente di fusione, calore latente di vaporizzazione, calore latente di sublimazione.

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

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{V}{N} = v \quad (2.10.8)$$

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

$$v_\alpha \neq v_\beta \quad (2.10.9)$$

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

$$\Delta V = V_+ - V_- \quad (2.10.10)$$

$$= N(v_\beta - v_\alpha). \quad (2.10.11)$$

Nell'esempio abbiamo $\Delta V < 0$.

Quindi, definiamo **transizione del primo ordine** una transizione tale che almeno una delle derivate del potenziale chimico, o rispetto alla temperatura, o rispetto alla pressione, 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.

Nel caso in cui le derivate di μ in p e T sono continue alla transizione, quindi non ci sono L e ΔV , allora si parla di **transizione continua**. Sono situazioni in cui ci possono essere discontinuità o singolarità in altre variabili.

2.10.3 Equazione di Clausius-Clayperon

Cerchiamo di ricavare una relazione $p = p(T)$. Vediamo nuovamente il potenziale chimico come funzione di pressione e temperatura e prendiamone il differenziale:

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p dT = v dp - s dT \quad (2.10.12)$$

sappiamo che lungo la curva di coesistenza si deve avere:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \quad (2.10.13)$$

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

$$\mu_\alpha + d\mu_\alpha = \mu_\beta + d\mu_\beta \implies d\mu_\alpha = d\mu_\beta. \quad (2.10.14)$$

Vediamo la figura 2.11.

Se sostituiamo il differenziale (2.10.12):

$$v_\alpha dp - s_\alpha dT = v_\beta dp - s_\beta dT \quad (2.10.15)$$

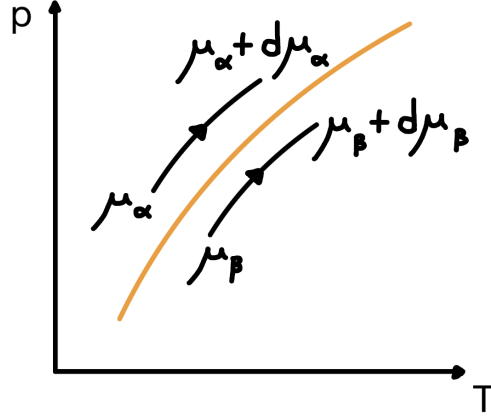


Figura 2.11

da cui vediamo:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{l}{T\Delta v} \quad (2.10.16)$$

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (2.10.17)$$

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

Possiamo introdurre il calore latente e il volume molare:

$$l_m = \frac{L}{n_{mol}} = lN_A \quad , \quad v_m = \frac{V}{n_{mol}} = vN_A \quad (2.10.18)$$

però anche il calore latente e volume specifico:

$$l_{sp} = \frac{L}{M} = \frac{l_{mol}}{m_{mol}} \quad , \quad v_{sp} = \frac{V}{M} = \frac{v_{mol}}{m_{mol}}. \quad (2.10.19)$$

Come applicazione di quello visto, consideriamo una transizione del primo ordine liquido-vapore. Assumiamo di avere vapore saturo (gas ideale), quindi che comincia a condensare. 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:

$$v_{gas} \gg v_{liquido} \implies v_{liquido} \sim 0 \quad , \quad \Delta v \sim v_{gas}. \quad (2.10.20)$$

Quindi l'equazione si può riscrivere come:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{Tv_{gas}} \quad (2.10.21)$$

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

$$v_{\text{gas}} = \frac{kT}{p} \quad (2.10.22)$$

e sostituita dentro l'equazione (2.10.21), in cui prendiamo i punti di riferimento p_0 e T_0 :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pl}{kT^2} \implies \frac{dp}{p} = \frac{l}{k} \frac{dT}{T^2} \quad (2.10.23)$$

$$\implies \log\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{l}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (2.10.24)$$

$$\implies p = p_0 \exp\left\{-\frac{l}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad (2.10.25)$$

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

Applicazione

Consideriamo la transizione ghiaccio-acqua che avviene, in condizioni standard, in:

$$p_0 = 101325 \text{ Pa} \quad , \quad T_0 = 273.15 \text{ K} \quad (2.10.26)$$

vicino le condizioni standard abbiamo:

$$\Delta v_{sp} = v_{sp}^{ice} - v_{sp}^{acqua} = (9 \cdot 10^{-5}) \text{ m}^3/\text{kg} \quad (2.10.27)$$

e abbiamo che aumentando p , o T , passiamo da ghiaccio ad acqua. La curva è in figura 2.12.

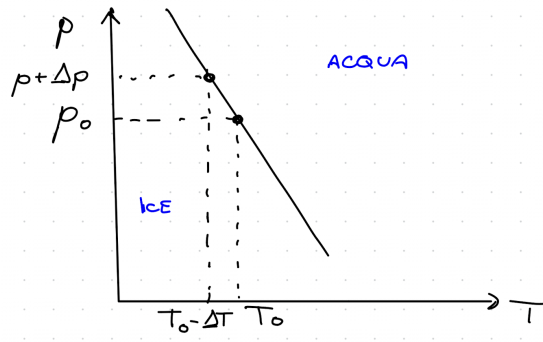


Figura 2.12

Ci chiediamo di quanto dobbiamo aumentare p per avere fusione a $T = T_0 - 1 \text{ K}$. Ci viene detto:

$$l_{sp} = 3.3 \cdot 10^5 \text{ J/kg}. \quad (2.10.28)$$

Avendo $\Delta T = 1 \text{ K} \ll T_0$ possiamo sostituire:

$$dp \rightarrow \Delta p \quad , \quad dT \rightarrow \Delta T \quad (2.10.29)$$

all'interno dell'equazione di Clausius-Clayperon:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{sp}}{T \Delta v_{sp}} \quad \longrightarrow \quad \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{l_{sp}}{T \Delta v_{sp}} \quad (2.10.30)$$

allora troviamo:

$$\Delta p = \frac{3.3 \cdot 10^5}{273.15 \cdot (9 \cdot 10^5)} \cdot 1 \text{ K} \sim 10^7 \text{ Pa} \quad (2.10.31)$$

ossia un Δp molto alto, il che vuol dire che la curva è molto ripida.

2.10.4 Diagrammi di fase nel piano $p - V$

Consideriamo un sistema che esibisca una linea di transizione di fase (curva di esistenza) del primo ordine nel piano (p, T) e visualizziamo tale linea nel piano (p, V) . Il risultato è in figura 2.13. 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 facendo l'involuppo delle fasi di coesistenza.

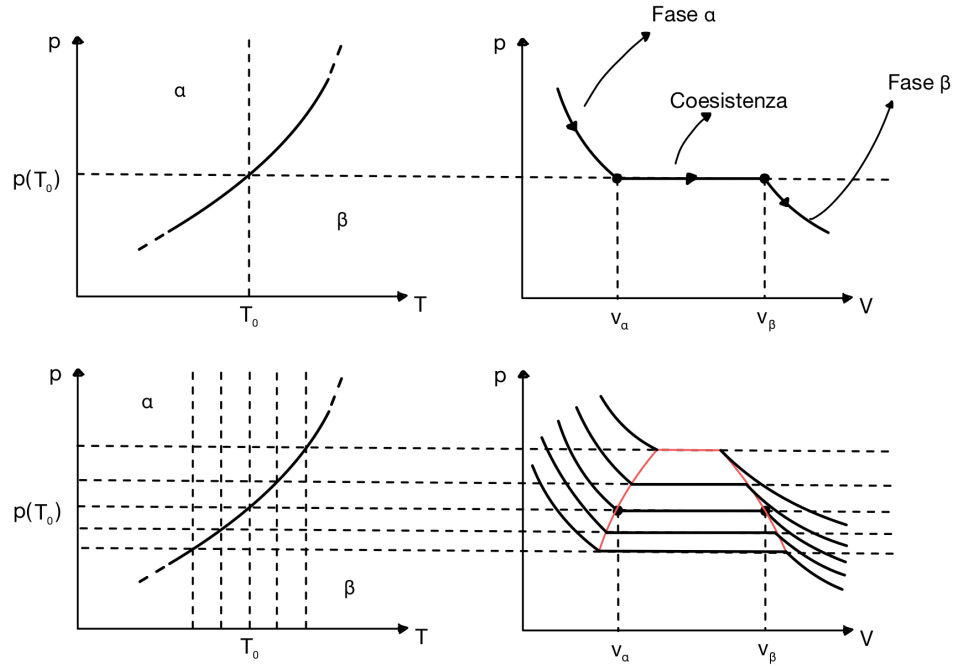


Figura 2.13: Rappresentazione diagrammi nel piano $p - V$.

Ricordiamo che avevamo visto che:

$$\frac{\partial p}{\partial V} \leq 0$$

il che è coerente con i grafici di destra disegnati nella figura 2.13. Infatti $p(V)$ è discendente o al più costante.

Consideriamo una specifica isoterma: lungo il segmento orizzontale vi sono stati che differiscono per il numero di particelle N_i che sono nella fase $i = \{\alpha, \beta\}$. Guardiamo il grafico in alto a destra della figura 2.13. Il volume di tali stati è:

$$V = v_\alpha N_\alpha + v_\beta N_\beta \quad (2.10.32)$$

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

$$v = v_\alpha x_\alpha + v_\beta x_\beta. \quad (2.10.33)$$

Consideriamo le quantità:

$$\begin{aligned} v - v_\alpha &= v_\alpha x_\alpha + v_\beta x_\beta - v_\alpha = v_\alpha(x_\alpha - 1) + v_\beta x_\beta = \\ &= -v_\alpha x_\beta + v_\beta x_\beta = x_\beta(v_\beta - v_\alpha) \end{aligned} \quad (2.10.34)$$

$$\begin{aligned} v_\beta - v &= v_\beta - v_\alpha x_\alpha - v_\beta x_\beta = v_\beta(-x_\beta + 1) - v_\alpha x_\alpha = \\ &= v_\beta x_\alpha - v_\alpha x_\alpha = x_\alpha(v_\beta - v_\alpha) \end{aligned} \quad (2.10.35)$$

prendendone il rapporto:

$$\frac{v - v_\alpha}{v_\beta - v} = \frac{x_\beta}{x_\alpha} \quad (2.10.36)$$

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 di equilibrio:

$$p_\alpha(T, v_\alpha) = p_\beta(T, v_\beta) \quad , \quad \mu_\alpha(T, v_\alpha) = \mu_\beta(T, v_\beta) \quad (2.10.37)$$

di cui possiamo dare un'interpretazione geometrica in termini dell'energia libera di Helmholtz $F(T, V, N)$ per particella:

$$f = \frac{F}{N} \quad (2.10.38)$$

che utilizzando l'equazione di stato diventa:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{T,N} = -p \quad (2.10.39)$$

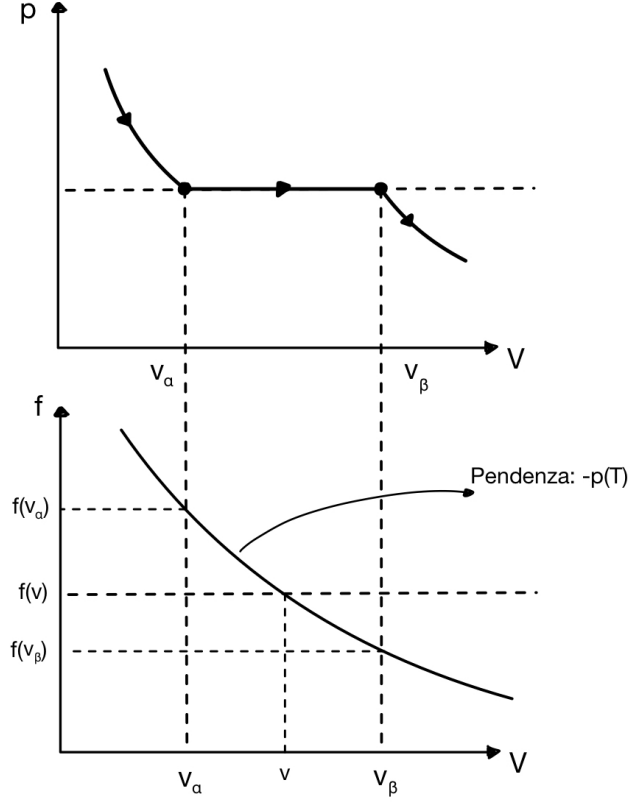


Figura 2.14: Rappresentazione diagrammi nel piano $p-V$ e $f-V$. Disegno non preciso.

e possiamo dedurre dall'andamento di $p(v)$ quello di $f(v)$. Il risultato è rappresentato in figura 2.14 in cui possiamo segnare $f(v_\alpha) \equiv f_\alpha$ e $f(v_\beta) \equiv f_\beta$.

Vediamo che dove p è costante f dev'essere una retta (il disegno non è proprio precisissimo). Consideriamo il segmento rettilineo nel grafico di $f(v)$, abbiamo:

$$\frac{f_\beta - f_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = -p \quad \Rightarrow \quad f_\beta - f_\alpha = -p(v_\beta - v_\alpha) \quad \Rightarrow \quad f_\beta + pv_\beta = f_\alpha + pv_\alpha. \quad (2.10.40)$$

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:

$$(f + pv) = \mu \quad \Rightarrow \quad \mu_\alpha = \mu_\beta. \quad (2.10.41)$$

Ora, non consideriamo gli estremi del segmento rettilineo, ma un generico punto $f(v)$ su di esso. Considera che durante la transizione si ha:

$$f = x_\alpha f_\alpha + x_\beta f_\beta. \quad (2.10.42)$$

Per l'equazione della retta vale:

$$\frac{f(v) - f_\alpha}{v - v_\alpha} = -p \quad (2.10.43)$$

e da (2.10.40) possiamo ricavare:

$$f(v) = v_\alpha x_\alpha + v_\beta x_\beta. \quad (2.10.44)$$

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

Serve per modificare le equazioni di stato che non rispettano i criteri di stabilità. 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:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} < 0 \quad (2.10.45)$$

la nostra situazione è rappresentata in figura 2.15.

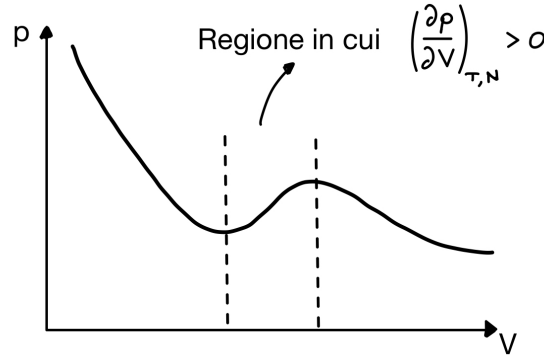


Figura 2.15: Funzione di stato con una regione in cui non vale la condizione di stabilità.

Stiamo supponendo T ed N costanti, così che $dT = dN = 0$. 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.

La costruzione di Maxwell ipotizza che in quella regione non si sta prendendo in considerazione una transizione di fase. 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 F (che in questo caso è

il potenziale corretto da usare) in corrispondenza dei volumi V_1 e V_2 , estremi della transizione, coincida sia nel modello teorico che in quello sperimentale. Valendo:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \quad (2.10.46)$$

segue che:

$$F(T, V_2, N) - F(T, V_1, N) = - \int_{V_1}^{V_2} dV p \quad (2.10.47)$$

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:

$$\int_{V_1}^{V_2} dV p = \bar{p}(V_2 - V_1) \quad (2.10.48)$$

ovvero, bisogna eguagliare le aree sottese alle curve rappresentate in figura 2.16.

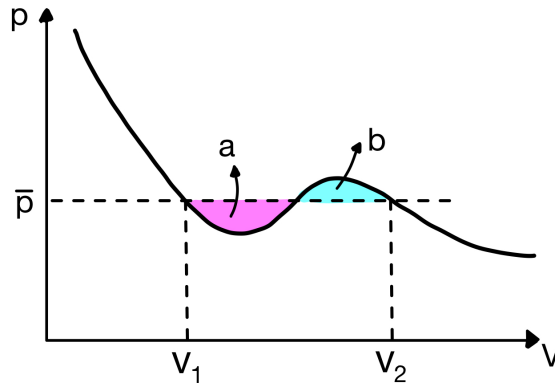


Figura 2.16: Funzione di stato con una regione in cui non vale la condizione di stabilità.

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. Cominciamo a tenere conto del potenziale intermolecolare. Tipicamente, il potenziale intermolecolare ha una forma del tipo raffigurato in figura 2.17. L'equazione di Van der wals approssima la regione repulsiva con una barriera di potenziale infinita rappresentata in figura 2.18. Quello che sostanzialmente si ha è che le due molecole non si possono compenetrare.

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

$$V \longrightarrow V_{eff} = V - b \quad (2.10.49)$$

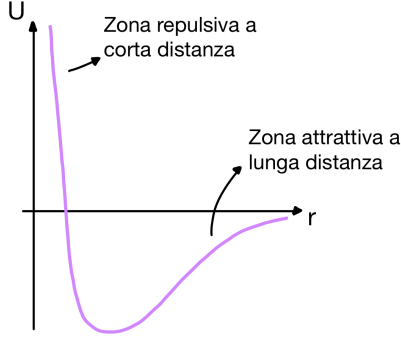


Figura 2.17: Potenziale intermolecolare.

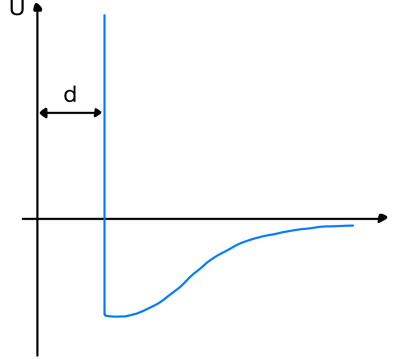


Figura 2.18: Barriera di potenziale infinita.

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 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 (poiché stiamo considerando le coppie), dunque $\sim \left(\frac{N}{V}\right)^2$; per cui ipotizziamo:

$$p = p_{kin} - \frac{a}{V^2} \quad (2.10.50)$$

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

$$p_{kin} V_{eff} = nRT. \quad (2.10.51)$$

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

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2.10.52)$$

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 2.19.

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, ci sono le gobbe non fisiche, la condizione di stabilità è violata 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 va bene quando si considerano temperature alte, $T > T_c$.

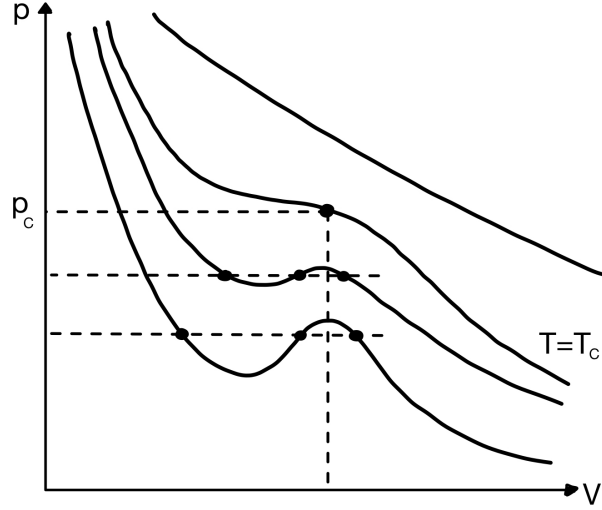


Figura 2.19: Isotherme nel piano $p - V$.

L'equazione di Van der Wals può essere parametrizzata, al posto di a e b , anche in termini di p_c e T_c , che dipendono da a e b . 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:

$$(V - V_c)^3 = 0 \quad (2.10.53)$$

che è da confrontare con l'equazione di Van der Wals (2.10.52) con $T = T_c$ e $p = p_c$:

$$(V - b) \left(p_c + \frac{a}{V^2} \right) = RT_c. \quad (2.10.54)$$

Risolviamo la (2.10.54):

$$(V - b) (p_c V^2 + a) = RT_c V^2 \quad (2.10.55)$$

$$\Rightarrow p_c V^3 - b p_c V^2 + a V - ab = RT_c V^2 \quad (2.10.56)$$

$$\Rightarrow V^3 - b V^2 + a \frac{V}{p_c} - \frac{ab}{p_c} = \frac{RT_c}{p_c} V^2 \quad (2.10.57)$$

da confrontare con (2.10.53):

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0. \quad (2.10.58)$$

Otteniamo:

$$\frac{ab}{p_c} = V_c^3, \quad \frac{a}{p_c} = 3V_c^2 \quad (2.10.59)$$

e possiamo determinare:

$$a = 3p_c V_c^2, \quad b = \frac{V_c}{3} \quad (2.10.60)$$

e vedere che al punto critico vale:

$$p_c V_c = \frac{3}{8} R T_c. \quad (2.10.61)$$

Possiamo riscrivere l'equazione di Van der Wals come:

$$\left(V - \frac{V_c}{3}\right) \left(p + 3p_c \frac{V_c^2}{V^2}\right) = RT = R T_c \frac{T}{T_c} = \frac{8}{3} p_c V_c \frac{T}{T_c} \quad (2.10.62)$$

dividiamo entrambi i membri per V_c e p_c :

$$\left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3}\right) \left(\frac{p}{p_c} + 3 \frac{V_c^2}{V^2}\right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \quad (2.10.63)$$

possiamo definire le quantità ridotte:

$$\bar{V} = \frac{V}{V_c} \quad , \quad \bar{p} = \frac{p}{p_c} \quad , \quad \bar{T} = \frac{T}{T_c} \quad (2.10.64)$$

e riscrivere l'ultima equazione come:

$$\left(\bar{V} - \frac{1}{3}\right) \left(\bar{p} + 3\bar{V}^2\right) = \frac{3}{8} \bar{T} \quad (2.10.65)$$

che è detta **legge degli stati corrispondenti** ed è una relazione scritta in modo indipendente dal sistema (abbiamo rimosso il riferimento alla sostanza). L'equazione ha senso per $\bar{V} > 1/3$. Inoltre, per $\bar{T} < 1$ l'isoterma mostra un comportamento non fisico poichè non è monotona 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 $\bar{p} < 0$.

2.10.6 Coesistenza di più fasi

Un sistema p, V, T a singolo componente, cioè con un solo potenziale chimico, potrebbe esistere in più di due fasi. Nel caso a più componenti possiamo avere più fasi e la regola di Gibbs ci dice quante ne possiamo avere al massimo. 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:

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\eta(p, T) = \mu_\gamma(p, T). \quad (2.10.66)$$

Ricordando le relazioni per μ_i abbiamo due equazioni indipendenti per due incognite, quindi la soluzione è un punto. Abbiamo solo due variabili, che troviamo risolvendo il sistema di equazioni. Un esempio, fittizio, è raffigurato nella figura 2.20, mentre uno più realistico è il diagramma di fase dell'acqua raffigurato nella figura 2.21.

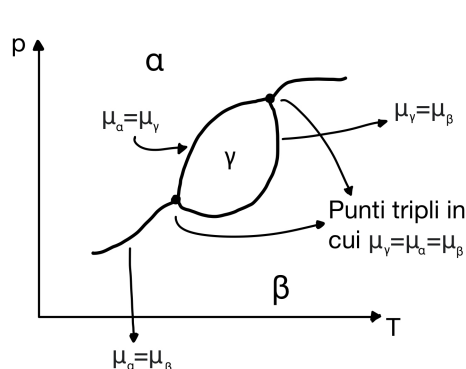


Figura 2.20: Coesistenza di tre fasi.

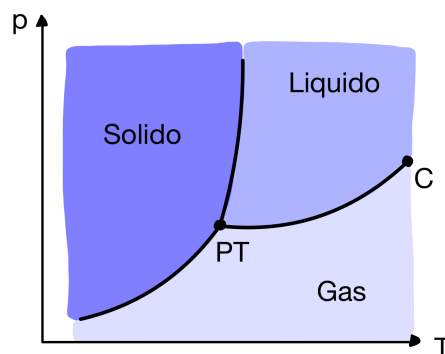


Figura 2.21: Diagramma di fase dell'acqua.

Importante vedere anche che nel piano (p, V) il diagramma di fase dell'acqua diventa come quello rappresentato in figura 2.22. 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 $\Delta v = 0$ (lo vedi nel piano p, V). 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 (vedi la sezione §2.10.7 per dettagli). Si può far compiere al sistema una trasformazione dallo stato liquido allo stato gassoso senza una linea di transizione (ad esempio passando da un punto della fase liquida ad uno della fase gassosa seguendo una curva che aggiri dall'esterno il punto C) e possiamo distinguere le due fasi passando dalla curva di coesistenza.

Invece, le fasi solide e liquide differiscono qualitativamente in quanto la prima è caratterizzata da una simmetria molecolare, assente nella seconda. Infatti tra lo stato solido e liquido non abbiamo il punto critico. 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.

2.10.7 Considerazioni sulla presenza del punto critico terminale

Esiste un punto, detto *critico*, oltre il quale le isoterme non presentano più nessuna transizione di fase del primo ordine. La linea di transizione liquido-vapore nel diagramma precedente termina proprio nel punto critico C , dove la transizione è continua e in particolare si ha $\Delta V = 0$.

Questo ci dice che in realtà le fasi liquida e gassosa non sono profondamente diverse in modo qualitativo; in effetti differiscono solo per un maggiore o minore grado di interazione molecolare. In particolare:

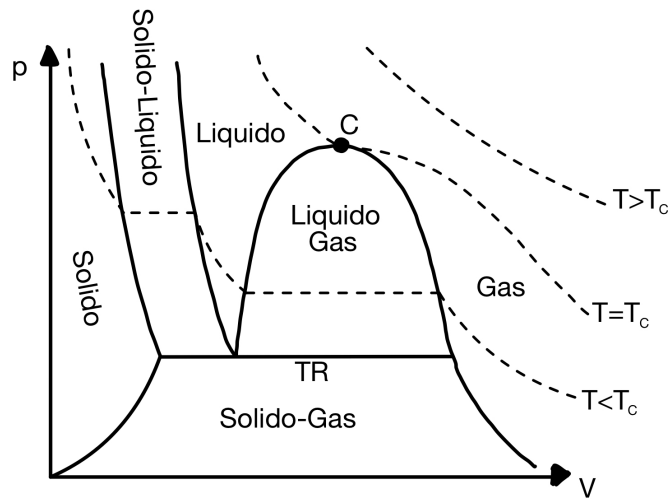


Figura 2.22: Diagramma di fase dell'acqua.

- **Fase liquida e fase gassosa:** è possibile così far compiere al sistema delle trasformazioni da uno stato liquido ad uno gassoso senza incontrare una linea di transizione. Vedi la figura 2.23. In pratica si possono realmente distinguere le due fasi solo quando esistono contemporaneamente, cioè lungo la curva di coesistenza.

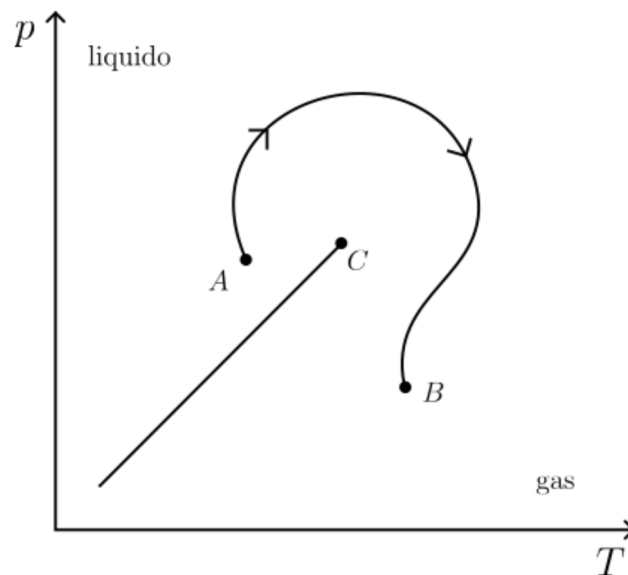


Figura 2.23

- **Fase solida e fase liquida:** queste due fasi invece differiscono quali-

tativamente: la prima è caratterizzata da un ordine (quindi una simmetria) molecolare, assente nella seconda. Tale simmetria è presente o no e non si può passare con continuità da una fase all'altra senza attraversare la linea di transizione (del primo ordine). Vedi la figura 2.24.

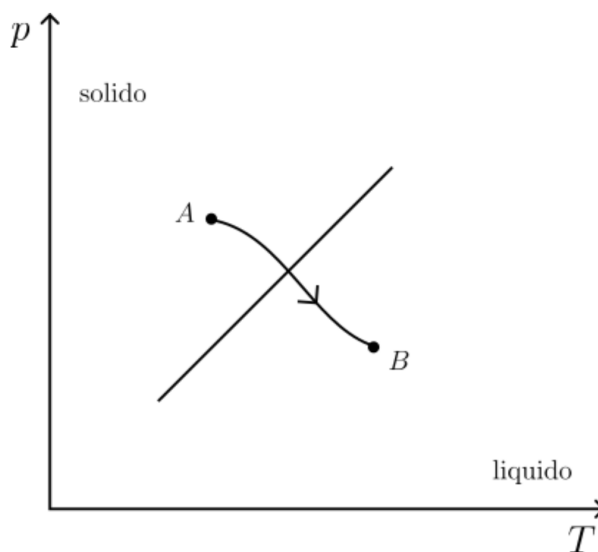


Figura 2.24

- N.B. in realtà, vedremo che anche le transizioni continue possono emergere in presenza di una modifica (non “brusca”) della simmetria del sistema. Tipicamente resta una simmetria, ma minore.

Ricapitolando:

- Prima di C :
 - Discontinuità nelle derivate prime del potenziale.
 - Rottura di simmetria.
- Dopo C :
 - Discontinuità nelle derivate seconde (trasformazioni continue).
 - Non è una vera e propria rottura, perché rimane una parte di simmetria.

2.10.8 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:

$$\sum_{i=1}^c \nu_{i,\alpha} = 1. \quad (2.10.67)$$

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

$$\mu_{i,1}(T, p, \chi_{1,1}, \dots, \chi_{1,c-1}) = \mu_{i,2}(T, p, \chi_{2,1}, \dots, \chi_{2,c-1}) = \dots \quad (2.10.68)$$

$$\dots = \mu_{i,f}(T, p, \chi_{f,1}, \dots, \chi_{f,c-1}). \quad (2.10.69)$$

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

$$2 + f(c-1) - c(f-1) = 2 + c - f. \quad (2.10.70)$$

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 $f = 2$ (la superficie rimanente è una curva, avendo 1 sola variabile residua), 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, solitamente 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, oppure quando è applicabile l'approssimazione classica di coordinate nello spazio delle fasi $(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \leftrightarrow (q^A, p_A)$ con $A = 1, \dots, 3N$.

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:

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

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 Schrödinger. Infatti, il microstato $\nu(t)$ è un punto nello spazio

delle fasi oppure un raggio nello spazio di Hilbert.

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

$$\dot{q}^A = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_A} \quad , \quad \dot{p}_A = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q^A} \quad \text{con } A = 1, \dots, 3N. \quad (3.1.4)$$

Le equazioni (3.1.4) di Hamilton, unite a $6N$ condizioni al contorno, note in modo esatto, determinano univocamente la traiettoria nello spazio delle fasi, che per di più non si intersecherà 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. Cosa che ovviamente non osserviamo a livello macroscopico nei sistemi termodinamici; un sistema che evolve verso l'equilibrio poi al massimo oscillerà, ma non tornerà allo stato originario. Si può vedere la figura 3.1.

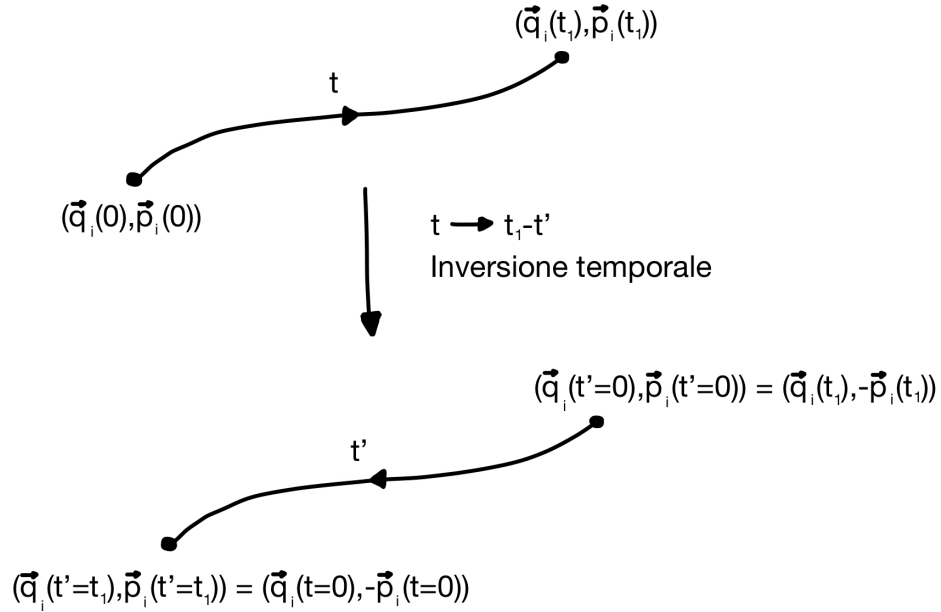


Figura 3.1: Evoluzione temporale di un sistema classico.

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. Di nuovo a livello termodinamico: se prendiamo un sistema macroscopico in una condizione molto lontana dall'equilibrio, questa evolve verso l'equilibrio, ma poi non lo ritroveremo mai in situazioni intermedie o al punto di totale disequilibrio iniziale.

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

Parliamo di **sistema all'equilibrio** quando un macrostato è caratterizzato da variabili di stato $(E, V, \dots)$ a cui corrispondono un numero enorme di microstati.

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 e temperatura. Per questo il comportamento del sistema è prevedibile così come le particolari equazioni di stato del sistema; ricavate sperimentalmente in termodinamica.

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 (che in qualche misura sono sempre presenti) 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 $\nu(t)$ passando dall'uno all'altro su una scala temporale τ tipica della dinamica molecolare, molto breve; poiché sono proprio le interazioni molecolari a far sì che cambi il microstato. 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 nell' a -esimo microstato. La scrittura (3.1.5) ci dice che la misura dell'osservabile riceve contributo da ciascun microstato. 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:

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

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:

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

in cui sommiamo su tutti i possibili microstati e usiamo il fatto che, nel limite di M grande, il rapporto $n(\nu)/M$ tende ad una probabilità. Chiamo $\langle \mathcal{O} \rangle$ valor medio di $\mathcal{O}$ pesato con la probabilità $P(\nu)$.

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

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

in cui $d\mu = d^{3N}q d^{3N}p$ e abbiamo introdotto $\rho(q, p)d\mu$ che è la densità di 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, così possiamo calcolare i valori medi delle osservabili.

3.2 Teorema di Liouville

Enunciamo e dimostriamo un teorema che ci sarà molto utile già nella sezione successiva.

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.

Dimostrazione.

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:¹

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

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:

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

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

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:

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

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

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

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

¹Poiché solitamente scriviamo $\vec{j} = \rho \vec{v}$, ma essendo nello spazio delle fasi prendiamo la velocità in entrambe le coordinate coniugate.

Se assumiamo che ρ all'equilibrio sia costante nel tempo, dunque $\partial\rho/\partial t$, 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.

Nota che è vero che rispettando un'equazione di continuità, allora la densità ρ è conservata a priori, ma se non avessimo che l'evoluzione fosse dettata dalle equazioni di Hamilton, allora avremmo che nell'equazione ci sarebbero termini aggiuntivi e non sarebbe data solamente da $\{\rho, \mathcal{H}\}$.

3.3 Descrizione statistica mediante sottosistemi macroscopici

Però potremmo chiederci se è ragionevole considerare i valori medi delle osservabili e trascurare le fluttuazioni di tali valori. Seguiamo ancora il Landau e dividiamo il nostro sistema in parti, grandi abbastanza da poter essere ancora considerati come macroscopici. Vedi figura 2.6. 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.

In realtà, questi sistemi non saranno isolati, ma interagiranno in modo continuo con le altre parti del sistema.

Infatti, le interazioni con gli altri sottosistemi ci sono, ma tipicamente coinvolgono solo le componenti vicino ai bordi. 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. Però per intervalli di tempo non eccessivamente lunghi, rispetto alla scala temporale tipica della dinamica microscopica, il loro effetto rimane limitato a tali interfacce. Potremmo anche dire che il numero delle particelle, coinvolte nelle interazioni sui bordi, sono di numero molto inferiore a quelle complessive del sistema, per cui possiamo ignorarne il contributo. Un'altra considerazione è che se il sottosistema è sufficientemente grande, l'energia di interazione con le parti circostanti sarà piccola rispetto alla sua energia interna.

Per questo diciamo che il sottosistema di per sé è quasi isolato.

Per la debolezza delle interazioni reciproche consente di assumere che i diversi sottosistemi siano statisticamente indipendenti, ovvero possiamo affermare che lo stato in cui si trova uno dei sottosistemi non influisce affatto

sulle probabilità che gli altri sottosistemi si trovino in diversi stati, dunque scrivere:

$$\rho_{ij} = \rho_i \rho_j \quad (3.3.1)$$

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

Se prendiamo un'osservabile relativa all' i -esimo sottosistema $\mathcal{O}_i$, allora per l'indipendenza statistica, possiamo scrivere:

$$\langle \mathcal{O}_i \mathcal{O}_j \rangle = \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_j \rangle \quad , \quad i \neq j. \quad (3.3.2)$$

Non prendiamo un'osservabile qualsiasi, ma una additiva (estensiva), 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 (ricorda grandezza estensiva), 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:

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

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

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

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

in cui in (3.3.6) abbiamo separato la somma per $i \neq j$ e $i = j$. 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, per questo motivo è ragionevole considerare i valori medi delle osservabili, cercando la densità di probabilità all'equilibrio, e trascurare le loro fluttuazioni. Questo risultato verrà confermato dagli ensembles di Gibbs.

3.3.1 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 (quantità conservata) del moto. Per l'indipendenza statistica dei sottosistemi possiamo renderci conto che il suo logaritmo deve essere additivo:

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad (3.3.11)$$

per cui, $\ln \rho$ dev'essere una combinazione di integrali primi del moto additivi (questo vale all'equilibrio).

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

$$E_a, \quad \vec{p}_a, \quad \vec{L}_a \quad \forall a \quad (3.3.12)$$

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

$$\ln \rho_a = \alpha + \beta E_a + \vec{\gamma} \cdot \vec{p}_a + \vec{\delta} \cdot \vec{L}_a \quad (3.3.13)$$

cioè una combinazione lineare dei possibili integrali primi e 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 (ricorda la sezione §2.3), e sono uguali per tutti i sottosistemi, quindi l'unica dipendenza non banale è quella data dall'energia.

3.4 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:

$$\mathcal{O}_1(q, p) = \sum_{i=1}^N \mathcal{O}(q^i, p_i) \quad (3.4.1)$$

di cui un esempio è l'energia cinetica; che per l'appunto il singolo contributo dell'energia cinetica dipende solo dalle coordinate di singola particella. Possiamo avere anche le osservabili two-body:

$$\mathcal{O}_2(q, p) = \sum_{i < j=1}^N \mathcal{O}(q^i, p_i; q_j, p_j) \quad (3.4.2)$$

di cui un'esempio è l'energia potenziale.

Per calcolare i valori medi di queste quantità non abbiamo bisogno della densità di probabilità totale, ma introduciamo delle *densità di probabilità ridotte*. Per le quantità one-body abbiamo:

$$\langle \mathcal{O}_1(t) \rangle = \int d\mu_1 \dots d\mu_n \sum_{i=1}^N \mathcal{O}(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.4.3)$$

e assumendo che $\rho(1, 2, \dots, N; t)$ sia simmetrica per permutazione degli argomenti, allora tutti i contributi della sommatoria sono uguali² e otteniamo:

$$\langle \mathcal{O}_1(t) \rangle = N \int d\mu_1 \mathcal{O}(\vec{q}_1, \vec{p}_1) \int d\mu_2 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.4.5)$$

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

$$\rho_1 = \int d\mu_2 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.4.6)$$

la cui normalizzazione è:

$$\int d\mu_1 \rho_1 = \int d\mu_1 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N) = 1 \quad (3.4.7)$$

che ci dice soltanto che la particella ha sicuramente un valore di (q_1, p_1) . Similmente possiamo fare la stessa cosa per le osservabili a due corpi, in cui abbiamo:

$$\langle \mathcal{O}_2(t) \rangle = \int d\mu_1 \dots d\mu_n \sum_{i < j=1}^N \mathcal{O}(\vec{q}_i, \vec{p}_i; \vec{q}_j, \vec{p}_j) \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.4.8)$$

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

$$\langle \mathcal{O}_2(t) \rangle = \binom{N}{2} \int d\mu_1 d\mu_2 \mathcal{O}(1, 2) \int d\mu_3 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.4.9)$$

in questo caso si introduce la densità ridotta:

$$\rho_{12} = \int d\mu_3 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N; t) \quad (3.4.10)$$

²La somma sarebbe:

$$O(1)\rho(1, 2, \dots, N; t) + O(2)\rho(1, 2, \dots, N; t) + \dots \quad (3.4.4)$$

ma possiamo scrivere il secondo termine come $O(2)\rho(2, 1, \dots, N; t)$ e visto che il nome delle variabili è indifferente, possiamo rinominare $2 \leftrightarrow 1$ e avere che il secondo contributo è uguale al primo. Succede uguale con i restanti termini.

ancora normalizzata ad 1 e per cui:

$$\langle \mathcal{O}_2(t) \rangle = \binom{N}{2} \int d\mu_1 d\mu_2 \mathcal{O}(1, 2) \rho_{12}. \quad (3.4.11)$$

Osservazione. Cerchiamo di capire meglio perché scriviamo il coefficiente binomiale nell'espressione (3.4.9). Supponiamo di avere un sistema con $N = 4$ particelle, numerate da 1 a 4. Vorremmo calcolare il potenziale intermolecolare tra tutte le possibili coppie di particelle. Utilizzeremo il coefficiente binomiale:

$$\binom{N}{2}$$

per determinare il numero di combinazioni possibili di coppie di indici i e j in cui i è strettamente minore di j . Il coefficiente binomiale:

$$\binom{4}{2}$$

rappresenta il numero di modi in cui posso scegliere due indici distinti da un insieme di quattro indici (1, 2, 3, 4). Il calcolo è il seguente:

$$\binom{4}{2} = \frac{4!}{2!(4-2)!} = \frac{4 \cdot 3}{2 \cdot 1} = 6.$$

Quindi, ci sono 6 coppie uniche di indici i e j in cui $i < j$.

3.5 La gerarchia BBGKY

Sappiamo che la dinamica hamiltoniana, tramite il teorema di Liouville, implica su $\rho(1, \dots, N)$ una certa equazione di evoluzione temporale, ma le densità ridotte, sempre per il teorema di Liouville, soddisfano un sistema gerarchico di equazioni, detto **gerarchia BBGKY** (Bogoljubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon), che non è chiuso: l'evoluzione di ρ_1 dipende da ρ_2 , che a sua volta dipende da ρ_3 e così via. Abbiamo quindi un numero di Avogadro di equazioni, che ovviamente è impossibile risolvere tutte e determinare le densità ridotte. 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:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi_{ij} \quad (3.5.1)$$

dove abbiamo il potenziale che è del tipo:

$$\phi_{ij} = \phi_{ji} = \phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|). \quad (3.5.2)$$

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

$$\phi_{ij} = 0 \quad , \quad |\vec{q}_i - \vec{q}_j| > r_0 \quad (3.5.3)$$

allora possiamo trovare le equazioni di Hamilton. Con l'hamiltoniana considerata abbiamo:

$$\frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad (3.5.4)$$

insieme a:

$$\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} = \sum_{k < l} \frac{\partial \phi_{kl}}{\partial \vec{q}_i} \quad (3.5.5)$$

$$= \sum_{i < l} \frac{\partial \phi_{il}}{\partial \vec{q}_i} + \sum_{k < i} \frac{\partial \phi_{ki}}{\partial \vec{q}_i} \quad (3.5.6)$$

$$= \sum_{i \neq j} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \vec{q}_i} \quad (3.5.7)$$

$$= - \sum_{i \neq j} \vec{K}_{ij} \quad (3.5.8)$$

in cui in (3.5.6) abbiamo diviso la sommatoria nei casi $i = k$, dunque $i < l$ e $i = l$ per cui $i > k$, e abbiamo introdotto le forze:

$$\vec{K}_{ij} = - \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \vec{q}_i} \quad \text{con} \quad \vec{K}_{ij} = - \vec{K}_{ji}. \quad (3.5.9)$$

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

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_i} - \sum_i \frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \quad (3.5.10)$$

in cui, se sostituiamo (3.5.4) e (3.5.8), otteniamo:

$$0 = \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} + \sum_{i \neq j} \vec{K}_{ij} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right] \rho \quad (3.5.11)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\vec{K}_{ij} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \vec{K}_{ij} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \right] \rho \quad (3.5.12)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \vec{K}_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \right] \rho \quad (3.5.13)$$

dove in (3.5.12) abbiamo spezzato la somma, visto che abbiamo variabili mute. Se introduciamo la notazione:

$$\hat{S}_i = \frac{\vec{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} \quad , \quad \hat{P}_{ij} = \vec{K}_{ij} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \quad (3.5.14)$$

possiamo scrivere:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \hat{S}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{P}_{ij} \right) \rho = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{L}_N \right) \rho = 0 \quad (3.5.15)$$

in cui abbiamo definito:

$$\hat{L}_N = \sum_i \hat{S}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{P}_{ij} \quad (3.5.16)$$

che chiamiamo **operatore di Liouville**.

Ora, viene comodo utilizzare (seguendo il Kerson-Huang Bring forward what is true. Write it so that it is clear. Defend it to your last breath.huang), al posto delle densità di probabilità ridotte, le **funzioni di distribuzione**³, che rappresentano il numero medio di particelle con certe coordinate nello spazio delle fasi (dunque una frequenza) e non più una probabilità. In particolare abbiamo⁴:

$$f_1(1) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\vec{q}_1 - \vec{q}_i) \delta^3(\vec{p}_1 - \vec{p}_i) \right\rangle \quad (3.5.17)$$

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

$$f_1(1) = N \int d\mu_2 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N) = N \rho_1(1) \quad (3.5.18)$$

e conseguentemente la normalizzazione è:

$$\int d\mu_1 f_1(1) = N. \quad (3.5.19)$$

Infatti, se ci chiediamo qual è il numero totale di particelle che possiamo trovare in una qualsiasi posizione, la risposta è data dal numero totale di particelle N .

In generale scriviamo:

$$f_s(1, \dots, s) = \binom{N}{s} s! \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \rho(1, \dots, N) \quad (3.5.20)$$

³Fai solo attenzione che la normalizzazione è differente rispetto il libro di Huang Bring forward what is true. Write it so that it is clear. Defend it to your last breath.huang.

⁴È data dal valor medio della somma su tutte le componenti della delta che ci impone che le coordinate siano proprio un certo $\vec{q}_1$ fissato e i momenti siano proprio un certo $\vec{p}_1$ fissato. Il fattore N è dovuto dal fatto che tutti i termini della somma hanno lo stesso valore, grazie alla simmetria di ρ .

dove il coefficiente binomiale ci dà tutte le possibili posizioni delle s particelle, mentre $s!$ esce dal fatto che abbiamo tutti contributi (tutte le permutazioni) uguali:

$$f_s(1, \dots, s) = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \rho(1, \dots, N). \quad (3.5.21)$$

Per l'evoluzione delle funzioni di distribuzione abbiamo:

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (3.5.22)$$

$$= -\frac{N!}{(N-s)!} \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \hat{L}_N \rho. \quad (3.5.23)$$

Sfruttando la sua definizione, in (3.5.15), possiamo separare l'operatore di Liouville in vari termini:

$$\hat{L}_N = \sum_{i=1}^s \hat{S}_i + \sum_{j=s+1}^N \hat{S}_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^s \hat{P}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=s+1}^N \hat{P}_{ij} + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \hat{P}_{ij} \quad (3.5.24)$$

$$= \hat{L}_s(1, \dots, s) + \hat{L}_{N-s}(s+1, \dots, N) + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \hat{P}_{ij} \quad (3.5.25)$$

dove abbiamo messo insieme primo e terzo termine, per formare $\hat{L}_s$, e il secondo e il quarto, per formare $\hat{L}_{N-s}$. Inserendo (3.5.25) in (3.5.23) abbiamo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial t} = & -\frac{N!}{(N-s)!} \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \left(\hat{L}_s(1, \dots, s) + \right. \\ & \left. + \hat{L}_{N-s}(s+1, \dots, N) + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \hat{P}_{ij} \right) \rho \end{aligned} \quad (3.5.26)$$

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

$$\int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \hat{L}_{N-s}(s+1, \dots, N) \rho(1, \dots, N) = 0 \quad (3.5.27)$$

infatti, $\hat{L}_{N-s}$ contiene operatori del tipo $\frac{\partial}{\partial q_i}$ e $\frac{\partial}{\partial p_i}$, 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:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{L}_s\right) f_s(1, \dots, N; t) = \quad (3.5.28)$$

$$= -\frac{N!}{(N-s)!} \sum_{i=1}^s \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \sum_{j=1+s}^N \hat{P}_{i,j} \rho(1, 2, \dots, N) \quad (3.5.29)$$

$$= -\frac{N!}{(N-s)!} (N-s) \sum_{i=1}^s \int d\mu_{s+1} \dots d\mu_N \hat{P}_{i,s+1} \rho(1, \dots, N; t) \quad (3.5.30)$$

$$= -\sum_{i=1}^s \int d\mu_{s+1} \hat{P}_{i,s+1} \frac{N!}{(N-s-1)!} \int d\mu_{s+2} \dots d\mu_N \rho(1, \dots, N; t) \quad (3.5.31)$$

$$= -\sum_{i=1}^s \int d\mu_{s+1} \hat{P}_{i,s+1} f_{s+1}(1, 2, \dots, s+1; t) \quad (3.5.32)$$

$$= -\sum_{i=1}^s \int d\mu_{s+1} \vec{K}_{i,s+1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{s+1}} \right) f_{s+1}(1, 2, \dots, s+1; t). \quad (3.5.33)$$

dove in (3.5.29) abbiamo che la somma su j da tutti risultati uguali, mentre in (3.5.31) abbiamo la definizione della funzione di distribuzione (3.5.21). Eliminando nell'integrale la derivata rispetto la coordinata integrata (restituisce un termine di bordo) otteniamo:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{L}_s\right) f_s(1, \dots, N; t) = -\sum_{i=1}^s \int d\mu_{s+1} \vec{K}_{i,s+1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} f_{s+1}(1, 2, \dots, s+1; t). \quad (3.5.34)$$

In (3.5.34) il primo termine (quello con $\hat{L}_s$) è detto di *scorrimento*, mentre il secondo (con $\vec{K}_{i,s+1}$) di *collisione*. Il termine di collisione tiene conto della presenza delle altre particelle, oltre quelle considerate in f_s .

Poiché vale che:

$$\vec{L}_1 = \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \quad (3.5.35)$$

$$\vec{L}_2 = \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \frac{1}{2} \vec{K}_{12} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \quad (3.5.36)$$

le prime due equazioni della gerarchia sono:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1}\right) f_1(1; t) = -\int_{r_0} d\mu_2 \vec{K}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} f_2(1, 2) \quad (3.5.37)$$

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

$$= - \int_{r_0} d\mu_3 \left(\vec{K}_{13} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \vec{K}_{23} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) f_3(1, 2, 3) \quad (3.5.38)$$

che chiamiamo gerarchia proprio perché l'evoluzione di f_s dipende da f_{s+1} . Possiamo dire che il primo termine dell'integrale di (3.5.38) rappresenta quando la terza particella entra in gioco e interagisce con la prima (analogamente con il secondo).

Per poter chiudere la gerarchia facciamo alcune considerazioni, che riguarderanno in particolar modo la seconda equazione. Notiamo che in (3.5.37) e (3.5.38) ci sono diverse scale temporali in gioco, come:

$$\vec{K} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \sim \frac{1}{\tau} \quad (3.5.39)$$

in cui τ è il tempo tipico di collisione ed è la scala temporale più breve, perché gli scontri tra le molecole avvengono molto velocemente; infatti, abbiamo una forza intermolecolare $\vec{K}$ scalare $\frac{\partial}{\partial \vec{p}}$, questa dimensionalmente è una forza divisa per un impulso, quindi ci dà l'inverso del tempo.

Abbiamo anche:

$$\frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}} \sim \frac{1}{\tau_s} \quad (3.5.40)$$

in cui τ_s è il tempo di scorrimento, ovvero il tempo tipico impiegato dalle particelle per percorrere una distanza affinché f_s vari sensibilmente. Dimensionalmente è una velocità divisa per una posizione, quindi abbiamo di nuovo l'inverso di un tempo

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 r_0^3/v , con r_0 volume in cui può avvenire la collisione e v volume a disposizione per ogni particella (e il termine di destra delle equazioni è proporzionale all'inverso di τ_c). Diciamo che la terza particella (termine di destra di (3.5.38)) entra in gioco solo quando si trova ad una distanza $r \ll r_0$ dalle altre due. In un gas diluito tale rapporto è molto piccolo poiché il volume a disposizione per ogni particella è molto grande, dunque r_0 è grande, ma comunque la probabilità che la terza particella si trovi nella regione di interazione è molto bassa e trascuriamo il termine. Quindi i termini dominanti delle prime due equazioni della gerarchia sono:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \right) f_1(1; t) = - \int_{r_0} d\mu_2 \vec{K}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} f_2(1, 2) \quad (3.5.41)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \frac{1}{2} \vec{K}_{12} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \right] f_2(1, 2; t) = 0 \quad (3.5.42)$$

in cui trascuriamo il termine f_3 essendo soppresso. Lo stesso termine nella prima equazione della gerarchia non lo sopprimiamo poiché è il primo termine non banale e se lo togliessimo darebbe soluzione banale. Solitamente si definisce (definizione quasi inutile):

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{collisionale}} \equiv - \int_{r_0} d\mu_2 \vec{K}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} f_2(1, 2). \quad (3.5.43)$$

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 $|\vec{q}_1 - \vec{q}_2|$ è molto maggiore di r_0 , allora ci possiamo aspettare che non vi siano correlazioni e che quindi valga:

$$f_2(1, 2; t) \longrightarrow f_1(1; t) f_1(2; t) \quad (3.5.44)$$

cioè, la probabilità che due particelle si trovino in due posizioni distinte equivale alla probabilità che la prima particella si trovi nella prima posizione e che la seconda particella si trovi nell'altra posizione. L'assunzione che ci porta a (3.5.44) 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. Attenzione che (3.5.44) non vale all'interno dell'integrale (3.5.41) poiché stiamo integrando (l'integrale in $d\mu_2$ lo possiamo vedere come fatto entro r_0) in tutta la regione $r < r_0$, quindi dove c'è interazione.

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

$$\vec{R} = \frac{\vec{q}_1 + \vec{q}_2}{2} \quad , \quad \vec{r} = \vec{q}_2 - \vec{q}_1 \quad , \quad \vec{P} = \frac{\vec{p}_1 + \vec{p}_2}{2} \quad , \quad \vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1 \quad (3.5.45)$$

che invertite:

$$\vec{p}_1 = \frac{\vec{P}}{2} - \frac{\vec{p}}{2} \quad , \quad \vec{p}_2 = \frac{\vec{P}}{2} + \frac{\vec{p}}{2} \quad (3.5.46)$$

e ricordandoci le nostre ipotesi sul potenziale (3.5.3), vediamo che implicano:

$$\vec{K}_{12} = \vec{K}(r) \quad (3.5.47)$$

insieme a:

$$\vec{p}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \vec{p}_2 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} = \vec{p}_1 \left(\frac{\partial R}{\partial \vec{q}_1} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial r}{\partial \vec{q}_1} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \vec{p}_2 \left(\frac{\partial R}{\partial \vec{q}_2} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial r}{\partial \vec{q}_2} \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (3.5.48)$$

$$= \vec{p}_1 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\partial}{\partial r} \right) + \vec{p}_2 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (3.5.49)$$

$$= \frac{\vec{p}_1 + \vec{p}_2}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + (\vec{p}_2 - \vec{p}_1) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \quad (3.5.50)$$

$$= \frac{\vec{P}}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\vec{p}}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}}. \quad (3.5.51)$$

Il cambio di variabili di $\vec{p}_1$ e $\vec{p}_2$ è semplice da vedere:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} = -2 \frac{\partial}{\partial \vec{p}}. \quad (3.5.52)$$

Possiamo riscrivere la seconda equazione della gerarchia (3.5.42) come:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{P}}{2m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} - 2\vec{K}(r) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) f_2(\vec{R}, \vec{P}, \vec{p}, \vec{r}; t) = 0. \quad (3.5.53)$$

Possiamo ancora scegliere di metterci nel sistema di riferimento del centro di massa, in cui $\vec{P} = 0$, oltre all'ipotesi che la distribuzione non dipenda da R in quanto non è importante dove si trovi il baricentro, e per cui l'equazione (3.5.53) al primo ordine in dt è proprio la condizione di scorrimento:

$$f_2 \left(\vec{p} - 2\vec{K}(r)dt, \vec{r} + \frac{\vec{p}}{m}, t + dt \right) = f_2(\vec{p}, \vec{r}, t) \quad (3.5.54)$$

essa individua le traiettorie classiche nel campo di forze $\vec{K}$, centrato in O , come si vede nella figura 3.2. Nota che se sviluppiamo (3.5.54) in serie ritroviamo (3.5.53) con $\vec{P} = 0$.

Questa equazione ci dice come evolve f_2 , date le condizioni iniziali. In particolare, determina le traiettorie classiche di una particella (con la massa ridotta) che si muove in un campo di forze $\vec{K}$ centrato in O .

Abbiamo un campo di forze che agisce solo all'interno di un'area definita dal raggio r_0 . Una particella arriva senza interazioni, con un suo momento iniziale $\vec{p}$, ad una certa distanza b (parametro d'impatto). All'interno di dell'area, sente l'interazione, deflette ed esce con un nuovo momento $\vec{p}'$, allontanandosi con una nuova traiettoria. La distanza relativa r cambia durante l'evoluzione. A seconda del parametro d'impatto cambiano la coordinata di ingresso x_1 e la coordinata d'uscita x_2 .

Se f_2 aveva inizialmente un picco (ci riferiamo ad un picco nello spazio delle fasi) in A , l'equazione (3.5.54) ci dice che all'avanzare del tempo il

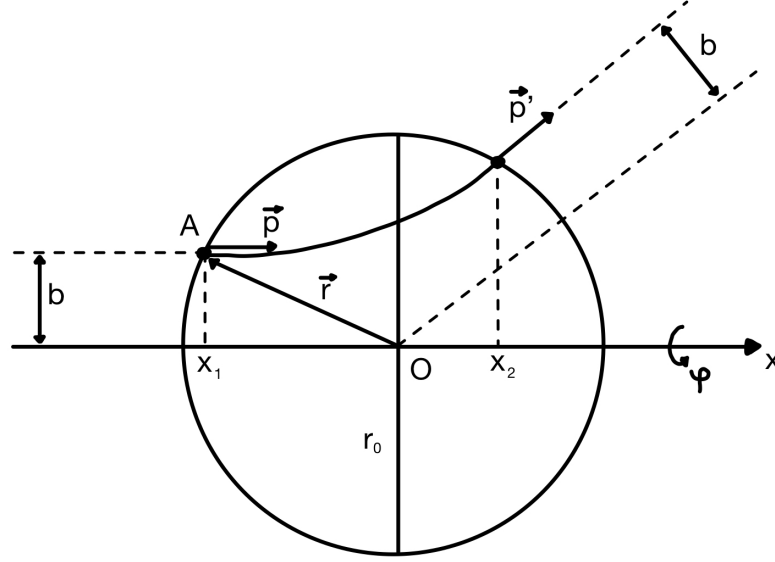


Figura 3.2: Campo di forze $\vec{K}$ centrato in O .

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 $\vec{K}$ (centrato in O), di un fascio di particelle di impulso qualsiasi con tutti i possibili parametri d'impatto b . Cioè abbiamo un flusso stazionario di particelle che seguono la traiettoria classica, a seconda del parametro d'impatto.

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 dal processo di scattering; per cui, dato l'impulso iniziale ed il parametro di impatto, l'impulso finale è automaticamente determinato. All'interno della regione di interazione non possiamo utilizzare l'ipotesi (3.5.44).

Adesso, vogliamo studiare la prima equazione (3.5.41). Però nel considerare l'equazione per f_1 , assumiamo che f_2 abbia raggiunto l'equilibrio (come sapevamo f_2 evolve più velocemente di f_1), ovvero assumiamo la condizione:

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} = 0 \quad (3.5.55)$$

e riscriviamo l'equazione per f_2 (3.5.42) come:

$$\frac{1}{2} \vec{K}_{12} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) f_2(1, 2) = -\frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} f_2(1, 2) - \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} f_2(1, 2) \quad (3.5.56)$$

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

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{collisione}} = - \int d\mu_2 \vec{K}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} f_2(1, 2) \quad (3.5.57)$$

$$= - \int d\mu_2 \vec{K}_{12} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) f_2(1, 2) \quad (3.5.58)$$

$$= - \frac{2}{m} \int d\mu_2 \left(\vec{p}_1 \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \vec{p}_2 \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} \right) f_2(1, 2) \quad (3.5.59)$$

utilizzando sempre il cambio di variabili (3.5.45) diventa:

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{collisione}} = - \frac{1}{m} \int d\mu_2 \left(\vec{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \vec{p} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) f_2. \quad (3.5.60)$$

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:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = - \frac{1}{m} \int d^3 p_2 \int_{r < r_0} d^3 r \vec{p} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \vec{r}} \quad (3.5.61)$$

e dalla figura 3.2 notiamo che:

$$\vec{p} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \vec{r}} = -|\vec{p}| \frac{\partial f_2}{\partial x} \quad (3.5.62)$$

insieme a:

$$d^3 r = db dx b d\phi \quad (3.5.63)$$

che ci portano alla scrittura:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{1}{m} \int d^3 p_2 |\vec{p}_2 - \vec{p}_1| \int d\phi db b \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\partial f_2}{\partial x} \quad (3.5.64)$$

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

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{1}{m} \int d^3 p_2 |\vec{p}_2 - \vec{p}_1| \int d\phi db b (f_2(x_2) - f_2(x_1)). \quad (3.5.65)$$

Nell'espressione (3.5.65) compaiono i valori di f_2 valutata al bordo della regione di interazione, ci siamo tolti i valori all'interno della regione di interazione, quindi possiamo utilizzare l'ipotesi del caos molecolare:

$$f_2(x_1) \longrightarrow f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) \quad (3.5.66)$$

$$f_2(x_2) \longrightarrow f_1(\vec{p}'_1) f_1(\vec{p}'_2) \quad (3.5.67)$$

in cui $\vec{p}'_1$ e $\vec{p}'_2$ sono gli impulsi finali nel caso in cui $\vec{p}_1$ e $\vec{p}_1$ 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, visto che f_1 è più grossolana, non vede differenze e la regione di interazione è piccola vista da lei.

L'espressione (3.5.65) ottenuta è legata alla sezione d'urto differenziale per il processo stesso. Infatti, ricordiamo che se I è un flusso di particelle, allora per sapere quante particelle vengono deflesse con un certo angolo dobbiamo calcolare:

$$I \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (3.5.68)$$

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 sapere quante sono le particelle che escono entro un certo Ω coincide con il sapere il numero di particelle entranti con un certo b , dunque in un elementino di superficie ortogonale al flusso incidente; tale elemento di superficie vale $db b d\phi$. Quindi:

$$I \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = I db b d\phi \quad (3.5.69)$$

che se sostituita in (3.5.65) ci da:

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{collisione}} = \int d^3 p_2 d\Omega |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \frac{d\sigma}{d\Omega} (f_1(\vec{p}'_1) f_1(\vec{p}'_2) - f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)) \quad (3.5.70)$$

che viene chiamata **equazione del trasporto di Boltzmann**. Tale equazione ci da la probabilità, essendoci la sezione d'urto, che abbiamo di avere in ingresso una coppia di particelle con impulsi $\vec{p}_1$ e $\vec{p}_2$ e in uscita $\vec{p}'_1$ e $\vec{p}'_2$. In più la formula (3.5.70) ci dice qual è la probabilità che ci siano delle variazioni della funzione di distribuzione di una particella, dovuta alle collisioni con un'altra particella.

La formula di Boltzmann (3.5.70) si può riscrivere come:⁵

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d^3 p_2 W[(1, 2) \rightarrow (1', 2')] (f(2') f(1') - f(2) f(1)) \quad (3.5.71)$$

con W la probabilità del processo, il termine $f(2') f(1')$ rappresenta la creazione di coppie e $f(2) f(1)$ come distruzione di coppie. Possiamo dirlo meglio: W indica la probabilità che avvenga un processo che manda la coppia di particelle $(1, 2)$ in $(1', 2')$, dovuto alla collisione della particella 1 con una particella 2, la probabilità $f(2) f(1)$ con cui scompare la coppia $(1, 2)$ e probabilità $f(2') f(1')$ con cui compare $(1', 2')$.

⁵Ribattezzando, da qui in poi, $f_1 \equiv f$.

L'analogo quantistico di (3.5.71) è:

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{fi}|^2 (f(2')f(1') - f(2)f(1)) \quad (3.5.72)$$

in cui $d^3 p'_1 d^3 p'_2$ è lo spazio delle fasi finali, $\delta^4(P_f - P_I)$ ci rappresenta la conservazione del quadri-impulso e $|T_{fi}|^2$ sono gli elementi di matrice dell'ampiezza di transizione⁶.

L'equazione di Boltzmann è molto importante a livello sperimentale, perché permette di calcolare la probabilità di trovare le particelle in una certa zona, considerando le possibili interazioni.

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**:

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{fi}|^2 (\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') - \tilde{f}(2)\tilde{f}(1)) = 0 \quad (3.5.73)$$

che per essere soddisfatta è sufficiente la condizione:

$$\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') = \tilde{f}(2)\tilde{f}(1). \quad (3.5.74)$$

È possibile dimostrare che (3.5.74) è una condizione, non solo sufficiente, ma anche necessaria, utilizzando il teorema H di Boltzmann.

3.6 Teorema H di Boltzmann

Analizziamo in questa sezione il teorema che va sotto il nome di *teorema H di Boltzmann*. Considerando le proprietà dell'equazione, Boltzmann dimostrò che la derivata rispetto al tempo di H (che tra poco definiremo), essendo limitata inferiormente (dal suo valore all'equilibrio), non può continuare a decrescere e quindi tenderà al valore di equilibrio, e contemporaneamente f tenderà ad una maxwelliana. Il teorema di Boltzmann che asserisce la non crescita di H nel tempo è ormai noto come Teorema H e fu dimostrato per la prima volta nel 1872.

Introduciamo la quantità (con un integrale sulla velocità per ragioni storiche, ma si può andare negli impulsi aggiungendo solo un termine di massa):

$$H(t) = \int d^3 v f(\vec{p}, t) \log f(\vec{p}, t) \quad (3.6.1)$$

⁶Inseriamo gli integrali in $d^3 p'_1 d^3 p'_2$ poiché non assumiamo più che gli impulsi finali siano fissati e quindi integriamo l'ampiezza di probabilità negli impulsi.

che è un funzionale di f . Vale la relazione:

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v \left[\frac{\partial f}{\partial t} \log f + f \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} \right] \quad (3.6.2)$$

$$= \int d^3v \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \log f). \quad (3.6.3)$$

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 f indipendente da $\vec{q}$ (cioè f omogeneo visto che siamo all'equilibrio), così che possiamo utilizzare l'equazione di Boltzmann:

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v \frac{\partial f(1)}{\partial t} (1 + \log f(1)) \quad (3.6.4)$$

$$= \int \frac{d^3p_1}{m} \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{if}|^2 (\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') - \tilde{f}(2)\tilde{f}(1)) (1 + \log f(1)) \quad (3.6.5)$$

$$- \tilde{f}(2)\tilde{f}(1)) (1 + \log f(1)) \quad (3.6.6)$$

e dal momento che $|T_{if}|^2$ è invariante per scambi $1 \leftrightarrow 2$ (l'ampiezza di probabilità è simmetrica nello scambio delle particelle 1 e 2), allora possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{1}{2m} \int d^3p_1 d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{if}|^2 (\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') - \\ - \tilde{f}(2)\tilde{f}(1)) (2 + \log f(1) + \log f(2)) \end{aligned} \quad (3.6.7)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{1}{2m} \int d^3p_1 d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{if}|^2 (\tilde{f}(2)\tilde{f}(1) - \\ - \tilde{f}(2')\tilde{f}(1')) (2 + \log f(1') + \log f(2')). \end{aligned} \quad (3.6.8)$$

Prendendo una media di (3.6.7) insieme a (3.6.8), otteniamo (attenzione al segno "-" che compare girando la parentesi con le f di (3.6.8)):

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{1}{4m} \int d^3p_1 d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_I) |T_{if}|^2 (\tilde{f}(2')\tilde{f}(1') - \\ - \tilde{f}(2)\tilde{f}(1)) (2 - 2 + \log f(1) + \log f(2) - \log f(1') - \log f(2')). \end{aligned} \quad (3.6.9)$$

Possiamo dimostrare che l'integrando di (3.6.9) non è mai positivo. Consideriamo una funzione di due variabili, del tipo:

$$h(x, y) = (y - x) \log \left(\frac{x}{y} \right) = y \left(1 - \frac{x}{y} \right) \log \left(\frac{x}{y} \right) \quad (3.6.10)$$

in cui $x, y > 0$ essendo delle probabilità, per cui vale:

$$\frac{x}{y} > 1 \longrightarrow \log\left(\frac{x}{y}\right) > 0, \quad \left(1 - \frac{x}{y}\right) < 0 \longrightarrow h < 0 \quad (3.6.11)$$

$$\frac{x}{y} < 1 \longrightarrow \log\left(\frac{x}{y}\right) < 0, \quad \left(1 - \frac{x}{y}\right) > 0 \longrightarrow h < 0. \quad (3.6.12)$$

Dunque, segue che:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (3.6.13)$$

e, in particolare, nelle ipotesi specificate si ha:

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad \longleftrightarrow \quad \tilde{f}(2)\tilde{f}(1) = \tilde{f}(2')\tilde{f}(1'). \quad (3.6.14)$$

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

$$\frac{dH}{dt} \longleftarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (3.6.15)$$

ora diventa:

$$\tilde{f}(2)\tilde{f}(1) = \tilde{f}(2')\tilde{f}(1') \quad \longleftarrow \quad \frac{\partial f}{\partial t} = 0. \quad (3.6.16)$$

Però, abbiamo anche dimostrato che:

$$\tilde{f}(2)\tilde{f}(1) = \tilde{f}(2')\tilde{f}(1') \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (3.6.17)$$

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

$$\tilde{f}(2)\tilde{f}(1) = \tilde{f}(2')\tilde{f}(1') \quad \longleftrightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial t} = 0. \quad (3.6.18)$$

nell'ipotesi di gas diluito, di caos molecolare, di omogeneità di f_1 e con le variabili collegate dallo scattering e conservati delle $\delta^4(P_f - P_i)$.

3.7 La distribuzione di Maxwell-Boltzmann

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

$$\tilde{f}(2)\tilde{f}(1) = \tilde{f}(2')\tilde{f}(1') \quad (3.7.1)$$

in cui per semplicità rimuoveremo la tilde, ma ci riferiremo sempre ad una situazione di equilibrio; la quale implica:

$$\log f(\vec{p}'_1) + \log f(\vec{p}'_2) = \log f(\vec{p}_1) + \log f(\vec{p}_2). \quad (3.7.2)$$

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

$$\vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad (3.7.3)$$

$$|\vec{p}'_1|^2 + |\vec{p}'_2|^2 = |\vec{p}_1|^2 + |\vec{p}_2|^2 \quad (3.7.4)$$

allora la relazione (3.7.2) è automaticamente soddisfatta se rispetta una delle due e se scriviamo:

$$\log f(\vec{p}) = a + \vec{b} \cdot \vec{p} - c|\vec{p}|^2. \quad (3.7.5)$$

Se richiediamo che la distribuzione di equilibrio corrisponda ad un impulso medio nullo (invarianza per rotazioni), allora abbiamo $\vec{b} = 0$, e quindi (3.7.5) ci porta a:

$$f(\vec{p}) = Ae^{-c|\vec{p}|^2} \quad (3.7.6)$$

in cui dobbiamo fissare i parametri A e c . Possiamo imporre la condizione di normalizzazione (che avevamo già usato):

$$\int d^3q d^3p f(\vec{p}) = N \implies \int d^3p f(\vec{p}) = \frac{N}{V} \equiv n \quad (3.7.7)$$

con n densità. Inoltre, possiamo assumere che l'equazione di stato termica:

$$E = \frac{3}{2}NkT \quad (3.7.8)$$

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

$$\frac{\langle \vec{p}^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2}kT \quad (3.7.9)$$

ovvero che si abbia:

$$\frac{\langle \vec{p}^2 \rangle_f}{2m} = \int d^3p \frac{|\vec{p}|^2}{2m} f(\vec{p}) = \frac{3}{2}kT \frac{N}{V}. \quad (3.7.10)$$

Dal momento che $f(p)$ dipende solo da $p^2 = |\vec{p}|^2$, se passiamo nello spazio degli impulsi alle coordinate polari, allora le condizioni (3.7.7) e (3.7.10) diventano:

$$4\pi \int_0^{+\infty} dp p^2 Ae^{-c|\vec{p}|^2} = \frac{N}{V} \quad (3.7.11)$$

$$4\pi \int_0^{+\infty} dp p^2 \frac{p^2}{2m} Ae^{-c|\vec{p}|^2} = \frac{3}{2}kT \frac{N}{V}. \quad (3.7.12)$$

Possiamo utilizzare l'integrale generico:

$$\int_0^{+\infty} dx x^{2k} e^{-cx^2} = \frac{1}{2} \frac{\Gamma(k + \frac{1}{2})}{c^{k + \frac{1}{2}}} \quad (3.7.13)$$

nei nostri casi abbiamo:

$$k = 1 \quad \frac{1}{2} \frac{\Gamma(3/2)}{c^{3/2}} = \frac{1}{4} \frac{\Gamma(1/2)}{c^{3/2}} \quad (3.7.14)$$

$$k = 2 \quad \frac{1}{2} \frac{\Gamma(5/2)}{c^{5/2}} = \frac{3}{8} \frac{\Gamma(1/2)}{c^{5/2}} \quad (3.7.15)$$

per riscrivere (3.7.11) e (3.7.12) come:

$$4\pi A \frac{\sqrt{\pi}}{4c^{3/2}} = \frac{N}{V} \quad (3.7.16)$$

$$4\pi A \frac{1}{2m} \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{c^{5/2}} = \frac{3}{2} kT \frac{N}{V} \quad (3.7.17)$$

da cui possiamo vedere:

$$A \left(\frac{\pi}{c} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} \quad (3.7.18)$$

$$\frac{1}{2m} \frac{A}{c} \left(\frac{\pi}{c} \right)^{\frac{3}{2}} = kT \frac{N}{V} \quad (3.7.19)$$

dividendole tra loro:

$$\frac{1}{2mc} = kT \quad \Rightarrow \quad c = \frac{1}{2mkT} \quad (3.7.20)$$

quindi:

$$A = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{3/2}}. \quad (3.7.21)$$

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

$$f(\vec{p}) = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \quad (3.7.22)$$

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

3.8 Osservazioni sul teorema H

Questi discorsi sono presi dalla sezione §4.4 Kerson Huang Bring forward what is true. Write it so that it is clear. Defend it to your last breath.huang.

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 anche se H ha un'espressione simile al funzionale entropia di Gibbs. Infatti, a differenza di H , l'entropia di Gibbs non è scritta in termini della funzione di distribuzione di singola particella.

Se prendessimo il teorema H come conseguenza puramente della dinamica microscopica, si avrebbero dei paradossi:

- **Paradosso della reversibilità:** il teorema H selezionerebbe 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:*

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (3.8.1)$$

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

Sfruttando l'invarianza per inversione temporale (considerato un gas con tutte le velocità cambiate di segno), si può arguire (vedi la sezione §4.4 del Kerson-Huang Bring forward what is true. Write it so that it is clear. Defend it to your last breath.huang) che se il caos molecolare è valido all'istante t , in realtà si ha:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \text{a } t + \epsilon \quad (3.8.2)$$

$$\frac{dH}{dt} \geq 0 \quad \text{a } t - \epsilon \quad (3.8.3)$$

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. Vedi la figura 3.3a.

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 (con N abbastanza grande), 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 (stazionaria e di equilibrio).
- 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 (dunque più numerosi).

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. Vedi la figura 3.3b.
- 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. Vedi la figura 3.3c.

In sostanza, quando il sistema è lontano dall'equilibrio sono più numerose le configurazioni che portano a una diminuzione di H rispetto a quelle che danno un aumento. Quindi in media decresce, anche se ci sono dei momenti in cui non vale l'ipotesi del caos molecolare.

Il teorema H è una sorta di meccanismo di controllo che impedisce di allontanarsi dall'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.

Questi comportamenti sono stati dimostrati rigorosamente per il modello in cui le particelle sono "hardspheres", nel limite di gas (teorema di Landford). Si dimostra in tal caso che l'evoluzione di f è guidata dall'equazione di Boltzmann per la stragrande maggioranza degli stati.

3.9 Sistemi macroscopici in Meccanica Quantistica

Anche se la descrizione classica (che abbiamo seguito fin'ora) spesso fornisce un'utile approssimazione, la trattazione corretta dei sistemi a livello microscopico è a quella quantistica. Sarebbe necessario capire, anche in questo

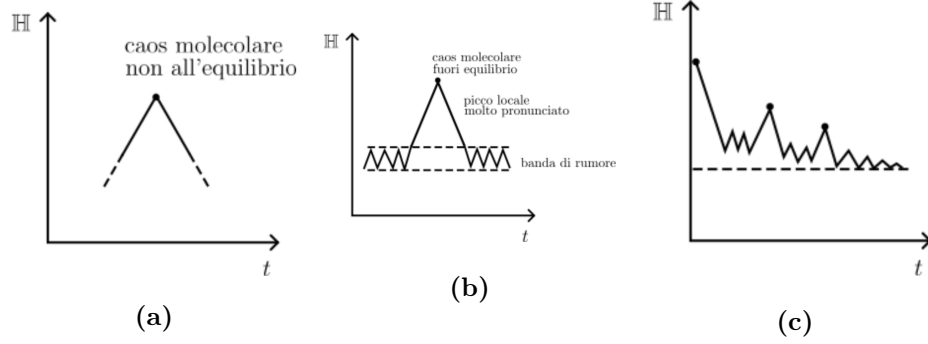


Figura 3.3

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:

$$|\psi\rangle = \int dq |q\rangle \langle q|\psi\rangle. \quad (3.9.1)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (3.9.2)$$

La dinamica è reversibile rispetto al tempo (anche se ciò comporta una complessa coniugazione della funzione d'onda) e l'evoluzione è unitaria. Si ha quindi lo stesso problema emerso nel contesto classico: cercare di capire come emerge l'irreversibilità macroscopica dalla reversibilità microscopica. Come mai c'è un macrostato unico di equilibrio, che perde memoria delle condizioni iniziali⁷? Come nel caso classico, è uno dei problemi ancora dibattuto.

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

⁷In termodinamica parliamo sempre di funzioni di stato. Le funzioni di stato hanno la caratteristica di dipendere solo dallo stato che il sistema termodinamico ha in quel preciso momento, dimenticandosi della storia precedente. Vedremo che uno stato puro non va verso l'equilibrio, non perdendo memoria delle condizioni iniziali.

3.9.1 Stati puri

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

$$\hat{H} |n(t)\rangle = E_n |n(t)\rangle \quad (3.9.3)$$

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

$$|n(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} |n(0)\rangle. \quad (3.9.4)$$

Dunque, uno stato generico lo possiamo esprimere come (per completezza dovremmo scrivere la somma sia continua che discreta $\sum$, ma per semplicità consideriamo solo stati discreti):

$$|\psi\rangle = \sum c_n |n(t)\rangle = \sum c_n |n(0)\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (3.9.5)$$

il quale è completamente determinato dallo stato iniziale⁸:

$$|\psi(0)\rangle = \sum c_n |n(0)\rangle \quad (3.9.6)$$

e quindi dall'insieme dei coefficienti c_n .

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

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \quad (3.9.7)$$

$$= \sum_{n,m} c_m^* c_n e^{\frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) t} \langle m | \hat{A} | n \rangle \quad (3.9.8)$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \langle n | \hat{A} | n \rangle + \sum_{n \neq m} c_m^* c_n e^{\frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) t} \langle m | \hat{A} | n \rangle. \quad (3.9.9)$$

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 $t \rightarrow \infty$ e quindi non diventa stazionario.

Quindi, l'evoluzione di uno stato puro non è adatta a descrivere l'evoluzione termodinamica verso l'equilibrio. Per questo non ci aspetteremmo una termalizzazione⁹ in presenza di uno stato puro. Però, in generale, si suppone che la termalizzazione¹⁰ sia legata ai seguenti punti:

⁸Perchè ci basta inserire le fasi per determinare gli istanti successivi.

⁹Qui si intende il valor medio quantomeccanico, da non confondere con quello statistico.

¹⁰La termalizzazione è il processo secondo il quale, nell'interpretazione della Meccanica Statistica, le particelle di un sistema fisico giungono all'equilibrio termico mediante successive mutue interazioni.

- **Conoscenza 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 (lo vedremo in seguito). 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.

Osservazione. Durante gli anni '90 è nato un settore di ricerca (ETH) che, tra le altre cose, cerca di conciliare l'evoluzione degli stati puri con la termalizzazione. C'è però sempre qualche ipotesi aggiuntiva rispetto alla MQ. Ne ripareremo nella sezione §4.2.9.

3.9.2 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 nel caso in cui tali stati non formano un sistema completo. Essendo p_k delle probabilità, si hanno le condizioni:

$$0 \leq p_k \leq 1 \quad (3.9.10)$$

$$\sum_k p_k = 1. \quad (3.9.11)$$

In questa situazione, dato che abbiamo un'incertezza riguardo allo stato in cui si trova il sistema, la predizione per la misura di un'osservabile $\hat{A}$ non sarà più semplicemente il valor medio quantomeccanico dello stato, ma sarà un valor medio statistico, pesato con p_k sui contributi dei valori medi quantistici dei vari stati:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k p_k \langle \hat{A} \rangle_{\psi_k} = \sum_k p_k \langle \psi_k(t) | \hat{A} | \psi_k(t) \rangle. \quad (3.9.12)$$

Però, nel corso di MQ2 abbiamo conosciuto l'operatore densità:¹¹

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \quad (3.9.13)$$

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

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{A} \hat{\rho} \}. \quad (3.9.14)$$

¹¹Ricorda che $|\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)|$ sono i proiettori sugli stati ψ_k .

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

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k \sum_{\alpha} p_k \langle \psi_k(t) | \hat{A} | \alpha \rangle \langle \alpha | \psi_k(t) \rangle \quad (3.9.15)$$

$$= \sum_{\alpha} \langle \alpha | \sum_k p_k | \psi_k(t) \rangle \langle \psi_k(t) | \hat{A} | \alpha \rangle \quad (3.9.16)$$

$$= \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{\rho} \hat{A} | \alpha \rangle \quad (3.9.17)$$

$$= \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{A} \}. \quad (3.9.18)$$

Dunque, nella definizione di valor medio l'operatore densità compare in una traccia, quindi (la descrizione) è indipendente dalla scelta della base. E questo è comodo, perchè potrebbe convenirci utilizzare una particolare base. Fissata la base, l'operatore $\hat{\rho}$ sarà descritto dai suoi elementi di matrice in quella base. Per questo si parla di matrice densità $\rho_{\alpha\beta}$. Scelta una base (completa) $\{\alpha\}$, abbiamo:

$$\rho_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{\rho} | \beta \rangle. \quad (3.9.19)$$

Tipicamente si utilizza la base Energia.

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:

$$0 \leq \rho_{\alpha\alpha} \leq 1. \quad (3.9.20)$$

Infatti possiamo vedere che:

$$\rho_{\alpha\alpha} = \sum_k p_k \langle \alpha | \psi_k(t) \rangle \langle \psi_k(t) | \alpha \rangle = \sum_k p_k \underbrace{|\langle \alpha | \psi_k(t) \rangle|^2}_{\leq 1}. \quad (3.9.21)$$

ma ricordando (3.9.11) otteniamo proprio (3.9.20).

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

$$\hat{\rho} |\Lambda_i\rangle = \lambda_i |\Lambda_i\rangle \quad (3.9.22)$$

allora abbiamo:

$$1 \geq \langle \Lambda_i | \hat{\rho} | \Lambda_i \rangle = \lambda_i \quad (3.9.23)$$

$$\sum_i \lambda_i = 1 \quad (3.9.24)$$

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

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}\} \leq 1. \quad (3.9.25)$$

Infatti, possiamo vedere che nella base degli autovalori:

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}\} = \sum_i \lambda_i^2 \quad (3.9.26)$$

ma visto che $\lambda_i \leq 1$ sia ha $\lambda_i^2 \leq \lambda_i$ allora segue la proprietà.

- Supponiamo però che non ci sia incertezza sullo stato e che la matrice densità $\hat{\rho}$ si possa scrivere nella forma:

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (3.9.27)$$

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:

$$\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\beta\alpha} \quad (3.9.28)$$

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. In questo caso, al posto dell'equazione di Liouville, abbiamo che l'evoluzione è determinata dall'equazione di Schrödinger.

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

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (3.9.29)$$

da cui segue l'evoluzione unitaria:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{\rho}(0)e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \quad (3.9.30)$$

Notiamo che stiamo lavorando nella rappresentazione di Schrodinger, in cui gli stati evolvono nel tempo, mentre gli operatori no. Però $\hat{\rho}$, che è un operatore sullo spazio di Hilbert, è dipendente dal tempo, quindi in questo senso è un operatore un po' particolare. Il risultato è analogo al teorema di Liouville:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\hat{H}, \rho\} \quad (3.9.31)$$

ma come al solito, nel passaggio dall'approccio classico a quello quantistico, le parentesi di Poisson vengono rimpiazzate dai commutatori.

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

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0 \quad (3.9.32)$$

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 $\hat{H}$:

$$\rho = \rho(H) \quad (3.9.33)$$

o al massimo dall'operatore numero aperto. Ancora, all'equilibrio l'operatore densità è convenientemente rappresentato nella base di energia degli stati stazionari $|n\rangle$ in cui, commutando con $\hat{H}$, è diagonale:

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |n\rangle \langle n| \quad (3.9.34)$$

dove p_n è la probabilità che lo stato si trovi nello stato $|n\rangle$ ed energia E_n . Nella base degli autostati di energia (stati stazionari) $\hat{\rho}$ è rappresentato da una matrice densità diagonale:

$$\rho_{mn} = p_n \delta_{mn}. \quad (3.9.35)$$

3.9.3 Entropia di Von Neumann

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

$$S = -\text{Tr} \{ \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \} = - \sum_i \lambda_i \ln \lambda_i \quad (3.9.36)$$

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 $S \geq 0$ per uno stato misto. 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 Boltzmann, 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:

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

in cui $\{\nu\}$ è l'insieme dei microstati compatibile con lo stato macroscopico del sistema considerato. $\langle \mathcal{O} \rangle$ 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 (isolati o no, chiusi, aperti etc.) in funzione delle variabili macroscopiche (energia E_{ν} del microstato ν , etc.).
- Esprimere le quantità termodinamiche (in particolare l'entropia e i potenziali termodinamici) 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 . Pertanto le variabili di controllo saranno E, V, N , tutte grandezze di carattere estensivo. L'ensemble microcanonico è l'ensemble dei microstati che il sistema può assumere quando sono fissate queste variabili.

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 influente.

I microstati si trovano, se ci mettiamo nello spazio delle fasi, per via della condizione (4.2.1), in una shell di energia definita da un'ipersuperficie di energia fissata E e dalla corona $E + \Delta E$. Si veda la figura 4.1.

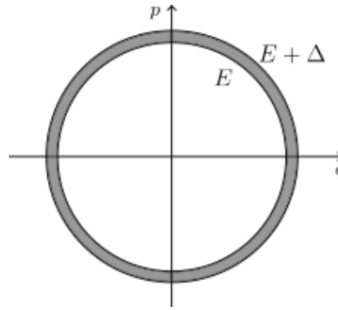


Figura 4.1: Ipersuperficie di energia fissata nello spazio degli stati.

All'equilibrio, per le ragioni discusse precedentemente¹, possiamo assumere che la probabilità associata a ciascun microstato dipenda solo dall'energia. Essendo l'energia fissata per tutti i microstati, ci aspettiamo che la probabilità sia costante, cioè indipendente da ν e quindi tutti i microstati equiprobabili. Indicando con $\Omega(E, V, N)$ il numero di microstati che sono possibili per una data energia E all'equilibrio, possiamo scrivere:

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

Tuttavia, è fondamentale sottolineare che un sistema è descrivibile tramite l'ensemble microcanonico se la media temporale² delle osservabili rilevanti

¹Dato che deve essere stazionaria, deve avere parentesi di Poisson nulle con l'operatore di Liouville nel caso classico, o con l'Hamiltoniana nel caso quantistico, e può quindi dipendere solo da costanti del moto, in questo caso solo dall'energia E .

²Con media temporale ovviamente abbiamo:

$$\bar{O} = \frac{1}{T} \int_0^T dt O(t). \quad (4.2.3)$$

è uguale alla media statistica sull'ensemble, cioè se:

$$\overline{O} = O_{obs} = \sum_{\nu=1}^{\Omega(E,V,N)} P(\nu) O(\nu) = \frac{1}{\Omega(E,V,N)} \sum_{\nu=1}^{\Omega(E,V,N)} O(\nu) \quad (4.2.4)$$

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

Un sistema con tale proprietà è definito **ergodico**. Un sistema ergodico quindi, nel suo moto sulla shell di energia fissata passa arbitrariamente vicino ad ogni microstato accessibile (ogni punto della shell) 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), non diventando mai ergodici.
- *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 (quindi l'ergodicità del sistema) è giustificata solo se il tempo di misura è comparabile al tempo di ritorno³ 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 (piccola) componente casuale, si possono applicare risultati di teoria della probabilità, come il *Lemma di Kac* per arguire che:

$$\tau_{ret} = \tau e^{-\alpha N} \quad (4.2.5)$$

in cui τ è il tempo di scala tipico delle collisioni molecolari e α è lo stesso coefficiente che compare nella probabilità di ogni microstato, la quale decresce esponenzialmente all'aumentare delle componenti:

$$P(\nu) \sim e^{-\alpha N}. \quad (4.2.6)$$

In seguito vedremo che:

$$P(\nu) = \frac{1}{\Omega} = e^{-\log \Omega} = e^{-S/k} \quad (4.2.7)$$

³L'ordine del tempo di ritorno è quello che ci dice anche su quali scale temporali possiamo ipotizzare di aver visitato tutto. Infatti, se il sistema deve visitare tutti i microstati con uguale frequenza, la scala temporale in cui comincia a tornare nel punto iniziale, dev'essere dell'ordine del tempo che ci mette a visitare tutto.

con S entropia, che ricordiamo essere grandezza estensiva.

Quindi tipicamente il tempo di ritorno è molto grande, fuoriscalda per le applicazioni realistiche e per questo potrebbe in realtà non essere così rilevante. Tuttavia, le osservabili di interesse in termodinamica sono molto particolari, essendo one body (additive nelle componenti) 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 ($N \rightarrow \infty$). Ci sono studi rigorosi (nell'ambito dei gas ideali nelle ipotesi di hard sphere gas) 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

4.2.2 L'entropia

Il numero di microstati Ω 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 tra Ω ed S considerando un sistema all'equilibrio ad energia fissata, i cui due sottosistemi sono all'inizio isolati con energie $E_1 = E_1^0$ e $E_2 = E_2^0$ e stati possibili $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$ e $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$. 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 $E_2 = \bar{E}_2^0$, ma $E = E_1 + E_2$ fissata ogni istante. Si veda la figura 4.2.

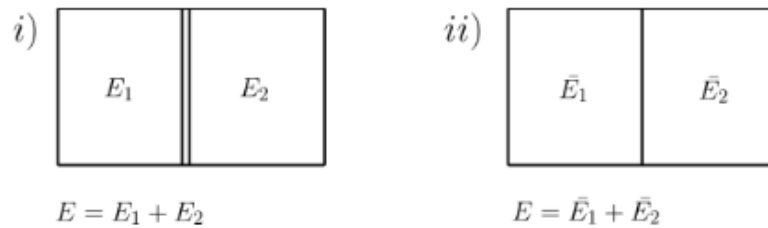


Figura 4.2: Sistema all'equilibrio ad energia fissata.

⁴Quindi, anche quando il sistema ha avuto il tempo di visitare solo uno dei sottoinsiemi possibili. Infatti, per qualsiasi sottoinsieme preso, il numero di microstati in cui il valore è più o meno lo stesso, è infinitamente più grande del numero di microstati in cui il valore è un pochino diverso. Si ottiene praticamente lo stesso valore su qualsiasi sottoinsieme della shell di energia. Questo discorso non vale per tutte le osservabili.

Quando i due sottosistemi sono ancora isolati il numero di microstati totali è:

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \quad (4.2.8)$$

poiché inizialmente indipendenti. Rimuoviamo nella notazione la dipendenza da N e V perché non variano. Quando sono posti a contatto non c'è più equilibrio, quindi diventano accessibili nuovi microstati:

$$\Omega(E) = \int_0^{E_1} dE_1 \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1). \quad (4.2.9)$$

L'idea è che all'equilibrio il numero dei microstati $\Omega(E)$ è massimo per un certo valore di $\bar{E}_1$ ed $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$. Infatti, all'equilibrio, tra tutti i valori possibili di E_1 ce ne sarà uno che domina, che indichiamo con $\bar{E}_1$. Assumiamo dunque che il macrostato di equilibrio sia quello che corrisponde al maggior numero possibile di microstati. 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. Immaginiamo di rimuovere la parete, inizialmente le particelle staranno ancora occupando lo stesso spazio, dopodiché le particelle inizieranno a diffondersi e la situazione di equilibrio si raggiungerà quando le particelle saranno in tutto il volume V a disposizione. Il numero dei microstati aumenta come il volume dello spazio delle fasi e quindi va come V^N . Infatti, appena viene tolta la

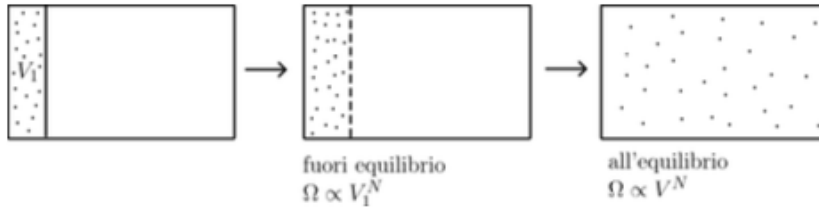


Figura 4.3: Sistema fuori equilibrio.

parete, $\Omega \propto V_1^N$, ma andando verso l'equilibrio, cercherà di massimizzare i microstati a disposizione, diventando $\Omega \propto V^N$, che è molto maggiore di V_1^N . L'assunzione che Ω cresca verso l'equilibrio ci suggerisce già che Ω sia collegata all'entropia.

Il fatto che $\Omega(E)$ sia massimo all'equilibrio permette di collegarlo all'entropia termodinamica. Nel limite termodinamico $\Omega(E)$ diventerà molto piccata intorno all'energia di equilibrio, quindi l'integrale (4.2.9) è dominato solo dalla zona vicino ad E_1 . Quindi per massimizzare $\Omega(E)$ bisogna

massimizzare l'integrando (scriviamo E_1 per semplicità al posto di $\bar{E}_1$):

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial}{\partial E_1} \left[\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \right] \\
&= \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E - E_1) - \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E-E_1} \\
\Rightarrow \quad \frac{1}{\Omega_1(E_1)} \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Big|_{E_1=\bar{E}_1} &= \frac{1}{\Omega_2(E_2)} \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \Big|_{E_2=\bar{E}_2} \\
\frac{\partial \log \Omega_1}{\partial E_1} &= \frac{\partial \log \Omega_2}{\partial E_2}.
\end{aligned} \tag{4.2.10}$$

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:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2}. \tag{4.2.11}$$

Dal confronto delle equazioni di equilibrio (4.2.10) e (4.2.11), è lecito assumere:

$$S(E, V, N) = k_b \log (\Omega(E, V, N)) \tag{4.2.12}$$

dove k è una costante universale dimensionale che per motivi fisici (conseguenze dimensioni fisiche di (4.2.12)) poniamo uguale alla costante di Boltzmann:

$$k_b = \frac{R}{N_A} \sim 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}. \tag{4.2.13}$$

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; infatti quando un sistema è completamente raffreddato può occupare solo lo stato fondamentale. Il fatto che $S \rightarrow 0$ se $T \rightarrow 0$ è detto *Teorema di Nernst*⁵.
- 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.

⁵Ciò però non è sempre vero, poiché si potrebbe anche avere una degenerazione dello stato fondamentale e quindi $\Omega > 1$ anche per $T \rightarrow 0$

Nell'approccio microcanonico quindi il punto fondamentale è il calcolo del numero dei microstati $\Omega(E, V, N)$ che sono accessibili al sistema, da ciò poi si ricava l'entropia tramite (4.2.12) e poi le grandezze termodinamiche intensive tramite le equazioni di stato. Nota che è il processo opposto rispetto quello che si segue in Termodinamica.

Nell'ensemble microcanonico la probabilità dei microstati si può scrivere come un valore medio:

$$S = -k \sum_{\nu=1}^{\Omega(E,V,N)} P(\nu) \log P(\nu) = -k \langle P(\nu) \rangle \quad (4.2.14)$$

che Gibbs poi assumerà come equazione valida in tutti gli ensemble. Se, come nel microcanonico, $P(\nu) = 1/\Omega$, allora:

$$S = -\frac{k}{\Omega} \sum_{\nu=1}^{\Omega(E,V,N)} \log \frac{1}{\Omega} = \frac{k}{\Omega} \Omega \log \Omega = k \log \Omega. \quad (4.2.15)$$

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:

$$g(E)dE = \Omega(E) \Big|_{\Delta=dE} \quad (4.2.16)$$

in cui $g(E)$ ha le dimensioni dell'inverso di un'energia.

4.2.3 Il gas ideale classico di particelle indistinguibili

Consideriamo N particelle identiche di massa m non interagenti, anche se nella realtà le interazioni (urti), per quanto trascurabili e a corto raggio, sono essenziali per la termalizzazione del sistema. Assumiamo che l'Hamiltoniana del sistema sia data da:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}. \quad (4.2.17)$$

L'ensemble microcanonico considera la regione nello spazio delle fasi $\mathbb{R}^{3N+3N} \sim \mathbb{R}^{6N}$ tale che:

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta \quad \text{con} \quad \frac{\Delta}{E} \ll 1 \quad (4.2.18)$$

quindi stiamo considerando una corona circolare, di cui bisogna valutarne il volume e notiamo che non c'è nessun vincolo sulle coordinate spaziali (a parte il trovarsi entro il volume V del sistema.) Si veda la figura 4.4. Mentre nello

spazio dei momenti la (4.2.18) individua una corona di spessore Δ intorno ad una ipersfera $3N - 1$ dimensionale di equazione⁶:

$$\sum_{i=1}^{3N} (p_i)^2 = 2mE \equiv R^2(E) \quad \longrightarrow \quad R(E) = \sqrt{2mE}. \quad (4.2.19)$$

Quindi non siamo in tutto lo spazio dei momenti, ma siamo in una ipersuperficie.

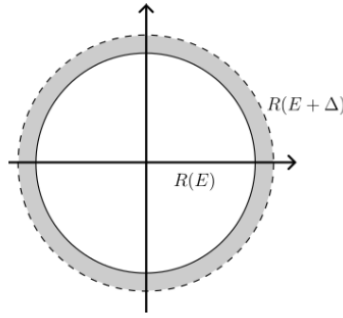


Figura 4.4: Volume corona circolare.

A noi interessa calcolare il volume della corona. Possiamo approssimare (fare lo sviluppo di Taylor per Δ piccolo) il volume come la moltiplicazione dell'area della corona per il suo spessore:

$$\mathcal{V}_p(E, \Delta) \approx A_{3N-1} (R(E + \Delta) - R(E)) \approx A_{3N-1} \frac{\partial R}{\partial E} \Delta \quad (4.2.20)$$

con A_{3N-1} superficie dell'ipersfera di dimensione $3N - 1$ contenuta in $\mathbb{R}^{3N}$, con raggio R , e che ha equazione:

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = 2mE. \quad (4.2.21)$$

In termini generali e per motivi dimensionali, l'area A_{tot} è data dal prodotto tra l'area di raggio unitario e il raggio R^D :

$$A_{tot} = A_{R=1} \cdot R^D. \quad (4.2.22)$$

Nel nostro caso si ha:

$$A_{3N-1} = \tilde{A}_{3N-1} R^{3N-1} \quad (4.2.23)$$

in cui $\tilde{A}_{3N-1}$ è la superficie dell'ipersfera unitaria. Per valutare il valore di (4.2.20) dobbiamo quindi calcolare l'area di raggio unitario, e per questo

⁶L'equazione della sfera è $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_{3N}^2 = R^2$.

introduciamo l'integrale gaussiano D-dimensionale I_D , che essendo invariante per rotazioni sarà proporzionale all'area che ci serve:

$$I_D = \int d^D x e^{-|\vec{x}|^2} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \right)^D = \pi^{D/2} \quad (4.2.24)$$

essendo invariante per rotazioni può essere valutato anche utilizzando le coordinate polari:

$$I_D = \int d\Omega_{D-1} \int_0^{+\infty} dr r^{D-1} e^{-r^2} \quad (4.2.25)$$

facendo il cambio $t = r^2$, e notando che l'integrale $\int d\Omega_{D-1}$ non è altro che l'area $\tilde{A}_{D-1}$, abbiamo:

$$I_D = \tilde{A}_{D-1} \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} dt t^{\frac{D}{2}-1} e^{-t} \quad (4.2.26)$$

$$= \tilde{A}_{D-1} \frac{\Gamma(\frac{D}{2})}{2}. \quad (4.2.27)$$

Eguagliando (4.2.24) e (4.2.27), otteniamo:

$$\tilde{A}_{D-1} = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)}. \quad (4.2.28)$$

Nota che l'espressione (4.2.28) in base al valore di D che mettiamo ci fornisce l'area della ipersfera unitaria. Puoi provare con $D = 2$ o $D = 3$.

Nel nostro caso prendiamo (4.2.28) con $D = 3N$ e otteniamo il volume (nello spazio delle fasi) (4.2.20):

$$\mathcal{V}(E, V, N, \Delta) = \mathcal{V}_q \mathcal{V}_p \quad (4.2.29)$$

$$= V^N \tilde{A}_{3N-1} R^{3N-1} \frac{\partial R}{\partial E} \Delta \quad (4.2.30)$$

$$= V^N \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{\frac{3N-1}{2}} \sqrt{2mE} \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.31)$$

$$= \frac{(2\pi m V^{2/3} E)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.32)$$

in cui abbiamo tenuto conto del fatto che nello spazio delle coordinate q , il vincolo $E \leq H \leq E + \Delta$ non impone nulla e tutto il volume $\mathcal{V}_q$ è a disposizione di ogni particella.

Per scrivere l'entropia a noi interessa il “numero” dei microstati $\Omega(E, V, N)$ a disposizione. Come facciamo a passare dal volume ad un numero? Quello che dobbiamo fare è scegliere un'unità di misura del volume nello spazio delle fasi con cui dividere il volume $\mathcal{V}(E, V, N)$. Infatti, 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. Nel caso classico c'è un'arbitrarietà. Si ha:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\mathcal{V}(E, V, N)}{h^{3N} N!} \quad (4.2.33)$$

analizziamo il significato delle costanti introdotte:

- $\Omega(E)$ è per come lo abbiamo definito adimensionale.
- Classicamente h è una qualsiasi *unità di misura nello spazio delle fasi*, in maniera tale che abbia le giuste dimensioni, ovvero:

$$[h] = [qp] = ML^2t^{-1} = E \cdot t = [\text{Azione}]. \quad (4.2.34)$$

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 $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ grazie al principio di indeterminazione $\Delta q \Delta p \sim h$ che stabilisce quanto debba valere il volume di una cella elementare, che è proprio h , e non ha senso andare oltre.

Definito così $\mathcal{V}/h^{3N}$ è il numero di celle elementari a disposizione.

Nota anche che se, in una situazione classica, ridefinissimo $h \rightarrow \alpha h$ per una qualche costante α , allora l'entropia:

$$S(E, V, N) = k \log \Omega(E, V, N) \quad (4.2.35)$$

verrebbe shiftata di una costante, che è chiaramente irrilevante nel valutare le variazioni di entropia ΔS nei processi termodinamici. Per questo siamo sereni nel farci guidare dalla MQ nella scelta di h .

- $N!$ 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 il fattore $1/N!$ rappresenta un fattore di indistinguibilità tra le particelle, quindi bisogna dividere per il numero delle loro permutazioni possibili tra le particelle.

Se dal punto di vista classico il fattore $N!$ è ingiustificato è naturale nel contesto quantistico, in cui le particelle identiche sono anche indistinguibili. Per contare le configurazioni distinte è necessario dividere per le permutazioni delle particelle fra di loro per evitare un overcounting.

In definitiva quindi abbiamo:

$$\Omega(E, V, N) = \left(\frac{2\pi m V^{2/3} E}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{N! \Gamma(3N/2)} \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.36)$$

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 (utilizzabile anche per la Γ essendo la generalizzazione del fattoriale):

$$\log N! \approx N \log N - N \implies \log \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \sim \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} + \dots \quad (4.2.37)$$

dunque, mettendola nell'espressione dell'entropia (4.2.15) risulta:

$$S(E, V, N) = k \left[\log \left(\frac{2\pi m V^{2/3} E}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - N \log N + N - \frac{3N}{2} \log \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} + \log \left(\frac{\Delta}{E} \right) \right]. \quad (4.2.38)$$

Tuttavia nel limite termodinamico il termine $k \log(\Delta/E)$ 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**:

$$S(E, V, N) = kN \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} kN \quad (4.2.39)$$

che è la formula esatta dell'entropia per un gas perfetto.

Notiamo anche che 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 estensiva.

Paradosso di Gibbs Ora, giustifichiamo l'aggiunta del fattore $N!$ nella definizione del volume occupato da un microstato nello spazio delle fasi (4.2.33).

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.

Imparata l'espressione di S , partendo dalla struttura microscopica e capito perché è necessario il fattore $N!$, possiamo applicare le equazioni di stato per avere informazioni sulle variabili termodinamiche. Nota che stiamo seguendo il percorso opposto rispetto la termodinamica classica, in cui partendo dalle equazioni di stato ricavavamo S . Partiamo dall'equazione termica (in cui possiamo sfruttare il fatto che il logaritmo lo possiamo scomporre e isolare l'unico termine dipendente da E):

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = Nk \frac{\partial}{\partial E} \log E^{3/2} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E} \quad (4.2.40)$$

$$\implies E = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT. \quad (4.2.41)$$

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:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = Nk \frac{\partial}{\partial V} \log V = \frac{Nk}{V} \quad (4.2.42)$$

$$\implies pV = NkT = nRT. \quad (4.2.43)$$

Esercizio 1. Usando anche l'equazione chimica potremmo calcolare il potenziale chimico.

Combinando (4.2.41) e (4.2.43) si ottiene:

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (4.2.44)$$

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:

$$E = \frac{\text{costante}}{V^{2/3}}. \quad (4.2.45)$$

D'altro canto se descriviamo il sistema con il potenziale energia, risulta:

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V}. \quad (4.2.46)$$

Combinando (4.2.45) con (4.2.46) otteniamo:

$$pV^{5/3} = \text{costante} \quad (4.2.47)$$

ovvero, l'equazione di un'adiabatica reversibile.

4.2.4 Ensemble microcanonico per sistemi quantistici

Nel microcanonico tutti i microstati sono equiprobabili. 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, dovendo codificare l'informazione di egual probabilità degli stati, e assume la forma:

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\Omega} \delta_{mn} \quad (4.2.48)$$

quindi l'operatore densità assume la forma:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega} \sum_n |n\rangle \langle n| = \frac{1}{\Omega} \mathbb{1}. \quad (4.2.49)$$

Gli autovalori sono tutti uguali tra loro:

$$\lambda_n = \frac{1}{\Omega}, \quad \forall n. \quad (4.2.50)$$

L'entropia di Von-Neumann diventa:

$$S_{\text{VN}} = -\text{Tr} \{\hat{\rho} \log \hat{\rho}\} = -\sum_n \lambda_n \log \lambda_n = -\sum_{n=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \log \frac{1}{\Omega} = \log \Omega. \quad (4.2.51)$$

Ora, se postuliamo che l'entropia termodinamica sia legata all'entropia di Von Neumann come:

$$S = k S_{\text{VN}} \quad (4.2.52)$$

allora ritroviamo lo stesso risultato trovato nel contesto classico (4.2.15).

Facciamo delle considerazioni sulla matrice densità che puoi vedere sul Pathria. Bring forward what is true. Write it so that it is clear. Defend it to your last breath. Poiché, nell'ensemble microcanonico, la matrice densità è proporzionale all'identità⁷, essa mantiene la stessa espressione in ogni base, infatti, in una generica base $\{|\alpha\rangle\}$ si ha anche:

$$\rho_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \delta_{\alpha\beta}. \quad (4.2.53)$$

Però, se partiamo da una generica base, a priori non è detto che la matrice densità sia diagonale. Sicuramente $\hat{\rho}$ deve commutare con $\hat{H}$, ma quest'ultima non è, a sua volta, diagonale. Questo significa che in realtà nel microcanonico c'è qualche ipotesi aggiuntiva che giustifica il fatto che $\hat{\rho}$ sia diagonale in una base qualsiasi.

Per postulare l'espressione microcanonica della matrice densità assumiamo due principi:

⁷Una volta che trovi una rappresentazione dell'identità in una certa base, allora anche dopo un cambio base continui ad avere l'identità

- 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 $\rho_{\alpha\beta}$ con $\alpha \neq \beta$.

Infatti, se:

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_{\alpha,n} |n\rangle = \sum_n |c_{\alpha,n}| e^{i\theta_{\alpha,n}} |n\rangle \quad (4.2.54)$$

il postulato dell'equiprobabilità ci dice che:

$$|c_{\alpha,n}| = c \quad (4.2.55)$$

in modo che gli $|\alpha\rangle$ siano equiprobabili (come anche gli $|n\rangle$ lo erano). Il postulato delle fasi casuali ci dice che:

$$0 = \langle e^{i\theta_{\alpha,m}} e^{-i\theta_{\alpha,n}} \rangle_\alpha = \sum_\alpha \frac{1}{\Omega} e^{i\theta_{\alpha,m}} e^{-i\theta_{\alpha,n}} \quad (4.2.56)$$

quindi:

$$\langle c_{\alpha,m} c_{\alpha,n}^* \rangle_\alpha = 0. \quad (4.2.57)$$

In conclusione vediamo che:

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\Omega} \sum_\alpha \langle m|\alpha\rangle \langle m|\alpha\rangle \langle \alpha|n\rangle \langle \alpha|n\rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_\alpha c_{\alpha,m} c_{\alpha,n}^* = 0 \quad (4.2.58)$$

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

Consideriamo un esempio molto semplice, dovuto ad Einstein e che ha avuto un'importanza storica notevole. Si tratta di un modello iper-semplificato di un solido che mostra come l'approccio quantistico spieghi il noto fenomeno sperimentale del calore specifico dei solidi che tende a zero alle basse temperature, impossibile invece da giustificare con un approccio classico con la legge di Dulong-Petit.

Il modello di Einstein è un modello di solido in cui gli N 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 quantistico capace di oscillare in tre dimensioni, quindi in tutto abbiamo a che fare con $3N$ oscillatori armonici unidimensionali (disaccoppiati). Nota che gli atomi, nonostante siamo in MQ, sono distinguibili poichè occupano posizioni differenti nel reticolo. 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:

$$|\vec{n}\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \cdots \otimes |n_{3N}\rangle \quad (4.2.59)$$

dove con $|n_a\rangle$ indichiamo l' a -esimo stato stazionario di energia:

$$E_{n_a} = \hbar\omega \left(n_a + \frac{1}{2} \right). \quad (4.2.60)$$

L'energia totale sarà data da:

$$E_{|n\rangle} = \sum_{n=1}^{3N} E_{n_a} = \hbar\omega \left(n + \frac{3N}{2} \right) \quad (4.2.61)$$

in cui:

$$n = \sum_a n_a \quad (4.2.62)$$

quindi l'energia non dipende da ogni singolo n_a , ma dalla loro somma.

Quindi c'è una degenerazione. Infatti, una volta fissata l'energia nell'insieme microcanonico ci saranno tanti modi diversi per realizzare un microstato con tale energia (una qualsiasi somma può essere realizzata in modi diversi: $3 = 0 + 3$, oppure $3 = 1 + 2$ etc.).

Dal momento che i livelli energetici sono discreti⁸, possiamo fissare esattamente E , quindi poniamo $\Delta = 0$. Fissare E vuol dire fissare n .

Ora, calcoliamo il numero di microstati (in cui perdiamo la dipendenza dal volume poiché gli oscillatori sono fissati in certe posizioni di equilibrio, dettate dalle interazioni tra gli atomi) $\Omega(E, N)$ 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 valore di $\Omega(E, V)$ è dato da un conteggio combinatorio che ci dà il numero di possibili insiemi $\{n_a\}$ con $a = 1 \dots 3N$ tali che $\sum_a n_a = n$. Ad esempio, per avere 4 quanti di energia nel sistema formato da 2 atomi possiamo assegnare 4 quanti al primo e 0 al secondo, oppure 3 al primo e 1 al secondo, e anche tutte le altre possibili combinazioni.

È come se avessimo n quanti di energia (non particelle) da distribuire fra i $3N$ oscillatori in tutti i modi possibili, escluso il caso dell'energia di punto zero. Il problema è quindi quello di distribuire n oggetti in $3N$ gruppi. Se indichiamo gli oggetti (i quanti) con n palline, abbiamo bisogno di $3N - 1$ separatori, che indichiamo con delle barrette. Vedi la figura 4.5.

Le possibilità distinte corrispondono a tutte le permutazioni di palline + barrette, divise per le permutazioni (per evitare l'overcounting) delle palline tra di loro, poiché gli oggetti, cioè i quanti, sono equivalenti e delle barrette

⁸Quindi abbiamo un quanto di energia dato da $\hbar\omega$ e possiamo scegliere che la nostra Δ di energia sia più piccola di esso.



Figura 4.5: Una possibile organizzazione di n oggetti in $3N - 1$ separatori. Questo vuol dire che stiamo dando 0 quanti energia al primo oscillatore, 2 quanti al secondo, 3 al terzo e così via.

fra di loro, poiché sono evidentemente equivalenti. Dunque calcoliamo le permutazioni di $n + 3N - 1$ oggetti e poi dividiamo per il fattoriale di n e $3N - 1$. Quindi:

$$\Omega(E, N) = \frac{(n + 3N - 1)!}{n!(3N - 1)!} = \binom{n + 3N - 1}{n}. \quad (4.2.63)$$

Notiamo ancora che il numero dei microstati non dipende dal volume.

Ora, ricaviamo l'entropia, usando l'approssimazione di Stirling (4.2.37) poiché ci interessa il limite termodinamico, per cui oltre E (quindi n) anche N è molto grande:

$$S(E, N) = k \log \left[\frac{(n + 3N - 1)!}{n!(3N - 1)!} \right] \quad (4.2.64)$$

$$\approx k \left[\frac{(n + 3N)!}{n!(3N)!} \right] \quad (4.2.65)$$

$$\approx k \log \left[(n + 3N) \log(n + 3N) - n - 3N - n \log n + \right. \\ \left. + n - 3N \log(3N) + 3N \right] \quad (4.2.66)$$

$$= k [(n + 3N) \log(n + 3N) - n \log n - 3N \log(3N)] \quad (4.2.67)$$

usiamo le equazioni di stato:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_N \left(\frac{\partial n}{\partial E} \right) \quad (4.2.68)$$

$$= \frac{k}{\hbar\omega} \left[\log(n + 3N) - \log n - 1 \right] \quad (4.2.69)$$

$$= \frac{k}{\hbar\omega} \log \left(\frac{n + 3N}{n} \right) \quad (4.2.70)$$

in cui possiamo notare che $1/T$ è sempre positiva, dato che l'argomento del log è > 1 . Introduciamo la quantità:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (4.2.71)$$

e segue che:

$$\beta\hbar\omega = \log\left(\frac{n+3N}{n}\right) \quad (4.2.72)$$

che ci dà la relazione tra un quanto di energia e l'energia tipica dell'oscillatore. Invertendo la relazione:

$$n = \frac{3N}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (4.2.73)$$

Grazie a (4.2.73) ricaviamo la relazione tra energia e temperatura (contenuta in β):

$$E(T, N) = 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.2.74)$$

e notiamo che l'esistenza del quanto fondamentale⁹ ci permette di parlare di regimi di alta e bassa temperatura. Infatti, senza il quanto di energia, non avremmo avuto nulla con cui confrontare kT e quindi non avremmo potuto distinguere tra temperatura alta e temperatura bassa. Per questo motivo questo problema non è affrontabile a livello classico. Vediamo i due regimi:

- *Alta temperatura:* abbiamo $kT \gg \hbar\omega$, ovvero $\beta\hbar\omega \ll 1$. In queste condizioni possiamo espandere in serie l'esponenziale e ottenere:

$$E(T, N) \sim 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \sim 3NkT \quad (4.2.75)$$

quindi, in questo caso sparisce la granularità quantistica ed E è indipendente da ω . Se calcoliamo la capacità termica in questo regime abbiamo:

$$C = \frac{dE}{dT} = 3Nk \quad (4.2.76)$$

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 un sistema profondamente quantistico:

$$E(T, N) \sim \frac{3N\hbar\omega}{2} + 3N\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega} \quad (4.2.77)$$

in cui domina il primo termine, il quale è l'energia di punto zero. In sostanza tutti gli oscillatori sono nello stato fondamentale, di energia

⁹Nota anche che l'argomento dell'esponenziale è adimensionale grazie alla presenza della scala di energia $\hbar\omega$, che ha le dimensioni di un'energia. Insieme alla scala di temperatura ci permette di avere un termine adimensionale.

$\hbar\omega/2$. La capacità termica è:

$$C = \frac{dE}{dT} = 3N\hbar\omega \frac{\partial}{\partial T} (e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (4.2.78)$$

$$= 3N\hbar\omega \frac{\partial\beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial\beta} (e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (4.2.79)$$

$$= 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{kT^2} \right) (-\hbar)\omega e^{-\beta\hbar\omega} \quad (4.2.80)$$

$$= 3Nk(\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega} \quad (4.2.81)$$

che per $T \rightarrow 0$ (cioè $\beta \rightarrow \infty$) vediamo che $C \rightarrow 0$, il che è un comportamento verificato sperimentalmente.

L'espressione generica della capacità termica è data da:

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_N = \frac{\partial\beta}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial\beta} \right)_N \implies C = 3Nk(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (4.2.82)$$

che possiamo graficare (in modo qualitativo) in figura 4.6.

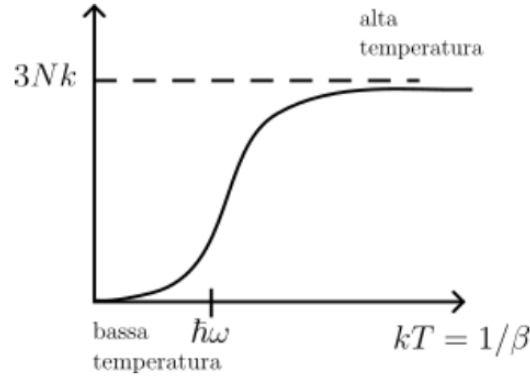


Figura 4.6: Andamento capacità termica del modello di Einstein.

Il modello di Einstein riesce a spiegare l'andamento della capacità termica dedotto sperimentalmente, ma in modo solo qualitativo: infatti dagli esperimenti si prevede che C vada a 0 per temperature tendenti a 0, ma non esponenzialmente bensì con una legge di potenza. Sicuramente però questa approssimazione è più realistica dell'approssimazione classica $C \sim 3Nk$, in cui essa è indipendente dalla temperatura e non tende a zero per piccole T .

4.2.6 Gas di particelle ultrarelativistiche (esercizio)

Consideriamo un gas di particelle massless o ultrarelativistiche in maniera tale che per ciascuna valga la relazione:

$$E = c |\vec{p}_i| \quad (4.2.83)$$

tramite l'approccio microcanonico fissiamo la shell di energia, ovvero, fissiamo E in modo che:

$$E = \sum_{i=0}^N c |\vec{p}_i| \quad (4.2.84)$$

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:

$$\sum_{i=0}^{3N} |\vec{p}_i| = \frac{E}{c} = R \quad (4.2.85)$$

area che può essere ottenuta con la seguente derivata:

$$A = \frac{d\Sigma}{dR} \quad (4.2.86)$$

in cui Σ è il volume nello spazio delle fasi della regione:

$$D : \sum_{i=1}^{3N} |p_i| \leq R. \quad (4.2.87)$$

Visto che la condizione (4.2.84) riguarda solo i moduli degli impulsi, per calcolare il volume Σ conviene passare in coordinate polari:

$$\Sigma = (4\pi)^N \int_D dp_i p_i^2 \quad (4.2.88)$$

$$= (4\pi)^N \int_0^R dp_1 \int_0^{R-p_1} dp_2 \cdots \int_0^{R-p_1-\cdots-p_{N-1}} dp_N p_1^2 p_2^2 \cdots p_N^2 \quad (4.2.89)$$

svolgendo in modo ricorsivo l'integrale, si ottiene:

$$\Sigma = (4\pi)^N \frac{2^N R^{3N}}{(3N)!} \quad (4.2.90)$$

e dunque:

$$A = (8\pi)^N \frac{R^{3N-1}}{(3N-1)!}. \quad (4.2.91)$$

In questo modo possiamo calcolare il numero di microstati:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N A}{h^{3N} N!} \frac{\partial R}{\partial E} \Delta \quad (4.2.92)$$

$$= \frac{V^N A}{h^{3N} N!} R \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.93)$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(8\pi)^N}{(3N-1)!} \left(\frac{E}{c}\right)^{3N} \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.94)$$

$$= \frac{1}{N! (3N-1)!} \left(\frac{2\pi^{1/3} V^{1/3} E}{hc} \right)^{3N} \frac{\Delta}{E}. \quad (4.2.95)$$

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 :

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N V_p}{h^{3N} N!} \quad (4.2.96)$$

ma il numero di microstati deve essere adimensionale e risulta che l'unica combinazione adimensionale di V, E, h e c è:

$$\frac{V^{1/3} E}{hc} \quad (4.2.97)$$

verificabile considerando l'espressione:

$$\left[V^\alpha E^\beta c^\gamma h^\delta \right] = L^{3\alpha+2\beta+\gamma+2\delta} t^{-2\beta-\gamma-\delta} M^{\beta+\delta} \quad (4.2.98)$$

e ponendo uguale a zero tutti gli esponenti delle varie grandezze (si trova $\alpha = \beta/3$, $\gamma = -\beta$ e $\delta = -\beta$). Per cui abbiamo:

$$\Omega \propto \left(\frac{V^{1/3} E}{hc} \right)^{3N} \propto \left(V^{1/3} E \right)^{3N}. \quad (4.2.99)$$

Con entrambi i metodi giungiamo a:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N! (3N-1)!} \left(\frac{2\pi^{1/3} V^{1/3} E}{hc} \right)^{3N} \frac{\Delta}{E} \quad (4.2.100)$$

da cui segue che l'entropia è:

$$S(E, V, N) \sim kN \log V + 3Nk \log E + \dots \quad (4.2.101)$$

in cui i termini aggiuntivi sono indipendenti da E e V .

Usando le equazioni di stato possiamo determinare la relazione tra energia e temperatura:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3Nk}{E} \implies E = 3NkT \quad (4.2.102)$$

e anche la pressione:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{Nk}{V} \implies pV = NkT \quad (4.2.103)$$

per cui vediamo che l'equazione di stato vale ancora.

4.2.7 Solido di Einstein nel caso classico (esercizio)

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:

$$H = \sum_{i=0}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{q}_i^2 \right) \quad (4.2.104)$$

e se a questo punto fissiamo l'energia tra E ed $E + \Delta$, l'equazione:

$$E = \sum_{i=0}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{q}_i^2 \right) \quad (4.2.105)$$

può essere ricondotta a quella di una sfera in uno spazio a $6N$ dimensioni, a patto di eseguire un cambio di variabili:

$$x_i = \frac{p_i}{\sqrt{2m}} \quad , \quad y_i = \sqrt{\frac{m}{2}} \omega q_i \quad (4.2.106)$$

in questo modo, l'equazione che definisce la shell diventa:

$$E = \sum_{i=0}^N (\vec{x}_i^2 + \vec{y}_i^2) \quad (4.2.107)$$

che è l'equazione di una sfera di dimensione $6N - 1$ e raggio $\sqrt{E}$. Possiamo calcolare il volume nello spazio delle fasi:

$$\mathcal{V} = \int d^{3N} q d^{3N} p \quad (4.2.108)$$

$$= \left(\frac{\omega}{2} \right)^{3N} \int d^{3N} x d^{3N} y \quad (4.2.109)$$

$$= \left(\frac{\omega}{2} \right)^{3N} A_{6N-1} \frac{\partial R}{\partial E} \Delta \quad (4.2.110)$$

$$= \left(\frac{\omega}{2} \right)^{3N} E^{3N-\frac{1}{2}} \frac{2\pi^{3N}}{\Gamma(3N)} \frac{\Delta}{\sqrt{2E}} \quad (4.2.111)$$

$$= \left(\frac{\omega}{2} \right)^{3N} \frac{\pi^{3N}}{\Gamma(3N)} E^{3N} \frac{\Delta}{E}. \quad (4.2.112)$$

L'entropia sarà:

$$S = 3Nk \log E + \dots \quad (4.2.113)$$

utilizzando l'equazione termica, in modo analogo a quanto già fatto nelle altre sezioni, troviamo:

$$E = 3NkT \quad (4.2.114)$$

e la capacità termica risulta costante:

$$C = \frac{dE}{dT} = 3Nk \quad (4.2.115)$$

tale andamento è verificato sperimentalmente per molti materiali ad alte temperature e coincide con il caso quantistico nel regime in cui $kT \gg \hbar\omega$.

4.2.8 Sistema a due livelli

Consideriamo un sistema quantistico ad N componenti distinguibili (ad esempio perché sono a posizione fissata) 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 ed $N - n$ nel livello zero:

$$E = n\epsilon \quad (4.2.116)$$

il che vuol dire che E è la somma delle varie energie, poiché trattiamo le particelle come indipendenti. Quindi, fissare E equivale a fissare n . Si guardi la figura 4.7.

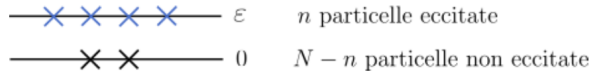


Figura 4.7: Livelli energetici sistema a due livelli.

Il numero di microstati è dato dal numero dei modi in cui possiamo scegliere n componenti dalle N totali, quindi calcoliamo delle combinazioni semplici:

$$\Omega(E, V, N) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (4.2.117)$$

e possiamo notare che l'andamento di Ω con E è a campana (prova ragionare sul modo in cui puoi effettivamente mettere ne n particelle nei due livelli), quindi a differenza di molti sistemi, il numero di microstati non cresce con E in maniera monotona. Puoi vedere la figura 4.8.

Possiamo calcolare anche l'entropia nel limite termodinamico (in cui anche n è grande):

$$S = k \log \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) \quad (4.2.118)$$

$$= k \left[N \log N - N - n \log n + n - (N-n) \log (N-n) + N - n \right] \quad (4.2.119)$$

$$= k \left[N \log N - n \log n - (N-n) \log (N-n) \right] \quad (4.2.120)$$

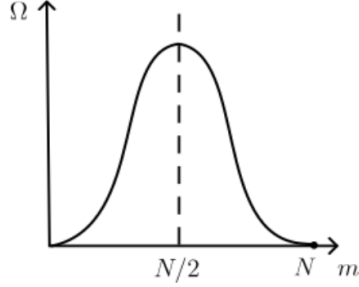


Figura 4.8: Andamento Ω con E .

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.

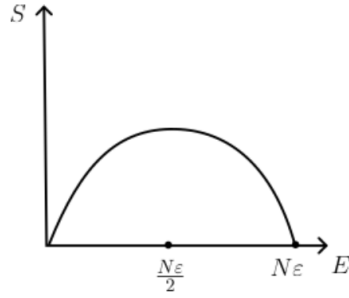


Figura 4.9: Andamento S con E .

Per via dell'andamento di S la temperatura del sistema non è sempre positiva. Questo avviene perché all'aumentare dell'energia, il numero di stati a disposizione diminuisce. Ad esempio, quando siamo al massimo dell'energia abbiamo un solo modo per mettere il sistema: tutte le particelle saranno nello stato eccitato. Possiamo calcolare la temperatura con l'equazione di stato termica:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E} \quad (4.2.121)$$

$$= \frac{k}{\epsilon} \left[-\log n - 1 + 1 + \log(N - n) \right] \quad (4.2.122)$$

$$= \frac{k}{\epsilon} \log \left(\frac{N - n}{n} \right) \quad (4.2.123)$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{\epsilon} \log \left(\frac{N\epsilon - E}{E} \right) \quad (4.2.124)$$

possiamo non solo vederne l'andamento in figura 4.10, ma anche notare che quando β diventa negativa. Se β diventa negativa chiaramente anche T diventa negativa.

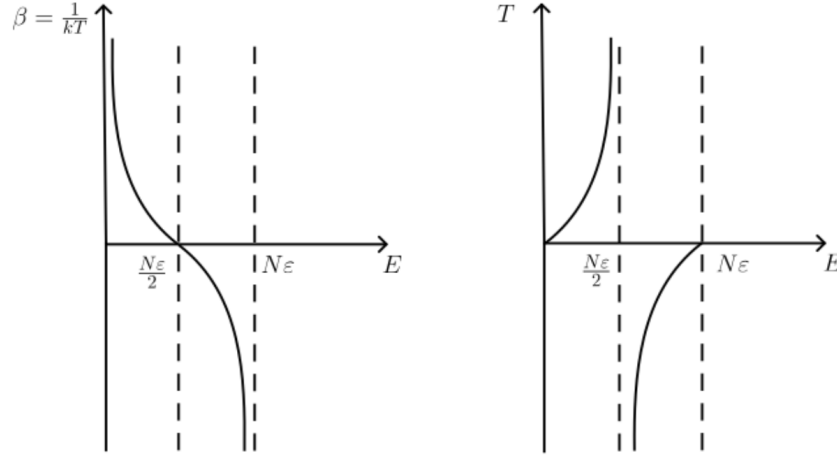


Figura 4.10: Andamento β e T con E .

Nella figura 4.10, dal grafico della funzione inversa vediamo che la temperatura cresce fino ad $N\epsilon/2$ in cui ha una singolarità, subito dopo ricomincia a crescere da $-\infty$. Quindi in realtà anche nella regione in cui è negativa, la temperatura cresce con l'energia.

Invertendo (4.2.124) si può ricavare l'energia in funzione delle temperatura:

$$E = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}} \quad (4.2.125)$$

e vediamo che se $T \rightarrow 0^+$ ($\beta \rightarrow +\infty$), anche l'energia $E \rightarrow 0$, il che vuol dire che allo zero assoluto solo lo stato fondamentale è popolato; allo stesso tempo per $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$) si ha $E \rightarrow \frac{N\epsilon}{2}$; vediamo anche che per $T \rightarrow 0^-$ ($\beta \rightarrow -\infty$) abbiamo $E \rightarrow N\epsilon$.

Ovviamente non è facile realizzare sperimentalmente dei sistemi che non abbiano altri livelli energetici oltre a 0 ed ϵ . Questi sistemi non dovrebbero avere nessuna possibilità di vibrare, di spostarsi etc, altrimenti $\Omega(E)$ continuerebbe a crescere con E . Recentemente però sono stati condotti esperimenti con “cold atoms” che hanno osservato la presenza di temperature negative, in cui le particelle si trovano in siti reticolari diversi, permettendo di mantenere la distinguibilità.

4.2.9 Eigenvalue Thermalization hypothesis

L'ipotesi di termalizzazione degli autostati (o ETH) è un insieme di idee che pretendono di spiegare quando e perché un sistema quantomeccanico isolato può essere descritto accuratamente utilizzando la Meccanica Statistica dell'equilibrio. In particolare, l'ETH spiega come sistemi inizialmente preparati in stati fuori dall'equilibrio possano evolvere nel tempo verso uno stato che sembra essere in equilibrio termico. L'espressione "Eigenvalue Thermalization Hypothesis" è stata coniata per la prima volta da Mark Srednicki nel 1994. La filosofia principale alla base dell'ipotesi di termalizzazione degli autostati è che, invece di spiegare l'ergodicità di un sistema termodinamico attraverso il meccanismo del caos dinamico, come avviene nella meccanica classica, si dovrebbero invece esaminare le proprietà degli elementi di matrice di quantità osservabili nei singoli autostati energetici del sistema.

Supponiamo di essere in una situazione in cui, per un sistema in uno stato puro $|\psi(t)\rangle$, il valore di aspettazione $\langle \hat{A} \rangle_\psi$ (che si ottiene per un'osservabile misurata su un grande numero di sistemi preparati nello stesso modo) di una generica osservabile A non termalizza.

Ponendosi nell'ensemble microcanonico, ovvero selezionando autovalori dell'energia compresi tra E e $E + \Delta$, sempre con $\Delta/E \ll 1$, è stato mostrato a partire dagli anni '90 (in particolare nel 1994 da Mark Srednicki) 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:

$$A_{mn} = A(E_n)\delta_{mn} + \frac{A_2(E_n, E_m)}{\sqrt{\Omega}} R_{mn} \quad (4.2.126)$$

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, dovuta al fatto che non si controllano i comportamenti delle altre particelle del sistema. In particolare il termine $A(E_n)\delta_{mn}$ è la parte dominante diagonale ed il termine $A_2(E_n, E_m)R_{mn}/\sqrt{\Omega}$ è la probabilità di transizione (soppressa dalla radice del numero di microstati). In tal caso, per quasi ogni istante t vale che il valore di aspettazione è uguale al valor medio all'equilibrio:

$$\langle A \rangle_t = \langle A \rangle_{eq} \sim A(E) \quad (4.2.127)$$

con una grandezza delle fluttuazioni dell'ordine $1/\sqrt{\Omega}$.

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:

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \quad (4.2.128)$$

e l'entropia di Von Neumann è nulla durante tutta la sua evoluzione:

$$S = -k \text{Tr} \{ \hat{\rho}(t) \log \hat{\rho} \} = 0. \quad (4.2.129)$$

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:

$$\hat{\rho}_A(t) = \text{Tr}_B \{ \hat{\rho}(t) \} \quad (4.2.130)$$

$$\hat{\rho}_B(t) = \text{Tr}_A \{ \hat{\rho}(t) \}. \quad (4.2.131)$$

Anche se $\hat{\rho}$ corrisponde ad uno stato puro, $\hat{\rho}_A$ e $\hat{\rho}_B$ in generale corrispondono a stati mixed nei due sottosistemi. 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 valgano, in generale, le seguenti disuguaglianze:

$$|S(\rho_A) - S(\rho_B)| \leq S(\rho) \leq S(\rho_A) + S(\rho_B). \quad (4.2.132)$$

Se il sistema complessivo è in uno stato puro, quindi con $S(\rho) = 0$, allora la disuguaglianza (4.2.132) diventa:

$$0 \leq S(\rho_A) = S(\rho_B) \quad (4.2.133)$$

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 (il che sembra paradossale). 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 microcanonico 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 Von Neumann	$S[\hat{\rho}] = -k \text{Tr} \{ \hat{\rho} \log \hat{\rho} \}$, con $\hat{\rho}$ matrice densità.
Numero di micorstati	$\Omega(E, V, N) = \frac{\mathcal{V}(E, V, N)}{h^{3N} N!}$.
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	Esistenza di regioni con temperatura negativa.
ETH	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 A in un bagno termico, ovvero un altro sistema B con una capacità termica molto più elevata del sistema di partenza, per cui l'equilibrio termico avviene alla temperatura B . Quindi impostando la temperatura di B siamo sicuri della temperatura di A . La situazione è raffigurata in figura 4.11.

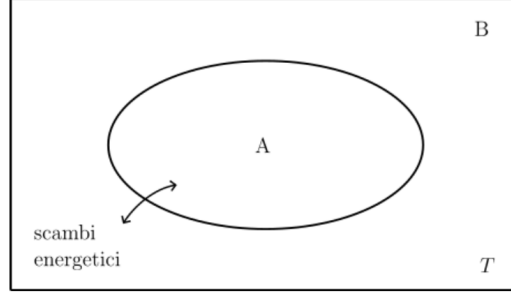


Figura 4.11: Scambi energetici sistema canonico.

Quindi, consideriamo un sistema $A \cup B$ 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 conseguentemente la temperatura di equilibrio sia pressoché la temperatura del sistema B .

L'energia del sistema complessivo $A \cup B$, per l'estensività è:

$$E = E_A + E_B \quad (4.3.1)$$

ed è fissata¹⁰, per cui possiamo descrivere il sistema complessivo tramite l'ensemble microcanonico e possiamo dire che, per il sistema complessivo, tutti i microstati, il cui numero è $\Omega(E)$, sono equiprobabili.

Supponiamo che il sistema A si trovi in un microstato ν 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 $\Omega_B(E - E_\nu)$. Duunque abbiamo una degenerazione potendo realizzare la situazione $\Omega_B(E - E_\nu)$ in diversi modi.

I microstati del sistema complessivo sono equiprobabili, la probabilità che il sistema A sia in uno specifico microstato, e quindi che il sistema complessivo sia effettivamente quello descritto, 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. Nota che noi fissiamo E_ν e ci vanno bene tutti gli stati di B tali per cui abbia energia complementare, però è anche possibile che per via delle fluttuazioni si ottenga un'energia

¹⁰Nota che tra A e B possono avvenire scambi di energia (calore), per cui anche se all'equilibrio fissiamo la temperatura di A , esso ha una fluttuazione per quanto riguarda l'energia E_A .

alta in A , ma ciò si verificherebbe solo quando l'energia del sistema B è molto bassa, cioè in pochi casi. Sarà pertanto molto improbabile che A abbia un'energia alta. Quindi ci aspettiamo che la probabilità non sia uguale per tutte le energie.

Dunque, trascurando $\Omega(E)$, dato che si tratta di una normalizzazione indipendente da ν (lo reintrodurremo comunque) abbiamo:

$$P(\nu) \propto \Omega_B(E - E_\nu) = e^{\log(\Omega_B(E - E_\nu))}. \quad (4.3.3)$$

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:

$$\log(\Omega_B(E - E_\nu)) \sim \log(\Omega_B(E)) - \frac{\partial \log(\Omega_B(E))}{\partial E} E_\nu + \dots \quad (4.3.4)$$

in cui il secondo termine si riferisce al sottosistema B , e utilizzando l'espressione dell'entropia di Boltzmann e l'equazione di stato termica (con N e V costanti), possiamo scrivere:

$$\frac{\partial \log(\Omega_B(E))}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{kT} = \beta \quad (4.3.5)$$

in cui la temperatura (β) che compare è quella del bagno termico B (che all'equilibrio coincide con quella di A). 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 (uguale a quello di A poiché assumiamo che B sia un bagno termico) e dunque la probabilità la ricaviamo da B , che a meno di una normalizzazione all'equilibrio sarà la stessa di A . 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 (che sono le variabili di controllo di questo ensemble) e sarà una funzione cruciale nell'ensemble canonico. È proprio la funzione di partizione a dirci che nel sistema canonico i microstati non sono più equiprobabili. Microstati con energia molto alta rispetto alla tipica energia termica kT sono tipicamente soppressi.

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:

$$\langle E \rangle = \sum_{\nu} E_{\nu} P_{\nu} \quad (4.3.10)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{\nu} E_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.3.11)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.3.12)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (4.3.13)$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (4.3.14)$$

dove $\log Z$ deve avere un significato termodinamico, dato che è collegato all'energia media.

Proviamo a scrivere Z come funzione di una certa funzione $F(T, V, N)$ e vediamo dove ci porta:

$$Z(T, V, N) = e^{-\beta F(T, V, N)} \quad (4.3.15)$$

vale che:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (4.3.16)$$

da cui:

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta Z) = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \quad (4.3.17)$$

ricordando che $\beta = \frac{1}{kT}$ e quindi che:

$$\beta \frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \log \beta} = -\frac{\partial}{\partial \log T} = -T \frac{\partial}{\partial T} \quad (4.3.18)$$

allora, possiamo riscrivere (4.3.17) come:

$$\langle E \rangle = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (4.3.19)$$

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*. Potevamo già dirlo perché quando le variabili di controllo sono T , V ed N il potenziale che si utilizza per descrivere la termodinamica è quello di Helmholtz. Infatti se:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \quad (4.3.20)$$

allora vale:

$$F = \langle E \rangle - TS \quad (4.3.21)$$

che è proprio la definizione (la trasformata di Legendre che lega i due potenziali) 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 (4.3.15), e poi a seguire tutte le proprietà termodinamiche del sistema.

4.3.3 Fluttuazioni di energia

Nella discussione precedente abbiamo implicitamente assunto che, anche se l'energia E_ν dei singoli microstati non è fissata, le fluttuazioni rispetto al valor medio sono trascurabili nel limite termodinamico. L'energia interna termodinamica è ben definita, e non si osservano in pratica fluttuazioni spontanee significative nel suo valore. Per consistenza questo deve seguire automaticamente dalla trattazione canonica. Dobbiamo quindi verificare che le fluttuazioni relative rispetto al valore medio siano effettivamente piccole nel limite termodinamico.

Definiamo le fluttuazioni dell'energia come:

$$\delta E = E - \langle E \rangle \quad (4.3.22)$$

ovviamente, il valore medio delle fluttuazioni è nullo, perciò per quantificarle usiamo la varianza:

$$\sigma^2 = \langle (\delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (4.3.23)$$

Sappiamo già da (4.3.13) quanto vale $\langle E \rangle$, e possiamo vedere che:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} E_{\nu}^2 e^{-\beta E_{\nu}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}. \quad (4.3.24)$$

Possiamo anche calcolare la quantità:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \quad (4.3.25)$$

$$= \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (4.3.26)$$

$$= \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle \quad (4.3.27)$$

$$= -\sigma^2 \quad (4.3.28)$$

e 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 ($\langle E \rangle$ è estensivo e $\beta = 1/kT$ è intensivo):

$$\sigma^2 \sim N. \quad (4.3.29)$$

Quello che a noi interessa è la grandezza relativa delle fluttuazioni dell'energia, che è data dal rapporto $\sigma/\langle E \rangle$, il quale nel limite termodinamico si comporta come:

$$\frac{\sigma}{\langle E \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.3.30)$$

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:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -kT^2 c_V. \quad (4.3.31)$$

La (4.3.31) 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 e a fenomeni di dissipazione quando si è fuori equilibrio.

Inoltre, anche da (4.3.31) 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. Nel caso classico spesso i livelli di energia sono continui e tipicamente la somma sui microstati diventa un integrale sullo spazio delle fasi:

$$\sum_\nu \longrightarrow \int dp dq.$$

Nel contesto quantistico, nella base di energia, la matrice densità $\hat{\rho}$ è diagonale e sulla diagonale contiene la probabilità $P(\nu)$ dei vari microstati:

$$\rho_{\mu\nu} = P(\nu) \delta_{\mu\nu} \quad (4.3.32)$$

sempre con $P(\nu) = e^{-\beta E_\nu}/Z$. In una generica base l'operatore densità è:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (4.3.33)$$

con:

$$Z = \text{Tr}\{e^{-\beta H}\} \quad (4.3.34)$$

che corrisponde alla normalizzazione per avere $\text{Tr}\{\hat{\rho}\} = 1$.

Il valore medio $\langle G \rangle$ di un'osservabile G , rappresentata da un operatore (autoaggiunto) $\hat{G}$, è dato da:

$$\langle G \rangle = \frac{\text{Tr}\{\hat{G} e^{-\beta H}\}}{Z} = \frac{\text{Tr}\{\hat{G} e^{-\beta H}\}}{\text{Tr}\{e^{-\beta H}\}}. \quad (4.3.35)$$

4.3.5 Entropia di Gibbs

Finora abbiamo derivato la forma della probabilità $P(\nu)$ con ragionamenti ad hoc, sia per il caso microcanonico che per quello canonico. Esiste però una formulazione generale che consente di trovare l'espressione del funzionale entropia per un qualsiasi ensemble, dovuta a Gibbs.

Infatti 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 $P(\nu)$, o $\hat{\rho}$ nel caso quantistico. L'espressione generale proposta da Gibbs è:

$$S[P(\nu)] = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log P(\nu) = -k \langle \log P \rangle \quad (4.3.36)$$

che si può assumere valida anche fuori dalle condizioni di equilibrio. Quindi l'entropia è descritta come un funzionale delle possibili forme funzionali della probabilità all'equilibrio.

Però 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 vincoli¹¹ 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:

$$P_{AB}(\nu_A, \nu_B) = P_A(\nu_A)P_B(\nu_B). \quad (4.3.37)$$

¹¹Uno dei vincoli è la normalizzazione della probabilità. A seconda degli ensemble potrebbero essercene altri. Dal fatto che abbiamo dei vincoli capiamo già che avremo a che fare con un problema variazionale.

Per le proprietà dei logaritmi riscriviamo (4.3.36) come:

$$S_{AB} = -k \sum_{\nu_A} \sum_{\nu_B} P_{AB}(\nu_A, \nu_B) \log(P_{AB}(\nu_A, \nu_B)) \quad (4.3.38)$$

$$= -k \sum_{\nu_A} \sum_{\nu_B} P_A(\nu_A) P_B(\nu_B) \left(\log(P_A(\nu_A)) + \log(P_B(\nu_B)) \right) \quad (4.3.39)$$

$$\begin{aligned} &= -k \sum_{\nu_A} P_A(\nu_A) \log(P_A(\nu_A)) \underbrace{\sum_{\nu_B} P_B(\nu_B)}_{=1} - \\ &\quad - k \underbrace{\sum_{\nu_A} P_A(\nu_A)}_{=1} \sum_{\nu_B} P_B(\nu_B) \log(P_B(\nu_B)) \end{aligned} \quad (4.3.40)$$

$$= S_A + S_B \quad (4.3.41)$$

quindi (4.3.36) è correttamente estensiva.

Inoltre, se assumiamo che $P(\nu)$ sia la probabilità costante dell'ensemble microcanonico, ovvero $P(\nu) = 1/\Omega$, si ottiene l'entropia di Boltzmann:

$$S = -\frac{k}{\Omega} \sum_{\nu=1}^{\Omega(E,V,N)} \log \frac{1}{\Omega} = k \frac{1}{\Omega} \Omega \log \Omega = k \log \Omega. \quad (4.3.42)$$

Nel contesto quantistico il funzionale entropia di Gibbs si scrive come:

$$S[\hat{\rho}] = -k \text{Tr}\{\hat{\rho} \log \hat{\rho}\} \quad (4.3.43)$$

e corrisponde eccetto per il fattore dimensionale all'entropia di Von Neumann.

Dal funzionale di Gibbs (4.3.36) 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:

$$\sum_{\nu} P(\nu) = 1. \quad (4.3.44)$$

Usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, introduciamo il seguente funzionale:

$$\tilde{S}[P(\nu)] = S[P(\nu)] + \alpha \left(\sum_{\nu} P(\nu) - 1 \right) \quad (4.3.45)$$

$$= -k \sum_{\nu} P(\nu) \log P(\nu) + \alpha \left(\sum_{\nu} P(\nu) - 1 \right) \quad (4.3.46)$$

che possiamo estremizzare rispetto una variazione δP arbitraria:

$$0 = \delta \tilde{S}[P(\nu)] = \delta \left[-k \sum_{\nu} P(\nu) \log P(\nu) + \alpha \left(\sum_{\nu} P(\nu) - 1 \right) \right] \quad (4.3.47)$$

$$= \sum_{\nu} \delta P_{\nu} \left(-k \log P(\nu) - k + \alpha \right) \quad (4.3.48)$$

essendo le variazioni δP_{ν} arbitrarie, troviamo:

$$\log P(\nu) = -1 + \frac{\alpha}{k} \implies P(\nu) = \exp \left\{ -1 + \frac{\alpha}{k} \right\} \quad (4.3.49)$$

che possiamo notare essere indipendente dagli stati ν , come ci aspettiamo dall'ensemble microcanonico. Usando la normalizzazione (4.3.44) in (4.3.49), allora troviamo:

$$\sum_{\nu} P(\nu) = 1 \quad (4.3.50)$$

$$\sum_{\nu} e^{-1 + \frac{\alpha}{k}} = 1 \quad (4.3.51)$$

$$e^{-1 + \frac{\alpha}{k}} = \frac{1}{\Omega} \quad (4.3.52)$$

e dunque l'espressione microcanonica:

$$P(\nu) = \frac{1}{\Omega}. \quad (4.3.53)$$

Ora, rifacciamo lo stesso ragionamento per l'ensemble canonico. Dobbiamo sempre massimizzare il funzionale entropia di Gibbs (4.3.36), questa volta però con un secondo vincolo, infatti nell'ensemble canonico i microstati ν non hanno tutti la stessa energia, e per i motivi che abbiamo visto precedentemente (nella trattazione dell'ensemble) imponiamo che il valore medio dell'energia sia pari all'energia termodinamica macroscopica:

$$\langle E \rangle = \sum_{\nu} E_{\nu} P(\nu) = \bar{E}. \quad (4.3.54)$$

Quindi, scriviamo il funzionale:

$$\begin{aligned} \tilde{S}[P(\nu)] = & -k \sum_{\nu} P(\nu) \log P(\nu) + \alpha \left(\sum_{\nu} P(\nu) - 1 \right) + \\ & + \alpha_1 \left(\sum_{\nu} E_{\nu} P(\nu) - \bar{E} \right) \end{aligned} \quad (4.3.55)$$

lo estremizziamo per $\delta P(\nu)$ arbitrario:

$$0 = \delta \tilde{S}[P(\nu)] = \sum_{\nu} \delta P_{\nu} \left(-k \log P(\nu) - k + \alpha + \alpha_1 E_{\nu} \right) \quad (4.3.56)$$

da cui troviamo:

$$\log P(\nu) = -1 + \frac{\alpha}{k} + \frac{\alpha_1}{k} E_\nu \implies P(\nu) = e^{-1 + \frac{\alpha}{k} + \frac{\alpha_1}{k} E_\nu}. \quad (4.3.57)$$

Notiamo che la probabilità (4.3.57) 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:

$$P(\nu) = \frac{1}{Z} e^{\frac{\alpha_1}{k} E_\nu} \quad (4.3.58)$$

in cui abbiamo posto:

$$\frac{1}{Z} = e^{-1 + \frac{\alpha}{k}}. \quad (4.3.59)$$

Abbiamo quindi:

$$\frac{1}{Z} \sum_{\nu} e^{\frac{\alpha_1}{k} E_\nu} = 1 \implies Z = \sum_{\nu} e^{\frac{\alpha_1}{k} E_\nu}. \quad (4.3.60)$$

Dunque abbiamo:

$$P(\nu) = \frac{1}{Z} e^{\frac{\alpha_1}{k} E_\nu}, \quad Z = \sum_{\nu} e^{\frac{\alpha_1}{k} E_\nu} \quad (4.3.61)$$

con le probabilità normalizzate. Ora, fissiamo il secondo moltiplicatore. Valutiamo l'entropia:

$$S = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log P(\nu) \quad (4.3.62)$$

$$= -k \sum_{\nu} P(\nu) \left(\frac{\alpha_1}{k} E_\nu - \log Z \right) \quad (4.3.63)$$

$$= -\alpha_1 \langle E \rangle + k \log Z \quad (4.3.64)$$

segue che:

$$\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} = -\alpha_1 \quad (4.3.65)$$

che, dal confronto con l'equazione di stato termica, cioè:

$$\frac{\partial S}{\partial \overline{E}} = \frac{1}{T} \quad (4.3.66)$$

e imponendo il vincolo che $\langle E \rangle$ sia l'energia termodinamica $\overline{E}$, porta a:

$$\alpha_1 = -\frac{1}{T}. \quad (4.3.67)$$

Quindi in definitiva:

$$P(\nu) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{kT} E_\nu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\nu} \quad (4.3.68)$$

e (reinserendo (4.3.67) nell'espressione dell'entropia):

$$S = \frac{E}{T} + k \log Z \quad \Longrightarrow \quad TS = E + \frac{1}{\beta} \log Z. \quad (4.3.69)$$

Ricordando l'energia libera di Helmholtz (4.3.21) segue che:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad \Longrightarrow \quad Z = e^{-\beta F} \quad (4.3.70)$$

in accordo con quanto già visto.

4.3.6 Canonico e microcanonico a confronto

Ovviamente, tranne alcune situazioni patologiche, i due ensemble devono descrivere la stessa termodinamica.

Nell'ensemble canonico, la termodinamica è derivata dalla funzione di partizione:

$$Z(T, V, N) = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.3.71)$$

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:

$$Z(T, V, N) = \sum_l \sum_{\nu_l=1}^{\Omega(E_l)} e^{-\beta E_l} \quad (4.3.72)$$

$$= \sum_l \Omega(E_l) e^{-\beta E_l} \quad (4.3.73)$$

quindi $\Omega(E_l)$ è la degenerazione dell'energia E_l e la relazione (4.3.73) lega i due ensemble (che somiglia molto ad una trasformata di Laplace). 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 $P(E)$, in modo che $P(E)dE$ esprima la probabilità si trovi in un microstato di energia compresa tra E ed $E + dE$. In termini della densità di microstati $g(E)$, per cui nel microcanonico abbiamo (in seguito non specificheremo più $\Delta = dE$):

$$\Omega(E) \Big|_{\Delta=dE} = g(E)dE \quad (4.3.74)$$

si ha (per semplicità, non indichiamo più esplicitamente la dipendenza da (V, N) e indichiamo la dipendenza da T tramite $\beta = 1/kT$):

$$P(E) dE = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E} dE \quad (4.3.75)$$

in cui mettiamo la funzione di partizione come la trasformata di Laplace (possiamo dire questa cosa poichè $\beta > 0$) della densità dei microstati:

$$Z(\beta) = \int_0^\infty dE g(E) e^{-\beta E} \quad (4.3.76)$$

che è l'estensione al continuo di (4.3.73). Questo è il legame tra canonico e microcanonico. Possiamo invertire la relazione (4.3.76):

$$g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_\Gamma d\beta Z(\beta) e^{\beta E} \quad (4.3.77)$$

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 $\beta_2 \in [-\infty, +\infty]$. Il cammino Γ può essere deformato a piacere fintanto che l'integrale converge e non si incontrano singolarità.

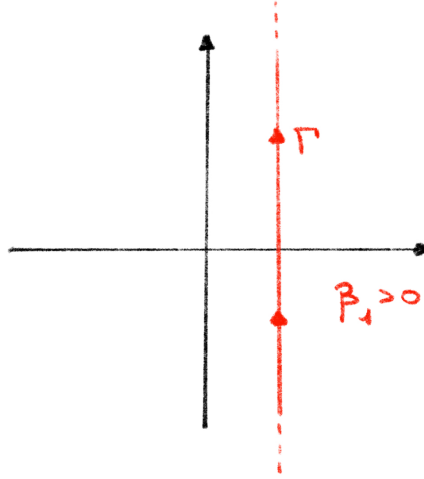


Figura 4.12: Cammino di integrazione Γ .

Verifichiamo che effettivamente le relazioni (4.3.76) e (4.3.77) siano una l'inversa dell'altra (sfruttiamo la presenza del fattore di convergenza $e^{-\beta_1 E'}$ per l'integrale dE' , ci permette di scambiare l'ordine di integrazione):

$$g(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta_2 \int_0^\infty dE' g(E') e^{-(\beta_1 + i\beta_2)(E' - E)} \quad (4.3.78)$$

$$= \int_0^\infty dE' g(E') e^{-\beta_1(E' - E)} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta_2 e^{-i\beta_2(E' - E)} \quad (4.3.79)$$

$$= \int_0^\infty dE' g(E') e^{-\beta_1(E' - E)} \delta(E' - E) \quad (4.3.80)$$

$$= g(E) \quad (4.3.81)$$

come volevamo dimostrare.

Facciamo qualche considerazione. Prendiamo il limite termodinamico di (4.3.76) e vediamo che:

$$g(E) dE = \Omega(E) \Big|_{\Delta=dE} \quad (4.3.82)$$

$$= e^{S(E)/k} \quad (4.3.83)$$

$$\sim \Omega(E) \Big|_{\Delta} \quad (4.3.84)$$

$$= g(E) \cdot \Delta \quad (4.3.85)$$

per qualunque scelta di Δ (con $\Delta \leq E$), visto che la sua scelta è irrilevante poichè non è estensiva. Sempre nel limite termodinamico al membro di sinistra di (4.3.76) abbiamo:

$$Z(\beta) = e^{-\beta F} = e^{-F/(kT)} \quad (4.3.86)$$

con $S(E)$ e $F(T)$ proprio l'entropia e l'energia libera di Helmholtz espresse tramite l'ensemble microcanonico e canonico. Dunque scriviamo:

$$e^{-F/(kT)} = \frac{1}{\Delta} \int_0^\infty dE e^{\frac{S}{k} - \frac{E}{kT}} = \frac{1}{\Delta} \int_0^\infty dE e^{-f(E)} \quad (4.3.87)$$

in cui l'esponente dell'integrando è proporzionale al parametro N , poichè sia F che S sono estensive. Perciò possiamo valutare l'integrale con il metodo del punto a sella¹². Il massimo dell'esponente si ha per il massimo dell'esponente:

$$0 = \frac{\partial f}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(S - \frac{E}{T} \right) \implies \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (4.3.88)$$

ovvero, abbiamo il massimo quando E è proprio l'energia termodinamica del sistema canonico con temperatura T , che identifichiamo con $\langle E \rangle$. Dunque $\langle E \rangle$ rappresenta anche il valore di E che massimizza anche la densità di probabilità $P(E)$, cioè è anche il valore più probabile. Usiamo la canonica formula dello sviluppo asintotico:

$$\frac{1}{\Delta} \int_0^\infty dE e^{-f(E)} = e^{-f(\langle E \rangle)} \left(\frac{1}{\Delta} \sqrt{\frac{2\pi}{f''(\langle E \rangle)}} + \dots \right) \quad (4.3.89)$$

$$= \exp \left\{ -f(\langle E \rangle) - \frac{1}{2} \log \left(\frac{\Delta^2 f''(\langle E \rangle)}{2\pi} \right) \right\} \quad (4.3.90)$$

però $f(E)$ è estensiva e scala con N , quindi $f'' = \frac{d^2 f}{dE^2}$ scala con $N/\langle E \rangle^2 = N/N^2 \sim 1/N$. Quindi, il secondo termine dell'esponenziale cresce come un logaritmo ed è per questo trascurabile rispetto al primo. In definitiva, nel limite termodinamico abbiamo:

$$e^{F/(kT)} = \exp\{-f(\langle E \rangle)\} = \exp \left\{ \frac{S(\langle E \rangle)}{k} - \frac{\langle E \rangle}{kT} \right\} \quad (4.3.91)$$

¹²Vedi gli appunti del corso di *Metodi 2*.

e dunque:

$$-\frac{F}{T} = S - \frac{\langle E \rangle}{T} \implies F = \langle E \rangle - TS. \quad (4.3.92)$$

In definitiva abbiamo visto che la trasformata di Legendre che lega F all'energia termodinamica $\langle E \rangle$ è l'approssimazione termodinamica alla trasformata di Laplace che lega la funzione di partizione canonica $Z(\beta)$ alla densità di microstati microcanonica $g(E)$.

4.3.7 Sistemi non interagenti

Esaminiamo ora le ragioni per cui l'utilizzo dell'ensemble canonico risulta particolarmente vantaggioso in determinate situazioni. 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:

$$\nu = (\nu_1, \dots, \nu_N) \quad (4.3.93)$$

e dato che non ci sono interazioni, l'energia di tale microstato è data dalla somma:

$$E_\nu = \sum_i E_{\nu_i} \quad (4.3.94)$$

conseguentemente la funzione di partizione si fattorizza in quelle di ciascun componente:

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu} \quad (4.3.95)$$

$$= \sum_{\nu_1} \sum_{\nu_2} \dots \sum_{\nu_N} e^{-\beta(E_{\nu_1} + \dots + E_{\nu_N})} \quad (4.3.96)$$

$$= \sum_{\nu_1} e^{-\beta E_{\nu_1}} \dots \sum_{\nu_N} e^{-\beta E_{\nu_N}} \quad (4.3.97)$$

$$\equiv Z_1 \dots Z_N. \quad (4.3.98)$$

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 rispetto ad uno scambio di indici 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 permutazioni delle 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:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (4.3.99)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \log \left(\prod_i Z_i \right) \quad (4.3.100)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \sum_i \log Z_i \quad (4.3.101)$$

$$= \sum_i F_i. \quad (4.3.102)$$

Per sistemi in cui possiamo trascurare l'interazione tra le componenti, l'ensemble canonico è dunque estremamente conveniente.

4.3.8 Gas ideale classico

Facciamo un esempio di ciò che abbiamo appena detto riguardo la comodità del formalismo dell'ensemble canonico. Consideriamo un gas ideale classico monoatomico, trascurando le interazioni tra le componenti e in cui le componenti non hanno gradi di libertà interni. L'Hamiltoniana sarà data da:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}. \quad (4.3.103)$$

Un microstato ν del sistema è un punto nello spazio delle fasi $6N$ -dimensionale, ed è composto dalla collezione di N coordinate $(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ di singola particella. Valgono le ipotesi del caso di un sistema non interagente di particelle indistinguibili, per cui possiamo fattorizzare la funzione di partizione:

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N Z_i = \frac{1}{N!} (Z_i)^N \quad (4.3.104)$$

in cui teniamo conto del fatto che la funzione di partizione di ogni particella è la stessa. Dunque, essendo tutte uguali le $Z_{(i)}$, dobbiamo unicamente valutare la funzione di partizione per un singolo componente¹³:

$$Z_{(1)} = \int \frac{d^3p d^3q}{h^3} e^{-\beta H} \quad (4.3.105)$$

$$= \int \frac{d^3p d^3q}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (4.3.106)$$

¹³Dove la misura di integrazione adimensionale sullo spazio delle fasi è ottenuta dividendo per il volume h (la costante di Planck) per ogni coppia di (q, p) .

l'integrale sullo spazio è immediato, e ci restituisce il volume, mentre quello sugli impulsi è di tipo gaussiano, per cui sappiamo:

$$Z_{(1)} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (4.3.107)$$

in cui abbiamo scritto:

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}} = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} \quad (4.3.108)$$

che è detta *lunghezza d'onda termica* e corrisponde a meno della radice di π alla lunghezza d'onda di De Broglie (h/p) di una particella libera di massa m ed energia kT (per la quale $p = \sqrt{2mkT}$). La funzione di partizione della singola particella $Z_{(1)}$ si può interpretare pensando che, alla temperatura T , essa occupi un volume $V_T = \lambda_T^3$ per cui misura il volume a disposizione per essa. La funzione di partizione $Z_{(1)}$ conta il volume a disposizione in unità di V_T .

A questo punto possiamo provare a ricavarci la funzione di partizione totale e cercare di determinare la termodinamica del sistema. Per il sistema complessivo abbiamo:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^N \quad (4.3.109)$$

e da essa si ricava l'energia libera di Helmholtz:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (4.3.110)$$

$$= -kT \left(N \log \left(\frac{V}{V_T} \right) - \log(N!) \right) \quad (4.3.111)$$

che usando l'approssimazione di Stirling diventa:

$$F = -NkT \log \left(\frac{V}{N V_T} \right) - NkT. \quad (4.3.112)$$

Ora valutiamo l'energia interna media:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (4.3.113)$$

però l'unica dipendenza da β nella funzione di partizione è nel termine V_T , dunque:

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} N \log V_T \quad (4.3.114)$$

$$= N \frac{\partial}{\partial \beta} \log (\beta^{3/2}) \quad (4.3.115)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \quad (4.3.116)$$

$$= \frac{3}{2} NkT \quad (4.3.117)$$

ovvero, ritroviamo l'equazione di stato termica.

Possiamo anche ritrovare l'equazione di stato dalle derivate dell'energia libera di Helmholtz:

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} \quad (4.3.118)$$

$$= \frac{\partial}{\partial V} \left(NkT \log \left(\frac{V}{V_T} \right) - NkT \right) \quad (4.3.119)$$

$$= \frac{NkT}{V}. \quad (4.3.120)$$

Abbiamo quindi ottenuto l'equazione di stato meccanica $pV = NkT$.

Esercizio 2. Determinare l'entropia $S(T, V, N)$ e mostrare che, riscrivendo la funzione E, V, N utilizzando la (4.3.117) si ritrova l'espressione di $S(E, V, N)$ ottenuta nel microcanonico.

Ora, per il gas ideale dimostriamo che la densità di microstati microcanonica si possa ottenere dalla funzione di partizione appena calcolata, ovvero (4.3.109), tramite l'antitrasformata di Laplace. Vogliamo vedere quanto detto nella sezione §4.3.6. Partiamo da:

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^N = \frac{1}{N!} \left[\frac{V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right]^N \cdot \beta^{-3N/2} \quad (4.3.121)$$

da cui segue:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} d\beta Z(\beta) e^{\beta E} \quad (4.3.122)$$

$$= \frac{1}{N!} \left[\frac{V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right]^N \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} d\beta \beta^{-3N/2} e^{\beta E}. \quad (4.3.123)$$

Calcoliamoci l'integrale:

$$I_E = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} d\beta \beta^{-3N/2} e^{\beta E} \quad (4.3.124)$$

usando quello che abbiamo imparato a *Metodi 2*. Dobbiamo distinguere i casi in cui E è < 0 e > 0 . Partiamo da $E < 0$, e notiamo che il fattore di convergenza esponenziale permette di chiudere il cammino a destra (per cui $\text{Re}\{\beta\} > 0$ e rimpiazzando Γ con $\tilde{\Gamma}$), come mostrato in figura 4.13.

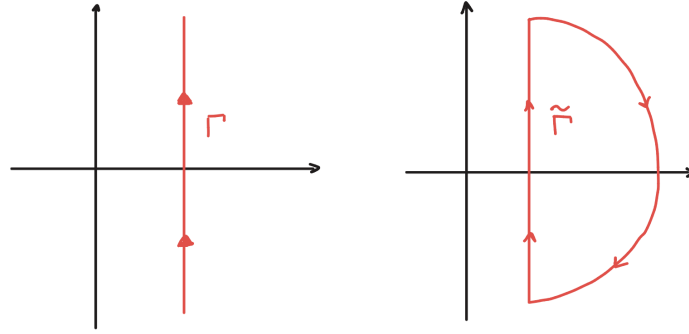


Figura 4.13: Cammini di integrazione Γ e $\tilde{\Gamma}$.

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 (per cui $\text{Re}\{\beta\} < 0$) con il lemma di Jordan, aggiungendo degli "archi" di raggio $r \rightarrow \infty$. Questa volta l'integrando ha singolarità, ma bisogna ancora distinguere due casi. Se N è pari, ossia scrivibile come $N = 2k$, allora la funzione $e^{\beta E} \beta^{-3k}$ ha un polo in $\beta = 0$ e l'integrale per il teorema dei residui è:

$$I_{2k} = \frac{1}{2\pi i} \int d\beta \beta^{-3k} e^{\beta E} \quad (4.3.125)$$

$$= \text{Res} \left\{ \beta^{-3k} e^{\beta E} \right\}_{\beta=0} \quad (4.3.126)$$

per calcolare il residuo possiamo considerare lo sviluppo in serie e prendere il coefficiente di ordine -1 :

$$\beta^{-3k} e^{\beta E} = \sum_n \frac{1}{n!} E^n \beta^{n-3k} \quad (4.3.127)$$

$$\implies n - 3k = -1 \quad (4.3.128)$$

$$\implies n = 3k - 1 \quad (4.3.129)$$

dunque:

$$I_{2k} = \text{Res} \left\{ \beta^{-3k} e^{\beta E} \right\}_{\beta=0} \quad (4.3.130)$$

$$= \frac{E^{3k-1}}{(3k-1)!} \quad (4.3.131)$$

$$= \frac{E^{3N/2-1}}{(3N/2-1)!} \quad (4.3.132)$$

$$= \frac{E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2)}. \quad (4.3.133)$$

Ora, valutiamo il caso N dispari, in cui possiamo scrivere $N = 2k + 1$. In questo caso l'integrando è polidromo (potenza razionale), quindi possiamo mettere il taglio sull'asse reale negativo e deformare il cammino come illustrato in figura 4.14.

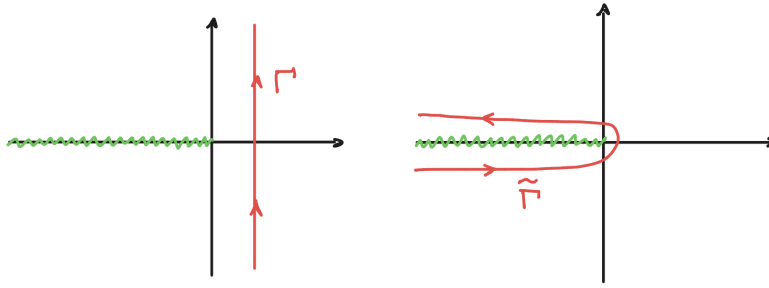


Figura 4.14: Cammini di integrazione Γ e $\tilde{\Gamma}$.

Per cui:

$$I_{2k+1} = \frac{1}{2\pi i} \int d\beta \beta^{-3k-\frac{1}{2}} e^{\beta E} \quad (4.3.134)$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \left[\int_{-\infty}^0 d\beta_- \beta_-^{-3k-\frac{1}{2}} e^{\beta_- E} + \int_0^{+\infty} d\beta_+ \beta_+^{-3k-\frac{1}{2}} e^{\beta_+ E} \right] \quad (4.3.135)$$

dove $\beta_{\pm}$ sono i valori sopra e sotto al taglio e abbiamo:

$$\beta_- = b e^{-i\pi} \quad , \quad \beta_+ = b e^{i\pi} \quad (4.3.136)$$

dunque:

$$I_{2k+1} = \frac{1}{2\pi i} \left[- \int_{-\infty}^0 db b^{-3k-\frac{1}{2}} e^{-b E} (e^{-i\pi})^{-3k-\frac{1}{2}} - \int_0^{+\infty} db b^{-3k-\frac{1}{2}} e^{-b E} (e^{i\pi})^{-3k-\frac{1}{2}} \right] \quad (4.3.137)$$

$$= \frac{(-1)^k}{\pi} \int_0^{\infty} db b^{-3k-\frac{1}{2}} e^{-b E} \quad (4.3.138)$$

in cui per calcolare il rimanente integrale utilizziamo la funzione Gamma (ponendo $\omega = bE$ dunque $b = \omega/E$), arrivando a:

$$I_{2k+1} = \frac{(-1)^k}{\pi} E^{3N/2-1} \Gamma\left(1 - \frac{3N}{2}\right) \quad (4.3.139)$$

che, per la proprietà delle funzioni Gamma¹⁴:

$$\frac{(-1)^k}{\pi} \Gamma\left(1 - \frac{3N}{2}\right) = \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \quad (4.3.141)$$

possiamo riscrivere:

$$I_{2k+1} = E^{3N/2-1} \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \quad (4.3.142)$$

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:

$$g(E > 0) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right]^N \frac{1}{E} \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \quad (4.3.143)$$

che coincide con quella che avevamo nel microcanonico.

Esercizio 3. Si può procedere al contrario e partendo da $g(E)$ possiamo ricavare $Z(\beta)$ tramite la trasformata di Laplace.

4.3.9 Legame ensemble canonico e distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Nelle sezioni precedenti abbiamo visto che per determinare la termodinamica di un gas ideale basta studiare solamente 1 particella. Però questo è proprio l'approccio di Maxwell-Boltzmann alla termodinamica. Vediamo in questa sezione il legame tra il formalismo dell'ensemble canonico e la 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:

$$\rho(1, 2, \dots, N) d\mu_1 \dots d\mu_N = \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} e^{-\beta H} \quad (4.3.144)$$

¹⁴Per cui vale:

$$\Gamma(z)\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin(z\pi)}. \quad (4.3.140)$$

con:

$$d\mu_i = \frac{d^3 q_i d^3 p_i}{h^3} \quad (4.3.145)$$

che è la nostra misura di integrazione nello spazio delle fasi. La funzione di partizione è data da:

$$Z = \frac{1}{N!} \int d\mu_1 \dots d\mu_N e^{-\beta H}. \quad (4.3.146)$$

Notiamo che ρ è adimensionale ed è correttamente normalizzata ad 1:

$$\int d\mu_1 \dots d\mu_N \rho(1, \dots, N) = 1. \quad (4.3.147)$$

Nel caso di un gas ideale non interagente abbiamo visto che vale:

$$H(1, \dots, N) = \sum_i H_i = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (4.3.148)$$

e la funzione di partizione si scrive come:

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_i Z_i \quad , \quad Z_i = \frac{V}{V_T} = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (4.3.149)$$

dove le $Z_{(i)}$ sono uguali per tutte le particelle.

Allo stesso modo abbiamo che anche la densità di probabilità si fattorizza:

$$\rho(1, \dots, N) = \prod_i \rho(i) \quad (4.3.150)$$

in cui:

$$\rho(i) = \frac{1}{Z_i} e^{-\beta \vec{p}_i^2 / (2m)} \quad (4.3.151)$$

e ogni ρ_i è ben normalizzata:

$$\int d\mu_i \rho_i = 1. \quad (4.3.152)$$

Possiamo vedere che la densità ridotta di ordine 1 (che nella teoria cinetica era ciò di cui avevamo bisogno per calcolare gli osservabili 1-body) è semplicemente:

$$\rho_1(1) = \int d\mu_2 \dots d\mu_N \rho(1, 2, \dots, N) \quad (4.3.153)$$

$$= \int d\mu_2 \dots d\mu_N \rho(1) \dots \rho(N) \quad (4.3.154)$$

$$= \rho(1) \quad (4.3.155)$$

$$= \frac{\lambda_T^3}{V} e^{-\beta \vec{p}_1^2 / (2m)} \quad (4.3.156)$$

e con le nostre convenzioni:

$$\rho_1(1) d\mu_1 = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{2\pi m k T} e^{-\beta \vec{p}_i^2 / (2m)} \right)^{3/2} d^3 q_1 d^3 p_1 \quad (4.3.157)$$

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 ad esempio il valore medio dell'energia cinetica. Poiché il gas non è interagente, esso coincide con il valor medio dell'energia $\langle E \rangle$. Quindi l'approccio cinetico basato sulla distribuzione di Maxwell-Boltzmann è sufficiente per dedurre le proprietà termodinamiche del gas ideale.

Esercizio 4. Mostrare la relazione tra l'entropia e la quantità H , che compare nel teorema H di Boltzmann, nel caso di gas ideale.

4.3.10 Densità di probabilità di energia

Per un gas ideale, la densità di microstati, con energia compresa tra E ed $E + dE$, va come:

$$g(E) \sim E^{3N/2-1} \quad (4.3.158)$$

dove il termine -1 è trascurabile nel limite termodinamico. La densità di probabilità di energia ha dunque il seguente andamento:

$$P(E) = g(E) e^{-\beta E} \quad (4.3.159)$$

$$\sim E^{3N/2} e^{-\beta E} \quad (4.3.160)$$

$$= e^{-\beta E + 3N/2 \log(E)}. \quad (4.3.161)$$

Quindi, la probabilità di trovare il sistema in una certa energia, dipende da quanto è probabile avere quell'energia, ma anche da quanti stati ci sono con quell'energia. Dunque la probabilità è data da due fattori: *entropico*, gli stati a disposizione crescono con $3N/2$, ed *energetico*, ci sono sempre più stati a disposizione, ma è sempre più difficile che un sistema abbia ottenuto energia così alta, quindi c'è un fattore esponenziale che scende come $e^{-\beta E}$. Il prodotto delle due mostra un picco molto elevato, in corrispondenza in una certa regione. Vedi la figura 4.15.

Il valore più probabile è il punto di massimo di tale densità di probabilità, ovvero:

$$0 = \frac{\partial}{\partial E} \left(-\beta E + \frac{3N}{2} \log(E) \right) \quad (4.3.162)$$

$$= -\beta + \frac{3N}{2} \frac{1}{E} \quad (4.3.163)$$

$$\Rightarrow E^* = \frac{3}{2} NkT \quad (4.3.164)$$

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.

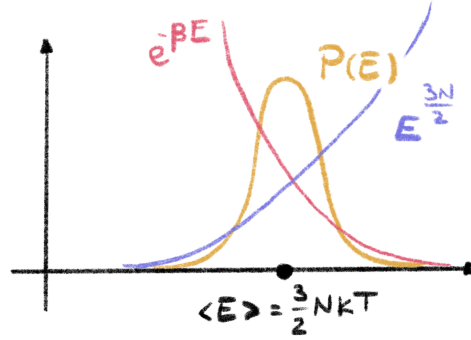


Figura 4.15

Esercizio 5. Mostrare esplicitamente che, nei pressi di $\langle E \rangle$, la $P(E)$ è una gaussiana con varianza $\sigma^2 \propto kT^2 c_{V,N}$, in accordo con la derivazione generale nella sezione §4.3.3 (vedi la relazione (4.3.31)).

4.3.11 L'equipartizione dell'energia

Vediamo ora un teorema che vale in senso generale e non più solo per un gas ideale.

Consideriamo un sistema a N componenti che trattiamo classicamente. Supponiamo che ogni particella sia descrivibile tramite una coppia di variabili (q^I, p_I) , con $I \in \{1, \dots, Nd\}$, per cui in totale avremo un numero di coppie di variabili coniugate data dal prodotto tra il numero di componenti N ed il numero di dimensioni d (che nel caso di particelle prive di struttura e all'interno di uno spazio tridimensionale abbiamo $d = 3$, ma in generale le particelle possono avere gradi di libertà interni per cui d è più grande).

Per il momento ammettiamo per semplicità che le componenti siano distinguibili (se non lo fossero la trattazione si ripete in modo analogo, ma

con l'aggiunta solo del fattore di indistinguibilità $1/N!$). La funzione di partizione è data da:

$$Z(\beta) = \int \frac{d^{Nd}q d^{Nd}p}{h^{Nd}} e^{-\beta H} \quad (4.3.165)$$

$$= \int d\mu e^{-\beta H} \quad (4.3.166)$$

in cui consideriamo una particolare classe, importante, di Hamiltoniane: quelle omogenee di grado 2 in tutte le loro variabili, ovvero le Nd coordinate di tipo p e le Nf_q coordinate non cicliche (cioè che appaiono esplicitamente in H) di tipo q . Ad esempio per N particelle libere:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \sum_{d=1}^3 \frac{p_{i,d}^2}{2m} \quad (4.3.167)$$

dove abbiamo $d = N$ e $f_q = 0$. Invece per un sistema di N oscillatori armonici unidimensionali:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right) \quad (4.3.168)$$

e in questo caso abbiamo $d = 1$ e $f_q = 1$.

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 . Il termine lineare è assente per la condizione di minimo. Quindi la classe delle Hamiltoniane omogenee di grado due è estremamente rilevante per discutere i sistemi le cui componenti sono libere e/o fluttuano rispetto a posizioni di equilibrio.

Quindi nonostante per vedere il teorema ci restringiamo ad una classe specifica di hamiltoniane, in realtà stiamo vedendo un caso che si applica a moltissimi casi, poiché vicini all'equilibrio tutti i potenziali $\sim$ quadratici (e non ci sono termini lineari).

Dal momento che l'hamiltoniana è una funzione omogenea di grado 2, vale il teorema di Eulero (descritto nell'Appendice A) per cui:

$$\left(\sum_{I=1}^{Nd} p_I \frac{\partial}{\partial p_I} + \sum_{j=1}^{Nf_q} q_j \frac{\partial}{\partial q_j} \right) H = 2H \quad (4.3.169)$$

se prendiamo il valor medio di entrambi i membri abbiamo:

$$\langle E \rangle = \langle H(q, p) \rangle = \frac{1}{2} \left(\sum_{I=1}^{Nd} \langle p_I \frac{\partial H}{\partial p_I} \rangle + \sum_{J=1}^{Nf_q} \langle q^J \frac{\partial H}{\partial q^J} \rangle \right). \quad (4.3.170)$$

Consideriamo un generico termine della prima sommatoria. $\forall I$ fissato abbiamo:

$$\langle p_I \frac{\partial H}{\partial p_I} \rangle = \frac{1}{Z} \int d\mu p_I \frac{\partial H}{\partial p_I} e^{-\beta H} \quad (4.3.171)$$

$$= \frac{1}{Z} \int d\mu \left(-\frac{1}{\beta} \right) p_I \frac{\partial}{\partial p_I} e^{-\beta H} \quad (4.3.172)$$

possiamo integrare per parti trascurando il termine di superficie, poichè abbiamo un esponenziale $\propto -p_I^2$ che per p grande va a 0 per $p_I \rightarrow \pm\infty$; qui stiamo integrando su tutto lo spazio delle fasi. Quindi:

$$\langle p_I \frac{\partial H}{\partial p_I} \rangle = \frac{1}{Z\beta} \int d\mu \frac{\partial p_I}{\partial p_I} e^{-\beta H} \quad (4.3.173)$$

$$= \frac{1}{Z\beta} \int d\mu e^{-\beta H} \quad (4.3.174)$$

$$= \frac{1}{Z\beta} \cdot Z \quad (4.3.175)$$

$$= \frac{1}{\beta} \quad (4.3.176)$$

$$= kT. \quad (4.3.177)$$

Dunque il valor medio rispetto a qualsiasi componente dell'impulso è sempre uguale a kT .

Potremmo fare il ragionamento analogo anche per il termine con il secondo valore medio:

$$\langle q^J \frac{\partial H}{\partial q^J} \rangle = \frac{1}{Z} \int d\mu q^J \frac{\partial H}{\partial q^J} e^{-\beta H} \quad (4.3.178)$$

$$= \frac{1}{Z} \int d\mu \left(-\frac{1}{\beta} \right) q^J \frac{\partial}{\partial q^J} e^{-\beta H} \quad (4.3.179)$$

Però se le q sono presenti in modo esplicito nell'Hamiltoniana, significa che c'è un termine di potenziale per queste coordinate, e se la particella sta in un certo volume, allora il range di quella coordinata è limitato. Quindi il potenziale ha una barriera infinita, che nell'integrazione per parti ci permette di trascurare il termine di bordo. Assumiamo infatti che il termine di potenziale cresca ad infinito per q^J grande, confinando il sistema. Dunque, come prima trascuriamo il termine di bordo e abbiamo:

$$\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \rangle = \frac{1}{Z\beta} \int d\mu \frac{\partial q^J}{\partial q^J} e^{-\beta H} = \frac{1}{\beta} = kT. \quad (4.3.180)$$

Inserendo i nostri risultati in (4.3.170) ed effettuando le somme su I e J :

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} (Nd + Nf_q) \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} NkT (d + f_q) \quad (4.3.181)$$

che è un'importante risultato che prende il nome di **teorema di equipartizione dell'energia** e ci dice che ogni grado di libertà (coordinata q e p) che compare nell'hamiltoniana contribuisce con un fattore $\frac{1}{2}kT$.

Nel caso di particella libera in $d = 3$, cioè un gas ideale, abbiamo:

$$\begin{cases} d = 3 \\ f = 0 \end{cases} \implies \langle E \rangle = \frac{kT}{2} 3N. \quad (4.3.182)$$

Nel caso di un sistema con N oscillatori armonici unidimensionali:

$$\begin{cases} d = 1 \\ f = 1 \end{cases} \implies \langle E \rangle = \frac{kT}{2} 3N(1 + 1) = 3kTN. \quad (4.3.183)$$

Da (4.3.181) possiamo facilmente trovare la capacità termica del sistema:

$$c_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{1}{2} Nk (d + f_q) \quad (4.3.184)$$

dunque, si prevede che nell'intorno del punto di equilibrio la capacità termica sia costante con la temperatura (legge di Dulong-Petit). Tuttavia è un comportamento del tutto irrealistico, specialmente a basse temperature.

Questo è vero per ogni Hamiltoniana omogenea di grado 2, ad esempio per ogni sistema di oscillatori armonici, indipendentemente dalla loro frequenza.

4.3.12 Il teorema del viriale

Ora consideriamo una situazione semplificata in cui non ci sono coordinate cicliche (quindi tutte le q^i compaiono nell'hamiltoniana), ma consideriamo comunque un'hamiltoniana quadratica in tutte le sue variabili. Assumiamo che l'unica dipendenza dagli impulsi sia nel termine cinetico:

$$K = \sum_I^{Nd} \frac{\vec{p}_I^2}{2m} \quad (4.3.185)$$

che è una funzione omogenea di grado 2, per cui:

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} \langle p_I \frac{\partial K}{\partial p_I} \rangle = \frac{1}{2} NkTd. \quad (4.3.186)$$

Le equazioni di Hamilton ci dicono;

$$\frac{\partial H}{\partial q^I} = -\dot{p}_I = -F_I \quad (4.3.187)$$

in cui I è la coppia di indici (i, a) con $i = 1, \dots, N$ e $a = 1, 2, \dots, d$. F_I è l' a -esima componente della forza che agisce sulla i -esima particella. Definiamo il **viriale** del sistema come:

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N \vec{q}_i \cdot \vec{F}_i = \sum_{I=1}^{Nd} q^I F_I \quad (4.3.188)$$

prendendone il valor medio:

$$\langle \mathcal{V} \rangle = - \sum_{I=1}^{Nd} \langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \rangle = -NdkT. \quad (4.3.189)$$

Se confrontiamo i valori medi (4.3.186) e (4.3.189), segue che:

$$\langle \mathcal{V} \rangle = -2\langle T \rangle. \quad (4.3.190)$$

Questo teorema è analogo al **teorema del viriale**¹⁵ in meccanica classica, solo che in quel contesto si parla di medie temporali, qui invece di medie statistiche sull'ensemble.

4.3.13 Teorema di Nernst

In Termodinamica l'energia interna E (che nel canonico corrisponde ad $\langle E \rangle$) è una funzione monotona crescente della temperatura, dal momento che:

$$c_V = \frac{dE}{dT} \geq 0 \quad (4.3.191)$$

che si ottiene applicando le condizioni di stabilità dell'equilibrio; in Meccanica Statistica, la medesima relazione, si ottiene poiché la capacità termica è direttamente proporzionale alla varianza delle fluttuazioni energetiche σ^2 , che è definita positiva.

Questo però ci dice una cosa molto importante, ovvero che nello stato a minima energia, ossia nello stato fondamentale, si ha a $T = 0$ K.

Ci sono due possibilità in cui si può trovare lo stato fondamentale. Dapprima consideriamo il caso in cui lo stato fondamentale non sia degenerare, indichiamo tale *unico* stato con ν_0 , e conseguentemente abbiamo:

$$P(\nu) = \delta_{\nu, \nu_0} \quad (4.3.192)$$

a $T = 0$ K. L'entropia allora si annulla, poiché non c'è disordine:

$$S = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log(P(\nu)) \quad (4.3.193)$$

$$= -k \sum_{\nu} \delta_{\nu, \nu_0} \log(P(\nu)) \quad (4.3.194)$$

$$= -k \log(P(\nu_0)) \quad (4.3.195)$$

$$= -k \log(1) \quad (4.3.196)$$

$$= 0. \quad (4.3.197)$$

¹⁵La prima formulazione del teorema è dovuta a Rudolf Clausius, nel 1870. Il nome viriale deriva dal latino *vis* che significa forza o energia.

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:

$$c_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = 0 \quad (4.3.198)$$

infatti 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.

Notiamo che il fatto che per $T \rightarrow 0$ si abbia $c_V \rightarrow 0$ è in contrasto con i risultati trovati precedentemente per l'equipartizione. L'errore però è nell'equipartizione. Infatti, in quel caso avevamo ipotizzato che il sistema fosse trattabile classicamente, ma per temperature basse non possiamo trascurare il fatto che il sistema sia quantistico. Quindi l'equipartizione vale solo ad alte temperature.

Ora supponiamo che lo stato fondamentale non sia degenero, ma siano possibili m possibili stati $\nu_{0,i}$ di energia minima. Avendo tutti la stessa energia, sono equiprobabili, quindi ognuno ha probabilità:

$$P(\nu_{0,i}) = \frac{1}{m}. \quad (4.3.199)$$

Possiamo dire che:

$$P(\nu) = 0 \quad \text{se } \nu \neq \nu_{0,i}. \quad (4.3.200)$$

In questo caso allo zero assoluto c'è un'entropia residua, data da:

$$S = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log(P(\nu)) \quad (4.3.201)$$

$$= -k \sum_{i=1}^m P(\nu_{0,i}) \log(P(\nu_{0,i})) \quad (4.3.202)$$

$$= -k \sum_{i=1}^m \frac{1}{m} \log\left(\frac{1}{m}\right) \quad (4.3.203)$$

$$= k \log m. \quad (4.3.204)$$

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, disaccoppiati, tutti di frequenza ω . Le N componenti non sono interagenti e sono distinguibili, per cui la funzione di partizione si può fattorizzare come:

$$Z = Z_i^{3N} \quad (4.3.205)$$

in cui Z_i è la funzione di partizione di un singolo oscillatore armonico di frequenza ω trattato a livello quantistico. Nota che non abbiamo diviso per $1/N!$ perchè sono indistinguibili.

Usiamo la base delle energie, dal momento che è ben nota, per scrivere l'operatore densità. In tale base esso è diagonale e si esplicita come:

$$\rho_{nm} = \frac{1}{Z_i} e^{-\beta E_n} \delta_{nm} \quad (4.3.206)$$

in cui sappiamo:

$$Z_1 = \text{Tr}\{\rho\} = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (4.3.207)$$

in cui se ci inseriamo l'espressione dell'energia:

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.3.208)$$

diventa (in cui abbiamo una serie geometrica convergente):

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} \quad (4.3.209)$$

$$= e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_n e^{-\beta \hbar \omega n} \quad (4.3.210)$$

$$= e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (4.3.211)$$

$$= \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)}. \quad (4.3.212)$$

Otteniamo dunque:

$$Z = (Z_1)^{3N} = \left(\frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)} \right)^{3N} \quad (4.3.213)$$

ovvero che la funzione di partizione ha una dipendenza dalla frequenza, che entra in gioco perchè siamo nel caso quantistico e abbiamo $\hbar$. Se così non fosse, avendo solo ω non potremmo trovare nessuna espressione adimensionale coinvolgente T e ω e quindi non potremmo scrivere nessuna funzione di partizione non banale. Dall'espressione di Z possiamo ricavare tutte le grandezze termodinamiche.

Possiamo calcolare l'energia libera:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (4.3.214)$$

$$= \frac{3N}{\beta} \log \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right]. \quad (4.3.215)$$

L'energia media è data da:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \quad (4.3.216)$$

$$= 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \log \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right] \quad (4.3.217)$$

$$= \frac{3}{2} \hbar \omega N \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \quad (4.3.218)$$

che si può riscrivere anche come:

$$\langle E \rangle = 3N \hbar \omega \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.3.219)$$

che è la stessa espressione (4.2.74) trovata nel microcanonico.

Come già visto nel microcanonico, nel limite di alta temperatura $kT \gg \hbar \omega$ si trova il risultato classico:

$$\langle E \rangle = 3NkT \quad (4.3.220)$$

dal teorema di equipartizione per $3N$ oscillatori, ciascuno con $d = 1$, $f_d = 1$.

4.3.15 La particella libera quantistica

Per questa sezione è fondamentale l'Appendice C, che i path integral 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.

Conideriamo un gas ideale non interagente in cui la funzione di partizione si fattorizza nel prodotto delle funzioni di partizione delle singole componenti Z_1 . Trattiamolo però nel caso quantistico e supponiamo che il gas sia contenuto in un cubo (vedremo anche che la forma del contenitore è irrilevante) di lato L , dimostrando come la forma delle condizioni al bordo siano ininfluenti per il limite termodinamico e dunque che possiamo scegliere le condizioni al contorno più utili per il caso preso in esame.

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.

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:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (4.3.221)$$

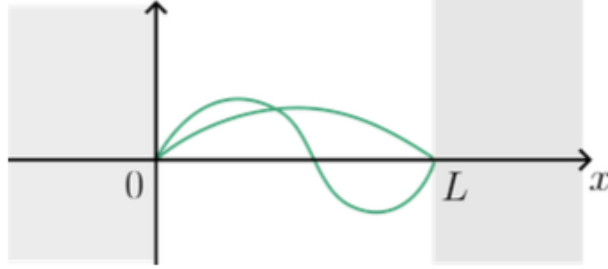


Figura 4.16: Buca di potenziale infinita.

le cui autofunzioni (dal corso di MQ1) sappiamo essere date da:

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x) \quad (4.3.222)$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$. Le funzioni (4.3.222) si annullano per $x = 0$ ed $L = 0$ e i corrispondenti autolvalori di energia sono:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m L^2} = E_1 n^2. \quad (4.3.223)$$

Inoltre le (4.3.222) sono correttamente normalizzate, infatti vale:

$$\int_0^L dx |u_n(x)|^2 = 1. \quad (4.3.224)$$

In questo caso non c'è degenerazione, quindi la funzione di partizione è data da:

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta E_1 n^2} \quad (4.3.225)$$

in cui notiamo che possiamo esprimere il prodotto βE_1 in termini di λ_T :

$$\beta E_1 = \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \quad (4.3.226)$$

$$= \frac{\beta}{2m} \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{L^2} \quad (4.3.227)$$

$$= \frac{\pi}{4} \frac{\beta \hbar^2}{2\pi m} \frac{1}{L^2} \quad (4.3.228)$$

$$= \frac{\pi}{4} \left(\frac{\lambda_T}{L}\right)^2. \quad (4.3.229)$$

L'espressione (4.3.229) è un'espressione esatta, ma possiamo studiarne l'andamento in diversi regimi:

- *Bassa temperatura*, abbiamo:

$$\beta E_1 \gg 1 \implies E_1 \gg kT \quad (4.3.230)$$

$$\implies \frac{\hbar^2}{2\pi m} \frac{1}{L^2} \gg kT \quad (4.3.231)$$

$$\implies \lambda_T \gg L. \quad (4.3.232)$$

dunque la lunghezza d'onda termica è molto maggiore della lunghezza della buca e notiamo che nel limite termodinamico in cui L diventa molto grande, questo regime richiede che:

$$T \sim \frac{1}{L^2}. \quad (4.3.233)$$

In questo regime la soppressione esponenziale diventa molto grande e quindi:

$$Z \sim e^{-\beta E_1} + e^{-4\beta E_1} + \dots \sim e^{-\beta E_1} = \exp\left\{-\frac{\pi}{4} \left(\frac{\lambda_T}{L}\right)^2\right\} \quad (4.3.234)$$

in cui il secondo termine è molto soppresso, quindi il termine dominante è solo il primo. Quindi la funzione di partizione riceve solo il contributo dello stato fondamentale. Questo risultato non è particolarmente interessante, se non per il fatto che nella trattazione classica non esiste una situazione del genere.

- *Alta temperatura*, abbiamo:

$$\beta E_1 \ll 1 \implies E_1 \ll kT \quad (4.3.235)$$

$$\implies \frac{\hbar^2}{2\pi m} \frac{1}{L^2} \ll kT \quad (4.3.236)$$

$$\implies \lambda_T \ll L. \quad (4.3.237)$$

In questo caso la soppressione esponenziale non è efficace, quindi bisogna risommare la serie e lo facciamo tramite la risommazione alla Poisson.

Vediamone il caso generale. La **risommazione di Poisson** si tratta di un'identità tra due somme infinite, di cui la prima è costruita con una funzione $f(x)$ e la seconda con la sua trasformata di Fourier. Data una funzione $f(x)$ definiamo la sua trasformata di Fourier come:

$$\tilde{f}(p) = \int dx f(x) e^{-ipx} \quad (4.3.238)$$

e vale la seguente relazione:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} f(n) = \sum_{r \in \mathbb{Z}} \tilde{f}(2\pi r). \quad (4.3.239)$$

Per applicare quello detto, riscriviamo la funzione di partizione come:

$$Z = \frac{1}{2} \left(\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{\pi}{4} \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2 x^2} - 1 \right) \quad (4.3.240)$$

e calcoliamo la trasformata di Fourier di:

$$f(x) = e^{-\frac{\pi}{4} \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2 x^2} \quad (4.3.241)$$

che risulta essere:

$$\tilde{f}(p) = \int dx e^{-ipx - \frac{\pi}{4} \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2 x^2} = \dots = 2 \frac{L}{\lambda_T} e^{-\left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 \frac{1}{\pi} p^2}. \quad (4.3.242)$$

Usando la formula di Poisson segue che:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{\pi}{4} \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2 x^2} = 2 \frac{L}{\lambda_T} \sum_{r \in \mathbb{Z}} e^{-4\pi \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 r^2} \quad (4.3.243)$$

e quindi:

$$Z = \frac{1}{2} \left(2 \frac{L}{\lambda_T} \sum_{r \in \mathbb{Z}} e^{-4\pi \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 r^2} - 1 \right). \quad (4.3.244)$$

Nel regime di alta temperatura la soppressione esponenziale è veramente efficace e quindi possiamo espandere:

$$Z \sim \frac{1}{2} \left(2 \frac{L}{\lambda_T} (1 + \dots) - 1 \right) \quad (4.3.245)$$

$$\sim \frac{L}{\lambda_T} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{L}{\lambda_T} \right) \quad (4.3.246)$$

$$\sim \frac{L}{\lambda_T}. \quad (4.3.247)$$

Lo stesso risultato per il termine dominante si può ottenere se approssimiamo la somma su n con un integrale¹⁶ (cioè facciamo il limite al continuo):

$$\sum_n \longrightarrow \int dn = \frac{L}{\pi} \int dk \quad (4.3.248)$$

introducendo il numero d'onda k continuo per rimpiazzare i valori discreti $k_n = \pi n/L$. Infatti, nel limite di alta T vediamo i livelli quantistici come se fossero quasi continui.

¹⁶Il vantaggio di utilizzare la risomministrazione di Poisson è che ci permette di ottenere anche tutti i termini sottodominanti, ma che a noi in realtà non interessano.

Infatti segue che:

$$Z \sim \left(\frac{L}{\pi} \int_0^\infty dk e^{-\frac{\lambda_T^2}{4\pi} k^2} - 1 \right) \quad (4.3.249)$$

$$= \left(\frac{L}{\pi} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{\lambda_T^2}{4\pi} k^2} - 1 \right) \quad (4.3.250)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{4\pi^2}{\lambda_T^2}} - 1 \right) \quad (4.3.251)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{2L}{\lambda_T} - 1 \right) \quad (4.3.252)$$

$$\sim \frac{L}{\lambda_T}. \quad (4.3.253)$$

La formula precisa per rimpiazzare una somma con un integrale è la **formula di Euler-McLaurin**:

$$\sum_{n=p+1}^q f(n) = \int_p^q dn \left[f(n) + \sum_{k=1}^r \frac{B_k}{k!} (f^{(k-1)}(q) - f^{(k-1)}(p)) + R(r) \right] \quad (4.3.254)$$

in cui B_k sono i *numeri di Bernoulli*, la cui funzione generatrice è:

$$\frac{t}{1 - e^{-t}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{B_k}{k!} t^k. \quad (4.3.255)$$

Il resto $R(r)$, che compare nella formula (4.3.254) è soggetto alla maggiorazione:

$$|R(r)| \leq 2 \frac{\zeta(r)}{(2\pi)^r} \int_p^q dx |f^{(r)}(x)| \quad (4.3.256)$$

e di solito decresce con l'aumentare di r .

Qualsiasi metodo scegliamo possiamo mostrare che nel limite termodinamico ($L \rightarrow \infty$) le condizioni al bordo imposte sulla funzione d'onda sono irrilevanti per le quantità descrivibili tramite la funzione di partizione. Supponiamo di imporre delle condizioni al contorno periodiche (anche se non sarebbero quelle appropriate per un sistema in una scatola):

$$u(x) = u(x + L) \quad (4.3.257)$$

con tali condizioni al bordo, abbiamo le seguenti autofunzioni:

$$\tilde{u}_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{\frac{2\pi i n}{L} x} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \tilde{k}_n x} \quad (4.3.258)$$

e autovalori:

$$\tilde{E}_n = \frac{\hbar^2}{2m} \tilde{k}_n^2 = \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2m} n^2 = \tilde{E}_1 n^2 \quad (4.3.259)$$

Confrontando gli autovalori dell'energia con quelli precedentemente calcolati segue che:

$$\tilde{E}_n = 4E_n \quad (4.3.260)$$

e la funzione di partizione quindi si scrive come:

$$\tilde{Z} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\beta \tilde{E}_n} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\beta \tilde{E}_1 n^2}. \quad (4.3.261)$$

In questo caso abbiamo:

$$\beta \tilde{E}_1 = \pi \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2. \quad (4.3.262)$$

Se valutiamo ora il regime di basse temperature, il termine dominante è molto diverso rispetto al caso precedente. Infatti abbiamo:

$$\tilde{Z} \sim 1 + 2e^{-\beta \tilde{E}_1} + \dots \quad (4.3.263)$$

Tuttavia in questo regime gli esponenziali sono fortemente soppressi, quindi il termine dominante è 1. Dunque, in questo caso le condizioni al contorno contano. A bassa temperatura, la particella è quasi certamente nel suo stato fondamentale, e gli stati fondamentali sono diversi con le due condizioni al contorno.

Nel regime di alta temperatura, abbiamo $\beta E_1 \ll 1$ e $\lambda_T \ll L$, quindi bisogna usare la somma alla Poisson:

$$\tilde{Z} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\beta \tilde{E}_1 n^2} \quad (4.3.264)$$

$$= \frac{L}{\lambda_T} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\pi \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 n^2} \quad (4.3.265)$$

$$= \frac{L}{\lambda_T} (1 + \dots) \quad (4.3.266)$$

$$\sim \frac{L}{\lambda_T} \quad (4.3.267)$$

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:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\beta \tilde{E}_1 n^2} \longrightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk e^{-\frac{\lambda_T}{4\pi} k^2} = \frac{L}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda_T} = \frac{L}{\lambda_T} \quad (4.3.268)$$

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:

$$\theta_3(v|\tau) = \sum_n \exp\{i\pi \tau n^2 + 2\pi i v n\} \quad (4.3.269)$$

e la costante θ_3 di Jacobi è data da:

$$\theta_3(\tau) = \theta_3(0|\tau) = \sum_n \exp\{i\pi \tau n^2\}. \quad (4.3.270)$$

Dunque possiamo scrivere la funzione di partizione come:

$$Z = \theta_3 \left(i \frac{\beta \tilde{E}_1}{\pi} \right). \quad (4.3.271)$$

Sulle costanti di Jacobi, la somma alla Poisson equivale alla proprietà di dualità: sotto $\tau \rightarrow \tau' = -1/\tau$ segue che:

$$\theta_3(\tau) = (-i\tau')^{1/2} \theta_3(\tau') \quad (4.3.272)$$

cioè la θ_3 valutata in un certo argomento è collegata in modo semplice alla θ_3 valutata nell'inverso dell'argomento. Siccome:

$$\tau = i \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2 \longrightarrow \tau' = -\frac{1}{i \left(\frac{\lambda_T}{L} \right)^2} \quad (4.3.273)$$

quindi uno dei due va bene ad alta temperatura e l'altro a bassa temperatura e si può passare dall'uno all'altro.

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:

$$\tilde{Z} \sim 1 + 2e^{-\beta \tilde{E}_1} + \dots \quad (4.3.274)$$

$$= 1 + 2e^{-\pi \lambda_T^2 / L^2} + \dots \quad (4.3.275)$$

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:

$$\tilde{Z} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} n^2} \quad (4.3.276)$$

$$= \frac{L}{\lambda_T} \sum_{r \in \mathbb{Z}} e^{-\pi \frac{L^2}{\lambda_T^2} r^2} \quad (4.3.277)$$

$$= \frac{L}{\lambda_T} \left(1 + 2e^{-\pi \frac{L^2}{\lambda_T^2}} + \dots \right) \quad (4.3.278)$$

$$\sim \frac{L}{\lambda_T} \quad (4.3.279)$$

$$\sim Z. \quad (4.3.280)$$

Giungiamo allo stesso risultato se teniamo conto che:

$$k_n = \frac{2\pi n}{L} \quad (4.3.281)$$

e rimpiazziamo:

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} n^2} \longrightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{\lambda_T^2}{L^2} k^2} = \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{4\pi^2}{\lambda_T^2}} = \frac{L}{\lambda_T}. \quad (4.3.282)$$

Quindi, nel limite di alta temperatura, che per $L \rightarrow \infty$ corrisponde al limite di temperatura finita¹⁷, 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. In realtà questo è quasi vero, perché ci sono alcune osservabili localizzate vicino al bordo che potrebbero essere più sensibili al fatto di aver cambiato le condizioni al contorno. Per questo si dice che le condizioni al contorno sono *quasi irrilevanti*.

4.3.16 Generalizzazione unidimensionale

Il fatto che le condizioni al contorno siano quasi irrilevanti 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.

Ciò non vuol dire che tutte le osservabili siano indipendenti dalle condizioni al contorno. Una generica osservabile ha un valor medio statistico dato da:

$$\langle \hat{G} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{G} \} \quad (4.3.283)$$

con $\hat{\rho}$ operatore densità che nell'ensemble canonico ha la forma:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z}. \quad (4.3.284)$$

Nella base delle posizioni abbiamo:

$$\rho = \langle x' | \hat{\rho} | x \rangle \quad (4.3.285)$$

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:

$$\rho(x, x') = \langle x' | \hat{\rho} | x \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n u_n^*(x) u_n(x) e^{-\beta E_n} \quad (4.3.286)$$

¹⁷Infatti dalla definizione di λ_T^2 sappiamo che $L^2/\lambda_T^2 \sim L^2 T$. Inoltre, per essere nel limite di alta T dobbiamo avere $L^2 T \gg 1$. Se siamo nel limite termodinamico abbiamo $L \rightarrow \infty$, quindi siamo sempre nel caso di alta temperatura, anche se la T è finita.

quindi:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{Z} \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x'\right) \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \exp\left\{-\frac{\pi}{4} \frac{\lambda_T^2}{L^2} n^2\right\}. \quad (4.3.287)$$

Nel regime di alta temperatura rimpiazziamo la somma con l'integrale:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{Z} \frac{2}{L} \frac{L}{\pi} \int_0^{\infty} dk \sin(kx') \sin(kx) \exp\left\{-\frac{\lambda_T^2}{4\pi} k^2\right\}. \quad (4.3.288)$$

Per comodità poniamo:

$$A = \frac{\lambda_T^2}{4\pi} \quad (4.3.289)$$

ed effettuando il prodotto dei seni poniamo:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{Z} \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} dk \frac{1}{2} \left[\cos[k(x-x')] - \cos[k(x+x')] \right] e^{-Ak^2} \quad (4.3.290)$$

il cui integrando è pari, quindi possiamo estendere l'integrale a tutto l'asse reale e rimpiazzare i coseni con esponenziali immaginari:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{2\pi Z} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{1}{2} \left(e^{k(x-x')} - e^{k(x+x')} \right) e^{-Ak^2} \quad (4.3.291)$$

entambi i termini sono integrali gaussiani che risolviamo completando il quadrato, ad esempio:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-Ak^2 + ik(x-x')} = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \exp\left\{-A\left(k^2 + ik \frac{x-x'}{A}\right)\right\} \quad (4.3.292)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dk \exp\left\{-A\left[\left(k + i \frac{x-x'}{A}\right)^2 + \frac{(x-x')^2}{4A^2}\right]\right\} \quad (4.3.293)$$

$$= \exp\left\{-\frac{(x-x')^2}{4A^2}\right\} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{k} e^{-A\tilde{k}^2} \quad (4.3.294)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{A}} \exp\left\{-\frac{(x-x')^2}{4A^2}\right\}. \quad (4.3.295)$$

Similmente:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-Ak^2 + ik(x+x')} = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \exp\left\{-\frac{(x+x')^2}{4A^2}\right\}. \quad (4.3.296)$$

Dunque troviamo:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{Z} \frac{1}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda_T} \left(e^{-\pi \frac{(x-x')^2}{\lambda_T^2}} - e^{-\pi \frac{(x+x')^2}{\lambda_T^2}} \right) \quad (4.3.297)$$

se $x' = 0$ e $x = 0$, come anche se $x' \sim L \rightarrow \infty$ e $x \sim L \rightarrow \infty$, allora $\rho(x, x')$ si annulla perchè i due termini diventano in modulo uguali. Ciò è consistente con le condizioni al contorno poste (quindi dobbiamo avere ampiezza di transizione nulla quando ci troviamo sul bordo). Quindi abbiamo contribuito solo quando non ci troviamo nei pressi del bordo.

I termini diagonali, che rappresentano la probabilità di osservare la particella in x , cioè mettiamo $x' = x$, sono dati da:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{Z\lambda_T} \left(1 - e^{-4\pi \frac{x^2}{\lambda_T^2}} \right) \quad (4.3.298)$$

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. Infatti questo ci dice che la distribuzione della probabilità per una particella in scatola è sostanzialmente piatta, eccetto in una regione di size λ_T vicino al bordo. Cioè c'è solo una regione vicino al bordo $x = 0$ che si rende conto del fatto che sono state imposte delle specifiche condizioni al contorno.

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:

$$\rho(x, x') \sim \frac{1}{L} e^{-\pi \frac{(x-x')^2}{\lambda_T^2}} \quad (4.3.299)$$

per x, x' non nei pressi del bordo.

Consideriamo ora la matrice densità che si ottiene con le condizioni al contorno periodiche. Abbiamo:

$$\tilde{\rho}(x, x') = \frac{1}{Z} \sum_n \tilde{u}_n^*(x') \tilde{u}_n(x) e^{-\beta \tilde{E}_n} \quad (4.3.300)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \exp \left\{ -ik_n(x - x') - \frac{\lambda_T^2}{4\pi} k^2 \right\} \quad (4.3.301)$$

sempre con $k_n = \frac{2\pi}{L}n$; l'integrale gaussiano è lo stesso che si ottiene come nel caso precedente, per cui:

$$\tilde{\rho}(x, x') = \frac{1}{Z} \frac{1}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda_T} \exp \left\{ -\pi \frac{(x - x')^2}{\lambda_T^2} \right\} \quad (4.3.302)$$

tenendo conto che $Z\lambda_T \sim L$:

$$\tilde{\rho}(x, x') \sim \frac{1}{L} \exp \left\{ -\pi \frac{(x - x')^2}{\lambda_T^2} \right\} \quad (4.3.303)$$

che coincide con $\rho(x, x')$ per tutti gli x, x' non nei pressi del bordo.

Prima avevamo trovato una ρ che aveva dei pezzi che si accendevano nei pressi del bordo, questa non li ha, perchè essendo periodica, tutti i punti sono uguali. Pertanto le differenze determinate dalle condizioni al contorno sono minime e sono solo locali.

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:

$$\tilde{u}_{\vec{n}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \tilde{u}_{n_x}(x) \tilde{u}_{n_y}(y) \tilde{u}_{n_z}(z) \quad (4.3.304)$$

in cui:

$$\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \quad , \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}. \quad (4.3.305)$$

L'energia è semplicemente la somma delle energie:

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (4.3.306)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (4.3.307)$$

La funzione di partizione si fattorizza come:

$$Z = Z_x Z_y Z_z \quad (4.3.308)$$

$$= \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp \left\{ -\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right\} \quad (4.3.309)$$

nel limite termodinamico poniamo $Z_x = Z_y = Z_z$ e abbiamo:

$$Z \sim \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^3 = \frac{V}{V_T} \quad (4.3.310)$$

e ciò si ottiene rimpiazzando:

$$\sum_{\vec{n}} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int d^3k \quad (4.3.311)$$

solitamente l'integrando dipende solo dal modulo di $\vec{k}$, quindi in coordinate polari nello spazio di k , otteniamo:

$$\sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}} f(|\vec{n}|) \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \int_{-\infty}^{+\infty} dk k^2 f(k) = \frac{V}{8\pi^3} 4\pi \int_0^{+\infty} dk k^2 f(k) \quad (4.3.312)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 f(k). \quad (4.3.313)$$

Questa è la regola che useremo in generale.

Per la matrice densità, l'analogo del caso unidimensionale è:

$$\tilde{\rho}(\vec{x}', \vec{x}) \sim \frac{1}{V} \exp \left\{ -\frac{\pi |\vec{x}' - \vec{x}|^2}{\lambda_T^2} \right\}. \quad (4.3.314)$$

4.3.18 Gas di fononi

Vediamo ora l'esempio di un sistema non interagente, che va trattato in maniera quantistica.

Un possibile semplice modello di solido (leggermente più sofisticato del modello di Einstein) consiste in N atomi che compiono piccole oscillazioni intorno a posizioni di equilibrio, che corrispondono ai siti di un reticolo, del potenziale intermolecolare. Siano $\bar{x}_\alpha$ le posizioni di equilibrio, $\vec{x}_\alpha$ la posizione di un atomo ad un certo istante di tempo e $\vec{q}_\alpha = \vec{x}_\alpha - \bar{x}_\alpha$ lo spostamento rispetto alla posizione di equilibrio, che consideriamo piccolo. Approssimiamo l'Hamiltoniana all'ordine quadratico (senza ordine lineare perchè ci siamo messi nel minimo del potenziale):

$$H = \sum_I \frac{p_I^2}{2m} + \sum_{(I,J)} \lambda_{IJ} q^I q^J \quad (4.3.315)$$

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 (sviluppo di Taylor al secondo ordine):

$$\lambda_{IJ} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x^I \partial x^J} \bigg|_{x^I = \bar{x}^I} \quad (4.3.316)$$

i coefficienti della matrice λ rappresentano le derivate seconde del potenziale intermolecolare, quando ci mettiamo nel punto di minimo.

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:

$$\langle E \rangle = 3N k T \quad (4.3.317)$$

e la capacità termica risulta costante:

$$c_{V,n} = 3N k. \quad (4.3.318)$$

Questi risultati sono identici al modello di Einstein e sono in contrasto, a basse temperature, con il teorema di Nernst (che ricordiamo implicare $c_V \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$). La trattazione classica si può quindi intendere solo come un'approssimazione che funziona bene per le alte temperature.

Dobbiamo dunque vedere una trattazione quantistica. Se utilizziamo l'Hamiltoniana precedentemente descritta, la quantizzazione di questo sistema risulta complessa. Quindi, prima di quantizzare, ci conviene riscrivere H in modo da rendere evidente presenza di una collezione di oscillatori armonici.

Consideriamo la trasformazione $(q^I, p_I) \rightarrow (Q^a, P_a)$ nello spazio delle fasi che diagonalizzi la matrice di interazione λ , così che nelle nuove coordinate si abbia:

$$H = \sum_a \frac{P_a^2}{2m} + \sum_a \frac{m\omega_a}{2} Q_a^2 \quad , \quad a = 1, \dots, 3N. \quad (4.3.319)$$

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. Dunque per ogni a abbiamo un oscillatore armonico e le frequenze ω_a di tali oscillatori sono determinate dagli autovalori della matrice $\lambda_{I,J}$ di interazione $3N \times 3N$; calcolare tali autovalori è in genere molto complicato.

Lo spettro di frequenze ω_a e il tipo di autovalori derivano dalle caratteristiche del potenziale e dalla matrice delle derivate secondo del potenziale, quindi dipendono dal modello specifico scelto.

Le coordinate Q_a sono dette modi normali di oscillazioni, corrispondono ad oscillazioni collettive del sistema e sono combinazioni lineari delle coordinate q^I . Ad esempio potrebbero rappresentare una traslazione di tutti i q verso destra.

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. Nel caso più semplice questo porta al modello di Debye, ma lo analizzeremo in seguito.

Assumiamo di conoscere lo spettro delle frequenze. Se vogliamo derivare la termodinamica con una trattazione valida a tutte le temperature, senza problemi a basse T , dobbiamo lavorare a livello quantistico, consideriamo per questo l'Hamiltoniana come un operatore.

Infatti, quando l'energia termica kT diventa comparabile con il quanto di energia $\hbar\omega_a$ per qualche oscillatore, gli effetti quantistici non possono essere trascurati. I quanti corrispondenti alla quantizzazione di questo sistema sono detti *fononi*.

Lavoriamo nella base delle energie. Un microstato ν del sistema è specificato dai $3N$ numeri d'occupazione che determinano l'energia totale del microstato:

$$E_\nu = \sum_a \hbar\omega_a \left(n_a + \frac{1}{2} \right). \quad (4.3.320)$$

Gli oscillatori sono non interagenti e distinguibili, per cui la funzione di partizione si fattorizza come:

$$Z = \prod_a \sum_{n_a} \exp \left\{ -\beta \hbar\omega_a \left(n_a + \frac{1}{2} \right) \right\} = \prod_a Z_a \quad (4.3.321)$$

in cui Z_a è la funzione di partizione di un singolo oscillatore armonico di frequenza ω_a , già calcolata:

$$Z = \prod_a \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \omega \hbar}{2} \right)}. \quad (4.3.322)$$

L'energia libera è quindi data da:

$$F = -\frac{1}{Z} \log Z \quad (4.3.323)$$

$$= \frac{1}{\beta} \sum_a \log \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \omega \hbar}{2} \right) \right). \quad (4.3.324)$$

L'energia media vale:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (4.3.325)$$

$$= \sum_a \hbar\omega_a \left(\frac{1}{e^{\beta \omega \hbar} - 1} + \frac{1}{2} \right). \quad (4.3.326)$$

Dal confronto tra (4.3.320), che dobbiamo mediare, e la (4.3.326) deriviamo la *formula di Planck* per il valor medio del numero di occupazione:

$$\langle n_a \rangle = \frac{1}{e^{\beta \omega_a \hbar} - 1}. \quad (4.3.327)$$

Notiamo che c'è un cut-off e che diventa sempre più difficile riempire i livelli eccitati e al crescere di T diventa più probabile che gli oscillatori siano in uno stato eccitato.

Queste grandezze sono scritte in termini della sommatoria su tutte le frequenze. In questo caso le differenze che ci possono essere tra i livelli di energia sono discrete (multipli di $\hbar\omega_a$). Nel limite termodinamico però i $3N$ modi diventano un numero enorme e le differenze di livello tra stati diversi sono sostanzialmente infinitesime. Quindi ha senso passare dalla sommatoria

all'integrale, perchè la spaziatura tra i vari microstati è tipicamente infinitesima relativamente all' E totale.

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:

$$\int d\omega g(\omega) = 3N \quad (4.3.328)$$

perchè $3N$ è il numero massimo di frequenze discrete permesse, che sono quelle che corrispondono ad un autovalore della matrice λ . In questo modo possiamo riorganizzare la somma sulle frequenze come:

$$\sum_a f(\omega_a) \longrightarrow \int d\omega f(\omega) g(\omega) \quad (4.3.329)$$

in cui $g(\omega)$ la intendiamo come una qualche densità. L'energia libera si riscrive come:

$$F = \frac{1}{\beta} \int d\omega g(\omega) \log \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \omega \hbar}{2} \right) \right) \quad (4.3.330)$$

e l'energia media come:

$$E = \int d\omega g(\omega) \hbar \omega \left(\frac{1}{e^{\beta \omega \hbar} - 1} + \frac{1}{2} \right). \quad (4.3.331)$$

La densità di frequenze $g(\omega)$ 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_0 , ovvero:

$$g(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_0). \quad (4.3.332)$$

quindi, nel caso del modello di Einstein, se guardiamo nello spazio delle ω , non troviamo nessuna frequenza permessa se non un certo ω_0 . Questo modello ovviamente non è per niente realistico. Ad esempio, per l'alluminio ω non è una delta, ma ha un andamento del tipo quello in figura 4.17.

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:

$$\omega^2 = v^2 |\vec{k}|^2. \quad (4.3.333)$$

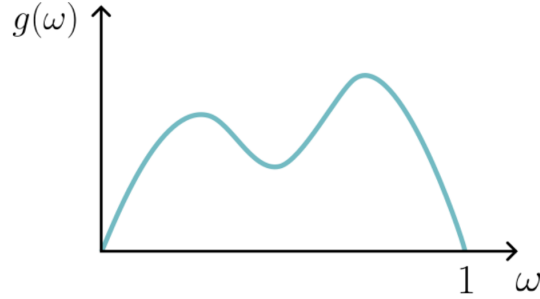


Figura 4.17: Andamento di $g(\omega)$ per l'alluminio. I due picchi di $g(\omega)$ sono presenti per via dei due modi (trasverso e longitudinale) di oscillazione.

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:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}. \quad (4.3.334)$$

Per ora abbiamo trascurato il fatto che i valori di $\vec{k}$ sono limitati superiormente dalla struttura reticolare. Nel limite termodinamico possiamo scrivere:

$$\sum_a f(\omega_a) \longrightarrow \sum_{\vec{n}} f(\omega) \quad (4.3.335)$$

con:

$$\omega = v k(\vec{n}). \quad (4.3.336)$$

Perciò rimpiazzando la somma con un integrale e passando in coordinate polari nello spazio dei numeri d'onda:

$$\sum_a f(\omega_a) \longrightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k f(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \int dk k^2 f(\omega) \quad (4.3.337)$$

poichè l'integrando dipende solo dal modulo $k = \omega/v$ abbiamo:

$$\sum_a f(\omega_a) \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{1}{v^3} \int_0^{+\infty} d\omega \omega^2 f(\omega) \quad (4.3.338)$$

che confrontandola con l'espressione (4.3.329) ci permette di scrivere:

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 \quad (4.3.339)$$

per ogni tipo di onda. Vediamo quindi che $g(\omega)$ è quadratica in ω . Considerando il contributo del modo longitudinale e dei due modi trasversi, in definitiva abbiamo:

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \omega^2. \quad (4.3.340)$$

In realtà, le frequenze possibili sono necessariamente limitate $\omega \leq \omega_D$. *Necessariamente* perché se integrassimo $\int d\omega g(\omega)$ in un intervallo infinito avremmo qualcosa di divergente. Il limite superiore è detto **frequenza di Debye** ed è il parametro fondamentale che determina la termodinamica di ogni solido specifico. Dunque scriviamo:

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \omega^2, \quad \omega \leq \omega_D \quad (4.3.341)$$

$$g(\omega) = 0, \quad \omega > \omega_D \quad (4.3.342)$$

La presenza di un limite superiore alla frequenza è dovuto alla struttura reticolare. Infatti (procediamo in modo euristico come se il reticolo fosse unidimensionale) un'onda supportata da un reticolo non può avere una lunghezza d'onda inferiore al passo reticolare a . Vedi la figura 4.18. Dunque λ dev'essere dell'ordine del passo reticolare:

$$\lambda_{min} \sim a \quad \longrightarrow \quad k_{max} = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} \sim \frac{2\pi}{a} \quad (4.3.343)$$

e per cui:

$$\omega_D = \omega_{max} = v k_{max} \sim \frac{2\pi v}{a}. \quad (4.3.344)$$

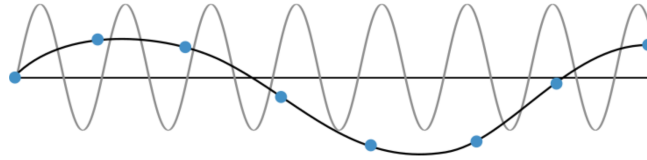


Figura 4.18

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:

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) \quad (4.3.345)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \quad (4.3.346)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \frac{\omega_D^3}{3} \quad (4.3.347)$$

per cui:

$$\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) = \frac{9N}{\omega_D^3} \quad (4.3.348)$$

quindi:

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 \quad (4.3.349)$$

per $\omega \leq \omega_D$, mentre $g(\omega) = 0$ per $\omega \geq \omega_D$. Per cui la $g(\omega)$ non ha più una libertà funzionale. L'unico tratto distintivo nei vari solidi, secondo Debye, è la loro frequenza di taglio. 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. Vedi la figura 4.19 in cui confrontiamo il modello di Debye con il caso dell'alluminio.

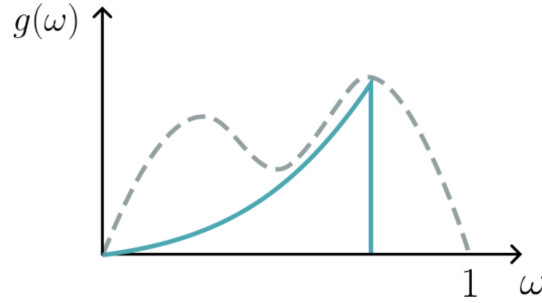


Figura 4.19

L'energia libera è data da:

$$F = \frac{1}{\beta} \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \log \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \omega \hbar}{2} \right) \right) \quad (4.3.350)$$

mentre l'energia interna è data da:

$$\langle E \rangle = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^3 \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.3.351)$$

$$= \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (4.3.352)$$

facendo il cambio variabile $x = \hbar \beta \omega$:

$$\langle E \rangle = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \frac{1}{\beta^4 \hbar^4} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (4.3.353)$$

alla frequenza di Debye possiamo associare la **temperatura di Debye** T_D :

$$k T_D = \hbar \omega_D \quad \longrightarrow \quad \beta \hbar \omega_D = \frac{T_D}{T} \quad (4.3.354)$$

in cui $\hbar\omega_D$ è un quanto di energia alla più alta frequenza possibile, e in definitiva scriviamo¹⁸:

$$\langle E \rangle = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + 9 N k T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (4.3.356)$$

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 $x \sim 0$:

$$\int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \sim \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{x + \dots} \sim \frac{1}{3} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 + \dots \quad (4.3.357)$$

inserendo nel risultato dell'energia:

$$\langle E \rangle = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + 9 N k T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \sim 3 N k T \quad (4.3.358)$$

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:

$$c_{V,N} \sim 3 N k. \quad (4.3.359)$$

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:

$$D = \lim_{\frac{T_D}{T} \rightarrow \infty} \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (4.3.360)$$

tale integrale è ben definito, convergente e positivo. In questo regime, l'energia tende a:

$$\langle E \rangle \sim \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + 9 N k T D \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \quad (4.3.361)$$

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:

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{36 N k D}{T_D^3} T^3. \quad (4.3.362)$$

¹⁸A volte si indica:

$$D(T_D/T) = \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (4.3.355)$$

come la *Debye Function*. Nota che è un numero adimensionale.

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 (4.3.360) si può calcolare. Infatti, sviluppando la serie geometrica:

$$D = \int_0^\infty dx \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} \quad (4.3.363)$$

$$= \int_0^\infty dx x^3 e^{-x} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-nx} \quad (4.3.364)$$

$$= \sum_{n=1}^{+\infty} \int_0^\infty dx x^3 e^{-nx} \quad (4.3.365)$$

$$\text{Poniamo } t = nx \quad (4.3.366)$$

$$= \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^4} \int_0^{+\infty} dt t^3 e^{-t} \quad (4.3.367)$$

$$= \zeta(4) \Gamma(4) \quad (4.3.368)$$

ricordando che vale $\Gamma(4) = 3!$ e $\zeta(4) = \pi^4/90$ abbiamo:

$$D = \frac{\pi^4}{15}. \quad (4.3.369)$$

4.3.20 Sistemi di particelle identiche non interagenti

Finora abbiamo considerato sistemi in cui i vari componenti erano distinguibili, ad esempio perché si trovavano in siti reticolari diversi. Questo ci ha permesso, anche a livello quantistico, di utilizzare la fattorizzazione della funzione di partizione. Tuttavia, quando trattiamo sistemi con componenti identiche nel contesto della meccanica quantistica, è essenziale tenere presente che tali sistemi sono anche indistinguibili. Ciò fa emergere interazioni statistiche tra le varie componenti. Questo comporta notevoli complicazioni nella trattazione canonica.

Per andare ad studiare come emergono queste interazioni statistiche, assumiamo che ogni componente sia un sistema quantistico il cui spettro di energia è noto.

Per semplicità assumiamo sia discreto e contenga i valori:

$$\{\epsilon_a\} \quad a = 0, 1, 2, \dots, N \quad (4.3.370)$$

assumiamo che i livelli non siano degeneri e denotiamo gli autostati di energia come $|a\rangle$:

$$\hat{H} |a\rangle = \epsilon_a |a\rangle. \quad (4.3.371)$$

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:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_N. \quad (4.3.372)$$

Se non ci fosse la questione dell'indistinguibilità delle particelle identiche, un microstato del sistema complessivo sarebbe semplicemente dato da¹⁹:

$$|\nu\rangle = |a_1\rangle_1 \otimes |a_2\rangle_2 \otimes \dots \otimes |a_N\rangle_N \quad (4.3.373)$$

e la sua energia sarebbe data da:

$$E_\nu = \epsilon_{\alpha_1} + \epsilon_{\alpha_2} + \dots + \epsilon_{\alpha_N} = \sum_i \epsilon_{\alpha_i} \quad (4.3.374)$$

questa somma si può riarrangiare contando il numero di particelle n_a , chiamato **numero di occupazione**, che si trovano nell' a -esimo livello di energia:

$$E_\nu = \sum_a n_a \epsilon_a \quad (4.3.375)$$

con il vincolo:

$$\sum_a n_a = N. \quad (4.3.376)$$

Però in Meccanica Quantistica, componenti identiche sono anche indistinguibili, e gli stati devono comportarsi in maniera semplice sotto una permutazione delle componenti (ad esempio, possiamo aver effettuato una permutazione per la quale il livello del primo componente diventa il livello del terzo componente etc.):

$$\mathcal{P} : |a_1\rangle_1 \otimes |a_2\rangle_2 \otimes \dots \otimes |a_N\rangle_N \longrightarrow |a_{\mathcal{P}(1)}\rangle_1 \otimes |a_{\mathcal{P}(2)}\rangle_2 \otimes \dots \otimes |a_{\mathcal{P}(N)}\rangle_N \quad (4.3.377)$$

se i componenti sono bosoni, dobbiamo avere:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = |\nu\rangle \quad (4.3.378)$$

cioè $|\nu\rangle$ trasforma nella rappresentazione banale del gruppo delle permutazioni S_n . Gli stati saranno quindi invarianti sotto tutte le permutazioni. Se invece avessimo fermioni:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = (-1)^\sigma |\nu\rangle \quad (4.3.379)$$

¹⁹In cui $|a_1\rangle_1$ indica tutti i possibili modi in cui mettiamo il primo sistema nello stato a_1 , $|a_2\rangle_2$ indica tutti i possibili modi in cui metto il secondo sistema nello stato a_2 e così via.

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 se dispari. Per semplificare, introduciamo la notazione:

$$\delta_{\mathcal{P}} = (\pm)^{\sigma(\mathcal{P})} \quad (4.3.380)$$

con il $+$ che vale nel caso bosonico e il $-$ per i fermioni. Scriviamo quindi:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = \delta_{\mathcal{P}} |\nu\rangle. \quad (4.3.381)$$

La condizione (4.3.381) è rispettata scegliendo:

$$|\nu\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{Q}} |a_{\mathcal{Q}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{Q}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |a_{\mathcal{Q}(N)}\rangle_N \quad (4.3.382)$$

infatti se applichiamo $\mathcal{P}$ a $|\nu\rangle$:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{Q}} \mathcal{P} \left(|a_{\mathcal{Q}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{Q}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |a_{\mathcal{Q}(N)}\rangle_N \right) \quad (4.3.383)$$

$$= \mathcal{N} \sum_{\mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{Q}} |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(N)}\rangle_N. \quad (4.3.384)$$

Ora, fissato $\mathcal{P}$, dato che le permutazioni formano un gruppo finito, e dunque sommare su tutti gli elementi $\mathcal{Q}$ o sommare su tutti gli elementi $\mathcal{Q}$ moltiplicati per una permutazione $\mathcal{P}$ fissa è lo stesso²⁰:

$$\sum_{\mathcal{Q}} = \sum_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} \quad (4.3.385)$$

perché in entrambi sommiamo su tutte le possibili permutazioni. Inoltre vale:

$$\delta_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} = \delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}} \quad , \quad \delta_{\mathcal{P}}^2 = 1. \quad (4.3.386)$$

Dunque possiamo moltiplicare (4.3.384) per $\delta_{\mathcal{P}}^2 = \delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}$ e utilizzare $\delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}} = \delta_{\mathcal{P}\mathcal{Q}}$:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(N)}\rangle_N \quad (4.3.387)$$

$$= \mathcal{N} \sum_{\mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{P}} |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |a_{\mathcal{P}\mathcal{Q}(N)}\rangle_N. \quad (4.3.388)$$

Introducendo $\mathcal{R} = \mathcal{P}\mathcal{Q}$ riscriviamo:

$$\mathcal{P} |\nu\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{P}} |a_{\mathcal{R}(1)}\rangle_1 |a_{\mathcal{R}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |a_{\mathcal{R}(N)}\rangle_N \quad (4.3.389)$$

$$= \delta_{\mathcal{P}} |\nu\rangle. \quad (4.3.390)$$

²⁰Perché moltiplicare gli elementi di un gruppo per un altro elemento del gruppo stesso, riarrangia solo gli elementi tra di loro.

Quindi non si ha un microstato ν indipendente per ogni scelta dei numeri quantici $\{a_i\}$, come succedeva per il caso distinguibile, bensì per ogni scelta dei numeri quantici $\{a_i\}$ modulo permutazioni²¹ (dunque ne abbiamo di meno). Un modo per specificare il set $\{a_i\}$ modulo permutazioni è imporre un'ordinamento specifico. Dunque, per evitare l'overcounting possiamo fare:

$$\nu \longleftrightarrow \{a_i\} \quad \text{con} \quad a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_N. \quad (4.3.391)$$

Però in altre parole, ν è specificato dai numeri di occupazione $\{n_a\}$. Ovvero:

$$|\nu\rangle \longleftrightarrow \{n_a\}. \quad (4.3.392)$$

Quindi lo stato è specificato solo da quante componenti si trovano in ogni livello a , non da quali.

Esercizio 6. Si può mostrare che il fattore di normalizzazione è dato da:

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_a n_a!}}. \quad (4.3.393)$$

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, cioè non esiste lo stato, se qualunque due dei numeri quantici coincidono. Dunque si ha nel caso fermionico:

$$\nu_F \longleftrightarrow \{a_i\} \quad \text{con} \quad a_1 > a_2 > \dots > a_N \longleftarrow \{n_a\} \quad \text{con} \quad n_a = 0, 1. \quad (4.3.394)$$

Infatti, per il principio di esclusione di Pauli vi può essere al massimo un componente in ogni livello, quindi $n_a = 0, 1$.

Nel caso bosonico non si ha questa restrizione e $n_a \in \mathbb{N}$, con la limitazione che $\sum_a n_a = N$.

4.3.21 2 particelle in un sistema a 2 livelli

Consideriamo due copie del sistema a due livelli. Abbiamo:

$$a = 0, 1 \quad , \quad \epsilon_0 = 0 \quad , \quad \epsilon_1 = \epsilon. \quad (4.3.395)$$

²¹Perché se abbiamo ho a_1 e a_2 , lo stato che dobbiamo costruire sarà $a_1 a_2 + a_2 a_1$, quindi partire da a_1 o da a_2 ci dà lo stesso risultato. Contarli entrambi separatamente ci darebbe un overcounting.

Supponiamo innanzitutto che le componenti siano particelle bosoniche. Per cui i microstati possibili sono (vedi la figura 4.20):

$$\{a_i\} = \{0, 0\} \quad , \quad \{n_i\} = \{2, 0\}$$

$$|\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2! 2!}} (|0\rangle_1 |0\rangle_2 + |0\rangle_1 |0\rangle_2) = |0\rangle_1 |0\rangle_2 \quad (4.3.396)$$

$$E_\nu = 0$$

$$\{a_i\} = \{1, 0\} \quad , \quad \{n_i\} = \{1, 1\}$$

$$|\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2! 2!}} (|1\rangle_1 |0\rangle_2 + |0\rangle_1 |1\rangle_2) \quad (4.3.397)$$

$$E_\nu = \epsilon$$

$$\{a_i\} = \{1, 1\} \quad , \quad \{n_i\} = \{0, 2\}$$

$$|\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2! 2!}} (|1\rangle_1 |1\rangle_2 + |1\rangle_1 |1\rangle_2) \quad (4.3.398)$$

$$E_\nu = 2\epsilon.$$

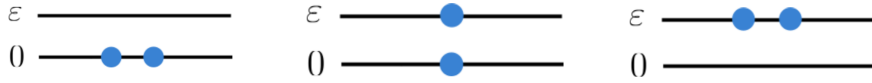


Figura 4.20

La corrispondente funzione di partizione è data da:

$$Z_B = \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu} = 1 + e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon}. \quad (4.3.399)$$

Ora supponiamo che le componenti siano fermioni. In questo caso è possibile un unico microstato:

$$\{a_i\} = \{1, 0\} \quad , \quad \{n_i\} = \{1, 1\}$$

$$|\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle_1 |0\rangle_2 - |0\rangle_1 |1\rangle_2) \quad (4.3.400)$$

$$E_\nu = \epsilon$$

e la funzione di partizione è data da:

$$Z_F = \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu} = e^{-\beta \epsilon}. \quad (4.3.401)$$

Ora, per confronto, supponiamo che le componenti siano anche distinguibili. Vedi gli stati possibili in figura 4.21. In questo caso la funzione di

partizione si fattorizza come:

$$Z_{dist} = \left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right)^2 \quad (4.3.402)$$

$$= 1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}. \quad (4.3.403)$$

Notiamo anche che quando passiamo al caso indistinguibile, quindi guardiamo le interazioni statistiche, perdiamo la fattorizzazione.

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. Infatti, vediamo che gli stati in cui i numeri quantici sono diversi nelle due componenti, essi appaiono con coefficiente 2 in Z_{dist} e con il coefficiente $2/2! = 1$ in Z_B e Z_F . Ma in generale vediamo per confronto che:

$$Z_B \neq \frac{1}{N!} Z_{dist} \quad , \quad Z_F \neq \frac{1}{N!} Z_{dist}. \quad (4.3.404)$$

Gli unici casi in cui valgono le uguaglianze abbiamo notato essere quando si hanno livelli diversi.

Quindi la ricetta che utilizziamo per evitare il paradosso di Gibbs è imprecisa. Funziona solo quando tutti i componenti sono su livelli diversi. Tuttavia, nel caso del gas ideale classico i livelli sono così tanto densi che non succede mai che due componenti siano nello stesso livello.

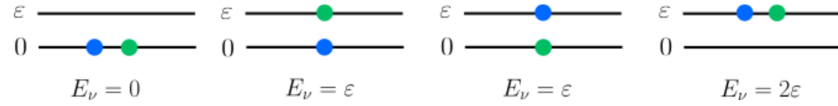


Figura 4.21

4.3.22 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 $m \in \mathbb{Z}$ (usiamo m per non confonderlo con i numeri di occupazione n), con energia:

$$\epsilon_m = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 m^2 \quad (4.3.405)$$

i possibili microstati sono dati da:

$$\nu_B = \{m_1 \geq m_2\} \quad (4.3.406)$$

$$\nu_F = \{m_1 > m_2\} \quad (4.3.407)$$

rispettivamente per il caso bosonico e quello fermionico. L'energia è data da:

$$E(\nu_B) = E(\nu_F) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (m_1^2 + m_2^2) \quad (4.3.408)$$

se usiamo il fatto che:

$$\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 = -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} \quad (4.3.409)$$

la funzione di partizione bosonica risulta essere:

$$Z_B = \sum_{m_1 \geq m_2} \exp \left\{ -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} (m_1^2 + m_2^2) \right\} \quad (4.3.410)$$

la somma la possiamo riorganizzare come segue:

$$\sum_{m_1 \geq m_2} = \frac{1}{2} \left(\sum_{m_1, m_2} + \sum_{m_1 = m_2} \right) \quad (4.3.411)$$

e per cui:

$$Z_B = \frac{1}{2} \left[\sum_{m_1, m_2} \exp \left\{ -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} (m_1^2 + m_2^2) \right\} + \sum_{m_1 = m_2} \exp \left\{ -2\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} m_1^2 \right\} \right] \quad (4.3.412)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\left(\sum_{m_1 \in \mathbb{Z}} \exp \left\{ -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} m_1^2 \right\} \right)^2 + \sum_{m_1 \in \mathbb{Z}} \exp \left\{ -\pi \left(\frac{\sqrt{2}\lambda_T}{L} \right)^2 m_1^2 \right\} \right] \quad (4.3.413)$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \left[\theta_3 \left(i \frac{\lambda_T^2}{L^2} \right) \right]^2 + \theta_3 \left(2i \frac{\lambda_T^2}{L^2} \right) \right\} \quad (4.3.414)$$

questa espressione è esatta, e nel limite in cui $\lambda_T \ll L$ diventa:

$$Z_B = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 \left(1 + 2e^{-\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2}} + \dots \right)^2 + \frac{L}{\sqrt{2}\lambda_T} \left(1 + 2e^{-\pi \frac{L^2}{2\lambda_T^2}} + \dots \right) \right\} \quad (4.3.415)$$

ovvero, a meno di termini esponenzialmente soppressi:

$$Z_B \sim \frac{1}{2!} \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 \left\{ 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda_T}{L} + \dots \right\} \quad (4.3.416)$$

il primo fattore è quello che ci saremmo aspettati nel caso classico, qui abbiamo delle correzioni dovute alla statistica²².

Nel caso fermionico abbiamo:

$$Z_F = \sum_{m_1 > m_2} \exp \left\{ -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} (m_1^2 + m_2^2) \right\} \quad (4.3.418)$$

e ora abbiamo:

$$\sum_{m_1 > m_2} = \frac{1}{2} \left(\sum_{m_1, m_2} - \sum_{m_1 = m_2} \right) \quad (4.3.419)$$

per cui:

$$Z_F = \frac{1}{2} \left[\sum_{m_1, m_2} \exp \left\{ -\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} (m_1^2 + m_2^2) \right\} - \sum_{m_1 = m_2} \exp \left\{ -2\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2} m_1^2 \right\} \right] \quad (4.3.420)$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \left[\theta_3 \left(i \frac{\lambda_T^2}{L^2} \right) \right]^2 - \theta_3 \left(2i \frac{\lambda_T^2}{L^2} \right) \right\} \quad (4.3.421)$$

che nel limite $\lambda_T \ll L$ diventa:

$$Z_F = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 \left(1 + 2 e^{-\pi \frac{\lambda_T^2}{L^2}} \right)^2 - \frac{L}{\sqrt{2} \lambda_T} \left(1 + 2 e^{-\pi \frac{L^2}{2 \lambda_T^2}} \right) \right\} \quad (4.3.422)$$

ovvero, a meno di termini esponenzialmente soppressi:

$$Z_F \sim \frac{1}{2!} \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda_T}{L} + \dots \right\}. \quad (4.3.423)$$

4.3.23 Matrice densità

Vogliamo mostrare che anche nel caso della matrice di densità per i sistemi non interagenti emergono in realtà delle interazioni statistiche tra le varie particelle.

Indichiamo con $\{|x\rangle\}$ una base degli autostati di posizione per una singola componente del sistema (nota che solitamente utilizziamo la base delle

²²Il risultato lo avremmo potuto ottenere rimpiazzando le somme con gli integrali:

$$\frac{1}{2} \left(\sum_{m_1, m_2} + \sum_{m_1 (=m_2)} \right) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{L}{2\pi} \right)^2 \int dk_1 dk_2 + \frac{L}{2\pi} \int_{(k_2=k_1)} dk_1 \right]. \quad (4.3.417)$$

energie). La derivazione funziona in qualsiasi base, ma con diverse interpretazioni delle labels. La funzione d'onda di uno stato stazionario $|a\rangle$ viene quindi scritta come:

$$u_a(x) = \langle x|a\rangle \quad (4.3.424)$$

per il sistema ad N componenti, indichiamo con:

$$|x_1, x_2, \dots, x_N\rangle = |x_1\rangle \otimes \dots \otimes |x_N\rangle \quad (4.3.425)$$

la corrispondente base. Se $|\nu\rangle$ è uno stato stazionario, come abbiamo definito per le particelle identiche (4.3.382), allora:

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_N|\nu\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \langle x_1|a_{\mathcal{P}(1)}\rangle \dots \langle x_N|a_{\mathcal{P}(N)}\rangle \quad (4.3.426)$$

con la normalizzazione (4.3.393). Poiché vale:

$$\prod_i f(i) = \prod_i f(\mathcal{P}^{-1}(i)) \quad (4.3.427)$$

visto che la permutazione riarrangia solo l'ordine dei fattori, e riscriviamo²³ tenendo fissi gli a e permutando le x , il tutto come:

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_N|\nu\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \langle x_{\mathcal{P}^{-1}(1)}|a_1\rangle \dots \langle x_{\mathcal{P}^{-1}(N)}|a_N\rangle \quad (4.3.428)$$

tenendo conto che:

$$\sum_{\mathcal{P}} = \sum_{\mathcal{P}^{-1}} \quad , \quad \delta_{\mathcal{P}} = \delta_{\mathcal{P}^{-1}} \quad (4.3.429)$$

ossia che sommare su tutte le permutazioni o sugli inversi delle permutazioni è la stessa cosa, allora possiamo scrivere:

$$u_{\nu} = \langle x_1, x_2, \dots, x_N|\nu\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \langle x_{\mathcal{P}(1)}|a_1\rangle \dots \langle x_{\mathcal{P}(N)}|a_N\rangle \quad (4.3.430)$$

ovvero:

$$u_{\nu}(x_1, \dots, x_N) = \langle x_1, x_2, \dots, x_N|\nu\rangle \quad (4.3.431)$$

$$= \mathcal{N} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} u_{a_1}(x_{\mathcal{P}(1)}) \dots u_{a_N}(x_{\mathcal{P}(N)}). \quad (4.3.432)$$

Nel caso bosonico, con $N = 2$ e $\delta_{\mathcal{P}} = 1$ otteniamo quindi:

$$u_{\nu}^B(x_1, x_2) = \mathcal{N} \left(u_{a_1}(x_1) u_{a_2}(x_2) + u_{a_1}(x_2) u_{a_2}(x_1) \right) \quad (4.3.433)$$

²³Quello che conta è solo che le a e le x siano relativamente permutate, quindi a noi non interessa sapere se la permutazione è sulle a oppure sulle x .

mentre per i fermioni, con $N = 2$ e $\delta_{\mathcal{P}} = -1$:

$$u_{\nu}^F(x_1, x_2) = \mathcal{N} \left(u_{a_1}(x_1) u_{a_2}(x_2) - u_{a_1}(x_2) u_{a_2}(x_1) \right). \quad (4.3.434)$$

La matrice densità canonica sarà della forma:

$$\rho(x_1, \dots, x_N; y_1, \dots, y_N) = \langle x_1, \dots, x_N | \frac{e^{-\beta H}}{Z} | y_1, \dots, y_N \rangle \quad (4.3.435)$$

inseriamo la relazione di completezza:

$$\mathbb{1} = \sum_{\nu} |\nu\rangle \langle \nu| \quad (4.3.436)$$

e segue che:

$$\rho(x_1, \dots, x_N; y_1, \dots, y_N) = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} \langle x_1, \dots, x_N | \nu \rangle \langle \nu | y_1, \dots, y_N \rangle e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.3.437)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{\nu} u_{\nu}^*(y_1, \dots, y_N) u_{\nu}(x_1, \dots, x_N) e^{-\beta E_{\nu}}. \quad (4.3.438)$$

Inserendo le espressioni trovate per gli stati:

$$\begin{aligned} \rho = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} |\mathcal{N}|^2 \sum_{\mathcal{P}, \mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}} u_{a_1}^*(y_{\mathcal{P}(1)}) u_{a_1}(x_{\mathcal{Q}(1)}) \dots \\ \dots u_{a_N}^*(y_{\mathcal{P}(N)}) u_{a_N}(x_{\mathcal{Q}(N)}) e^{-\beta \epsilon_{a_1} - \dots - \beta \epsilon_{a_N}}. \end{aligned} \quad (4.3.439)$$

Se utilizziamo la proprietà rispetto $\mathcal{Q}$:

$$\begin{aligned} \rho = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} |\mathcal{N}|^2 \sum_{\mathcal{P}, \mathcal{Q}} \delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}} u_{a_1}^*(y_{\mathcal{P}\mathcal{Q}^{-1}(1)}) u_{a_1}(x_1) \dots \\ \dots u_{a_N}^*(y_{\mathcal{P}\mathcal{Q}^{-1}(N)}) u_{a_N}(x_N) e^{-\beta \epsilon_{a_1} - \dots - \beta \epsilon_{a_N}}. \end{aligned} \quad (4.3.440)$$

introducendo $\mathcal{R} = \mathcal{P}\mathcal{Q}^{-1}$ vale:

$$\delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}} = \delta_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{Q}^{-1}} = \delta_{\mathcal{R}} \quad (4.3.441)$$

e si ottiene:

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} |\mathcal{N}_{\nu}|^2 \sum_{\mathcal{P}} f(\{a_i\}) \quad (4.3.442)$$

in cui indichiamo:

$$\begin{aligned} f(\{a_i\}) = \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} u_{a_1}^*(y_{\mathcal{R}(1)}) u_{a_1}(x_1) \dots \\ \dots u_{a_N}^*(y_{\mathcal{R}(N)}) u_{a_N}(x_N) e^{-\beta \epsilon_{a_1} - \dots - \beta \epsilon_{a_N}} \end{aligned} \quad (4.3.443)$$

è una funzione del microstato invariante (a meno di un segno globale nel caso fermionico) per permutazioni delle a_i . Quindi la somma $\sum_{\nu}$ la possiamo mappare nella somma che conta gli stati con l'ordinamento $\sum_{a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_N}$. Teniamo conto che:

$$\sum_{\mathcal{P}} = N! \quad (4.3.444)$$

e ricordando il valore della costante di normalizzazione (4.3.393), scriviamo tutto come:

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_N} \frac{1}{\prod_a n_a!} f(\{a_i\}). \quad (4.3.445)$$

Si può vedere che la sommatoria si può riscrivere senza vincoli sull'ordinamento, in termini della somma indipendente su tutti gli a_i . Dunque abbiamo:

$$\rho = \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \sum_{a_1, a_2, \dots, a_N} f(\{a_i\}) \quad (4.3.446)$$

in questo modo:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \sum_{a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_N} \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} u_{a_1}^*(y_{\mathcal{R}(1)}) u_{a_1}(x_1) \dots \\ &\quad \dots u_{a_N}^*(y_{\mathcal{R}(N)}) u_{a_N}(x_N) e^{-\beta \epsilon_{a_1} - \dots - \beta \epsilon_{a_N}} \end{aligned} \quad (4.3.447)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} \sum_{a_1} u_{a_1}^*(y_{\mathcal{R}(1)}) u_{a_1}(x_1) e^{-\beta \epsilon_{a_1}} \dots \\ &\quad \dots \sum_{a_N} u_{a_N}^*(y_{\mathcal{R}(N)}) u_{a_N}(x_N) e^{-\beta \epsilon_{a_N}} \end{aligned} \quad (4.3.448)$$

in cui riconosciamo la struttura delle matrici densità di singola particella, a cui manca la normalizzazione Z_1 :

$$\rho = \frac{1}{Z} \frac{Z_1^N}{N!} \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} \rho(x_1, y_{\mathcal{R}(1)}) \dots \rho(x_N, y_{\mathcal{R}(N)}) \quad (4.3.449)$$

questa formula mostra che la statistica entra in gioco *mischiando* i termini e ci dice come vi siano interazioni tra le varie componenti, anche senza un'hamiltoniana di interazione, dal momento che la matrice densità non è fattorizzata nelle singole componenti.

Ad esempio, nel caso $N = 2$ bosonico o fermionico, si ha:

$$\rho = \frac{1}{Z} \frac{Z_1^2}{2!} \left(\rho(x_1, y_1) \rho(x_2, y_2) \pm \rho(x_1, y_2) \rho(x_2, y_1) \right). \quad (4.3.450)$$

Per i termini diagonali della matrice densità, che rappresentano la probabilità di osservare il sistema con le posizioni $(x_1, x_2, \dots, x_N)$ per le N particelle si ha:

$$\rho = \frac{1}{Z} \frac{(Z_1)^N}{N!} \sum_{\mathcal{R}} \delta_{\mathcal{R}} \rho(x_1, x_{\mathcal{R}(1)}) \dots \rho(x_N, x_{\mathcal{R}(N)}) \quad (4.3.451)$$

che è un'espressione che dipende dalle posizioni reciproche delle componenti, fatta eccezione per il termine $\mathcal{R} = \mathbb{1}$.

4.3.24 N particelle in 3 dimensioni

Prendiamo il caso di N particelle in 3 dimensioni e utilizziamo quello che abbiamo imparato per la matrice densità.

Per una singola particella, la matrice densità in uno spazio tridimensionale è dato da:

$$\rho(\vec{x}_i, \vec{x}_j) = \frac{1}{V} \exp\left\{-\pi \frac{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|^2}{\lambda_T^2}\right\} = \frac{1}{V} f_{ij}. \quad (4.3.452)$$

Mentre la funzione di partizione è:

$$Z_1 = \frac{V}{V_T} \quad (4.3.453)$$

e possiamo scrivere i termini diagonali della matrice densità per N particelle identiche:

$$Z \rho(x_1, \dots, x_N; y_1, \dots, y_N) = \frac{V^N}{V_T^N} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \frac{f_{1,\mathcal{P}(1)}}{V} \dots \frac{f_{N,\mathcal{P}(N)}}{V} \quad (4.3.454)$$

$$= \frac{1}{V_T^N} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} f_{1,\mathcal{P}(1)} \dots f_{N,\mathcal{P}(N)}. \quad (4.3.455)$$

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:

$$Z = \frac{1}{V_T^N} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \int d^3x_1 \dots d^3x_N f_{1,\mathcal{P}(1)} \dots f_{N,\mathcal{P}(N)}. \quad (4.3.456)$$

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 contributo²⁴.

²⁴Diciamo classe di coniugazione $\mathcal{P} \sim \mathcal{P}'$ se $\exists \mathcal{R} / \mathcal{P}' = \mathcal{R}^{-1} \mathcal{P} \mathcal{R}$.

La classe di coniugazione dell'identità contiene un solo elemento, $\mathcal{P} = \mathbb{1}$. Per cui:

$$\int d^3x_1 \dots d^3x_N f_{1,1} \dots f_{N,N} = \int d^3x_1 \dots d^3x_N = V^N. \quad (4.3.457)$$

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, dunque se calcoliamo ad esempio lo scambio (12):

$$\begin{aligned} \int d^3x_1 d^3x_2 f_{12} f_{21} \int d^3x_3 \dots d^3x_N &= V^{N-2} \int d^3x_1 \int d^3x_2 \times \\ &\times \exp\left\{-2 \frac{\pi}{\lambda_T^2} |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|^2\right\} \end{aligned} \quad (4.3.458)$$

allora il risultato totale sarà:

$$\pm \binom{N}{2} \times \text{risultato dello scambio } 1 \leftrightarrow 2. \quad (4.3.459)$$

Se in (4.3.458) operiamo il cambio di variabili:

$$\vec{x}_{cm} = \frac{1}{2} (\vec{x}_1 + \vec{x}_2) \quad , \quad \vec{z} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \quad (4.3.460)$$

la precedente espressione diventa:

$$V^{N-1} \int d^3x_{cm} \int d^3z \exp\left\{-2 \frac{\pi}{\lambda_T^2} |\vec{z}|^2\right\} = V^{N-2} \cdot V \cdot \left(\frac{\lambda_T^2}{2}\right)^{3/2} \quad (4.3.461)$$

$$= V^N \cdot \frac{V_T}{V} \cdot \frac{1}{2^{3/2}} \quad (4.3.462)$$

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:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{V_T}\right)^N \left\{ 1 \pm \binom{N}{2} \frac{1}{2^{3/2}} \frac{V_T}{V} + \dots \right\} \quad (4.3.463)$$

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 .

4.3.25 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 :

$$\nu \iff \{n_a\} \quad (4.3.464)$$

però stiamo lavorando nell'approccio canonico, quindi il numero di particelle è fissato tramite la condizione:

$$N = \sum_a n_a \quad (4.3.465)$$

con valori:

$$n_a = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Bosoni} \quad (4.3.466)$$

$$n_a = 0, 1 \quad \text{Fermioni.} \quad (4.3.467)$$

l'energia è:

$$E_\nu = \sum_a n_a \epsilon_a \quad (4.3.468)$$

e la funzione di partizione è data da:

$$Z = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} \quad (4.3.469)$$

$$= \sum_{\{n_a\}} e^{-\beta \sum_{\{n_a\}} n_a \epsilon_a}. \quad (4.3.470)$$

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, a questo proposito, l'ensemble grancanonico.

4.4 L'ensemble grancanonico

Vediamo in questa sezione tutto ciò che riguarda la trattazione dell'ensemble grancanonico.

4.4.1 La distribuzione di probabilità

Consideriamo un sistema A , non isolato e aperto, che può scambiare materia e calore con un ambiente B più grande (in termini di capacità termica e

chimica), che funge da bagno termico e chimico. Vedi la figura 4.22. 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:

$$S[P] = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log \{P(\nu)\} \quad (4.4.1)$$

tenendo conto dei vincoli:

- Normalizzazione delle probabilità:

$$\sum_{\nu} P(\nu) = 1. \quad (4.4.2)$$

- 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:

$$\langle E \rangle = \sum_{\nu} P(\nu) E_{\nu} = E. \quad (4.4.3)$$

- 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:

$$\langle N \rangle = \sum_{\nu} P(\nu) N(\nu) = N. \quad (4.4.4)$$

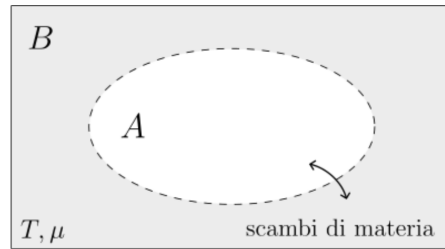


Figura 4.22: Sistema in un ensemble grancanonico.

Ovviamente utilizziamo il metodo dei moltiplicatori di Lagrange e minimizziamo il funzionale:

$$\begin{aligned} \tilde{S}[P] = S[P] + \alpha_0 \left(\sum_{\nu} P(\nu) - 1 \right) + \alpha_E \left(\sum_{\nu} P(\nu) E_{\nu} - E \right) + \\ + \alpha_N \left(\sum_{\nu} P(\nu) N(\nu) - N \right) \end{aligned} \quad (4.4.5)$$

imponiamo e risolviamo:

$$\delta\tilde{S} = 0 \quad (4.4.6)$$

per arbitrarie, ed indipendenti, variazioni di $\delta P(\nu)$. Implementiamo i conti:

$$0 = \delta \left\{ -k \sum_{\nu} P(\nu) \log P(\nu) + \alpha_0 \sum_{\nu} P(\nu) + \alpha_E \sum_{\nu} P(\nu) E(\nu) + \alpha_N \sum_N P(\nu) N(\nu) \right\} \quad (4.4.7)$$

$$= \sum_{\nu} \delta P(\nu) \left\{ -k \log \{P(\nu)\} - k + \alpha_0 + \alpha_E E(\nu) + \alpha_N N(\nu) \right\} = 0 \quad (4.4.8)$$

che impone:

$$k \log \{P(\nu)\} = -k + \alpha_0 + \alpha_E E(\nu) + \alpha_N N(\nu) \quad (4.4.9)$$

e dunque:

$$P(\nu) = \exp \left\{ -1 + \frac{\alpha_0}{k} \right\} \exp \left\{ \frac{\alpha_E}{k} E(\nu) + \frac{\alpha_N}{k} N(\nu) \right\}. \quad (4.4.10)$$

Se poniamo:

$$\frac{1}{Q} = \exp \left\{ -1 + \frac{\alpha_0}{k} \right\} \quad (4.4.11)$$

allora dalla condizione di normalizzazione (4.4.2) ci permette di fissare Q :

$$1 = \sum_{\nu} P(\nu) = \frac{1}{Q} \sum_{\nu} \exp \left\{ \frac{\alpha_E}{k} E(\nu) + \frac{\alpha_N}{k} N(\nu) \right\} \quad (4.4.12)$$

$$\Rightarrow Q = \sum_{\nu} \exp \left\{ \frac{\alpha_E}{k} E(\nu) + \frac{\alpha_N}{k} N(\nu) \right\}. \quad (4.4.13)$$

In questo modo possiamo scrivere il funzionale dell'entropia come:

$$S[P] = -k \sum_{\nu} P(\nu) \log \{P(\nu)\} \quad (4.4.14)$$

$$= -k \sum_{\nu} P(\nu) \left\{ \frac{\alpha_E}{k} E(\nu) + \frac{\alpha_N}{k} N(\nu) - \log Q \right\} \quad (4.4.15)$$

$$= \alpha_E \langle E \rangle - \alpha_N \langle N \rangle + k \log Q \quad (4.4.16)$$

e poichè devono valere le equazioni di stato termica e chimica, allora:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = -\alpha_E = \frac{1}{T} \quad (4.4.17)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,E} = -\alpha_N = \frac{\mu}{T} \quad (4.4.18)$$

dunque in definitiva abbiamo:

$$P(\nu) = \frac{1}{Q} \exp\{-\beta E(\nu) + \beta \mu N(\nu)\} \quad (4.4.19)$$

$$= \frac{1}{Q} \exp\{-\beta (E(\nu) - \mu N(\nu))\} \quad (4.4.20)$$

e possiamo definire **funzione di partizione grancanonica** la quantità:

$$Q = \sum_{\nu} e^{-\beta(E(\nu) - \mu N(\nu))} \quad (4.4.21)$$

ed è l'oggetto che ci permette di passare dalla descrizione microscopica a quella macroscopica.

Ricordiamo che μ è l'energia interna dovuta ad ogni componente:

$$dE = \dots + \mu dN + \dots \quad (4.4.22)$$

quindi, per il solo fatto che il sistema ha N componenti, l'energia interna ha una componente $N\mu$. La probabilità grancanonica sopprime esponenzialmente non in base all'energia $E(\nu)$ del microstato, ma alla differenza tra essa e il contributo di energia termodinamica (energia dovuta al potenziale chimico $N\mu$) dovuto alla presenza di N componenti²⁵.

Alcune volte può essere utile utilizzare la **fugacità**, definita come:

$$z = e^{\beta\mu} \quad (4.4.23)$$

che lega il costo di aggiungere (o togliere) particelle alla scala di energia termica. In termini di fugacità la funzione di partizione grancanonica si esprime come:

$$Q = \sum_{\nu} z^{N_{\nu}} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.4.24)$$

e abbiamo:

$$P(\nu) = \frac{1}{Q} z^{N_{\nu}} e^{-\beta E_{\nu}}. \quad (4.4.25)$$

Però che significato fisico ha la funzione grancanonica Q ? Riconsiderando l'espressione dell'entropia in base alle cose dette abbiamo:

$$S = \frac{E}{T} - \frac{\mu}{T} N + k \log Q \quad (4.4.26)$$

moltiplicando il tutto per T :

$$-kT \log Q = E - TS - \mu N \quad (4.4.27)$$

²⁵Cioè sopprime in base a *quanto sono più energetici* rispetto a quanto lo sarebbero a prescindere per il solo fatto di avere delle componenti (quindi grazie $N\mu$).

e confrontando quest'ultima espressione con il potenziale grancanonico $\bar{\omega}$ (2.5.26) vediamo che:

$$\bar{\omega}(T, V, \mu) = -kT \log Q \implies Q(T, V, N) = \exp\{-\beta \bar{\omega}(T, V, N)\}. \quad (4.4.28)$$

Dunque, tramite questo potenziale otteniamo la termodinamica. Infatti possiamo determinare le proprietà termodinamiche di un sistema seguendo la semplice ricetta:

1. Caratterizzare i microstati ν e le loro energie $E(\nu)$ e i numeri $N(\nu)$.
2. Calcolare $Q(T, V, \mu)$ e da essa ottenere il potenziale grancanonico $\bar{\omega}(T, V, \mu)$.
3. Dal potenziale $\bar{\omega}$ derivare le quantità termodinamiche di interesse:

$$S = - \left(\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad N = - \left(\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \quad p = - \frac{\bar{\omega}}{V}. \quad (4.4.29)$$

Ora, cerchiamo l'espressione dell'energia (ricordando $\beta \frac{\partial}{\partial \beta} = -T \frac{\partial}{\partial T}$):

$$\langle E \rangle = \bar{\omega} + TS + \mu N \quad (4.4.30)$$

$$= \bar{\omega} + \beta \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \beta} \right|_{V, \mu} - \mu \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \mu} \right|_{V, T} \quad (4.4.31)$$

cioè anche che:

$$\langle E \rangle = \left. \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \bar{\omega}) \right|_{V, \mu} - \mu \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \mu} \right|_{T, V}. \quad (4.4.32)$$

Ma ancora possiamo esprimere l'energia media in termini di z :

$$\langle E \rangle = \sum_{\nu} P(\nu) E_{\nu} \quad (4.4.33)$$

$$= \frac{1}{Q} \sum_{\nu} z^{N_{\nu}} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.4.34)$$

$$= - \frac{1}{Q} \left. \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right|_{V, z} \quad (4.4.35)$$

$$= - \frac{\partial \log Q}{\partial \beta} \quad (4.4.36)$$

$$= \left. \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \bar{\omega}) \right|_{V, z}. \quad (4.4.37)$$

Possiamo anche valutare il valore medio del numero di componenti:

$$\langle N \rangle = \sum_{\nu} P(\nu) N_{\nu} \quad (4.4.38)$$

$$= \frac{1}{Q} \sum_{\nu} N_{\nu} z^{N_{\nu}} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (4.4.39)$$

$$= \frac{1}{Q} z \frac{\partial Q}{\partial z} \Big|_{T,V} \quad (4.4.40)$$

$$= z \frac{\partial \log Q}{\partial z} \Big|_{T,V} \quad (4.4.41)$$

$$= -\beta z \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \Big|_{T,V}. \quad (4.4.42)$$

La densità è l'inverso del volume per particella:

$$\frac{1}{v} = \frac{N}{V} = -\frac{\beta}{V} z \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \Big|_{T,V}. \quad (4.4.43)$$

4.4.2 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:

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad \sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (4.4.44)$$

nel limite termodinamico sono estensive (fanno eccezione le situazioni in cui si instaura una transizione di fase):

$$\sigma_E^2 \sim N, \quad \sigma_N^2 \sim N \quad (4.4.45)$$

per cui le fluttuazioni relative tendono a 0 nel limite termodinamico:

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.4.46)$$

$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (4.4.47)$$

Dunque, anche se abbiamo un sistema aperto, se facciamo una stima del numero di particelle del sistema troviamo un errore piccolissimo, cosa cruciale per la coesistenza dell'approccio grancanonico.

4.4.3 Relazione con l'ensemble canonico

Partendo dalla definizione della funzione di partizione granzanonica Q :

$$Q = \sum_{\nu} e^{-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})} \quad (4.4.48)$$

possiamo partizionare la somma sui microstati ν raggruppandoli in base al numero di particelle:

$$\{\nu\} \longrightarrow \left\{ \underbrace{\{\nu_0\}}_{N_{\nu}=0}, \underbrace{\{\nu_1\}}_{N_{\nu}=1}, \dots, \underbrace{\{\nu_N\}}_{N_{\nu}=N} \right\}. \quad (4.4.49)$$

Quindi, nella definizione di funzione di partizione grancanonica Q , denotando con ν_N quelli il cui numero di componenti vale N , scriviamo:

$$Q = \sum_N \sum_{\nu_N} e^{-\beta E(\nu_N)} e^{\beta \mu N_{\nu}} \quad (4.4.50)$$

$$= \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_{\nu_N} e^{-\beta E(\nu_N)} \quad (4.4.51)$$

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:

$$Q = \sum_N z^N Z_{(N)} \quad (4.4.52)$$

dunque, la funzione di partizione grancanonica può dunque essere vista come funzione generatrice²⁶ delle funzioni di partizioni canoniche Z_N .

²⁶Con funzione generatrice si intende una funzione da cui posso ottenere le altre funzioni di interesse, facendone un'espansione in serie rispetto a variabili ausiliarie.

Capitolo 5

Statistiche bosoniche e fermioniche

Vediamo in questo capitolo le caratteristiche e differenze tra le statistiche che risultano da sistemi composti da particelle bosoniche piuttosto che fermioniche. Utilizzeremo quello imparato dalla teoria degli ensemble nella sezione §4.

5.1 Gas ideale classico

Consideriamo un sistema classico di particelle identiche per il quale, tenendo conto del paradosso di Gibbs, si abbia:

$$Z_{(N)} = \frac{1}{N!} Z_{(1)}^N \quad (5.1.1)$$

in cui $Z_{(1)}$ è la funzione di partizione del singolo componente che, in assenza di degenerazione è data da:

$$Z_{(1)} = \sum_a e^{-\beta \epsilon_a}. \quad (5.1.2)$$

Da qui in avanti, per semplicità di notazione, scriviamo:

$$Z_{(1)} = \sum_{\epsilon} e^{-\beta \epsilon} \quad (5.1.3)$$

e quindi la funzione di partizione grancanonica è data da:

$$Q = \sum_N z^N Z_{(N)} \quad (5.1.4)$$

$$= \sum_N \frac{1}{N!} (z Z_{(1)})^N \quad (5.1.5)$$

$$= e^{z Z_{(1)}} \quad (5.1.6)$$

e il potenziale grancanonico da:

$$\bar{\omega} = -\frac{1}{\beta} \log Q \quad (5.1.7)$$

$$= -\frac{1}{\beta} z Z_{(1)} \quad (5.1.8)$$

quindi deduciamo il numero medio di particelle:

$$\langle N \rangle = -\beta z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (5.1.9)$$

$$= z Z_{(1)} \quad (5.1.10)$$

$$= \sum_{\epsilon} z e^{-\beta \epsilon} \quad (5.1.11)$$

$$= \sum_{\epsilon} e^{-\beta(\epsilon-\mu)}. \quad (5.1.12)$$

D'altro canto, se $n(\epsilon)$ è il numero di componenti nel livello ϵ , si ha che il numero medio di particelle sarà dato dalla somma del numero medio di particelle ad ogni livello:

$$N = \sum_{\epsilon} n(\epsilon) \quad \longrightarrow \quad \langle N \rangle = \sum_{\epsilon} \langle n(\epsilon) \rangle \quad (5.1.13)$$

e con il confronto delle espressioni (5.1.12) e (5.1.13) abbiamo:

$$\langle n(\epsilon) \rangle = \frac{z}{e^{\beta \epsilon}} = e^{-\beta(\epsilon-\mu)}. \quad (5.1.14)$$

Dunque, nel caso classico il valor medio di particelle presenti in ogni livello, scende in modo esponenziale.

5.2 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. Dunque è caratterizzato dai numeri di occupazione $n(\epsilon)$:

$$\nu \longleftrightarrow \{n(\epsilon)\} \quad n(\epsilon) = 0, 1, 2, \dots \quad (5.2.1)$$

senza limitazioni perché il numero totale dei componenti nel grancanonico non è fissato. Per il microstato ν si ha:

$$E(\nu) = \sum_{\epsilon} \epsilon n(\epsilon) \quad , \quad N(\nu) = \sum_{\epsilon} n(\epsilon) \quad (5.2.2)$$

la funzione di partizione grancanonica è:

$$Q = \sum_{\nu} \exp\{-\beta(E(\nu) - \mu N(\nu))\} \quad (5.2.3)$$

$$= \sum_{n_0=0}^{+\infty} \sum_{n_1=0}^{+\infty} \exp\left\{\left(-\beta \sum_a n_a (\epsilon_a - \mu)\right)\right\} \quad (5.2.4)$$

$$= \sum_{n_0=0}^{+\infty} \exp\{-\beta n_0(\epsilon_0 - \mu)\} \sum_{n_1=0}^{+\infty} \exp\{-\beta n_1(\epsilon_1 - \mu)\} \cdot \dots \quad (5.2.5)$$

in cui $\sum_{n_0=0}^{\infty}$ indica quante particelle stanno nel livello fondamentale, $\sum_{n_1=0}^{\infty}$ indica quante particelle ci sono nel primo livello e così via. La relazione (5.2.5) è uguale alla produttoria di tutti i livelli delle sommatorie a fissato livello n_a :

$$Q = \prod_a \left(\sum_{n_a=0}^{\infty} \exp\{-\beta n_a(\epsilon_a - \mu)\} \right). \quad (5.2.6)$$

Possiamo sommare la serie geometrica, di ragione $e^{-\beta(\epsilon_a - \mu)}$ che è convergente se:

$$\mu < \epsilon_a \implies e^{-\beta(\epsilon_a - \mu)} < 1 \quad \forall a \quad (5.2.7)$$

e per via del fatto che $\epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots$ queste condizioni sono verificate se:

$$\mu < \epsilon_0. \quad (5.2.8)$$

Effettuiamo le somme:

$$Q = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_0 - \mu)}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)}} \cdot \dots \quad (5.2.9)$$

$$= \prod_a \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_a - \mu)}}. \quad (5.2.10)$$

Possiamo dunque ricavare il potenziale grancanonico:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \sum_a \log \left(1 - e^{-\beta(\epsilon_a - \mu)} \right) \quad (5.2.11)$$

$$= \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} \log \left(1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \right) \quad (5.2.12)$$

che, se supponiamo di essere in presenza di $g(\epsilon)$ stati degeneri nel livello ϵ , che contribuiscono tutti in egual modo, generalizziamo l'espressione come:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \log \left(1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \right) \quad (5.2.13)$$

$$= \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \log \left(1 - z e^{-\beta\epsilon} \right). \quad (5.2.14)$$

Possiamo ricavare il numero medio di componenti:

$$\langle N \rangle = -\beta z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (5.2.15)$$

$$= - \sum_{\epsilon} g(\epsilon) z \left. \frac{\partial}{\partial z} \log(1 - z e^{-\beta \epsilon}) \right|_{T,V} \quad (5.2.16)$$

$$= \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \frac{z e^{-\beta \epsilon}}{1 - z e^{-\beta \epsilon}} \quad (5.2.17)$$

$$= \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \frac{z}{e^{\beta \epsilon} - z} \quad (5.2.18)$$

però siccome si ha anche che:

$$\langle N \rangle = \sum_{\epsilon} \langle n(\epsilon) \rangle \quad (5.2.19)$$

concludiamo che il numero medio di componenti nel livello ϵ è:

$$\langle n(\epsilon) \rangle = g(\epsilon) \frac{z}{e^{\beta \epsilon} - z} \quad (5.2.20)$$

$$= g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}. \quad (5.2.21)$$

Questa è detta **statistica di Bose-Einstein**.

5.3 Gas ideale di fermioni

Procedendo esattamente come nel gas ideale bosonico, ma con la limitazione che:

$$n_a = 0, 1 \quad (5.3.1)$$

per il principio di esclusione di Pauli, e arriviamo all'analogo:

$$Q = \sum_{n_0=0}^1 e^{-\beta n_0(\epsilon_0-\mu)} \sum_{n_1=0}^1 e^{-\beta n_1(\epsilon_1-\mu)} \dots \quad (5.3.2)$$

$$= \prod_a \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_a-\mu)} \right) \quad (5.3.3)$$

notiamo che queste somme finite non comportano alcuna richiesta di convergenza, e quindi alcuna condizione sul potenziale chimico. Dunque, a differenza del caso bosonico non abbiamo nessuna condizione di limite superiore del potenziale chimico μ . Il potenziale grancanonico fermionico è dunque:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \sum_a \log \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_a-\mu)} \right) = \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} \log \left(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right) \quad (5.3.4)$$

che in presenza di degenerazione diventa:

$$\bar{\omega} = -\frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \log \left(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \log \left(1 + z e^{-\beta\epsilon} \right) \quad (5.3.5)$$

possiamo ricavare il numero medio di componenti:

$$\langle N \rangle = -\beta z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (5.3.6)$$

$$= \sum_{\epsilon} g(\epsilon) z \frac{\partial}{\partial z} \log \left(1 + z e^{-\beta\epsilon} \right) \quad (5.3.7)$$

$$= \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \frac{z e^{-\beta\epsilon}}{1 + z e^{-\beta\epsilon}} \quad (5.3.8)$$

$$= \sum_{\epsilon} g(\epsilon) \frac{z}{e^{\beta\epsilon} + z} \quad (5.3.9)$$

confrontando quest'ultima espressione con:

$$\langle N \rangle = \sum_{\epsilon} \langle n(\epsilon) \rangle \quad (5.3.10)$$

allora ricaviamo la **legge statistica di Fermi-Dirac**:

$$\langle n(\epsilon) \rangle = g(\epsilon) \frac{z}{e^{\beta\epsilon} - z} \quad (5.3.11)$$

$$= \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}. \quad (5.3.12)$$

5.4 Contronto tra le statistiche

Per un generico livello ϵ di un sistema trattato in modo classico, bosonico o fermionico, abbiamo trovato le espressioni:

$$\langle n(\epsilon) \rangle_C = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}} = \frac{z}{e^{\beta\epsilon}} \quad (5.4.1)$$

$$\langle n(\epsilon) \rangle_B = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} = \frac{z}{e^{\beta\epsilon} - z} \quad (5.4.2)$$

$$\langle n(\epsilon) \rangle_F = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \frac{z}{e^{\beta\epsilon} + z} \quad (5.4.3)$$

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 5.1. Il limite classico è quello in cui la fugacità tende a zero. Questa cosa:

$$z \rightarrow 0 \quad , \quad e^{\frac{\mu}{kT}} \rightarrow 0 \quad (5.4.4)$$

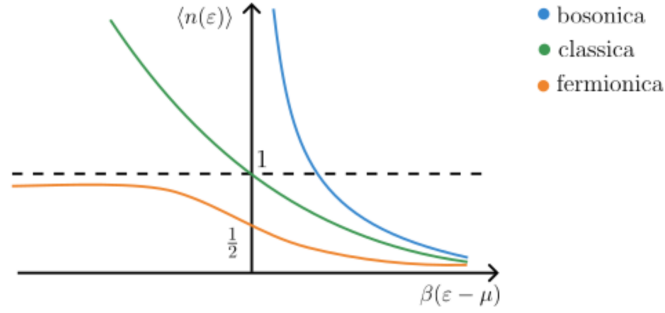


Figura 5.1: Confronto delle statistiche nel regime classico.

richiede che:

$$\mu < 0 \quad , \quad |\mu| \gg kT. \quad (5.4.5)$$

Per quanto riguarda $\langle n(\epsilon) \rangle_F$, questa funzione sarà sempre compresa tra 0 e 1, dato che il denominatore è sempre ≥ 1 . La funzione classica invece è un esponenziale decrescente. Guardando il grafico 5.1 si nota che nel regime quantistico ci sono comportamenti differenti.

Torniamo alla statistica fermionica: consistentemente con il fatto che $n(\epsilon) = 0, 1$ in ogni microstato di un sistema fermionico, si ha:

$$0 \leq \langle n(\epsilon) \rangle \leq 1 \quad (5.4.6)$$

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 $\epsilon > \epsilon_F$. Per definizione, il potenziale chimico del sistema a $T = 0$ è detto **energia di Fermi** e denotato come ϵ_F . Come vedremo, essa è legata alla densità del sistema. Vediamo che, per $\beta \rightarrow \infty$:

$$\langle n(\epsilon) \rangle_F \longrightarrow \theta(\epsilon_F - \epsilon) \quad (5.4.7)$$

puoi vedere la figura 5.2 come riferimento.

All'energia di Fermi è possibile associare una temperatura caratteristica del sistema, la temperatura di Fermi T_F , tale che:

$$kT_F = \epsilon_F \quad (5.4.8)$$

essa è una quantità fondamentale per caratterizzare il sistema a basse temperature. Infatti, T_F ci permette di capire se le temperature sono alte o basse e ci permette di determinare la scala di temperature tramite quella di energie, grazie alla costante di Boltzmann. Quando parliamo di $T \rightarrow 0$ intendiamo che la temperatura è bassa rispetto alla temperatura di Fermi.

Come vedremo esplicitamente nel caso dei fermioni liberi, l'energia di Fermi è una quantità fondamentale per caratterizzare il comportamento del

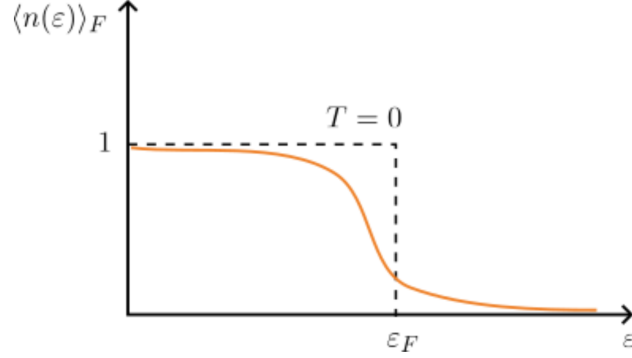


Figura 5.2

sistema nel regime di bassa temperatura $T \ll T_F$.

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. Dato che questo deve valere per ogni livello, deve essere vero anche per il livello più “piccolo” di tutti, quindi il livello fondamentale:

$$\mu < \epsilon_0 \quad (5.4.9)$$

e se μ tende a ϵ_0 si ha:

$$\lim_{\mu \rightarrow \epsilon_0^-} \langle n(\epsilon) \rangle_B = N_0 = \infty. \quad (5.4.10)$$

Normalmente il numero di paricelle che si dispongono nei livelli è irrilevante rispetto ad infinito, ma nel limite termodinamico il numero dei componenti N tende proprio ad infinito, quindi una frazione macroscopica di componenti condensa nello stato fondamentale.

Questo fenomeno, che esamineremo in seguito, prende il nome di **condensazione di Bose Einstein** ed è un fenomeno estremamente quantistico.

5.5 Gas di fermioni liberi

Consideriamo un gas di particelle fermioniche libere in un volume V . Per dedurne 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:

$$\epsilon(\vec{n}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 |\vec{n}|^2 \equiv \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 \quad (5.5.1)$$

se le particelle hanno spin s (i fermioni hanno spin $1/2$ per la relazione spin-statistica), allora ogni autostato avrebbe una degenerazione aggiuntiva:

$$g_s = 2s + 1 \quad (5.5.2)$$

dovuta ai possibili autovalori della terza componente di spin. L'espressione del potenziale grancanonico è dunque:

$$\bar{\omega} = -\frac{g_s}{\beta} \sum_{\vec{n}} \log \left(1 + z e^{-\beta \epsilon} \right). \quad (5.5.3)$$

La definizione del potenziale grancanonico appena data è quella del caso discreto, ma a noi interessa il limite termodinamico in cui i livelli sono estremamente densi, quindi rimpiazziamo la somma con un integrale, come abbiamo imparato a fare:

$$\sum_{\vec{n}} f(|\vec{n}|) \longrightarrow \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 f(k) \quad (5.5.4)$$

in questo contesto è meglio usare direttamente la variabile energia ϵ al posto di $k = |\vec{k}|$:

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5.5.5)$$

e dunque:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \epsilon^{1/2} = \sqrt{\frac{8\pi^2 m}{2}} \epsilon^{1/2} = 2\pi \sqrt{\frac{2\pi m}{2}} \epsilon^{1/2} \quad (5.5.6)$$

$$= \frac{2\sqrt{\pi}}{\lambda_T} \beta^{1/2} \epsilon^{1/2} \quad (5.5.7)$$

e conseguentemente:

$$dk = \frac{2\sqrt{\pi}}{\lambda_T} \beta^{1/2} \frac{d\epsilon}{2\epsilon^{1/2}} \quad (5.5.8)$$

in modo che:

$$\sum_{\vec{n}} f(|\vec{n}|) \longrightarrow \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} f(\epsilon) \quad (5.5.9)$$

per cui il potenziale grancanonico si riscrive come:

$$\bar{\omega} \longrightarrow -\frac{g_s}{\beta} \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \log \left(1 + z e^{-\beta \epsilon} \right) \quad (5.5.10)$$

che introducendo la variabile:

$$x = \beta \epsilon \quad (5.5.11)$$

esso diventa:

$$\bar{\omega} = -\frac{g_s}{\beta} \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^{1/2} \log(1 + z e^{-x}). \quad (5.5.12)$$

L'integrale (5.5.12) si può riscrivere in una forma più standard integrando per parti:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dx x^{1/2} \log(1 + z e^{-x}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{2}{3} d(x^{3/2}) \log(1 + z e^{-x}) \quad (5.5.13)$$

$$= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dx x^{3/2} \frac{z e^{-x}}{1 + z e^{-x}} \quad (5.5.14)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(5/2)} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^{3/2}}{\frac{e^x}{z} + 1} \quad (5.5.15)$$

$$= f_{5/2}(z) \quad (5.5.16)$$

in cui abbiamo introdotto le *funzioni fermioniche*:

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^{\nu-1}}{\frac{e^x}{z} + 1} \quad (5.5.17)$$

e siamo arrivati a:

$$\bar{\omega} = -\frac{g_s}{\beta} \frac{V}{V_T} f_{5/2}(z). \quad (5.5.18)$$

Dal potenziale grancanonico possiamo ricavare la pressione:

$$p = -\frac{\bar{\omega}}{V} = g_s \frac{kT}{V_T} f_{5/2}(z) \quad (5.5.19)$$

. Possiamo ricavare anche la densità:

$$\frac{1}{v} = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad (5.5.20)$$

$$= -\frac{1}{V} \beta z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (5.5.21)$$

$$= \frac{g_s}{V_T} z \frac{\partial f_{5/2}(z)}{\partial z} \quad (5.5.22)$$

e l'energia interna:

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \bar{\omega}) \Big|_{V,z} \quad (5.5.23)$$

$$= -g_s \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{V}{V_T} f_{5/2}(z) \right) \Big|_{V,z} \quad (5.5.24)$$

$$= -g_s V f_{5/2}(z) \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{V_T} \right) \quad (5.5.25)$$

in cui teniamo fissi V e z , e l'unica dipendenza da β è in V_T ; in più, visto che:

$$\frac{1}{V_T} = \frac{1}{\lambda_T^3} \sim \beta^{-3/2} \quad (5.5.26)$$

segue:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{V_T} \right) = -\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \frac{1}{V_T} \quad (5.5.27)$$

e troviamo quindi:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} V g_s \frac{kT}{V_T} f_{5/2}(z) \quad (5.5.28)$$

$$= \frac{3}{2} pV \quad (5.5.29)$$

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 . Le funzioni fermioniche sono definite da:

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{\frac{e^x}{z} + 1} \quad (5.5.30)$$

e la relazione di ricorrenza risulta:

$$z \frac{\partial f_\nu}{\partial z} = f_{\nu-1} \quad (5.5.31)$$

che si può dimostrare partendo da:

$$z \frac{\partial f_\nu}{\partial z} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-1} z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\frac{e^x}{z} + 1} \right) \quad (5.5.32)$$

e notando che, per una funzione generica F , si ha:

$$z \frac{\partial}{\partial z} F \left(\frac{e^x}{z} \right) = - \frac{\partial}{\partial x} F \left(\frac{e^x}{z} \right) \quad (5.5.33)$$

e pertanto:

$$z \frac{\partial f_\nu}{\partial z} = - \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-1} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\frac{e^x}{z} + 1} \right) \quad (5.5.34)$$

$$= \frac{\nu-1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-2} \frac{1}{\frac{e^x}{z} + 1} \quad (5.5.35)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu-1)} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^{(\nu-1)-1}}{\frac{e^x}{z} + 1} \quad (5.5.36)$$

$$= f_{\nu-1}(z). \quad (5.5.37)$$

In particolare abbiamo:

$$z \frac{\partial f_{5/2}}{\partial z} = f_{3/2} \quad (5.5.38)$$

e possiamo riscrivere le relazioni:

$$p = g_s \frac{kT}{V_T} f_{5/2}(z) \quad (5.5.39)$$

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{v} = \frac{g_s}{V_T} f_{3/2}(z) \quad (5.5.40)$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} NkT \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \quad (5.5.41)$$

queste sono espressioni esatte delle quantità termodinamiche nell'ensemble grancanonico, cioè dipendenti da (T, V, μ) e valide a prescindere dal valore della fugacità. Nota che l'espressione (5.5.41) è quella classica dell'equipartizione, ma pesata con le funzioni fermioniche.

Esercizio 7. Si dimostra che la capacità termica si può scrivere come:

$$C_{V,N} = \frac{3}{2} Nk \left(\frac{5}{2} \frac{f_{5/2}}{f_{3/2}} - \frac{3}{2} \frac{f_{3/2}}{f_{1/2}} \right) \quad (5.5.42)$$

in cui 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 5.3.

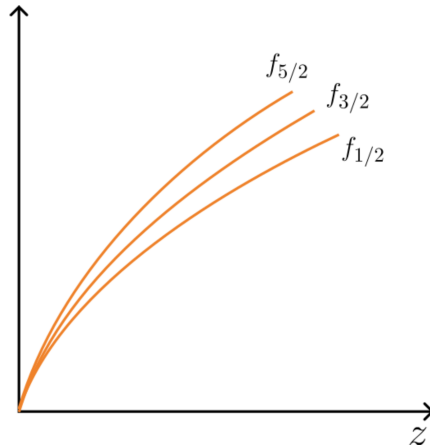


Figura 5.3

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 $1/v$. Infatti, per un gas è più semplice controllare la densità.

Questo vuol dire riportarsi a variabili di controllo $(T, V, 1/v)$ cioè, equivalentemente, (T, V, N) , dunque all'ensemble canonico. Ciò si può fare invertendo l'equazione che esprime $1/v$ in funzione di z (5.5.40). Introducendo il parametro¹, proporzionale alla densità:

$$\xi = \frac{V_T}{g_s v} \quad (5.5.43)$$

che rappresenta, a meno della degenerazione di spin, il numero di componenti medio in un volume termico $V_T = \lambda_T^3$. Ci dice che:

$$\xi = f_{3/2}(z) \quad (5.5.44)$$

e abbiamo che il regime classico $z \rightarrow 0$ corrisponde al regime di bassa densità/alta temperatura $\xi \rightarrow 0$. Essendo ξ una funzione monotona possiamo invertire la relazione (5.5.44) scrivendo:

$$z(\xi) = f_{3/2}^{-1}(\xi). \quad (5.5.45)$$

Possiamo riesprimere la pressione come:

$$p = kT \cdot \frac{g_s v}{V_T} \frac{1}{v} f_{3/2}(z) \quad (5.5.46)$$

$$= \frac{kT}{v} \frac{1}{\xi} f_{5/2}(z) \quad (5.5.47)$$

$$= \frac{kT}{v} \frac{1}{\xi} f_{5/2} \left(f_{3/2}^{-1}(\xi) \right) \quad (5.5.48)$$

dato che $v = V/\langle N \rangle$, questo corrisponde all'equazione di stato meccanica:

$$pV = \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} f_{5/2} \left(f_{3/2}^{-1}(\xi) \right) \quad (5.5.49)$$

che ci fornisce anche l'energia interna:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} f_{5/2} \left(f_{3/2}^{-1}(\xi) \right). \quad (5.5.50)$$

Queste espressioni sono valide per valori qualsiasi di ξ , e possono essere direttamente sfruttate tramite programmi di calcolo.

Similmente a quanto fatto prima si può riesprimere $c_{V,N}$ in funzione di ξ (vedi l'Appendice 9.5.2 di A. Amosso).

Consideriamo le espansioni di queste espressioni in due diversi regimi:

- Classico: con $z \rightarrow 0 \iff \xi \rightarrow 0$, che vuol dire bassa densità/alta temperatura.

¹Che si può controllare (spesso si usa farlo) tramite T e la densità $1/v$.

- 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:

$$f_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z^l}{l^\nu} \quad (5.5.51)$$

$$= z - \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots \quad (5.5.52)$$

cosa che ovviamente possiamo dimostrarla:

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-1} \frac{z e^{-x}}{1 + z e^{-x}} \quad (5.5.53)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-1} z e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} (z e^{-x})^k (-1)^k \quad (5.5.54)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} z^l \int_0^{+\infty} dx x^{\nu-1} e^{-lx} \quad (5.5.55)$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z^l}{l^\nu} \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} d\omega \omega^{\nu-1} e^{-\omega} \quad (5.5.56)$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z^l}{l^\nu} \quad (5.5.57)$$

vedendo questo, invertiamo ricorsivamente l'equazione e abbiamo:

$$f_\nu(z) = z - \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots = \xi \quad (5.5.58)$$

in cui fai attenzione che questa è un'espressione solo matematica e non fisica, e la variabile ξ ora è solo una variabile che usiamo per invertire la funzione; sapendo che quando z è piccolo, anche ξ è piccolo, allora l'espansione in serie della funzione inversa $z = f_\nu^{-1}(\xi)$ dev'essere:

$$z = f_\nu^{-1}(\xi) = \alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 + \alpha_3 \xi^3 + \dots \quad (5.5.59)$$

se sostituiamo in (5.5.58):

$$\begin{aligned} & (\alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 + \alpha_3 \xi^3 + \dots) - \frac{1}{2^\nu} (\alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 + \alpha_3 \xi^3 + \dots)^2 + \\ & + \frac{1}{3^\nu} (\alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 + \alpha_3 \xi^3 + \dots)^3 + \dots = \xi \end{aligned} \quad (5.5.60)$$

eguagliando i coefficienti di pari gradi in ξ abbiamo:

$$\alpha_1 = 1 \quad (5.5.61)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2^\nu} \quad (5.5.62)$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{2^{2\nu-1}} - \frac{1}{3^\nu} \quad (5.5.63)$$

$$\dots \quad (5.5.64)$$

Nel caso di interesse della densità:

$$z(\xi) = f_{3/2}^{-1}(\xi) = \xi + \frac{\xi^2}{2^{3/2}} + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \xi^3 + \dots \quad (5.5.65)$$

che se la inseriamo nell'equazione di stato:

$$pV = \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z(\xi)^l}{l^{5/2}} \quad (5.5.66)$$

$$= \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} \left\{ z(\xi) - \frac{1}{2^{5/2}} z^2 + \dots \right\} \quad (5.5.67)$$

$$= \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} \left\{ \xi + \frac{\xi^2}{2^{3/2}} + \dots - \frac{1}{2^{5/2}} \left(\xi + \frac{\xi^2}{2^{3/2}} + \dots \right)^2 + \dots \right\} \quad (5.5.68)$$

che possiamo riorganizzare come:

$$pV = \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} \left\{ \xi + \xi^2 \left(\frac{1}{2^{3/2}} - \frac{1}{2^{5/2}} \right) + \dots \right\} = NkT \left(1 + \frac{\xi}{2^{5/2}} + \dots \right) \quad (5.5.69)$$

in cui i termini tra parentesi sono dei termini correttivi che corrispondono ad un'espansione del viriale. La statistica ha quindi modificato l'equazione di stato introducendo delle correzioni alla densità, che sono analoghe alle correzioni che si ottengono per i gas interagenti che hanno un piccolo potenziale di interazione!

L'equazione di stato assume la forma:

$$pV = \langle N \rangle kT \sum_{l=1}^{\infty} b_l \xi^{l-1} \quad (5.5.70)$$

e troviamo:

$$b_1 = 1 \quad , \quad b_2 = \frac{1}{2^{5/2}} \quad , \quad b_3 = \frac{1}{8} - \frac{2}{9\sqrt{3}}. \quad (5.5.71)$$

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**.

Esercizio 8. Si mostra che, per la capacità termica, si trova:

$$C_{V,N} = \frac{3}{2} \langle N \rangle k \sum_{l=1}^{\infty} \frac{5-3l}{2} b_l \xi^{l-1}. \quad (5.5.72)$$

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 va sotto il nome di *Sommerfield Lemma*. Per procedere possiamo scrivere la generica forma di f_ν :

$$f_\nu = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{\frac{e^x}{z} + 1} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\xi} + 1} \quad (5.5.73)$$

con $z = e^\xi$. Possiamo spezzare l'integrale in due parti:

$$f_\nu = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \int_0^\xi dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\xi} + 1} + \int_\xi^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\xi} + 1} \right\} \quad (5.5.74)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \int_0^\xi dx \frac{x^{\nu-1} e^{\xi-x}}{1 + e^{\xi-x}} + \int_\xi^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\xi} + 1} \right\} \quad (5.5.75)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \int_0^\xi dx x^{\nu-1} \frac{(1 + e^{\xi-x}) - 1}{1 + e^{\xi-x}} + \int_\xi^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\xi} + 1} \right\} \quad (5.5.76)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \int_0^\xi dx x^{\nu-1} \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\xi-x}} \right) + \int_\xi^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\xi} + 1} \right\} \quad (5.5.77)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \frac{\xi^\nu}{\nu} - \int_0^\xi dx \frac{x^{\nu-1}}{1 + e^{\xi-x} + 1} + \int_\xi^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\xi} + 1} \right\}. \quad (5.5.78)$$

Ci aspettiamo che dopo il primo termine dominante, gli altri ci diano delle correzioni via via meno rilevanti per grandi ξ . Quello che abbiamo ottenuto è quasi una theta function, con delle correzioni. Adesso facciamo un cambio di variabili e nel primo integrale chiamiamo $\eta = \xi - x$, mentre nel secondo integrale $\eta = x - \xi$:

$$f(\nu) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \frac{\xi^\nu}{\nu} - \int_\xi^0 (-d\eta) \frac{(\xi - \eta)^{\nu-1}}{e^\eta + 1} + \int_\xi^\infty d\eta \frac{(\xi + \eta)^{\nu-1}}{e^\eta + 1} \right\} \quad (5.5.79)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \frac{\xi^\nu}{\nu} - \int_0^\xi d\eta \frac{(\xi - \eta)^{\nu-1}}{e^\eta + 1} + \int_\xi^\infty d\eta \frac{(\xi + \eta)^{\nu-1}}{e^\eta + 1} \right\} \quad (5.5.80)$$

vediamo che se $\xi \geq 1$ comporta $(e^\eta + 1) \sim 0$, il che significa che i contributi da ξ in poi sono molto piccoli, e quindi integrare tra 0 e ξ o tra 0 e ∞ è

indifferente. Dunque:

$$f_\nu(z) \sim \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \frac{\xi^\nu}{\nu} - \int_0^\infty d\eta \frac{(\xi - \eta)^{\nu-1}}{e^\eta + 1} + \int_0^\infty d\eta \frac{(\xi + \eta)^{\nu-1}}{e^\eta + 1} \right\} \quad (5.5.81)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \frac{\xi^\nu}{\nu} + \int_0^\infty \frac{d\eta}{e^\eta + 1} [(\xi + \eta)^{\nu-1} - (\xi - \eta)^{\nu-1}] \right\} \quad (5.5.82)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \frac{\xi^\nu}{\nu} + \int_0^\infty \frac{d\eta}{e^\eta + 1} \left[\sum_{k=0}^\infty \binom{\nu-1}{k} \eta^k \xi^{\nu-1-k} - \sum_{k=0}^\infty \binom{\nu-1}{k} (-1)^k \eta^k \xi^{\nu-1-k} \right] \right\} \quad (5.5.83)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \frac{\xi^\nu}{\nu} + \int_0^\infty \frac{d\eta}{e^\eta + 1} 2 \sum_{k=\text{odd}} \binom{\nu-1}{k} \xi^{\nu-1-k} \eta^k \right\} \quad (5.5.84)$$

in cui, nel passaggio (5.5.83), abbiamo utilizzato l'espansione binomiale $(a + b)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} a^{n-k} b^k$ e notiamo che il fattore $(-1)^k$ fa cambiare segno solo ai termini dispari, ma messo insieme al segno meno davanti alla sommatoria, troviamo che i termini pari si sottraggono e quelli dispari si sommano. Dunque abbiamo:

$$f_\nu(z) \sim \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left\{ \frac{\xi^\nu}{\nu} + 2 \sum_{k=\text{odd}} \binom{\nu-1}{k} \xi^{\nu-1-k} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^k}{e^{\eta+1}} \right\} \quad (5.5.85)$$

$$= \frac{\xi^\nu}{\nu \Gamma(\nu)} \left\{ 1 + 2\nu \xi^{-\nu} \sum_{k=\text{odd}} \binom{\nu-1}{k} \xi^{\nu-1-k} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^k}{e^{\eta+1}} \right\} \quad (5.5.86)$$

$$= \frac{\xi^\nu}{\Gamma(\nu+1)} \left\{ 1 + 2\nu \sum_{k=\text{odd}} \binom{\nu-1}{k} I_k \xi^{-(k+1)} \right\} \quad (5.5.87)$$

dove abbiamo chiamato I_k l'integrale in η . I termini successivi al primo sono correzioni meno importanti che vanno come $1/\xi^2$, $1/\xi^4$, $\dots$. Possiamo

calcolare:

$$I_k = \int_0^\infty \frac{d\eta}{e^\eta + 1} \eta^k \quad (5.5.88)$$

$$= \int_0^\infty d\eta \eta^k \frac{e^{-\eta}}{1 + e^{-\eta}} \quad (5.5.89)$$

$$= \int_0^\infty d\eta \eta^k e^{-\eta} \sum_{p=0}^\infty e^{-p\eta} (-1)^p \quad (5.5.90)$$

$$= \sum_{p=0}^\infty (-1)^p \int_0^\infty d\eta \eta^k e^{-(p+1)\eta} \quad (5.5.91)$$

$$q = p + 1$$

$$= \sum_{q=1}^\infty (-1)^{q+1} \int_0^\infty d\eta \eta^k e^{-q\eta} \quad (5.5.92)$$

$$t = q\eta \quad \longrightarrow \quad \eta = t/q$$

$$= \sum_{q=1}^\infty \frac{(-1)^{q+1}}{q^{k+1}} \int_0^\infty dt t^k e^{-t} \quad (5.5.93)$$

$$= \Gamma(k+1) \sum_{q=1}^\infty \frac{(-1)^{q+1}}{q^{k+1}}. \quad (5.5.94)$$

separando i due contributi nella somma:

$$I_k = \Gamma(k+1) \left\{ \sum_{q \in \text{odd}} \frac{1}{q^{k+1}} - \sum_{q \in \text{even}} \frac{1}{q^{k+1}} \right\} \quad (5.5.95)$$

$$= \Gamma(k+1) \left\{ \xi_{\text{odd}}(k+1) - \xi_{\text{even}}(k+1) \right\} \quad (5.5.96)$$

in cui $\xi_{\text{odd}}(k+1) + \xi_{\text{even}}(k+1) = \xi(k+1)$ è la Zeta ζ di Riemann. Il problema è che noi abbiamo la differenza e dobbiamo trovare un modo per ricondurci a ζ . Ricordiamo che esiste una relazione tra ξ_{even} e ζ :

$$\xi_{\text{even}}(k+1) = \sum_{q=2n} \frac{1}{(2n^{k+1})} \quad (5.5.97)$$

$$= \frac{1}{2^{k+1}} \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{k+1}} \quad (5.5.98)$$

quindi sommare solo sui pari è collegato alla ζ e di conseguenza, a partire

da ξ_{even} possiamo ricavare ξ_{odd} . Infatti:

$$\xi_{\text{odd}}(k+1) = \zeta(k+1) - \xi_{\text{even}}(k+1) \quad (5.5.99)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{k+1}} - \frac{1}{2^{k+1}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{k+1}} \quad (5.5.100)$$

$$= \left(1 - \frac{1}{2^{k+1}}\right) \zeta(k+1) \quad (5.5.101)$$

Possiamo allora calcolare la differenza $\xi_{\text{odd}}(k+1) - \xi_{\text{even}}(k+1)$:

$$\xi_{\text{odd}}(k+1) - \xi_{\text{even}}(k+1) = \left(1 - \frac{1}{2^{k+1}}\right) \zeta(k+1) - \frac{1}{2^{k+1}} \zeta(k+1) \quad (5.5.102)$$

$$= \zeta(k+1) \left(1 - \frac{1}{2^k}\right). \quad (5.5.103)$$

Dunque alla fine otteniamo:

$$I_k = \Gamma(k+1) \zeta(k+1) \left(1 - \frac{1}{2^k}\right). \quad (5.5.104)$$

Tornando alla $f_{\nu}(z)$, ricordando $z = e^{\beta\mu} = e^{\xi}$, abbiamo²:

$$f_{\nu}(z) = \frac{(\ln z)^{\nu}}{\Gamma(\nu+1)} \left\{ 1 + 2\nu \sum_{k \in \text{odd}} \binom{\nu-1}{k} \Gamma(k+1) \zeta(k+1) \left(1 - \frac{1}{2^k}\right) (\ln z)^{-(n+1)} \right\} \quad (5.5.105)$$

$$= \frac{(\ln z)^{\nu}}{\Gamma(\nu+1)} \left\{ 1 + 2\nu(\nu-1) \zeta(2) \left(1 - \frac{1}{2}\right) (\ln z)^{-2} + \dots \right\} \quad (5.5.106)$$

$$= \frac{(\ln z)^{\nu}}{\Gamma(\nu+1)} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \nu(\nu-1) (\ln z)^{-2} + \dots \right\} \quad (5.5.107)$$

quindi siamo riusciti ad ottenere una prima approssimazione di $f_{\nu}(z)$:

$$f_{\nu}(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu-1}}{\frac{e^x}{z} + 1} \sim \frac{(\ln z)^{\nu}}{\Gamma(\nu+z)}. \quad (5.5.108)$$

Nel caso di nostro interesse abbiamo:

$$\xi = f_{3/2}(z) \quad (5.5.109)$$

$$\sim \frac{(\log z)^{3/2}}{\Gamma(5/2)} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} + \dots \right\} \quad (5.5.110)$$

$$= \frac{(\beta\mu)^{3/2}}{\Gamma(5/2)} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta\mu)^{-2} + \dots \right\} \quad (5.5.111)$$

²Nota che vale $\zeta(2) = \pi^2/6$.

all'ordine leading, che ci dà il risultato completo per $T = 0$, abbiamo dunque:

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \xi = \left(\beta\mu\right)\Big|_{T=0}^{3/2} = (\beta\epsilon_F)^{3/2} \quad (5.5.112)$$

invertendo quest'ultima relazione, riusciamo a collegare l'energia di Fermi alla densità³:

$$\beta\epsilon_F = \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \xi\right]^{2/3} \quad (5.5.113)$$

$$= \left(\frac{4}{3} \frac{\sqrt{\pi}}{g_s} \frac{V_T}{v}\right)^{2/3} \quad (5.5.114)$$

$$= \left(\frac{4}{3} \frac{\sqrt{\pi}}{g_s} \frac{\lambda_T^3}{v}\right)^{2/3} \quad (5.5.115)$$

$$= \left(\frac{4}{3} \frac{\sqrt{\pi}}{g_s} \frac{1}{v} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m}\right)^{3/2}\right)^{2/3} \quad (5.5.116)$$

$$= \beta \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g_s} \frac{1}{v}\right)^{2/3} \quad (5.5.117)$$

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g_s} \frac{1}{v}\right)^{2/3}. \quad (5.5.118)$$

L'energia di Fermi, definita tramite il potenziale chimico, in realtà ci dice quanto è denso il nostro sistema.

All'ordine successivo si ottiene:

$$(\beta\epsilon_F)^{3/2} \sim (\beta\mu)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta\mu)^{-2} + \dots\right) \quad (5.5.119)$$

che si può invertire per serie ipotizzando:

$$\beta\mu = \beta\epsilon_F \left(1 + \alpha (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots\right) \quad (5.5.120)$$

invertendo questo ansatz:

$$\begin{aligned} (\beta\epsilon_F)^{3/2} &\sim (\beta\epsilon_F)^{3/2} (1 + \alpha (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots) \times \\ &\times \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta\epsilon_F)^{-2} (1 + \dots)^{-2} + \dots\right) \end{aligned} \quad (5.5.121)$$

quindi:

$$1 \sim \left(1 + \frac{3}{2} \alpha (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots\right) \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots\right) \quad (5.5.122)$$

$$= 1 + \left(\frac{3}{2} \alpha + \frac{\pi^2}{8}\right) (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots \quad (5.5.123)$$

³Valendo $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$.

il che richiede:

$$\alpha = -\frac{\pi^2}{12}. \quad (5.5.124)$$

Dunque, nel regime quantistico possiamo passare al canonico con:

$$\beta\mu = \beta\epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots \right). \quad (5.5.125)$$

L'equazione di stato meccanica ha la forma:

$$pV = \langle N \rangle kT \frac{1}{\xi} f_{5/2}(z(\xi)) \quad (5.5.126)$$

e se, per $z = e^{\beta\mu}$ grande, usiamo:

$$f_{5/2}(z(\xi)) \sim \frac{(\beta\mu)^{5/2}}{\Gamma(7/2)} \left(1 + \frac{5}{8} \pi^2 (\beta\mu)^{-2} + \dots \right) \quad (5.5.127)$$

allora:

$$pV = \langle N \rangle kT \frac{\Gamma(5/2)}{(\beta\epsilon_F)^{3/2}} \frac{(\beta\epsilon_F)^{5/2}}{\Gamma(7/2)} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots \right)^{5/2} \times \\ \times \left(1 + \frac{5}{8} \pi^2 (\beta\epsilon_F)^{-2} (1 + \dots) \right) \quad (5.5.128)$$

$$= \frac{2}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots \right) \quad (5.5.129)$$

o anche:

$$pV = \frac{2}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right). \quad (5.5.130)$$

Nel regime quantistico abbiamo per l'energia interna:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} pV \quad (5.5.131)$$

$$= \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right). \quad (5.5.132)$$

Anche a $T = 0$ (in cui conta solo il primo termine di queste espansioni), abbiamo una pressione non nulla (pressione di Fermi):

$$p(T=0) V = \frac{2}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \quad (5.5.133)$$

e un'energia media non nulla:

$$\langle E \rangle(T=0) = \frac{3}{2} \langle N \rangle \epsilon_F \quad (5.5.134)$$

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. Vedi la figura 5.2. Tutti i livelli fino all'energia di Fermi devono essere occupati, e poi da lì in poi nessun livello deve esserlo. Quindi, anche a temperatura nulla, sono comunque occupati degli stati eccitati.

Esercizio 9. Si può mostrare che utilizzando la relazione (5.5.9), per esprimere la degenerazione dei livelli energetici, si ottiene:

$$\langle E \rangle = g_s \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \varepsilon \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \quad (5.5.135)$$

che riporta alla (5.5.134).

Per quanto riguarda la capacità termica, nel regime quantistico di bassa temperatura $T \ll T_F$, si ha:

$$C_{V,N} = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (5.5.136)$$

$$= \sim \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \frac{5\pi^2}{12} 2 \frac{T}{T_F^2} + \dots \quad (5.5.137)$$

$$= \frac{\pi^2}{2} k \langle N \rangle \frac{T}{T_F} \quad (5.5.138)$$

in accordo con il teorema di Nernst la capacità termica tende a 0, e lo fa linearmente. L'andamento esatto, per tutti i valori di T/T_F è deducibile dalla (5.5.50). È perfettamente regolare, e il suo andamento è rappresentato nella figura 5.4.

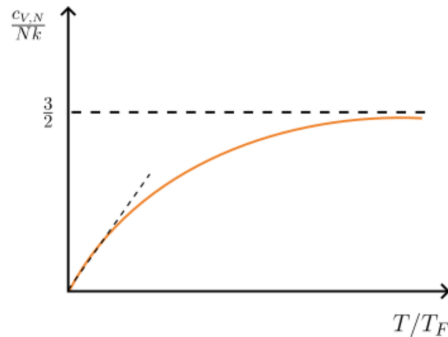


Figura 5.4

5.5.1 Elettroni liberi nei metalli

I comportamenti quantistici sono rilevanti e lo possiamo vedere andando a calcolare la temperatura di Fermi per qualche esempio. In particolare, andiamo a studiare il caso dei 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:

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{1}{v} \right)^{2/3}. \quad (5.5.139)$$

Possiamo stimare la densità come:

$$\frac{1}{v} = \frac{f_e f_a}{a^3} \quad (5.5.140)$$

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. Sostanzialmente contiamo quanti elettroni di conduzione ci sono per ogni cella e li dividiamo per il volume della cella.

Ad esempio, per il sodio metallico ogni atomo ha 1 elettrone di conduzione. Esso forma un reticolo cubico centrato per cui $f_a = 2$, ed il passo reticolare è $a \sim 4.29 \cdot 10^{-10}$ m. Inserendo questi valori la risultante densità di elettroni liberi risulta pari a:

$$\frac{1}{v} \sim 2.53 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \quad (5.5.141)$$

così ricaviamo l'energia di Fermi:

$$\epsilon_F \sim 5.03 \cdot 10^{-13} \text{ J} \quad (5.5.142)$$

e alla corrispondente temperatura di Fermi:

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k} \sim 3.64 \cdot 10^4 \text{ K}. \quad (5.5.143)$$

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.

Se noi applicassimo la spiegazione classica a questi elettroni di conduzione, avremmo un calore specifico enorme, poiché tutti i gradi di libertà possibili per gli elettroni che si muovono conterebbero come Nk .

5.6 Gas ideale di bosoni liberi

In questo caso, per semplicità, consideriamo le formule generali per particelle di spin zero, quindi poniamo $g_s = 1$. 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:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}} \log \left(1 - z e^{-\beta \epsilon} \right) \quad (5.6.1)$$

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:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \left\{ \log(1 - z) + \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \log \left(1 - z e^{-\beta \epsilon} \right) \right\} \quad (5.6.2)$$

in termini della variabile $x = \beta \epsilon$ abbiamo:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \left\{ \log(1 - z) + \frac{V}{V_T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^{1/2} \log(1 - z e^{-x}) \right\} \quad (5.6.3)$$

integrando per parti l'integrale si scrive come:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^{1/2} \log(1 - z e^{-x}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{2}{3} d(x^{3/2}) \log(1 - z e^{-x}) \quad (5.6.4)$$

$$= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dx x^{3/2} \frac{-z e^{-x}}{1 - z e^{-x}} \quad (5.6.5)$$

$$= -\frac{1}{\Gamma(5/2)} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{\frac{e^x}{z} - 1} \quad (5.6.6)$$

$$= -g_{5/2}(z) \quad (5.6.7)$$

in cui abbiamo definito $g_\nu(z)$ detta *funzione bosonica*:

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{\frac{e^x}{z} - 1}. \quad (5.6.8)$$

Per queste relazioni vale la seguente relazione di ricorrenza:

$$z \frac{\partial g_\nu(z)}{\partial z} = g_{\nu-1}(z) \quad (5.6.9)$$

inoltre esse sono regolari e monotone crescenti nell'intervallo $z \in [0, 1]$. Vedi la figura 5.5. In tale intervallo esse ammettono la seguente rappresentazione in serie:

$$g_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^\nu} = z + \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots \quad (5.6.10)$$

quindi il potenziale grancanonico si scrive come:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \left\{ \log(1-z) - \frac{V}{V_T} g_{5/2}(z) \right\}. \quad (5.6.11)$$

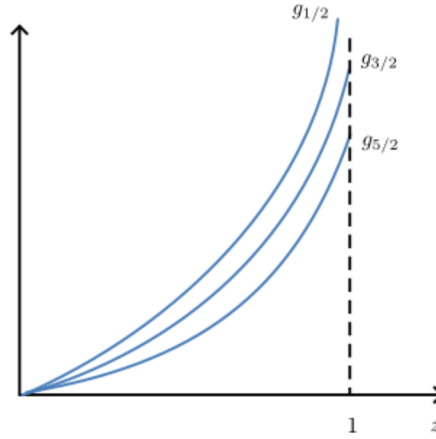


Figura 5.5

La pressione sarà:

$$p = -\frac{\bar{\omega}}{V} \quad (5.6.12)$$

$$= kT \left\{ -\frac{1}{V} \log(1-z) + \frac{1}{V_T} g_{5/2}(z) \right\} \quad (5.6.13)$$

mentre la densità è data da:

$$\frac{1}{v} = -\frac{\beta}{V} z \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \bigg|_{T,V} \quad (5.6.14)$$

$$= \frac{1}{V} \left\{ \frac{z}{1-z} + \frac{V}{V_T} z \frac{\partial g_{5/2}}{\partial z} \right\} \quad (5.6.15)$$

$$= \frac{1}{V} \left\{ \frac{z}{1-z} + \frac{V}{V_T} g_{3/2}(z) \right\} \quad (5.6.16)$$

$$= \frac{1}{V} \{N_0 + N_l\} \quad (5.6.17)$$

in cui N_0 è il numero medio di particelle nello stato fondamentale ed $N_l = \langle N \rangle - N_0$ il complesso degli stati eccitati. Possiamo invertire la relazione:

$$N_0 = \frac{z}{1-z} \quad \longrightarrow \quad z = \frac{N_0}{N_0 + 1} \quad (5.6.18)$$

per $z \rightarrow 1$ vediamo che N_0 diverge, ma può essere al massimo pari ad N nel limite termodinamico, poiché non ci possono essere più particelle nello stato fondamentale di quelle che ci sono in totale. Il primo termine nella pressione è quindi soppresso nel limite termodinamico:

$$-\frac{kT}{V} \log(1-z) \sim \frac{kT}{V} \log(N_0 + 1) \quad (5.6.19)$$

$$\leq \frac{kT}{V} \log(N + 1) \quad (5.6.20)$$

$$\sim \frac{\log N}{N} \quad (5.6.21)$$

mentre il secondo termine è intensivo. Dunque, nel limite termodinamico, in definitiva abbiamo:

$$p = \frac{kT}{V_T} g_{5/2}(z) \quad (5.6.22)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{N_0}{V} + \frac{N_l}{V} \quad (5.6.23)$$

con:

$$N_0 = \frac{z}{1-z} \quad , \quad N_l = \frac{V}{V_T} g_{3/2}(z). \quad (5.6.24)$$

Per quanto riguarda l'energia interna, la derivazione è analoga al caso fermionico, e si arriva al risultato:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} pV. \quad (5.6.25)$$

Adesso riflettiamo sul fatto che la funzione $g_{3/2}(z)$ sia limitata. Infatti, ricordando l'espressione delle funzioni bosoniche (5.6.10), esse sono funzioni monotone crescenti e il valore massimo di g_s è:

$$g_\nu(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^\nu} \equiv \zeta(\nu) \quad (5.6.26)$$

dunque in generale vale:

$$g_\nu(z) \leq g_\nu(1) = \zeta(\nu) \quad (5.6.27)$$

e si vede che in particolare abbiamo:

$$g_{3/2}(z) \leq g_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (5.6.28)$$

dunque, a fissati T e V , vi è un numero massimo di componenti negli stati eccitati:

$$N_l \leq \frac{V}{V_T} \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \quad (5.6.29)$$

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:

$$\hat{N} = \frac{V}{V_T} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (5.6.30)$$

questa condizione critica può essere espressa anche in termini della densità, o meglio ancora del parametro:

$$\eta = \frac{V_T}{v} = \frac{V_T}{V} N \quad (5.6.31)$$

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:

$$\hat{\eta} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \quad (5.6.32)$$

A fissati V, T se raggiungiamo il numero critico $\hat{N}$ e proviamo a mettere altre particelle, queste devono per forza andare nello stato fondamentale.

In più, a fissati V, N , e quindi a fissata densità, questa condizione individua la temperatura critica $\hat{T}$ tale che:

$$V_{\hat{T}} = \frac{V}{N} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = v \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (5.6.33)$$

ricordando l'espressione della lunghezza d'onda termica λ_T , scriviamo:

$$\lambda_{\hat{T}}^{3/2} = \left(\frac{h^2}{2\pi m k \hat{T}}\right)^{3/2} = v \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (5.6.34)$$

da cui troviamo:

$$\hat{T} = \frac{h^2}{2\pi m k} \left[v \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right]^{-3/2}. \quad (5.6.35)$$

Possiamo distinguere nettamente due regimi. Partiamo dal cosiddetto *regime usuale*: è il regime di bassa densità/alta temperatura in cui:

$$\eta < \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \implies z < 1 \quad (5.6.36)$$

se teniamo costanti T e V , la condizione si riduce a:

$$N < \hat{N} \quad (5.6.37)$$

se teniamo fissi V ed N , e variamo T , la condizione diventa:

$$T > \hat{T}. \quad (5.6.38)$$

In questo regime praticamente tutte le particelle sono distribuite nei livelli eccitati, secondo l'usuale statistica di Bose-Einstein:

$$N \sim N_l = \frac{V}{V_T} g_{3/2}(z) \quad (5.6.39)$$

mentre:

$$N_0 = \frac{z}{1-z} \sim 0 \quad (5.6.40)$$

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 invertendo⁴ la definizione di η :

$$z = g_{3/2}^{-1}(\eta). \quad (5.6.41)$$

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:

$$z = \eta - \frac{1}{2^{3/2}} \eta^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \eta^3 + \dots \quad (5.6.42)$$

Puoi vedere i plot in figura 5.6.

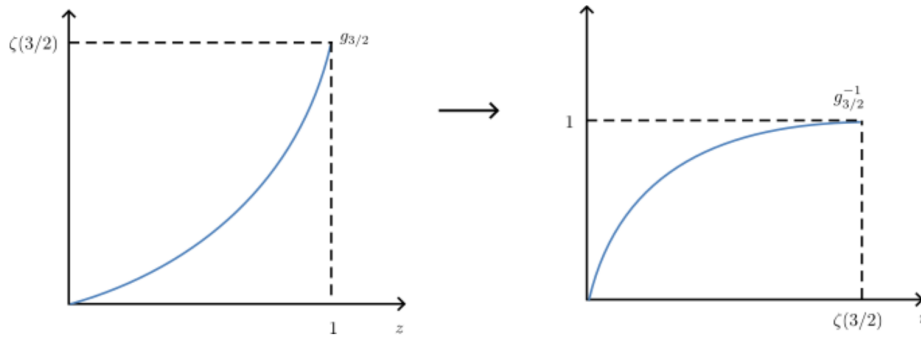


Figura 5.6

⁴La funzione $g_{3/2}(z)$ è perfettamente regolare e monotona crescente nell'intervallo $0 \leq z \leq 1$, quindi la si può invertire tranquillamente.

Adesso possiamo ricavare l'equazione di stato meccanica dalla pressione:

$$pV = kTN \frac{1}{\eta} g_{5/2}(z) \quad (5.6.43)$$

$$= kTN \frac{1}{\eta} g_{5/2} \left(g_{3/2}^{-1}(\eta) \right) \quad (5.6.44)$$

$$= kTN \frac{g_{5/2}}{g_{3/2}} \quad (5.6.45)$$

$$= kTN \sum_{l=1}^{\infty} a_l \eta^{l-1} \quad (5.6.46)$$

I coefficienti a_l possono essere calcolati dall'inversione tramite serie e si ottiene⁵:

$$a_1 = 1 \quad (5.6.47)$$

$$a_2 = -\frac{1}{2^{5/2}} \quad (5.6.48)$$

$$a_3 = \frac{1}{8} - \frac{2}{9\sqrt{3}} \quad (5.6.49)$$

$$\dots \quad (5.6.50)$$

Dunque, il membro di destra (5.6.46) assume la forma di un'equazione del viriale che per $\eta \rightarrow 0$ riproduce il risultato classico. Abbiamo quindi delle correzioni statistiche che sono analoghe a quelle che si avrebbero in presenza di un potenziale di interazione. La stessa espressione viriale compare nell'energia interna:

$$E = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}NkT \sum_{l=1}^{\infty} a_l \eta^{l-1} \quad (5.6.51)$$

per la capacità termica (**esercizio 10**) si ottiene:

$$C_{V,N} = \frac{3}{2}Nk \sum_{l=1}^{\infty} \frac{5-3l}{2} a_l \eta^{l-1} \quad (5.6.52)$$

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 . Questo apparentemente sembra in contrasto con il teorema di Nernst, perché mentre la temperatura scende, C_V aumenta a causa delle correzioni. In realtà c'è una certa temperatura critica al di sotto della quale l'espansione smette di essere valida e il comportamento cambia drasticamente, in quanto $C_{V,N}$ deve obbligatoriamente tendere a

⁵Non sono sicuro di questi coefficienti.

zero per $T \rightarrow 0$. Siamo di fronte ad un fenomeno critico. In particolare, questo cambiamento drastico avviene al valore critico $\hat{\eta}$ (o $\hat{T}$), oltre il quale si entra in un regime diverso.

Ricapitoliamo le espressioni esatte valide nel regime ordinario. Innanzitutto:

$$pV = kTN \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad (5.6.53)$$

che implica:

$$E = \frac{3}{2} kTN \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad (5.6.54)$$

si può ottenere l'espressione della capacità termica come:

$$C_{V,N} = \frac{3}{2} kN \left(\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right). \quad (5.6.55)$$

Adesso passiamo al *regime di condensazione*. Questo è il regime di alta densità/bassa temperatura e abbiamo:

$$\eta > \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \quad (5.6.56)$$

cioè $z = 1$. Tenendo fissi T e V e variando N , questo corrisponde a:

$$N > \hat{N} \quad (5.6.57)$$

mentre, tenendo fissi V e N , quindi la densità, corrisponde a:

$$T < \hat{T}. \quad (5.6.58)$$

In tale regime, nei livelli eccitati si trova il numero massimo possibile di componenti, ovvero:

$$N_l = \frac{V}{V_T} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) = N \frac{v}{V_T} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \quad (5.6.59)$$

notiamo che N_l è già espresso solo in termini di η , non dipende dalla fugacità z . A questo punto il numero di particelle negli stati eccitati non è più uguale al numero di particelle totali, ma è una frazione delle particelle totali. La frazione di componenti eccitate è dunque data da ($\eta > \hat{\eta} = \zeta(3/2)$):

$$\frac{N_l}{N} = \frac{\zeta(3/2)}{\eta} = \frac{\hat{\eta}}{\eta}. \quad (5.6.60)$$

I componenti rimanenti condensano nello stato fondamentale:

$$N_0 = N - N_l = N - N \frac{\zeta(3/2)}{\eta} \quad (5.6.61)$$

per cui la frazione di componenti nello stato fondamentale è:

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{\zeta(3/2)}{\eta} = 1 - \frac{\hat{\eta}}{\eta}. \quad (5.6.62)$$

Tenendo conto che nel regime ordinario si ha $\eta < \hat{\eta}$ si ha:

$$\frac{N_l}{N} = 1 \quad (5.6.63)$$

quindi l'andamento delle frazioni eccitate è quello descritto in figura 5.7.

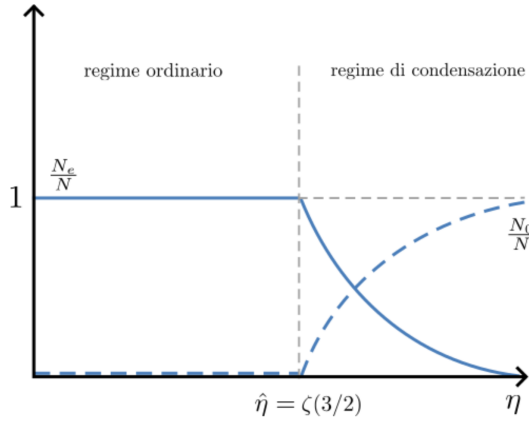


Figura 5.7

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 (N_l/N delle componenti sono in questa fase); e quella "condensata" in cui tutte le particelle sono nello stato fondamentale (N_0/N delle componenti sono in questa fase). Le due fasi coesistono, ma man mano che η cresce, prevale la fase condensata. Questa transizione di fase non avviene in modo brusco.

In questo regime la fugacità z si ricava invertendo la relazione:

$$N_0 = \frac{z}{1-z} \implies z = \frac{N_0}{N_0 + 1} \quad (5.6.64)$$

nel limite termodinamico si ha $N_0 \rightarrow \infty$ per cui:

$$z \sim 1 \quad (5.6.65)$$

e l'andamento della fugacità è raffigurato in figura 5.8.

La pressione p :

$$p = \frac{kT}{V_T} g_{5/2}(z) \quad (5.6.66)$$

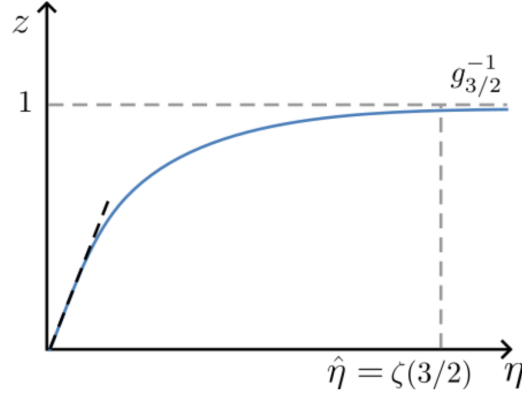


Figura 5.8

in questo regime, $z \sim 1$, è data semplicemente da:

$$p = \frac{kT}{V_T} g_{5/2}(z \sim 1) = \frac{kT}{V_T} \zeta\left(\frac{5}{2}\right). \quad (5.6.67)$$

L'equazione di stato si ottiene moltiplicando per V e si può riscrivere come:

$$pV = kTN \frac{V}{N} \frac{1}{V_T} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = kTN \frac{1}{\eta} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad (5.6.68)$$

valida per $\eta > \hat{\eta}$. Al valore critico si ha:

$$pV \Big|_{\hat{\eta}} = kTN \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad (5.6.69)$$

che è lo stesso valore limite che si ottiene dall'espressione valida nel regime "usuale". Quindi la quantità pV/NkT è continua ovunque, incluso nel punto critico $\hat{\eta}$ e lo si può vedere in figura 5.9. Dal punto critico in poi scende come un'iperbole (va giù come $1/\eta$).

Deriviamo anche l'andamento dell'energia interna:

$$E = \frac{3}{2} pV \sim \frac{3}{2} kTN \frac{1}{\eta} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad (5.6.70)$$

e notiamo che le precedenti due espressioni possono essere riscritte come:

$$pV = kTN_l \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad (5.6.71)$$

$$E = \frac{3}{2} kTN_l \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad (5.6.72)$$

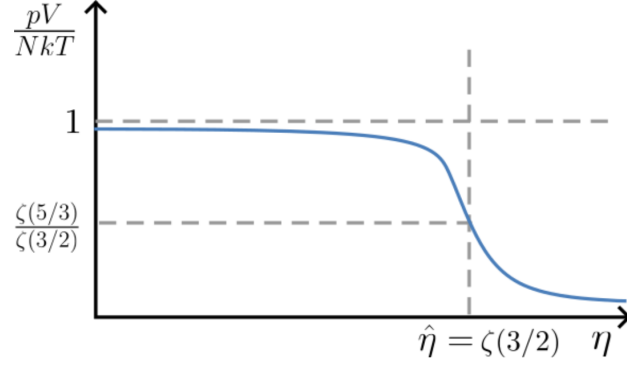


Figura 5.9

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 $\epsilon_0 = 0$. Le particelle nello stato fondamentale non contribuiscono alla pressione, quindi man mano che diminuisce la frazione di particelle nello stato eccitato, diminuisce la pressione.

Per quanto riguarda la capacità termica $C_{V,N}$ data da:

$$C_{V,N} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (5.6.73)$$

partiamo dall'espressione dell'energia:

$$E = \frac{3}{2} kTN \frac{1}{\eta} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad (5.6.74)$$

$$= \frac{3}{2} kTN \frac{v}{V_T} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad (5.6.75)$$

con V, N e quindi v costante, siccome:

$$V_T = \lambda_T^3 = \text{cost} \cdot T^{-3/2} \quad (5.6.76)$$

abbiamo:

$$E = \text{cost} \cdot T^{5/2} \quad (5.6.77)$$

e quindi:

$$C_{V,N} = \frac{5}{2} \frac{E}{T} \quad (5.6.78)$$

$$= \frac{3}{2} kN \frac{5}{2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{1}{\eta}. \quad (5.6.79)$$

Nel punto critico $\eta = \hat{\eta} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$ abbiamo:

$$C_{V,N} = \frac{3}{2} kN \cdot \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad (5.6.80)$$

quindi la capacità termica è continua al punto critico. L'espressione trovata è la stessa che si ottiene dall'espansione viriale, per $\eta \rightarrow \hat{\eta}^-$ nel regime "usuale". Quindi il grafico è quello in figura 5.10. La presenza di una cuspidè in $\eta = \hat{\eta}$ indica che la derivata della capacità termica è discontinua.

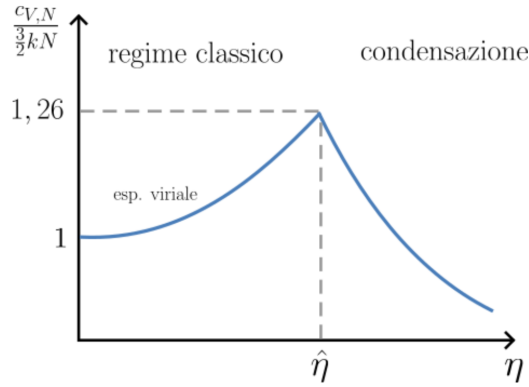


Figura 5.10

Spesso (anche per il confronto con i dati sperimentali) si considera un sistema con V, N (e quindi densità $1/v$) fissati e si considera la dipendenza da T delle varie quantità termodinamiche. Abbiamo:

$$\eta = \frac{V_T}{v} = \frac{\lambda_T^3}{v} = c \cdot T^{-3/2} \quad (5.6.81)$$

dove:

$$c = \left(\frac{h^2}{2\pi m k} \right)^{3/2} \frac{1}{v}. \quad (5.6.82)$$

Il valore critico $\hat{\eta}$ individua la temperatura critica $\hat{T}$:

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \hat{\eta} = c \hat{T}^{-3/2} \implies c = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \hat{T}^{3/2}. \quad (5.6.83)$$

Dunque, possiamo anche scrivere:

$$\eta = \left(\frac{\hat{T}}{T} \right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (5.6.84)$$

ed ottenere in questo modo i grafici in funzione di $T/\hat{T}$; vedi la figura 5.11.

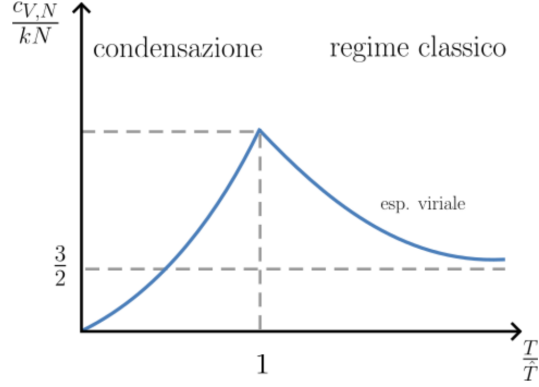


Figura 5.11

L'andamento della figura 5.11 è molto simile al grafico del calore specifico dell'elio liquido ${}^4\text{He}$ (figura 7.5 del Pathria Bring forward what is true. Write it so that it is clear. Defend it to your last breath.Pathria); vedi la figura 5.12.

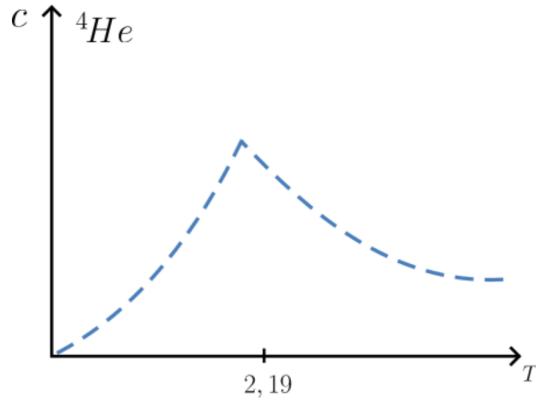


Figura 5.12

Già nel 1938 London suggerì che questa singolarità a $T \sim 2.19$ K fosse spiegabile in termini di Bose-Einstein condensation. In effetti, se si sostituiscono nella (5.6.35) i valori appropriati dell'elio ${}^4\text{He}$:

$$m = 6.65 \cdot 10^{-22} \text{ g} \quad , \quad V_{mol} = 27.6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (5.6.85)$$

si ottiene:

$$\hat{T} = \frac{h^2}{2\pi m k} \left(v \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \right)^{-2/3} \approx 3.13 \text{ K} \quad (5.6.86)$$

che non è molto lontano da 2.19 K. L'interpretazione di questa transizione dell'elio liquido come BEC è in accordo con il modello empirico semi-fenomenologico di Tisza (1938) basato sul fatto che le caratteristiche di una transizione di questo tipo dovessero corrispondere alla coesistenza di due fasi fluide diverse. Le due fasi sono quelle "normale" e quella "condensata" che compare per $T = \hat{T}$ e diviene prevalente man mano che T scende.

5.7 Il gas di fotoni e spettro del corpo nero

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. Dato che stiamo parlando di particelle massless, la situazione è un po' diversa da quella dei bosoni liberi studiati precedentemente, quindi non rientriamo nella Bose-Einstein-Condensation.

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 $\vec{k}$ (*relazione di dispersione*), tale che:

$$\omega = c |\vec{k}| = ck. \quad (5.7.1)$$

In più sappiamo che il fotone ha due stati di elicità che corrispondono alle due possibili polarizzazioni trasverse indipendenti delle onde elettromagnetiche; dunque $g = 2$. La degenerazione di fotoni con la stessa energia $\hbar\omega$ è dunque data da:

$$g(\omega) = 2 \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (5.7.2)$$

la derivazione è del tutto analoga a quella fatta per il modello di Debye, con la sostituzione $v_T \rightarrow c$. 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:

$$\bar{\omega} = kT \int_0^\infty d\omega g(\omega) \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (5.7.3)$$

$$= \frac{kTV}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (5.7.4)$$

da tale potenziale possiamo ricavare le quantità termodinamiche. La pressione è data da:

$$p = -\frac{\bar{\omega}}{V} \quad (5.7.5)$$

$$= -\frac{kT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (5.7.6)$$

integrando per parti otteniamo:

$$p = -\frac{kT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{1}{3} d(\omega^3) \log(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \quad (5.7.7)$$

$$= \frac{kT}{3\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^3 \frac{\beta \hbar e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (5.7.8)$$

in cui i termini di bordo si annullano; cambiando variabile a:

$$x = \beta \hbar \omega \quad (5.7.9)$$

e ricordando $\beta = 1/(kT)$ otteniamo:

$$p = \frac{k^4 T^4}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty dx x^3 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \quad (5.7.10)$$

l'integrale che compare, che possiamo chiamare D , è lo stesso che abbiamo analizzato nel modello di Debye della sezione §4.3.19, e per il quale avevamo trovato:

$$D = \frac{\pi^4}{15}. \quad (5.7.11)$$

Potremmo vedere D anche in termini di funzioni bosoniche:

$$D = \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (5.7.12)$$

$$= \Gamma(4) \frac{1}{\Gamma(4)} \int_0^\infty dx \frac{x^{4-1}}{e^x - 1} \quad (5.7.13)$$

$$= \Gamma(4) g_4(z = 1) \quad (5.7.14)$$

$$= \Gamma(4) \zeta(4) \quad (5.7.15)$$

$$= \frac{\pi^4}{15}. \quad (5.7.16)$$

In definitiva, la pressione all'interno della cavità è:

$$p = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4 \quad (5.7.17)$$

la costante di proporzionalità (che comprende tutte le costanti universali di natura, tranne G) viene usualmente scritta come:

$$p = \frac{4}{3c} \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} \quad (5.7.18)$$

dove σ è la *costante di Stefan Boltzmann*. L'energia interna si può calcolare come:

$$\langle E \rangle = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \frac{\partial}{\partial \beta} (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \quad (5.7.19)$$

$$= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \hbar \omega \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (5.7.20)$$

dal confronto con la pressione vediamo che:

$$\langle E \rangle = 3pV \quad (5.7.21)$$

vediamo che non abbiamo più $\langle E \rangle = \frac{3}{2}pV$, e la densità di energia all'interno della cavità vale dunque:

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{4}{c} \sigma T^4 \quad (5.7.22)$$

ma possiamo riscrivere la densità di energia come:

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \quad , \quad \rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (5.7.23)$$

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**.

Quindi la densità di energia totale all'interno del corpo nero è distribuita in onde di frequenza diversa. Pertanto ci possiamo chiedere qual è la densità di energia presente all'interno del corpo nero a seconda della frequenza.

In realtà però non misuriamo direttamente la densità di energia che sta all'interno del corpo nero, ma guardiamo la radiazione emessa dal corpo nero.

Invece, il flusso di energia per unità di frequenza e di area al foro che sfugge da un piccolo foro nella cavità è dato da⁶:

$$I(\omega) = \frac{c}{4} \rho(\omega) \quad (5.7.24)$$

l'intensità totale di energia emessa per unità di frequenza è allora:

$$\varepsilon = \int_0^\infty d\omega I(\omega) \quad (5.7.25)$$

$$= \frac{c}{4} \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \quad (5.7.26)$$

$$= \frac{c}{4} \frac{\langle E \rangle}{V} \quad (5.7.27)$$

$$= \sigma T^4 \quad (5.7.28)$$

che chiamiamo *emissività* ed è la quantità che ci permette di determinare sperimentalmente la costante di Stefan Boltzmann.

Dato che il numero di fotoni può variare, noi possiamo chiederci quanto vale il numero medio di fotoni $\langle N \rangle$; tale valore è dato da:

$$\langle N \rangle = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (5.7.29)$$

$$= V \int_0^\infty d\omega u(\omega) \quad (5.7.30)$$

⁶Puoi rivedere le note di MQ1, in cui teniamo conto che l'energia si propaga con energia c , inoltre occorre integrare sugli angoli possibili di uscita.

dove indichiamo la densità di fotoni per frequenza $u(\omega)$:

$$u(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (5.7.31)$$

che dal confronto con la densità di energia per frequenza (5.7.23) vediamo:

$$\rho(\omega) = \hbar \omega u(\omega) \quad (5.7.32)$$

come deve essere dato che ogni fotone contribuisce con un quanto di energia $\hbar \omega$. Esplicitamente segue da $\langle N \rangle$ che⁷:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{k^3 T^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} \quad (5.7.34)$$

$$= \frac{2 \zeta(3) k^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} T^3 \quad (5.7.35)$$

quindi otteniamo l'equazione di stato meccanica:

$$pV = \frac{\zeta(4)}{\zeta(3)} \langle N \rangle kT. \quad (5.7.36)$$

Quindi l'equazione di stato meccanica non è più quella classica, ma è corretta da un fattore.

5.8 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 (storicamente tale metodo precede quello della QFT). Tale metodo prende il nome di "Cluster Expansion"⁸.

⁷In cui o ti accorgi della rappresentazione integrale della $\zeta(3)$, oppure tramite gli stessi conti fatti per D , in relazione con le funzioni bosoniche, trovi che:

$$\int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} = 2\zeta(3). \quad (5.7.33)$$

⁸Noi per semplicità, ci fermiamo solo al primo ordine perturbativo, considerando un gas classico, in modo da concentrarci solo sull'interazione, senza dover includere l'indistinguibilità.

Consideriamo un sistema di N particelle identiche, di massa m , con hamiltoniana:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i<j} u_{ij} \quad (5.8.1)$$

e assumiamo che il potenziale di interazione dipenda solo dal modulo della distanza reciproca:

$$r_{ij} = |\vec{q}_i - \vec{q}_j| \quad (5.8.2)$$

e trattiamo questo sistema classicamente, in modo perturbativo, e per tale scopo assumiamo che le interazioni siano piccole rispetto l'energia termica. La funzione di partizione canonica è quindi:

$$Z_{(N)} = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}} e^{-\beta H} \quad (5.8.3)$$

$$= \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{h^{3N}} \exp\left\{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}\right\} \int d^{3N}q \exp\left\{-\beta \sum_{i<j} u_{ij}\right\} \quad (5.8.4)$$

in cui l'integrale sui momenti è fattorizzato ed è lo stesso già calcolato per il gas ideale (vedi la sezione §4.3.8, ma è semplicemente un'integrale gaussiano):

$$\int \frac{d^{3N}q}{h^{3N}} \exp\left\{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}\right\} = \left(\frac{1}{V_T}\right)^N \quad (5.8.5)$$

mentre l'integrale sulle posizioni, che è detto "integrale di configurazione", risulta:

$$C_{(N)} = \int d^{3N}q \exp\left\{-\beta \sum_{i<j} u_{ij}\right\} \quad (5.8.6)$$

$$= \int d^{3N}q \prod_{i<j} \exp\{-\beta u_{ij}\} \quad (5.8.7)$$

per il quale notiamo che, poiché l'integrando (esponenziale) è sempre positivo:

$$C_{(N)} \geq 0. \quad (5.8.8)$$

Nel caso ideale, cioè in assenza di interazioni, $u_{ij} = 0$, si ha quindi:

$$C_{(N)} = \int d^{3N}q = V^N \quad (5.8.9)$$

ma nel caso interagente conviene introdurre:

$$f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1 \quad (5.8.10)$$

in modo che $f_{ij} \rightarrow 0$ nel limite libero, poiché $u_{ij} \rightarrow 0$, ossia $f_{ij} \ll 1$ 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 :

$$C_{(N)} = \int d^{3N}q \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \quad (5.8.11)$$

$$= \int d^{3N}q \left(1 + \sum f_{ij} + \sum f_{ij} f_{jk} + \dots \right). \quad (5.8.12)$$

Il primo termine è il caso in cui non abbiamo nessuna f , quindi non c'è nessuna dipendenza dall'interazione e ritroviamo il risultato non interagente. Dopo il primo termine iniziano le correzioni: il secondo termine è dato dalla somma su tutte le possibilità di f_{ij} , il termine successivo è dato da una coppia di f e così via. 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 5.13.

$$\begin{aligned} \textcircled{i} &= \int d^3 q_i, & \textcircled{i} - \textcircled{j} &= \int d^3 q_i d^3 q_j f_{ij} \\ \textcircled{i} - \textcircled{j} - \textcircled{k} &= \int d^3 q_i d^3 q_j d^3 q_k f_{ij} f_{jk} \end{aligned}$$

Figura 5.13

Ci limitiamo al primo ordine non banale, cioè l'ordine 2, così che:

$$C_{(N)} = \underbrace{\int d^{3N}q}_{V^N} + \sum_{i < j} \underbrace{\int d^{3N-2}q}_{V^{N-2}} \int d^3 q_i d^3 q_j f_{ij} + \dots \quad (5.8.13)$$

in cui le variabili i, j sono integrate, quindi sono mute, perciò danno lo stesso contributo per qualsiasi f_{ij} e per questo possiamo scegliere $i = 1$ e $j = 2$:

$$C_{(N)} = V^N \left\{ 1 + \binom{N}{2} \frac{1}{V^2} \int d^3 q_1 d^3 q_2 f_{12} + \dots \right\} \quad (5.8.14)$$

in cui $\binom{N}{2}$ indica il numero delle possibili coppie. Per comodità possiamo introdurre la quantità:

$$b_2 = \frac{1}{2V V_T} \int d^3 q_1 d^3 q_2 f_{12} \quad (5.8.15)$$

e riscrivere:

$$C_{(N)} = V^N \left\{ 1 + N(N-1) \frac{V_T}{V} b_2 + \dots \right\}. \quad (5.8.16)$$

Se inseriamo (5.8.16) dentro la funzione di partizione abbiamo:

$$Z_{(N)} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^N \left\{ 1 + N(N-1) \frac{V_T}{V} b_2 + \dots \right\} \quad (5.8.17)$$

in cui possiamo vedere il risultato per il gas ideale e la prima correzione. La forma specifica del potenziale di interazione è ciò che determina il valore di b_2 . Quindi il modello microscopico entra nel valore del coefficiente b_2 .

Se, al posto di considerare il primo ordine, volessimo tenere anche le correzioni successive (noi non lo facciamo), allora sarebbe conveniente considerare l'ensemble grancanonico⁹ e costruire:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{(N)} \quad (5.8.18)$$

in cui $z = e^{\beta\mu}$ la fugacità. Troviamo:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^N \left\{ 1 + N(N-1) \frac{V_T}{V} b_2 + \dots \right\} \quad (5.8.19)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{V_T} \right)^N + b_2 \sum_{N=2}^{\infty} \frac{z^N}{(N-2)!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^{N-1} + \dots \quad (5.8.20)$$

è facile vedere che, all'ordine considerato, questa espressione coincide con:

$$Q = \exp \left\{ z \frac{V}{V_T} (1 + b_2 z + \dots) \right\}. \quad (5.8.21)$$

Infatti, quest'espressione ci dà:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{V_T} \right)^N (1 + b_2 z + \dots)^N \quad (5.8.22)$$

$$\sim \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{V_T} \right)^N (1 + N b_2 z + \dots) \quad (5.8.23)$$

$$\sim \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{V_T} \right)^N + b_2 \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^{N+1}}{(N-1)!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^N + \dots \quad (5.8.24)$$

⁹Limitandoci alla prima correzione potremmo benissimo derivare l'equazione di stato direttamente nel canonico, ma seguiamo quanto usualmente presente sui testi di riferimento.

e ponendo $M = N + 1$ nel secondo termine (così da avere le stesse potenze di z) abbiamo:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{V_T} \right)^N + b_2 \sum_{M=2}^{\infty} \frac{z^M}{(M-2)!} \left(\frac{V}{V_T} \right)^{M-1} + \dots \quad (5.8.25)$$

Possiamo quindi scrivere il potenziale grancanonico come:

$$\bar{\omega} = -kT \log Q \quad (5.8.26)$$

$$= -kT z \frac{V}{V_T} (1 + b_2 z + \dots) \quad (5.8.27)$$

la pressione è semplicemente:

$$p = -\frac{\bar{\omega}}{V} = \frac{kT}{V_T} z (1 + b_2 z + \dots) \quad (5.8.28)$$

il numero medio di componenti:

$$\langle N \rangle = -\beta z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (5.8.29)$$

$$= z \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{V}{V_T} (z + b_2 z^2 + \dots) \right\} \quad (5.8.30)$$

$$= \frac{V}{V_T} (z + 2b_2 z^2 + \dots). \quad (5.8.31)$$

Possiamo scrivere quest'ultima relazione come:

$$\eta = \frac{\langle N \rangle}{V} V_T \quad (5.8.32)$$

$$= \frac{V_T}{v} \quad (5.8.33)$$

$$= z + 2b_2 z^2 + \dots \quad (5.8.34)$$

che possiamo semplicemente invertire, per ritornare nel setup canonico:

$$z = \eta - 2b_2 \eta^2 + \dots \quad (5.8.35)$$

Inserendo questa espressione di z la pressione diviene:

$$p = \frac{kT}{V_T} (\eta - 2b_2 \eta^2 + \dots) (1 + b_2(\eta + \dots) + \dots) \quad (5.8.36)$$

$$= \frac{kT}{V_T} (1 - b_2 \eta + \dots) \quad (5.8.37)$$

da cui segue l'equazione di stato:

$$pV = kT \langle N \rangle \frac{V}{\langle N \rangle} \frac{1}{V_T} \eta (1 - b_2 \eta) \quad (5.8.38)$$

$$= kT \langle N \rangle \left(1 - b_2 \frac{V_T}{v} + \dots \right). \quad (5.8.39)$$

In generale, considerando le correzioni di ordine più alto, si ha l'*espansione viriale*:

$$pV = kT \langle N \rangle \sum_{l=1}^{\infty} a_l (\eta)^{l-1} \quad (5.8.40)$$

$$= kT \langle N \rangle \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{V_T}{v} \right)^{l-1} \quad (5.8.41)$$

con i coefficienti viriali a_l dati da:

$$a_1 = 1 \quad , \quad a_2 = -b_2 \quad , \quad \dots \quad (5.8.42)$$

Si può dimostrare che a_l è determinato dai clusters con ordine fino ad l . Quindi, se decidiamo di fermarci ad un ordine l nella sommatoria, allora consideriamo i cluster fino a quell'ordine.

Quindi, abbiamo trovato che l'effetto dell'interazione è quello di diminuire pV , perché tendono a formare stati legati e fare meno pressione.

Calcoliamo il secondo coefficiente del viriale, a_2 , per la tipica interazione intermolecolare che ha la forma tipica raffigurata in figura 5.14a.

Un'espressione semi-empirica è quella data da Lennard-Jones:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.8.43)$$

in cui ε è l'energia tipica per il potenziale. A corto raggio prevale il primo termine positivo, dopodichè inizia a prevalere il secondo termine negativo. Questa espressione ha un minimo di valore $-\varepsilon$ in $r_0 = 2^{1/6}\sigma$. Noi però utilizzeremo un'approssimazione più forte, comunque adeguata all'uso nell'ambito statistico, che consiste nel rimpiazzare la parte repulsiva con un muro repulsivo:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -\mu_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 & r \geq r_0 \end{cases} \quad (5.8.44)$$

che ha la forma di un hardcore (un volume escluso) più un'interazione attrattiva (vedi la figura 5.14b).

Con questo potenziale possiamo calcolare (con il cluster 1-2):

$$b_2 = \frac{1}{2V V_T} \int d^3q_1 d^3q_2 f_{12}(r_{12}) \quad (5.8.45)$$

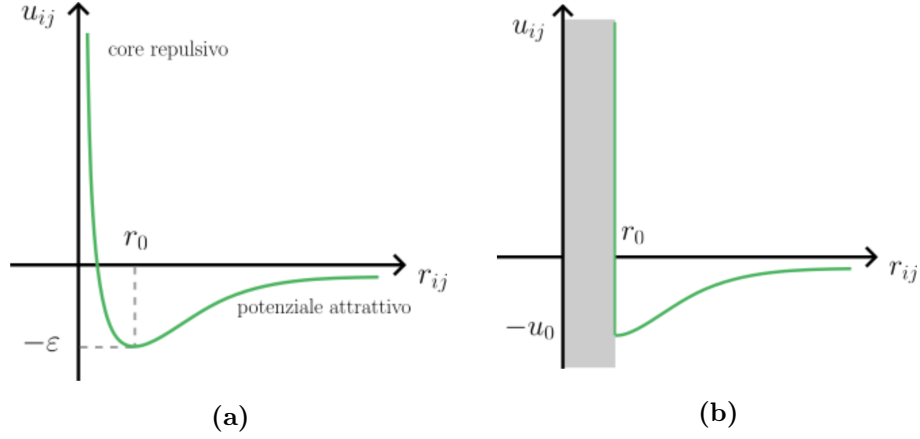


Figura 5.14

dato che il potenziale dipende solo dalla posizione reciproca, ci conviene fare il cambio di variabili (che ha Jacobiano unitario):

$$\vec{q}_{cm} = \frac{1}{2} (\vec{q}_1 + \vec{q}_2) \quad , \quad \vec{x} = \vec{q}_1 - \vec{q}_2 \quad (5.8.46)$$

troviamo che:

$$\int d^3 q_1 d^3 q_2 f_{12}(r_{12}) = \int d^3 q_{cm} \int d^3 x f(r) \quad (5.8.47)$$

$$= V \int d^3 x f(r) \quad (5.8.48)$$

e quindi che:

$$b_2 = \frac{1}{2 V_T} \int d^3 x f(r) \quad (5.8.49)$$

$$= \frac{1}{2 V_T} \int d^3 x \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) \quad (5.8.50)$$

visto che dipende solo da r , possiamo passare in coordinate polari:

$$b_2 = \frac{2\pi}{V_T} \int_0^\infty dr r^2 \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right). \quad (5.8.51)$$

Tenendo conto della forma del potenziale, abbiamo:

$$b_2 = \frac{2\pi}{V_T} \left\{ - \int_0^{r_0} dr r^2 + \int_{r_0}^\infty dr r^2 \left(e^{\beta u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6} - 1 \right) \right\}. \quad (5.8.52)$$

Nel regime in cui l'interazione è molto piccola:

$$\beta u_0 = \frac{u_0}{kT} \ll 1 \quad (5.8.53)$$

cioè per alte temperature/basse densità, il secondo integrale si può approssimare come:

$$e^{\beta u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6} - 1 \sim \beta u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \quad (5.8.54)$$

e di conseguenza abbiamo:

$$b_2 \sim \frac{2\pi}{V_T} \left\{ -\frac{1}{3} r_0^3 + \beta u_0 r_0^6 \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^4} \right\} \quad (5.8.55)$$

$$\sim \frac{2\pi}{V_T} \left\{ -\frac{1}{3} r_0^3 + \beta u_0 \left(-\frac{1}{3} \right) \frac{1}{r^3} \Big|_{r_0}^{\infty} \right\} \quad (5.8.56)$$

$$= -\frac{2\pi}{3 V_T} r_0^3 (1 - \beta u_0). \quad (5.8.57)$$

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:

$$pV = kT \langle N \rangle \left(1 + \frac{2\pi}{3 V_T} r_0^3 \left(1 - \frac{u_0}{kT} \right) \frac{V_T}{v} \right) \quad (5.8.58)$$

$$= kT \langle N \rangle \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \left(1 - \frac{u_0}{kT} \right) \right). \quad (5.8.59)$$

Per quanto vi siano forti approssimazioni in questa derivazione l'equazione di stato che abbiamo ottenuto è equivalente all'equazione di Van der Waals, che è fenomenologicamente valida nel regime considerato. Riscriviamo l'equazione di stato come:

$$p = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} - \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \frac{u_0}{kT} \right) \quad (5.8.60)$$

$$p + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3 u_0}{v^2} = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \right). \quad (5.8.61)$$

Siccome abbiamo assunto una bassa densità, il volume disponibile v per ogni particella dev'essere molto più grande del volume escluso r_0^3 , quindi:

$$r_0^3 \ll v \implies \frac{r_0^3}{v} \ll 1 \quad (5.8.62)$$

e si può vedere che:

$$p + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3 u_0}{v^2} \sim \frac{kT}{v} \left(1 - \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \right)^{-1} \quad (5.8.63)$$

$$= \frac{kT}{v} \frac{v}{v - \frac{2\pi}{3} r_0^3}. \quad (5.8.64)$$

In definitiva quindi abbiamo:

$$\left(p + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3 u_0}{v^2}\right) \left(v - \frac{2\pi}{3} r_0^3\right) = kT \quad (5.8.65)$$

cioè che:

$$\left(p + \frac{A}{v^2}\right) (v - B) = kT \quad (5.8.66)$$

in cui abbiamo scritto:

$$A = \frac{2\pi}{3} r_0^3 u_0 \quad , \quad B = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \quad (5.8.67)$$

Quella che abbiamo trovato è proprio l'equazione di stato di Van der Waals (2.10.52). Infatti avevamo scritto quest'ultima (in cui avevamo messo il numero di moli = 1) come:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = NkT. \quad (5.8.68)$$

Possiamo riscrivere il tutto come:

$$\left(p + \frac{A}{v^2}\right) N(v - B) = NkT \quad (5.8.69)$$

in cui abbiamo:

$$A = \frac{a}{N^2} \quad , \quad B = \frac{b}{N}. \quad (5.8.70)$$

Ricordiamo che l'interpretazione del parametro B era quello di volume per particella "escluso" a causa del size finito delle molecole (b è il volume escluso totale). 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:

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_0}{2}\right)^3 = \frac{B}{N}. \quad (5.8.71)$$

Il parametro A era attribuito all'effetto dell'interazione attrattiva, e questo è confermato dalla proporzionalità con u_0 .

L'equazione di Van der Waals è dunque ottenuta da un'espansione perturbativa al primo ordine, quindi valida solo a temperature molto alte.

Se volessimo spostarci a temperature più basse dovremmo incorporare correzioni successive che modificherebbero via via l'equazione di stato e alla fine la vera equazione (che dovrebbe essere ricavata in maniera non perturbativa) dovrebbe mostrarci addirittura una transizione di fase.

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:

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T,N} \leq 0 \quad (5.8.72)$$

violazione che va curata con la costruzione di Maxwell, che corrisponde alla comparsa di una nuova fase.

La transizione di fase non può venire catturata semplicemente da un'espansione perturbativa, nemmeno andando ad ordini più alti nell'espansione. Per ricavare esplicitamente le transizioni di fase dalla descrizione meccanico-statistica sono necessarie soluzioni esatte, o quanto meno metodi non perturbativi. I primi risultati importanti riguardo alla spiegazione delle transizioni di fase furono ottenuti nell'ambito delle transizioni ferromagnetiche, con il modello di Ising.

Capitolo 6

Transizioni di fase del secondo ordine

6.1 I teoremi di Lee e Yang e Transizioni di fase

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 $V \rightarrow \infty$.

Per semplicità consideriamo il caso classico, ma con le stesse ipotesi anche la trattazione quantistica darebbe risultati simili.

Ritorniamo all'espressione della funzione di partizione canonica per il gas interagente:

$$Z_{(N)} = \frac{1}{N!} \frac{1}{V_T^N} C_{(N)} \quad (6.1.1)$$

con $C_{(N)}$ è l'integrale di configurazione (5.8.7). La funzione di partizione grancanonica è quindi:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{z}{V_T} \right)^N C_{(N)} \quad (6.1.2)$$

in cui conviene introdurre la variabile:

$$y = \frac{z}{V_T} = \frac{e^{\beta \mu}}{V_T} \quad (6.1.3)$$

in termini della quale:

$$Q(T, V, y) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N}{N!} C_{(N)}. \quad (6.1.4)$$

Assumiamo che il potenziale intermolecolare abbia un core repulsivo, come in figura 5.14; 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:

$$C_{(N)} = 0 \quad \text{se } N > M \quad (6.1.5)$$

dove il numero massimo è $M \sim V/v_0$. Per V finito, dunque, la funzione grancanonica Q è un polinomio di grado M in y :

$$Q = \sum_{N=0}^M \frac{y^N}{N!} C_{(N)} \quad (6.1.6)$$

il termine di ordine y^0 è 1, e i coefficienti $C_{(N)}$ sono tutti positivi. Di conseguenza, la regione fisica si ha per y reale positivo, dato che si tratta di un esponenziale diviso per un volume ($y \in \mathbb{R}^+$). Ma un polinomio che ha tutti coefficienti positivi non ha nessuna radice reale positiva. Quindi:

$$Q > 1 \quad , \quad y \frac{\partial Q}{\partial y} > 1. \quad (6.1.7)$$

Inoltre, per il teorema fondamentale dell'algebra, il polinomio Q si può fattorizzare nel piano complesso $\mathbb{C}$:

$$Q = \prod_{i=1}^M \left(1 - \frac{y}{y_i}\right) \quad (6.1.8)$$

e nessuna delle radici y_i può essere reale e positiva.

Poichè il potenziale grancanonico è dato da:

$$\bar{\omega} = -kT \log Q \quad (6.1.9)$$

la pressione si può scrivere come:

$$p = -\frac{\bar{\omega}}{v} \implies \frac{p}{kT} = \frac{1}{V} \log Q. \quad (6.1.10)$$

La densità sarà data da:

$$\frac{1}{v} = \frac{\langle N \rangle}{V} = -\frac{1}{kT} \frac{1}{V} z \left. \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial z} \right|_{T,V} \quad (6.1.11)$$

siccome $y = z/V_T$, allora:

$$z \frac{\partial}{\partial z} \left(\dots \right)_{T,V} = y \frac{\partial}{\partial y} \left(\dots \right)_{T,V} \quad (6.1.12)$$

e per cui:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} y \frac{\partial}{\partial y} \log Q \bigg|_{T,V}. \quad (6.1.13)$$

Da queste espressioni, e dalla definizione di Q , segue che pressione e densità sono funzioni regolari di y , e che:

$$p > 0 \quad , \quad \frac{1}{v} > 0 \quad , \quad \frac{\partial p}{\partial y} > 0 \quad , \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{v} \right) > 0. \quad (6.1.14)$$

In più possiamo vedere che p e v sono legate dalla relazione:

$$\frac{1}{v} = y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{p}{kT} \right). \quad (6.1.15)$$

Possiamo formalmente vedere ora y come funzione dipendente da (T, V, N) , ritornando al punto di vista canonico. Dalle proprietà precedenti segue (**esercizio 11**) la condizione di stabilità:

$$\frac{\partial p}{\partial v} < 0 \quad (6.1.16)$$

è sempre soddisfatta. Le proprietà che abbiamo visto sono valide poiché le varie funzioni e le loro derivate sono prive di singolarità.

Quindi, abbiamo visto che se siamo a volume finito, dunque con Q polinomio, non vediamo nessuna transizione di fase! Le cose cambiano quando il volume è infinito, perché di conseguenza il numero di particelle non sarà più limitato ad M e Q passerà da polinomio a serie. Pertanto Q potrebbe sviluppare delle singolarità.

Consideriamo quindi il limite termodinamico $V \rightarrow \infty$. Avremo:

$$\frac{p}{kT} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \log (Q(T, V, y)) \right) \quad (6.1.17)$$

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} y \frac{\partial}{\partial y} \log Q(T, V, y) \right) \quad (6.1.18)$$

in generale, il limite $V \rightarrow \infty$ e la derivazione rispetto a y non è detto che commutino. Infatti in generale:

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} y \frac{\partial}{\partial y} \log (T, V, y) \right) \quad (6.1.19)$$

$$\neq y \frac{\partial}{\partial y} \left(\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \log (Q(T, V, y)) \right) \quad (6.1.20)$$

$$\implies \frac{1}{v} \neq y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{p}{kT} \right) \quad (6.1.21)$$

dunque in generale non possiamo più arrivare alla conclusione (6.1.16), che a V finito è valida e necessaria per stabilire le proprietà precedentemente viste.

Tuttavia, Lee e Yang hanno mostrato, per i tipi di interazioni che stiamo considerando, che ci sono delle regioni del piano complesso in cui il limite per $V \rightarrow \infty$ e la derivata rispetto y commutano. In particolare hanno dimostrato i seguenti teoremi:

- Se $y \in R^+$, quindi per valori fisici di y , 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 abbia una forma così strana da crescere più rapidamente di $V^{2/3}$). In questo modo la pressione si "comporta bene".
- 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:

$$\frac{1}{V} \log Q \quad , \quad y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{V} \log Q \right) \quad (6.1.22)$$

$$\left(y \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \left(\frac{1}{V} \log Q \right) \quad , \quad \dots \quad (6.1.23)$$

tendono a funzioni ben definite, analitiche in y , cioè prive di singolarità. Vedi la figura 6.1. In R , il limite $V \rightarrow \infty$ e la derivazione $y \frac{\partial}{\partial y}$ commutano.

Pertanto, in R vale, come nel caso di V finito, che il limite $V \rightarrow \infty$ e la derivata $y \frac{\partial}{\partial y}$ commutano, e di conseguenza vale la relazione:

$$\frac{1}{v} = y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{p}{kT} \right). \quad (6.1.24)$$

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.

Dunque:

- Per V finito, abbiamo detto che non ci sono mai radici sull'asse reale positivo, quindi in quel caso la regione R coincide con tutto l'asse reale positivo. Di conseguenza, avremo un'unica fase e non ci saranno mai transizioni di fase.

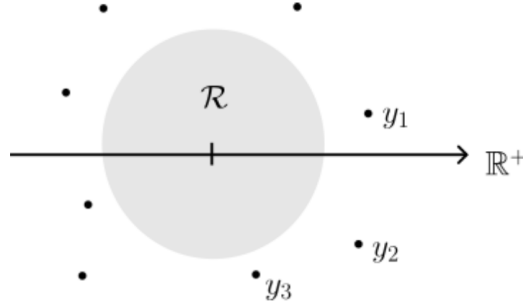


Figura 6.1

- Per $V \rightarrow \infty$, il polinomio diventa infinito e 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 e avere una situazione tipo la figura 6.2.

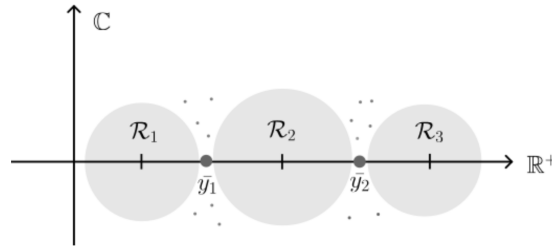


Figura 6.2: Nota che il fatto che la regione R_3 sia una circonferenza e nella figura 6.3 una curva aperta è solo una rappresentazione di due situazioni differenti.

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 $\bar{y}_1, \bar{y}_2$, ma non la sua derivata, per cui possiamo avere cambiamenti di pendenza. Il teorema 2 si applica esplicitamente alle regioni R_i . Pertanto la densità:

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{V} \log Q \right) \quad (6.1.25)$$

in generale non sarà continua nei punti $\bar{y}_i$, ma solamente a tratti. La situazione sarà quindi quella rappresentata nei grafici di figura 6.3, 6.4 e 6.5. 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.

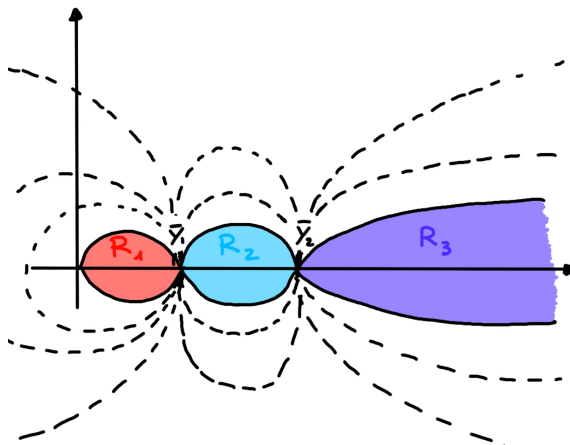


Figura 6.3

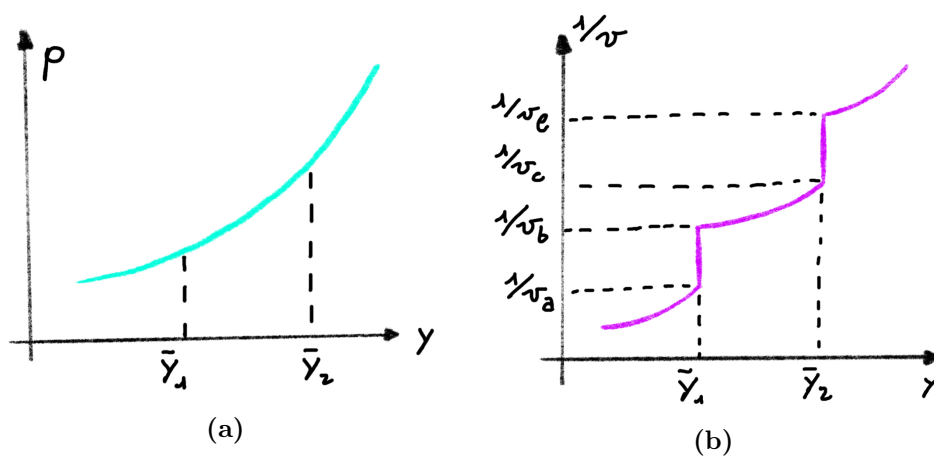


Figura 6.4

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.

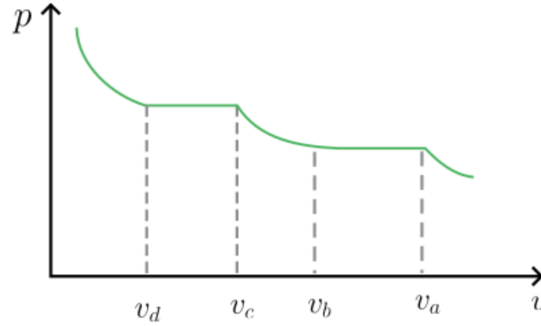


Figura 6.5

6.2 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 (come solido/liquido). Sono estremamente interessanti in vari ambiti, e per varie ragioni, anche le transizioni continue, in particolari quelle del secondo ordine. 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 , che potrebbe essere ad esempio il gruppo delle rotazioni. Abbiamo che tipicamente per queste transizioni succede:

- Per $T > T_c$ lo stato macroscopico del sistema è invariante sotto la trasformazione G . Si è nella fase simmetrica (o disordinata, poiché nella fase di simmetria non c'è una direzione privilegiata). In questa fase è preservata tutta la simmetria.
- Per $T < T_c$ lo stato macroscopico ha un gruppo di invarianza $G' \in G$. G è detto gruppo di stabilità. Si è nella fase ordinata e in tale fase c'è stata una rottura spontanea di simmetria.

Definiamo **parametro d'ordine** un'osservabile, che non è invariante sotto G , e quindi ha valor medio nullo nella fase simmetrica:

$$\langle P \rangle = 0 \quad (6.2.1)$$

mentre ha valore diverso da zero nella fase ordinata:

$$\langle P \rangle \neq 0. \quad (6.2.2)$$

Il prototipo di questa situazione è la transizione ferromagnete-paramagnete alla temperatura critica di Curie, in assenza di campo magnetico esterno. Uno schema è in figura 6.6.

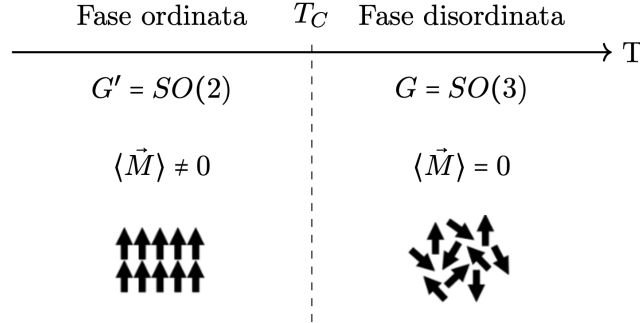


Figura 6.6

In questo caso il parametro d'ordine è la magnetizzazione, che è un vettore, quindi in assenza di una direzione privilegiata (quindi con spin tutti in direzioni diverse) il suo valore di aspettazione deve essere uguale a zero. Invece, quando c'è una rottura di simmetria e abbiamo una direzione privilegiata, non abbiamo più tutta l'invarianza per rotazioni, ma ci rimane solo invarianza per il sottogruppo $SO(2)$ (che è il gruppo delle rotazioni attorno l'asse privilegiato scelto).

Una rappresentazione drasticamente semplificata dei sistemi ferromagnetici reali è data dal modello di Ising che descriveremo a breve. Tale modello cattura comunque gli aspetti essenziali; in particolare esso esibisce esplicitamente la transizione di fase ferromagnetica.

6.3 Il modello di Ising

Il modello di Lenz-Ising è un modello molto semplice, ma molto importante. È stato ideato da Wilhelm Lenz nel 1920, è stato risolto in una dimensione da Ernst Ising nel 1925 e da Lars Onsager in due dimensioni, nel 1944.

Il modello di Ising è un modello molto semplificato 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:

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (6.3.1)$$

nelle transizioni del secondo ordine, le quantità termodinamiche seguono degli andamenti di tipo potenza per $|t| \rightarrow 0$. Ad esempio nella transizione ferromagnetica, avvicinandosi alla temperatura critica T_c dalla fase ordinata

(quindi con $T < T_c$, $t < 0$) la magnetizzazione spontanea $M = |\langle M \rangle|$ si annulla come:

$$M \sim (-t)^\beta. \quad (6.3.2)$$

La suscettività magnetica $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$ ed il calore specifico C_V , invece, divergono come:

$$\chi \sim |t|^{-\gamma}, \quad C_V \sim |t|^{-\alpha} \quad (6.3.3)$$

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:

$$G \longrightarrow G' \quad (6.3.4)$$

e la dimensionalità D 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 anche 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:

$$S_i = \pm 1 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6.3.5)$$

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 6.7a. Il numero possibili 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. Quindi, S_i ed S_j interagiscono solo se esiste nel reticolo un link che collega i con j . Vedi la figura 6.7b.

Le variabili S_i interagiscono anche con un campo magnetico esterno B , presente in ogni punto, nella combinazione:

$$h = B \mu_B. \quad (6.3.6)$$

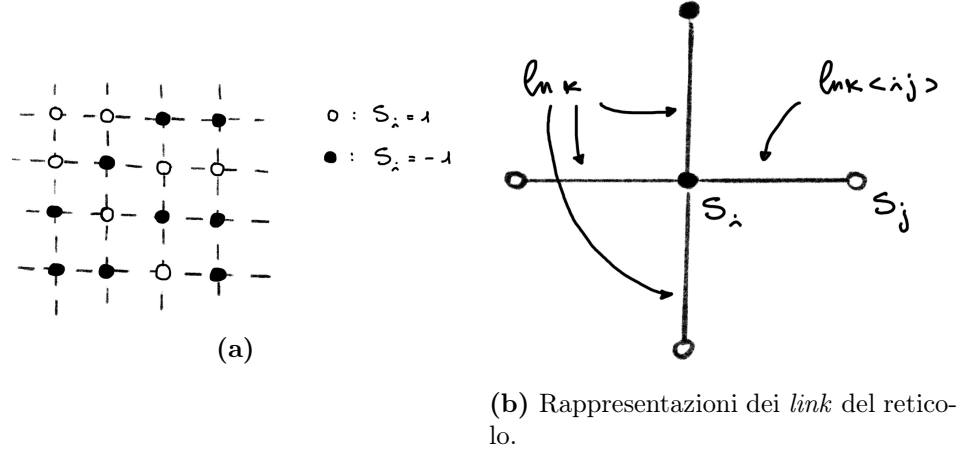


Figura 6.7

L'hamiltoniana del modello è assunta essere:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (6.3.7)$$

il parametro microscopico J determina l'intensità dell'accoppiamento tra gli spin primi vicini. Il secondo termine è un termine di interazione che tende ad allineare gli spin con il campo esterno.

Per modellizzare un materiale ferromagnetico si pone:

$$J > 0 \quad (6.3.8)$$

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 .

L'Hamiltoniana che stiamo utilizzando tende quindi a far andare il sistema in una fase ordinata, allineando tutti gli spin. Al contrario, l'entropia tende a favorire il disordine.

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 $S_i = -1, \forall i$

conviene quindi che gli spin siano tutti allineati e che siano concordi con h .

In assenza di campo esterno, lo stato fondamentale è degenere, poiché se $h = 0$ abbiamo energia minima sia se $S_i = 1$ (tutti allineati in su) che $S_i = -1$ (tutti allineati in giù). In questo caso, la funzione di partizione è

data dalla somma su tutte le configurazioni, cioè su tutte le possibili scelte della variabile dinamica S_i in ogni sito del reticolo:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H}. \quad (6.3.9)$$

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 . Lo chiamiamo G perché assomiglia all'energia libera di Gibbs, in quanto dipende da due variabili intensive (T e h).

La variabile estensiva coniugata al campo h è la **magnetizzazione totale** M , che si ottiene dall'energia libera:

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z}{\partial h} \right)_{T, N} \quad (6.3.10)$$

essa rappresenta il valore medio della somma delle variabili di spin. Infatti:

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial h} \right)_{T, N} \quad (6.3.11)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial h} \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H} \quad (6.3.12)$$

$$= -\frac{1}{Z} \sum_{\{S_i\}} \frac{\partial H}{\partial h} e^{-\beta H} \quad (6.3.13)$$

utilizzando l'espressione dell'hamiltoniana:

$$M = \sum_{\{S_i\}} \left(\sum_i S_i \right) \frac{e^{-\beta H}}{Z} = \left\langle \sum_i S_i \right\rangle \quad (6.3.14)$$

troviamo quindi che la magnetizzazione è uguale al valor medio della somma degli spin.

Consideriamo ora il caso in cui il campo esterno sia nullo, ovvero $h = 0$. L'hamiltoniana si riduce a:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \quad (6.3.15)$$

ed è invariante sotto l'operazione di parità Π :

$$\Pi : S_i \longrightarrow -S_i \quad \forall i \quad (6.3.16)$$

Quest'operazione genera un gruppo $\mathbb{Z}_2$, dato che $\Pi^2 = 1$. L'osservabile:

$$\sum_i S_i \quad (6.3.17)$$

di cui la magnetizzazione è il valor medio, rappresenta un parametro d'ordine. Essa infatti non è invariante sotto $\mathbb{Z}_2$:

$$\Pi : \sum_i S_i \longrightarrow -\left(\sum_i S_i\right). \quad (6.3.18)$$

Quindi un valore medio M non nullo segnala la rottura spontanea della simmetria $\mathbb{Z}_2$. È spontanea perchè l'Hamiltoniana è invariante sotto $\mathbb{Z}_2$.

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:

$$M = \sum_{\tilde{S}_i} \left(\sum_i S_i \right) \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (6.3.19)$$

$$= \sum_{\tilde{S}_i} \left(-\sum_i \tilde{S}_i \right) \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (6.3.20)$$

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:

$$M = - \sum_{\{S_i\}} \left(\frac{e^{-\beta H}}{Z} \right) = -M \quad (6.3.21)$$

da cui segue che:

$$M = 0. \quad (6.3.22)$$

Le manipolazioni sulle somme effettuate per giungere a questo risultato sono certamente valide a N finito: tutte le sommatorie hanno finiti termini. Vedremo che 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 emerga una fase ordinata in cui $M \neq 0$ e la simmetria $\mathbb{Z}_2$ è rotta ($M \neq 0$).

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 $-h$:

$$H(\{S\}_i, h) = H(\{\tilde{S}\}_i, -h). \quad (6.3.23)$$

Resta vero che:

$$\sum_{\{S_i\}} = \sum_{\{\tilde{S}_i\}} \quad (6.3.24)$$

e questo implica facilmente che:

$$Z(T, h, N) = Z(T, -h, N) \quad (6.3.25)$$

e quindi:

$$G(T, h, N) = G(T, -h, N) \quad (6.3.26)$$

e ancora per la magnetizzazione:

$$M(T, h, N) = -M(T, -h, N). \quad (6.3.27)$$

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.

Date le proprietà di universalità delle transizioni di fase del secondo ordine prima menzionate, il modello di Ising cattura dunque alcune caratteristiche essenziali di svariati sistemi. Addirittura sistemi rilevanti in campi quali la biologia o l'economia, che presentano dei pattern di simmetria simile.

6.3.1 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 . Ipotizziamo che questo gas non sia libero, ma che abbia un potenziale intermolecolare con un hardcore: dove c'è già una particella non ce ne può stare un'altra. Quindi il volumetto v_0 corrisponde al "volume escluso". Vedi le figure 6.8. In ogni cella, dunque, vi può essere al più una particella. Se V è il volume occupato dal gas, allora $V = N v_0$, dove N è il numero di celle. Il numero di particelle lo indicheremo con N_{part} .

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 $-\epsilon$. Per questo approssimiamo il potenziale repulsivo (come quello in figura 5.14b) con un potenziale con una funzione a gradino (figura 6.8b).

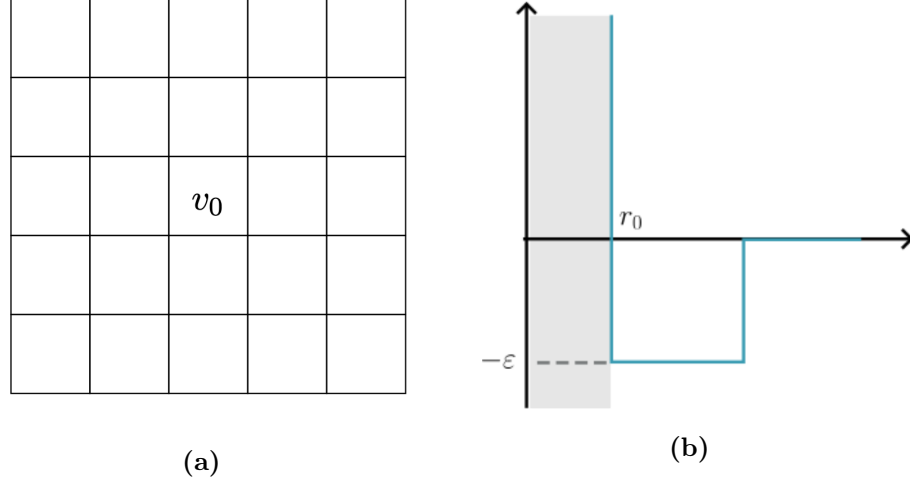


Figura 6.8

In questa trattazione si trascura l'energia cinetica delle particelle; il modello va dunque applicato per temperature non troppo alte. Non è per questo un buon modello nel regime classico.

Nell'ensemble grancanonico, il numero di particelle può fluttuare, e ogni microstato corrisponde ad una collezione di numeri di occupazione:

$$\{n_i\} \quad i = 1, \dots, N \quad n_i = 0, 1 \quad (6.3.28)$$

dove $n_i = 0$ cella i -esima vuota, $n_i = 1$ cella i -esima occupata. L'energia totale, che è non nulla (e pari a $-\epsilon$) solo se due celle prime vicine sono occupate, e il numero di particelle del microstato $\{n_i\}$ sono:

$$E = -\epsilon \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j \quad , \quad N_{part} = \sum_i n_i \quad (6.3.29)$$

la funzione di partizione grancanonica è quindi:

$$Q(T, V, \mu) = \sum_{\{n_i\}} \exp \left\{ \beta \epsilon \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j + \beta \mu \sum_i n_i \right\} \quad (6.3.30)$$

con μ potenziale chimico. La corrispondenza con il modello di Ising si può dedurre dalla figura 6.9. Le celle fondamentali del lattice gas model sono quelle del reticolo duale a quello su cui è definito il modello di Ising. Infatti tutte le configurazioni degli n_i si possono mappare in configurazioni del 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:

$$S_i = 2n_i - 1 \quad \longleftrightarrow \quad n_i = \frac{S_i + 1}{2}. \quad (6.3.31)$$

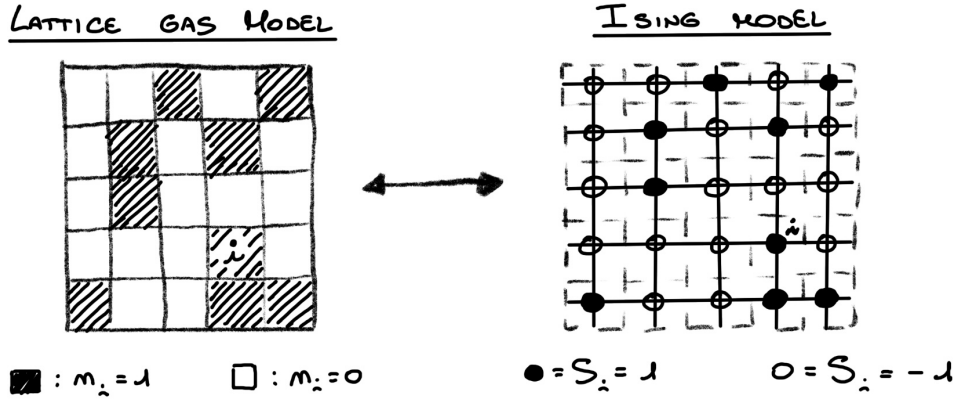


Figura 6.9: Corrispondenza tra il modello di Ising e il lattice gas model.

Sotto questa corrispondenza, l'esponente nella funzione di partizione grancanonica diviene:

$$\beta \epsilon \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j + \beta \mu \sum_i n_i = \beta \left(\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + \left(\frac{\epsilon}{2} q + \frac{\mu}{2} \right) \sum_i S_i + N \left(\frac{\epsilon}{8} q + \frac{\mu}{2} \right) \right) \quad (6.3.32)$$

$$= \beta H + \text{cost} \quad (6.3.33)$$

dove H è l'hamiltoniana del modello di Ising, con parametri:

$$J = \frac{\epsilon}{4}, \quad h = \frac{1}{2}(\mu + \epsilon q) \quad (6.3.34)$$

qui q è il *numero di coordinazione del reticolo*, cioè il numero di siti primi vicini di un dato sito. Ad esempio $q = 4$ per il reticolo quadrato bidimensionale, oppure per un reticolo cubito $q = 6$.

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. Abbiamo quindi mostrato che i due modelli sono isomorfi. In particolare:

$$\sum_{\{n_i\}} = \sum_{\{S_i\}} \quad (6.3.35)$$

dato che le configurazioni sono mappate 1 ad 1, quindi:

$$Q(T, V, \mu) = \text{cost} \cdot Z(T, N, h). \quad (6.3.36)$$

Il numero medio di particelle nel lattice gas è:

$$\langle N_{part} \rangle = \langle \sum_i n_i \rangle \quad (6.3.37)$$

$$= \frac{1}{2} \langle \sum_i (S_i + 1) \rangle \quad (6.3.38)$$

$$= \frac{M + N}{2} \quad (6.3.39)$$

in cui compare la magnetizzazione M e il numero di siti N .

Il comparire di una magnetizzazione M nel modello di Ising corrisponde nel lattice gas model ad una condensazione delle particelle in fase liquida, quindi ad una transizione di fase.

6.3.2 Il modello di Ising in $d = 1$

Il caso $d = 1$ è il modello più semplice, in cui si può risolvere in modo esatto la funzione di partizione. Purtroppo questo caso è poco interessante, perché non mostra transizioni di fase: ogni spin ha troppi pochi primi vicini e quindi l'ordine non riesce a competere con il disordine dovuto all'entropia.

Consideriamo un reticolo unidimensionale, raffigurato in figura 6.10, cioè una catena di spin. Scegliamo, per semplicità, condizioni al contorno periodiche, corrispondenti ad una catena chiusa (dunque la catena in figura 6.10 si chiude su un cerchio), quindi:

$$S_{N+i} = S_i \quad \forall i \quad (6.3.40)$$

e abbiamo S_1, S_N primi vicini. Volendo, si potrebbero trattare altre condizioni al contorno senza problemi.

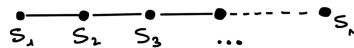


Figura 6.10: Catena di spin.

La funzione di partizione del modello interagente di Ising su questo reticolo si può calcolare esattamente. Abbiamo:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ \beta J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + \beta h \sum_i S_i \right\} \quad (6.3.41)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ \beta J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} + \frac{\beta h}{2} \left(\sum_i S_i + \sum_i S_{i+1} \right) \right\} \quad (6.3.42)$$

dove abbiamo tenuto conto della struttura a catena implica:

$$\sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j = \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} \quad (6.3.43)$$

poichè solo i siti con indice che differisce di 1 sono primi vicini. Abbiamo inoltre riscritto in modo simmetrico rispetto S_i e S_{i+1} il secondo termine all'esponente. Così abbiamo:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ \beta J S_i S_{i+1} + \frac{\beta h}{2} S_i + \frac{\beta h}{2} S_{i+1} \right\} \quad (6.3.44)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \prod_i \mathcal{T}_{S_i, S_{i+1}} \quad (6.3.45)$$

$$= \sum_{S_1, \dots, S_N} \mathcal{T}_{S_1, S_2} \mathcal{T}_{S_2, S_3} \dots \mathcal{T}_{S_N, S_1} \quad (6.3.46)$$

dove abbiamo sfruttato la periodicità della catena. Se vediamo $\mathcal{T}_{S_i, S_{i+1}}$ (che è un oggetto che dipende solo da S_i ed S_{i+1} e a seconda dei loro valori ha quattro valori possibili) come gli elementi di una matrice 2x2:

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} S_i = 1, S_{i+1} = 1 & S_i = 1, S_{i+1} = -1 \\ S_i = -1, S_{i+1} = 1 & S_i = -1, S_{i+1} = -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\beta J + \beta h} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J - \beta h} \end{pmatrix} \quad (6.3.47)$$

tale matrice è detta **transfer matrix** del sistema e lega i possibili valori di un sito con i possibili valori di quello successivo. Se vediamo $\mathcal{T}_{S_i, S_{i+1}}$ come una matrice la precedente somma la possiamo scrivere come una traccia:

$$Z = \text{Tr} \{ \mathcal{T}^N \}. \quad (6.3.48)$$

La matrice $\mathcal{T}$ può essere diagonalizzata risolvendo l'equazione secolare¹ che fornisce gli autovalori:

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left(\cosh(\beta h) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right) \quad (6.3.50)$$

¹Ricorda che vuol dire risolvere:

$$\det \{ \mathcal{T} - \lambda \mathbb{1} \} = 0. \quad (6.3.49)$$

con $\lambda_+ > \lambda_-$ e per cui possiamo scrivere:

$$\mathcal{T}^N = \begin{pmatrix} \lambda_+^N & 0 \\ 0 & \lambda_-^N \end{pmatrix}. \quad (6.3.51)$$

Siccome:

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N \quad (6.3.52)$$

$$= \lambda_+^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right). \quad (6.3.53)$$

Nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$, dato che $\lambda_-/\lambda_+ < 1$, ci basta trovare l'autovalore più grande, e si ha semplicemente:

$$Z \sim \lambda_+^N \quad (6.3.54)$$

da cui si ottiene l'energia libera:

$$G = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (6.3.55)$$

$$= -N \left\{ J + \frac{1}{\beta} \log \left(\cosh(\beta h) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right) \right\}. \quad (6.3.56)$$

Da G si ricava la magnetizzazione:

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T,N} \quad (6.3.57)$$

$$= N \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}} \quad (6.3.58)$$

che è non nulla se è presente un campo esterno, ma in assenza di campo esterno si ha ($\forall T \neq 0$):

$$M(h=0) = 0. \quad (6.3.59)$$

La magnetizzazione spontanea è sempre nulla, per cui 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.

Ci sarà utile in seguito vedere anche l'espressione esatta della funzione di partizione, e non quella approssimata (6.3.54):

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N \quad (6.3.60)$$

che con $h = 0$ abbiamo:

$$\lambda_+ = 2 \cosh(\beta J) \quad (6.3.61)$$

$$\lambda_- = 2 \sinh(\beta J) \quad (6.3.62)$$

e dunque:

$$Z = (2 \cosh(\beta J))^N + (2 \sinh(\beta J))^N \quad (6.3.63)$$

trascurando il secondo termine nel limite $N \rightarrow \infty$, l'energia libera vale:

$$G = -\frac{N}{\beta} \log(2 \cosh(\beta J)) \quad (6.3.64)$$

che per $T > 0$ (cioè $\beta < \infty$) è una funzione analitica: non vi sono singolarità in G né nelle sue derivate successive, dunque non abbiamo nessuna transizione di fase.

Il modello unidimensionale con $h = 0$ può venire facilmente risolto anche con metodi diversi da quello della matrice di trasferimento. Tali metodi possono essere impiegati anche in dimensionalità d generica e forniscono informazioni importanti anche se l'unico caso risolvibile esattamente, anche con $h = 0$, rimane quello bidimensionale.

6.3.3 Modello di Ising e sistemi quantici a 2 stati

Saltato in aula.

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:

$$|S\rangle \quad S = \pm 1 \quad (6.3.65)$$

ed un operatore hamiltoniano della forma:

$$\hat{H} = -\Delta \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.3.66)$$

$$= -\Delta \sigma^1 - \epsilon \sigma^3 \quad (6.3.67)$$

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:

$$\hat{Z} = \text{Tr} \left\{ e^{-\frac{\tau}{\hbar} \hat{H}} \right\} \quad (6.3.68)$$

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:

$$\hat{Z} = \text{Tr} \left\{ \left(e^{-\frac{\tau}{\hbar N} \hat{H}} \right)^N \right\} \quad (6.3.69)$$

$$= \text{Tr} \left\{ \hat{T}^N \right\} \quad (6.3.70)$$

$$= \sum_{S_1, S_2, \dots, S_N} \hat{T}_{S_1, S_2} \dots \hat{T}_{S_N, S_1} \quad (6.3.71)$$

nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$ abbiamo utilizzato la relazione di BCH:

$$\hat{T} = \exp \left\{ -\frac{\tau}{\hbar N} (-\Delta \sigma^1 - \epsilon \sigma^3) \right\} \quad (6.3.72)$$

$$= e^{\frac{\tau}{\hbar N} \Delta \sigma^1} e^{\frac{\tau}{\hbar N} \epsilon \sigma^3} \left(1 + \mathcal{O} \left(\frac{1}{N^2} \right) \right) \quad (6.3.73)$$

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:

$$\hat{T}_{S_i, S_{i+1}} = \sqrt{\frac{\tau \Delta}{\hbar N}} \exp \left\{ -\log \left(\sqrt{\frac{\tau \Delta}{\hbar N}} \right) S_i S_{i+1} + \frac{\tau \epsilon}{2\hbar N} (S_i + S_{i+1}) \right\} \quad (6.3.74)$$

con N grande. Ponendo:

$$\beta J = -\log \sqrt{\frac{\tau \Delta}{\hbar N}} \quad , \quad \beta h = \frac{\tau \epsilon}{\hbar N} \quad (6.3.75)$$

abbiamo:

$$\hat{T}_{S_i, S_{i+1}} = \text{cost} \cdot \mathcal{T}_{S_i, S_{i+1}} \quad (6.3.76)$$

dove al secondo membro abbiamo la matrice di trasferimento del modello di Ising. Anche per la funzione di partizione:

$$\hat{Z} \sim Z. \quad (6.3.77)$$

L'interpretazione dell'espressione:

$$\hat{Z} = \text{Tr} \left\{ \hat{T}^N \right\}$$

è quella di una somma sulle storie (tempo). Vedi la figura 6.11. 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 $\sim e^{-S/\hbar}$ della specifica traiettoria. Dunque:

$$\hat{Z} = \text{Tr} \left\{ \hat{T}^N \right\} \quad (6.3.78)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \prod_i \hat{T}_{S_i, S_{i+1}} \quad (6.3.79)$$

$$\sim \int \mathcal{D}_{s(\tau)} e^{-\frac{S}{\hbar}}. \quad (6.3.80)$$

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.

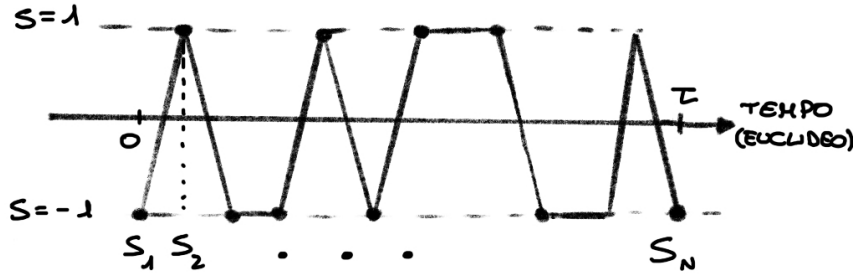


Figura 6.11: Interpretazione $\hat{Z}$.

6.3.4 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 $S_i = \pm 1$ ($i = 1 \dots N$) e dai suoi L links $\langle ij \rangle$ che collegano i nodi contigui.

Se il reticolo G è regolare, cioè se in ogni nodo entra lo stesso numero q di links (numero di coordinazione del reticolo), si ha:

$$L = \frac{Nq}{2} \quad (6.3.81)$$

dove per ogni sito N abbiamo preso tutti i suoi primi vicini, e abbiamo diviso per due per evitare il doppio conteggio dei link. Questo conteggio è a meno di effetti di bordo, poiché i siti sul bordo possono avere meno primi vicini.

Ad ogni link $\langle ij \rangle$ è associato il fattore:

$$e^{\beta J S_i S_j} = e^{K S_i S_j} \quad (6.3.82)$$

dove abbiamo introdotto il parametro $K = \beta J$ per semplicità di scrittura. Quindi ciò che determina la forza dell'interazione nella funzione di partizione è un rapporto adimensionale tra l'energia di interazione e l'energia termica.

Vale la seguente identità²:

$$e^{K S_i S_j} = \cosh K + S_i S_j \sinh K \quad (6.3.83)$$

$$= \cosh K \left(1 + S_i S_j \tanh K \right). \quad (6.3.84)$$

Consideriamo il limite $K \ll 1$, il che corrisponde a *grandi* T o piccole interazioni, e introduciamo la notazione $v = \tanh K$, che ci porta a dire $v \ll 1$. Per semplicità mettiamo $h = 0$, che ci fa ottenere la funzione di partizione:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ K \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \right\} \quad (6.3.85)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \exp \{ K S_i S_j \} \quad (6.3.86)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \left[\cosh K (1 + S_i S_j v) \right] \quad (6.3.87)$$

$$= (\cosh K)^L \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + S_i S_j v) \quad (6.3.88)$$

dove abbiamo un termine $\cosh K$ per ogni link. Il prodotto sui links contiene 2^L termini, di cui può essere data una rappresentazione grafica. Infatti, abbiamo 2 termini per ogni link: 1 e il termine con v . Possiamo introdurre la notazione grafica in figura 6.12 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 6.13.

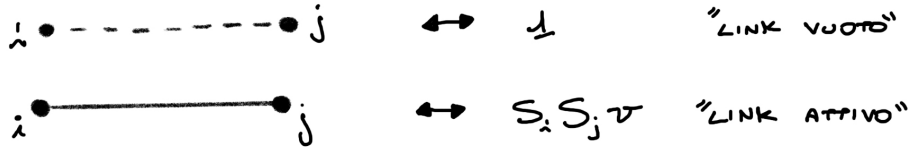


Figura 6.12

²Si controlla facilmente per i due casi possibili $S_i S_j = \pm 1$ e segue espandendo l'esponenziale e tenendo conto che $(S_i S_j)^2 = 1$.

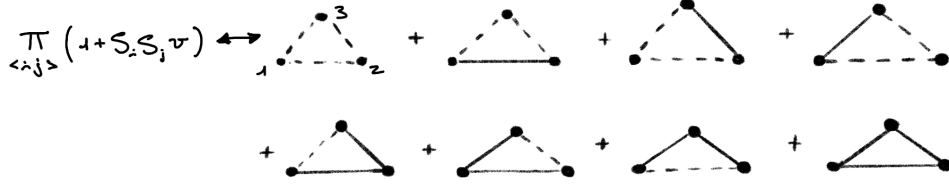


Figura 6.13

Attraverso la somma dei triangoli otteniamo tutti i termini dello sviluppo. Dove ad esempio per l'ultimo termine, cioè il triangolo con 3 link attivi, avremo:

$$(vS_1S_2)(vS_2S_3)(vS_3S_1) = v^3 S_1S_2S_2S_3S_3S_1 = v^3 \quad (6.3.89)$$

poiché $S_1^2 = S_2^2 = S_3^2 = 1$.

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:

$$\sum_{S_i=\pm 1} (S_i)^{n_i} = \begin{cases} 0 & n_i \text{ dispari} \\ 2 & n_i \text{ pari.} \end{cases} \quad (6.3.90)$$

Ad esempio, per il triangolo con solo il link $\langle 12 \rangle$ attivo, avremo:

$$vS_1S_2 \cdot 1 \cdot 1 \longrightarrow \sum_{S_i=\pm 1} vS_1S_2 = 0. \quad (6.3.91)$$

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:

$$2^N v^l. \quad (6.3.92)$$

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:

$$Z = 2^N (\cosh K)^L \sum_{l=0}^L g_l v^l \quad (6.3.93)$$

dove g_l è il numero dei 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, ovvero sia quando l'energia termica kT è molto maggiore della tipica energia di legame:

$$\beta J \leq 1 \quad \longleftrightarrow \quad kT \gg 1. \quad (6.3.94)$$

Per questo l'espressione (6.3.88) è uno sviluppo perturbativo ad alte temperature.

Per una catena unidimensionale chiusa in cui $L = N$, l'unico poligono regolare chiuso è la catena stessa, per cui:

$$Z = 2^N (\cosh K)^N (1 + v^N) \quad (6.3.95)$$

$$= 2^N (\cosh K)^N (1 + \tanh K^N) \quad (6.3.96)$$

$$= 2^N (\cosh K)^N + 2^N (\sinh K)^N \quad (6.3.97)$$

$$= \lambda_+^N + \lambda_-^N \quad (6.3.98)$$

in accordo con quanto trovato nella sezione §6.3.2.

Per reticoli regolari (in d dimensioni) abbiamo visto che $L = Nq/2$. Il reticolo quadrato in $d = 2$ ha numero di coordinazione $q = 4$. Vedi la figura 6.14. In d dimensioni, il reticolo ipercubico, ha $q = 2d$.

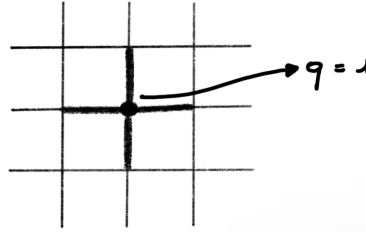


Figura 6.14

Per il reticolo quadrato in $d = 2$, i primi coefficienti combinatori g_l sono raffigurati in figura 6.15.

La funzione di partizione comprende anche i diagrammi disconnessi (es. per g_8 possiamo avere due quadratini indipendenti). Se vogliamo prendere solo quelli connessi dovremmo prenderne il logaritmo.

Quindi, per questo reticolo, tenendo conto che $L = \frac{Nq}{2} = 2N$, la funzione di partizione si scrive come:

$$Z = 2^N (\cosh K)^{2N} \left(1 + N(\tanh K)^4 + 2N(\tanh K)^6 + \dots \right). \quad (6.3.99)$$

L'espansione perturbativa ad alta temperatura non è di per sé in grado di descrivere l'eventuale transizione di fase (in similitudine allo sviluppo del

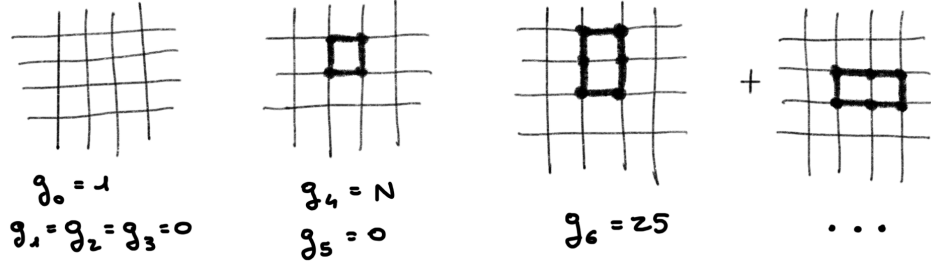


Figura 6.15: Vediamo che i primi coefficienti combinatori g_l (molteplicità dei poligoni di lunghezza l) sono: $g_0 = 1$ il primo coefficiente dell'espansione, $g_1 = g_2 = g_3 = 0$ poiché lasciano dei link aperti, $g_4 = N$ sono i quadrati indipendenti che possiamo disegnare, $g_5 = 0$, $g_6 = 2N$ sono i rettangoli indipendenti che possiamo disegnare (ne possiamo fare 2 per ogni sito), eccetera.

viriale), a meno di saperla risommare esattamente (come nel caso unidimensionale, che però non esibisce nessuna transizione di fase comunque). 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.

6.3.5 Modello di Ising a bassa temperatura

Sempre tenendo $h = 0$, riconsideriamo la funzione di partizione:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \exp\{K S_i S_j\}. \quad (6.3.100)$$

Per un determinato microstato $\{S_i\}$, sia n il numero di link $\langle ij \rangle$ 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:

$$L - n \quad (6.3.101)$$

in cui L è il numero totale di links (pari a $Nq/2$ per un reticolo regolare). Abbiamo allora:

$$\prod_{\langle ij \rangle} \exp\{K S_i S_j\} = (e^K)^{L-n} (e^K)^{-n} = e^{KL} e^{-2nK} \quad (6.3.102)$$

che possiamo vedere come un'espansione in serie nel parametro e^{-2K} . Se denotiamo con $\tilde{g}_n$ il numero di configurazioni distinte che contengono n coppie contigue antiparallele, la funzione di partizione si può scrivere come:

$$Z = 2e^{LK} \sum_n \tilde{g}_n e^{-2nK} = 2e^{LK} \sum_n \tilde{g}_n \tilde{v}^n. \quad (6.3.103)$$

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:

$$\tilde{v} = e^{-2K} \quad (6.3.104)$$

che è piccolo quando $K = \beta J \gg 1$, cioè quando:

$$kT \ll J. \quad (6.3.105)$$

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:

$$\tilde{g}_0 = 1 \quad (6.3.106)$$

con le 2 realizzazioni che sono i due microstati degeneri di energia minima raffigurati in figura 6.16.

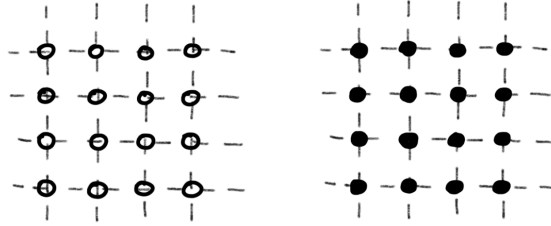


Figura 6.16

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 6.17, e tali per cui:

$$\tilde{g}_1 = \tilde{g}_2 = \tilde{g}_3 = 0 \quad , \quad \tilde{g}_4 = N. \quad (6.3.107)$$

Non è possibile avere 5 coppie antiparallele, mentre flipmando due spin contigui, cosa che si può fare in $2N$ modi diversi, si ottengono 6 coppie antiparallele: più ovviamente le configurazioni $\mathbb{Z}_2$ -simmetriche (il fattore 2 viene da qua) rispetto a queste, raffigurate in figure 6.18.

Dunque:

$$\tilde{g}_5 = 0 \quad , \quad \tilde{g}_6 = 2N \quad (6.3.108)$$

per questo reticolo abbiamo dunque:

$$Z = 2 e^{2NK} \left(1 + N \tilde{v}^4 + 2N \tilde{v}^6 + \dots \right) \quad (6.3.109)$$

$$= 2 e^{2NK} \left(1 + N e^{-8K} + 2N e^{-12K} + \dots \right) \quad (6.3.110)$$

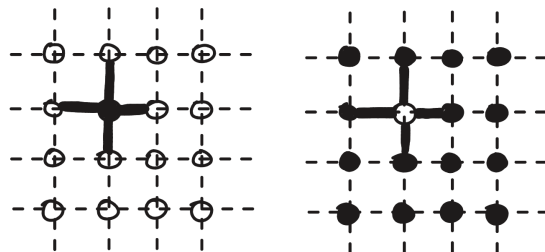


Figura 6.17

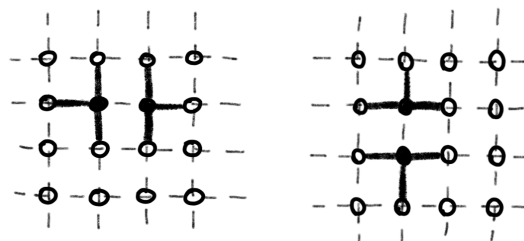


Figura 6.18

in cui abbiamo tenuto conto che $L = Nq/2 = 4N/2 = 2N$.

6.4 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 $d \geq 2$. L'argomento di Peierls si applica nel limite termodinamico e ci fa capire se dobbiamo aspettarci una transizione di fase o meno.

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, ovvero se queste ultime non abbassano l'energia libera.

Quindi dobbiamo vedere se le fluttuazioni termiche, in cui lo spin cambia di segno, alzano o abbassano l'energia libera rispetto alla configurazione ordinata. Ricapitolando:

$$\begin{aligned} \Delta G \geq 0 &\implies \text{minimo stabile di } G \implies \text{fase ordinata} \\ \Delta G < 0 &\implies \text{instabile.} \end{aligned}$$

Cominciamo dal caso $d = 1$. Vedi la figura 6.19.

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 flipato alzano o abbassano l'energia libera.



Figura 6.19

La variazione di energia libera è:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S \quad (6.4.1)$$

nello stato precedentemente considerato, ossia quello di energia minima, abbiamo $E_0 = -NJ$ perchè ci sono N link e sono tutti paralleli, mentre l'entropia è nulla, in quanto è possibile un'unica configurazione (dunque $S = k \log(1) = 0$). 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 6.20.

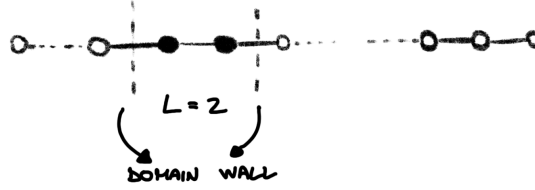


Figura 6.20

Qualsiasi sia la lunghezza L di tale isola (che abbia flippato uno spin, 5 o qualsiasi, i link antiparalleli sono sempre 2), la variazione energetica rispetto allo stato di partenza è pari a:

$$\Delta E = 4J \quad (6.4.2)$$

perchè si hanno ora due coppie contigue antiparallele e per ciascuna delle quali il contributo all'energia è J invece di $-J$. 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:

$$\Delta S = k \log L \quad (6.4.3)$$

dunque:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S \quad (6.4.4)$$

$$= 4J - kT \log L \quad (6.4.5)$$

per qualsiasi $T > 0$, esiste L abbastanza grande (nel limite termodinamico scegliamo l'isola grande quanto ci pare) tale che la creazione di un'isola

di lunghezza L , che flippi 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. Dunque, non ci aspettiamo una transizione di fase.

Le cose cambiano in $d = 2$. Consideriamo un'isola di spin flippati che contenga un sito arbitrariamente scelto, raffigurato in figura 6.21.

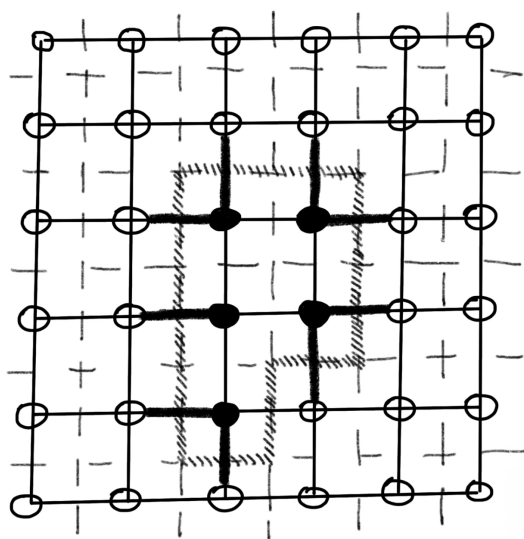


Figura 6.21

Vogliamo considerare tutte le fluttuazioni che flippino uno spin. Il numero di coppie contigue antiparallele è pari al numero di link che attraversano la "domain wall" che racchiude l'isola (il bordo tratteggiato). 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 (nella figura 6.21 si ha $L = 10$) nel reticolo duale, essa è attraversata da L links del reticolo originario. Dunque:

$$\Delta E = 2L J \quad (6.4.6)$$

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, traslando l'isola, può essere uno qualsiasi degli spin flippati. Il numero di spin flippati è l'area A dell'isola, ovvero della regione circondata dalla domain wall, cioè il numero di facce del reticolo duale contenute all'interno della domain wall. Non sappiamo il valore preciso dell'area, perché può avere forme diverse, ma sappiamo che

sicuramente:

$$A \leq \frac{L^2}{4\pi^2} \quad (6.4.7)$$

poichè la figura con l'area maggiore è un cerchio di raggio $L/2\pi$ (a fissato perimetro, che prendiamo L , sappiamo che l'area maggiore ce l'abbiamo per il cerchio). Inoltre possiamo avere $\sigma(L)$ diverse forme dell'isola, per le quali possiamo dire che:

$$\sigma(L) \leq 3^L \quad (6.4.8)$$

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, il numero di configurazioni, che consiste in isole di spin flippati che creano L coppie antiparallele sono:

$$W(L) \leq \frac{L^2}{4\pi^2} 3^L \quad (6.4.9)$$

quindi:

$$\Delta S \leq k \log W(L) \quad (6.4.10)$$

$$\leq kL \log 3 + \mathcal{O}(\log L) \quad (6.4.11)$$

per cui:

$$\Delta G = \Delta E - T \Delta S \quad (6.4.12)$$

$$\geq (2J - kT \log 3) L. \quad (6.4.13)$$

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, se proviamo a flippare degli spin e creare delle fluttuazioni, queste risultano sfavorite anche da un punto di vista dell'energia libera G , e non solo da un punto di vista di E . Si ha sempre $\Delta G \geq 0$, cioè lo stato ordinato è stabile e si ha una fase ordinata a bassa temperatura.

Quindi, avevamo visto che c'è una fase disordinata ad alte temperature e ora abbiamo visto che c'è una fase ordinata a basse temperature, quindi ci deve essere una transizione di fase di mezzo.

Conclusioni analoghe valgono per $d > 2$.

6.5 La dualità di Kramers-Wannier

La dualità di Kramers-Wannier riesce a determinare il punto critico di una transizione di fase nel caso specifico del reticolo quadrato in $d = 2$.

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 6.22. 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.

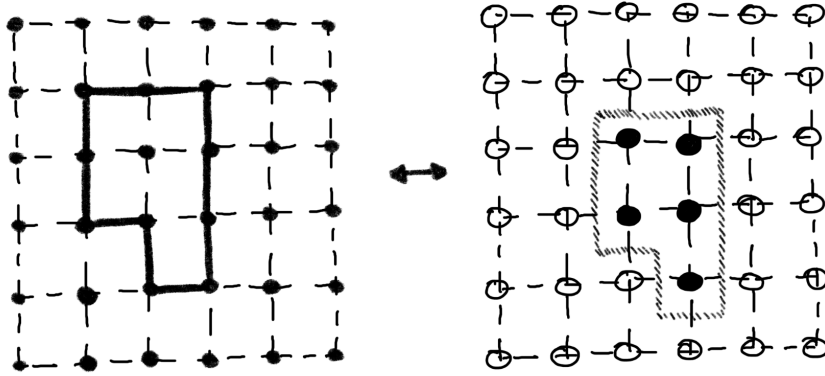


Figura 6.22

Indichiamo con g_l il numero di poligoni chiusi di lunghezza l . Nello sviluppo a basse temperature avevamo $\tilde{g}_l$ che rappresentava il numero di configurazioni con l link antiparalleli. I termini di ordine l negli sviluppi ad alta e bassa temperatura sono dunque in corrispondenza biunivoca, e la loro molteplicità coincide:

$$g_l = \tilde{g}_l. \quad (6.5.1)$$

Questo nasce dal fatto che ogni poligono chiuso in un reticolo può avere una corrispondenza $1 \leftrightarrow 1$ con una domain wall per il reticolo duale, cosa già per altro verificata esplicitamente nelle sezioni precedenti per $l = 0, \dots, 6$.

Possiamo dunque connettere l'espansione ad alte temperature (usando $L = 2N$ per il reticolo quadrato):

$$Z(K) = (2 \cosh^2 K)^N \sum_l g_l v^l \quad (6.5.2)$$

con un dato valore di K e con $v = \tanh K$, con l'espansione a bassa temperatura:

$$Z(\tilde{K}) = 2 e^{2\tilde{K}N} \sum_l g_l \tilde{v}^l \quad (6.5.3)$$

con un valore duale $\tilde{K}$ del parametro e $\tilde{v} = e^{-2\tilde{K}}$. Notiamo che abbiamo la stessa serie, ma con ragioni diverse. Per connettere le due espressioni dobbiamo richidere che $\tilde{v} = v$, cioè:

$$e^{-2\tilde{K}} = \tanh K \quad (6.5.4)$$

e quindi:

$$\tilde{K} = -\frac{1}{2} \log (\tanh K). \quad (6.5.5)$$

Utilizzando l'identità:

$$\sinh 2K = 2 \sinh K \cosh K = \frac{2 \tanh K}{1 - \tanh^2 K} \quad (6.5.6)$$

la mappa di dualità si può riscrivere come³:

$$\sinh (2\tilde{K}) = \frac{1}{\sinh (2K)} \quad (6.5.8)$$

che mostra in modo evidente come in tale mappa valga:

$$\text{piccoli } K \longleftrightarrow \text{grandi } \tilde{K} \quad (6.5.9)$$

e mostra inoltre che se riappliciamo la stessa mappa di dualità, abbiamo l'identità, dunque:

$$K \longrightarrow \tilde{K} \longrightarrow \tilde{\tilde{K}} = K \quad (6.5.10)$$

$$\sinh 2K \longrightarrow \frac{1}{\sinh 2K} \longrightarrow \sinh 2K. \quad (6.5.11)$$

Avendo imposto $\tilde{v} = v$ riscriviamo la funzione di partizione come:

$$Z(K) = (2 \cosh^2 K e^{-2\tilde{K}})^N \underbrace{e^{2\tilde{K}N} \sum_l g_l \tilde{v}^l}_{=Z(\tilde{K})/2} \quad (6.5.12)$$

$$= \frac{1}{2} (2 \cosh^2 K \tanh K)^N Z(\tilde{K}) \quad (6.5.13)$$

ovvero:

$$Z(K) = \frac{1}{2} (\sinh (2K))^N Z(\tilde{K}) \quad (6.5.14)$$

in cui abbiamo moltiplicato e diviso per $e^{2\tilde{K}N}$ e riscritto $v = \tilde{v}$. La relazione (6.5.14) è la **relazione di Kramers-Wannier**. La relazione appena enunciata è valida nel limite termodinamico in cui gli effetti delle condizioni

³Vediamo i calcoli espliciti, indicando:

$$t = e^{-2\tilde{K}} = \tanh K \quad (6.5.7)$$

così

$$\begin{aligned} \sinh K = \frac{2t}{1-t^2} &\longrightarrow \sinh 2\tilde{K} = \frac{2e^{-2\tilde{K}}}{1-e^{2(-2\tilde{K})}} = \frac{2e^{-2\tilde{K}}}{1-e^{-4\tilde{K}}} \frac{e^{2\tilde{K}}}{e^{2\tilde{K}}} = \frac{2}{e^{2\tilde{K}} - e^{-2\tilde{K}}} \\ &= \frac{1}{\sinh 2\tilde{K}}. \end{aligned}$$

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.

L'espressione per l'energia libera è:

$$G(K) = -\frac{1}{\beta} \left(\log Z(\tilde{K}) + N \log (\sinh (2K)) \log 2 \right) \quad (6.5.15)$$

$$= G(\tilde{K}) - \frac{N}{\beta} \log (\sinh (2K)) + \frac{\log 2}{\beta}. \quad (6.5.16)$$

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 $G(\tilde{K})$. In generale, se ci troviamo in una certa fase e se c'è una transizione di fase, ci sarà un certo punto critico K_C : questo corrisponderà alla singolarità della funzione $G(K)$. La zona corrispondente a K grande, sarà quella di bassa temperatura. Dunque grandi $\tilde{K}$ corrispondono a piccoli K e viceversa. La situazione è quella in figura 6.23.

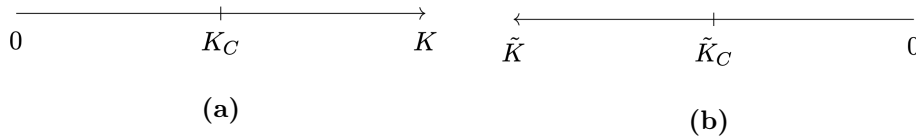


Figura 6.23

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.

La situazione è la seguente: essendoci un solo punto di singolarità ed una sola funzione G deve essere per forza:

$$K_c = \tilde{K}_c \quad (6.5.17)$$

il valore critico è quello invariante per dualità. Sotto la mappa di dualità:

$$\sinh (2K) \cdot \sinh (2\tilde{K}) = 1 \quad (6.5.18)$$

per $K_c = \tilde{K}_c$, vale dunque:

$$\sinh^2(2K_c) = 1 \quad \longrightarrow \quad \sinh (2K_c) = 1 \quad (6.5.19)$$

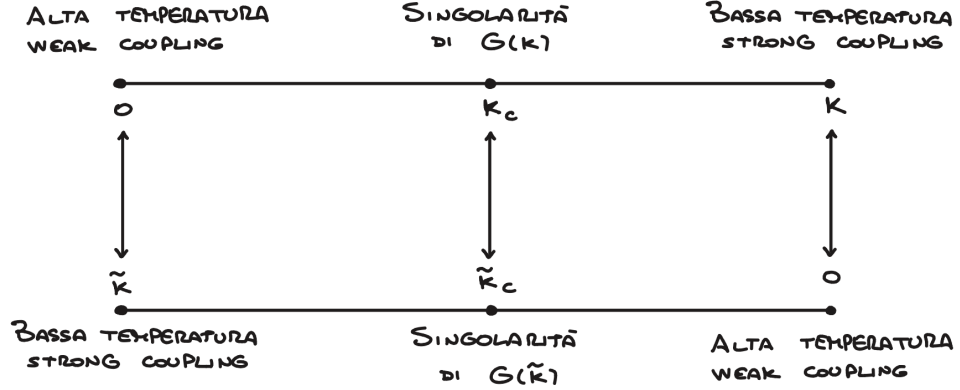


Figura 6.24

questa relazione determina esattamente K_c :

$$e^{2K_c} - e^{-2K_c} = 2 \quad \longrightarrow \quad e^{4K_c} - 2e^{2K_c} - 1 = 0 \quad (6.5.20)$$

da cui:

$$e^{2K_c} = 1 + \sqrt{2} \quad (6.5.21)$$

cioè:

$$K_c = \frac{J}{kT_c} = \frac{1}{2} \log(1 + \sqrt{2}) \sim 0.44 \quad (6.5.22)$$

o ancora:

$$kT_c = \frac{2J}{\log(1 + \sqrt{2})} \sim 2.27J. \quad (6.5.23)$$

6.5.1 Il paradigma di dualità

In molte aree della fisica (ad esempio in MS o in QFT), ci si occupa di modelli per i quali è possibile costruire l'espansione perturbativa, mentre risulta più complesso studiare il comportamento a strong-coupling (QCD perturbative e confinamento).

Uno dei metodi che permette di fare dei progressi consiste nello scoprire delle relazioni di dualità che mappino il modello in questione in un altro modello (o nello stesso modello con parametri duali come nel caso di K-W) in modo che il regime di strong-coupling corrisponda nel modello duale ad un regime di weak-coupling, trattabile.

Se il modello è duale, questo può portare a dei risultati esatti. Nella mappa di dualità, tipicamente le eccitazioni elementari del modello originario (nel caso di K-W, gli spin S_i) sono mappate in quantità collettive od estese (nel caso di K-W le domain walls o le corrispondenti isole) che appaiono come elementari nel modello duale.

La relazione di dualità:

$$\sinh(2K) \sinh(2\tilde{K}) = 1$$

ha una struttura analoga alla relazione di quantizzazione di Dirac tra la carica fondamentale e e la carica magnetica fondamentale g (la carica del monopolo di Dirac):

$$eg = \hbar c.$$

La dualità elettromagnetica scambia campi, e cariche, elettriche e magnetiche ed è realizzata esplicitamente nella teoria massimamente simmetrica $\mathcal{N} = 4SQED$ in cui le eccitazioni magnetiche sono presenti come configurazioni estese nelle generalizzazioni non-abeliane $\mathcal{N} = 4SYM$.

Il meccanismo di dualità è anche alla base della famosa “dualità Ads/CFT” di Maldacena (1997) che asserisce che una teoria di campo quantistica (la $\mathcal{N} = 4SYM$) ammette una realizzazione duale, molto diversa, come teoria di stringa 5-dimensionale, in tale dualità il regime perturbativo (weak-coupling) di una realizzazione è mappato in quello di strong coupling dell'altra.

La dualità di K-W nel modello di Ising, per quanto estremamente semplice, serve da paradigma e modello mentale per molte relazioni di dualità in teorie più complesse.

6.6 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, passando dal caso $d = 1$ a quello $d = 2$.

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:

$$|A\rangle = |S_1\rangle \times |S_2\rangle \times \dots \times |S_M\rangle \quad (6.6.1)$$

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 $\mathcal{T}_{AB}$ 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^μ per gli spinori di $SO(2M)$ che soddisfano l'algebra di Clifford.

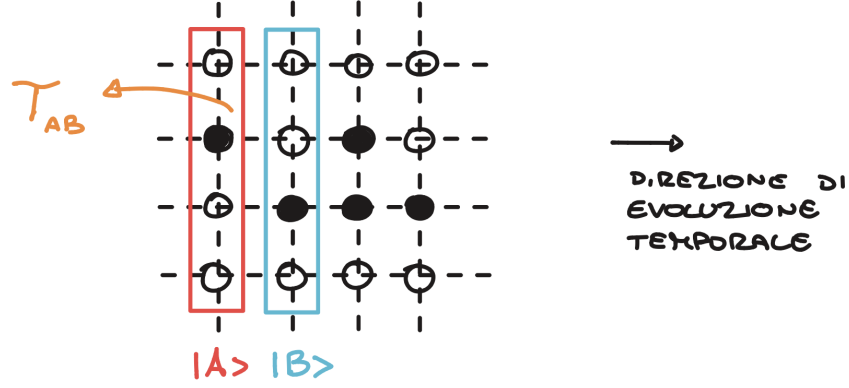


Figura 6.25

Sfruttando tali proprietà algebriche è possibile mostrare (la dimostrazione è complicata e noi non lo vediamo) che:

$$Z = (2 \cosh K e^I)^N \quad (6.6.2)$$

in cui abbiamo messo:

$$I = \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \log \left(\frac{1 + \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi}}{2} \right) \quad (6.6.3)$$

con:

$$k = 2 \frac{\sinh(2K)}{\cosh(2K)} = \frac{2 \sinh(2K)}{1 + \sinh^2(2K)}. \quad (6.6.4)$$

L'energia libera diventa:

$$G = -\frac{N}{\beta} \log(2 \cosh K) - \frac{N}{\beta} I \quad (6.6.5)$$

per via del secondo addendo si ha un punto di non analiticità legato al punto di diramazione della radice quadrata, quando:

$$k = k_C = 1 \quad (6.6.6)$$

ossia quando:

$$\frac{2 \sinh(2K_C)}{1 + \sinh^2(2K_C)} = 1 \implies \sinh^2(2K_C) - 2 \sinh(2K_C) + 1 = 0 \quad (6.6.7)$$

ovverosia:

$$\left[\sinh(2K_C) - 1 \right]^2 = 0 \implies \sinh(2K_C) = 1 \quad (6.6.8)$$

che è la stessa determinazione ottenuta dalla dualità KW, e che determina il valore critico:

$$e^{2K_C} = 1 + \sqrt{2} \implies K_C = \frac{1}{2} \log(1 + \sqrt{2}). \quad (6.6.9)$$

In realtà, come dovrebbe essere in natura, l'energia libera G è regolare nel punto critico. Dall'energia libera ricaviamo:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_N, \quad E = \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \right)_N = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta G)_N \quad (6.6.10)$$

Esse risultano essere esprimibili in termini di integrali ellittici, di modulo k . Si dimostra che sono tutte funzioni continue rispetto a k , il che ci dice che, se c'è una transizione di fase, non vi è calore latente.

Però dove vediamo le singolarità? Nella capacità termica.

Si può calcolare esattamente anche il calore specifico (per $h = 0$):

$$C_N = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_N \quad (6.6.11)$$

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 (vedi Pathria Bring forward what is true. Write it so that it is clear. Defend it to your last breath. Pathria §13.4 eq. (37)):

$$C_N \sim kN (-0.49 \log |t| + \dots) \quad (6.6.12)$$

in cui t è la temperatura ridotta. L'andamento del calore specifico, nei pressi del punto critico è di tipo logaritmico, e del tipo quello in figura 6.26; quindi, essendo un andamento logaritmico (e non diverge come una potenza), l'esponente critico del calore specifico (6.3.3) è 0:

$$\alpha_{exact} = 0 \quad (\log).$$

L'espressione dell'energia libera a $h = 0$ non è sufficiente per derivare l'espressione della magnetizzazione:

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T,N} \quad (6.6.13)$$

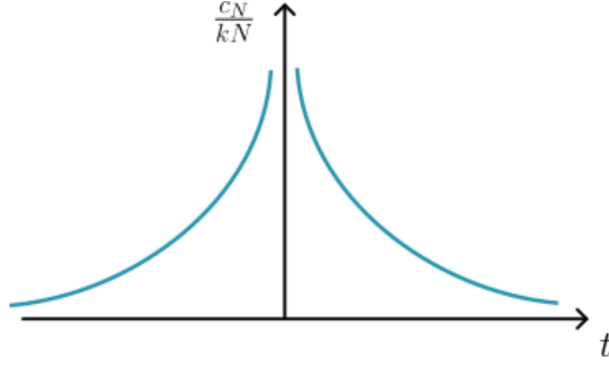


Figura 6.26

quindi dovremmo accendere il campo magnetico almeno al primo ordine, fare la derivata e poi porlo uguale a zero.

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 Ansager nel 1949 e derivato da Yang nel 1952, in cui per $T < T_c$ la magnetizzazione è $M \propto N$, poiché estensiva:

$$M(T, N, h = 0) = \begin{cases} N \left(1 - \frac{1}{\sinh^4(2K)}\right)^{1/8} & T < T_C \\ 0 & T \geq T_C \end{cases} \quad (6.6.14)$$

rappresentato anche in figura 6.27. Ovviamente, per la simmetria $\mathbb{Z}_2$ c'è anche la possibilità che si sviluppi al di sotto di T_c la magnetizzazione opposta in segno.

Vicino al punto critico, dalla (6.6.14), chiamando:

$$\delta = 2(K - K_C) \ll 1 \quad (6.6.15)$$

si ha:

$$\sinh(2K) = \sinh[2K_C + 2(K - K_C)] \quad (6.6.16)$$

$$= \sinh(2K_C + \delta) \quad (6.6.17)$$

$$= \sinh(2K_C) \cosh \delta + \cosh(2K_C) \sinh \delta \quad (6.6.18)$$

e al punto critico:

$$\sinh(2K_C) = 1 \implies \cosh^2(2K_C) = 1 + \sinh^2(2K_C) = 2 \quad (6.6.19)$$

$$\cosh(2K_C) = \sqrt{2} \quad (6.6.20)$$

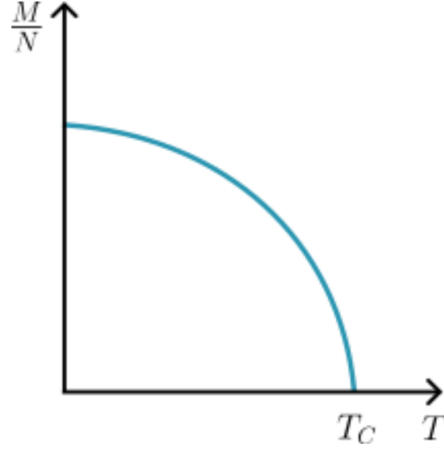


Figura 6.27

per cui possiamo scrivere:

$$\sinh(2K) = 1 \cosh \delta + \sqrt{2} \sinh \delta \quad (6.6.21)$$

$$\sim 1 + \frac{\delta^2}{2} + \dots + \sqrt{2}\delta + \dots \quad (6.6.22)$$

$$\sim 1 + \sqrt{2}\delta + \dots \quad (6.6.23)$$

e quindi abbiamo:

$$\left(1 - \frac{1}{\sinh^4(4K)}\right)^{1/8} \sim \left(1 - \frac{1}{1 + 4\sqrt{2}\delta}\right)^{1/8} \quad (6.6.24)$$

$$\sim \left(1 - (1 - 4\sqrt{2}\delta)\right)^{1/8} \quad (6.6.25)$$

$$\sim (4\sqrt{2}\delta)^{1/8} \quad (6.6.26)$$

$$= \left[8\sqrt{2}(K - K_C)\right]^{1/8}. \quad (6.6.27)$$

In termini della temperatura ridotta:

$$K - K_C = \frac{J}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_C} \right) = -\frac{J}{kT} \frac{T - T_C}{T_C} = -\frac{J}{kT} t = -Kt \quad (6.6.28)$$

e quindi al primo ordine:

$$K - K_C \sim -K_C t. \quad (6.6.29)$$

Dunque, in definitiva vicino al punto critico segue (con $T < T_c \rightarrow t < 0$):

$$M = N \left(1 - \frac{1}{\sinh^4(2K)} \right)^{1/8} \quad (6.6.30)$$

$$\sim N \left[8\sqrt{2}K_C \right]^{1/8} (-t)^{1/8} \quad (6.6.31)$$

$$\sim 1.22 \cdot N(-t)^{1/8}. \quad (6.6.32)$$

la determinazione esatta dell'esponente critico β (a campo nullo) è dunque:

$$\beta_{\text{esatto}} = \frac{1}{8}. \quad (6.6.33)$$

Il calcolo della suscettività magnetica è più difficile, ed è stato trovato negli anni Settanta, trovando vicino al punto critico l'andamento:

$$\chi \sim |t|^{-7/4} \quad (6.6.34)$$

(vedi Pathria Bring forward what is true. Write it so that it is clear. Defend it to your last breath. Pathria §13.4 eq. (44)) e quindi deduciamo l'ultimo esponente critico:

$$\gamma_{\text{esatto}} = \frac{7}{4}. \quad (6.6.35)$$

6.7 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:

$$\langle S_i S_j \rangle \quad (6.7.1)$$

dove i siti i e j sono a distanza r , in unità del passo reticolare. Per $r \rightarrow \infty$, i due spin non si possono influenzare e il correlatore si fattorizza (*cluster decomposition*):

$$\langle S_i S_j \rangle \longrightarrow \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \quad (6.7.2)$$

conviene dunque introdurre il correlatore connesso (*funzione di Green*)⁴:

$$G_{ij} = \langle S_i S_j \rangle_c = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle. \quad (6.7.3)$$

Per un reticolo infinito o con condizioni al contorno periodiche vi è invarianza per traslazioni, per cui G_{ij} dipende solo dalla posizione relativa di i e j , non può quindi dipendere da dove sono messi i due spin. Perciò vi è invarianza per traslazioni e G_{ij} dipende solo dalla posizione relativa di i e j .

⁴Le definizioni che stiamo dando sono analoghe a quelle che vediamo in QFT.

Il correlatore G_{ij} si può ottenere introducendo un campo magnetico variabile da sito a sito, h_m , in modo che:

$$j_n = \beta h_n \quad (6.7.4)$$

gioca il ruolo di *sorgente*, poiché si accoppia linearmente ad ogni spin, in modo analogo alle sorgenti introdotte in QFT. Definiamo:

$$Z(j) = \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ -\beta H + \sum_k j_k S_k \right\} \quad (6.7.5)$$

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:

$$j \cdot S = \sum_k j_k S_k. \quad (6.7.6)$$

Per cui abbiamo:

$$\frac{\partial}{\partial j_n} \log(Z(j)) = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial j_n} \sum_{\{S_i\}} \exp\{-\beta H + j \cdot S\} \quad (6.7.7)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{\{S_i\}} S_n \exp\{-\beta H + j \cdot S\} \quad (6.7.8)$$

$$= \langle S_n \rangle_j \quad (6.7.9)$$

dove $\langle S_n \rangle_j$ indica il valore d'aspettazione in presenza del termine di sorgente. Deriviamo una seconda volta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial j_m \partial j_n} \log(Z(j)) &= \frac{1}{Z} \sum_{\{S_i\}} S_m S_n \exp\{-\beta H + j \cdot S\} - \\ &\quad - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial}{\partial j_m} Z \cdot \sum_{\{S_i\}} S_n \exp\{-\beta H + j \cdot S\} \end{aligned} \quad (6.7.10)$$

$$= \langle S_m S_n \rangle_j - \frac{\partial}{\partial j_m} \log(Z \langle S_m \rangle_j) \quad (6.7.11)$$

$$= \langle S_m S_n \rangle_j - \langle S_n \rangle_j \langle S_m \rangle_j \quad (6.7.12)$$

$$= \langle S_m S_n \rangle_{c,j}. \quad (6.7.13)$$

Quindi, il correlatore connesso G_{mn} , nel modello con campo nullo (Ising), è dato da:

$$G_{mn} = \langle S_m S_n \rangle_{c,j=0} = \left. \frac{\partial^2}{\partial j_m \partial j_n} \log(Z(j)) \right|_{j=0} \quad (6.7.14)$$

il che ci mostra che $\log(Z(j))$ è la funzione generatrice dei correlatori connessi. Questa relazione si generalizza a funzioni di correlazione tra più spin, esattamente come in QFT. La derivazione precedente mostra che:

$$G_{mn} = \left. \frac{\partial}{\partial j_m} \langle S_n \rangle_j \right|_{j=0} \quad (6.7.15)$$

cioè il correlatore rappresenta la risposta del valor medio dello spin nel sito n alla variazione del campo magnetico $h_m = j_m/\beta$ nel sito m . Questo perchè in sostanza, il fatto che ci sia una variazione del campo magnetico nel sito m , determina un cambiamento del valor medio in n e il correlatore ci dice come questo avviene.

Ora, vogliamo studiare la relazione che intercorre tra la suscettività magnetica e l'ampiezza delle fluttuazioni della magnetizzazione, dovute alla presenza di un campo esterno. Consideriamo la magnetizzazione:

$$M = \langle \sum_n S_n \rangle \quad (6.7.16)$$

se il size del reticolo e/o le condizioni al contorno permettono di assumere l'invarianza traslazionale del sistema, allora gli s_n sono tutti uguali e $\langle s_n \rangle$ non dipende dallo specifico valore di n , che possiamo fissare ad esempio a $n = 1$. Allora:

$$M = N \langle S_1 \rangle = N m \quad (6.7.17)$$

con m magnetizzazione per sito. Supponiamo sia acceso un campo esterno costante h (che non pregiudica l'invarianza traslazionale, essendo costante sui siti) e calcoliamo la suscettività magnetica:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \mu_B \frac{\partial M}{\partial h} = N \mu_B \frac{\partial \langle S_1 \rangle}{\partial h}. \quad (6.7.18)$$

l'equazione (6.7.18) 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 , uguali in tutti i siti, abbiamo:

$$h_n = \frac{j_n}{\beta} = h, \quad \forall n \quad (6.7.19)$$

c'è una sorgente in ognuno degli altri siti.

Vorremmo però capire come cambia il valore di aspettazione di un qualsiasi spin, ad esempio S_1 , quando cambia il campo h , per cui:

$$\chi = N \mu_B \beta \sum_m \left. \frac{\partial \langle S_1 \rangle}{\partial j_n} \right|_{h_n=h} \quad (6.7.20)$$

$$= N \mu_B \beta \sum_n G_{1n}. \quad (6.7.21)$$

In sostanza, scegliamo uno spin, e andiamo a vedere la somma dei suoi correlatori con tutti gli altri spin. 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:

$$\sum_n G_{1n} \sim \chi \quad (6.7.22)$$

conta il numero di spin correlati con lo spin S_1 (e per invarianza traslazionale, con qualsiasi altro spin), 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:

$$N \sum_n G_{1n} = \sum_{k,n} G_{k,n}. \quad (6.7.23)$$

D'altro canto si ha:

$$\sum_{k,n} G_{k,n} = \sum_{k,n} \langle S_k S_n \rangle - \sum_{k,n} \langle S_k \rangle \langle S_n \rangle \quad (6.7.24)$$

$$= \left\langle \left(\sum_n S_n \right)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_n S_n \right\rangle^2 \quad (6.7.25)$$

$$= \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \quad (6.7.26)$$

$$= \sigma_M^2 \quad (6.7.27)$$

dunque:

$$\chi = \frac{\mu_B}{kT} \sigma_M^2 \quad (6.7.28)$$

che è una relazione che rappresenta un'istanza del **teorema fluttuazione-risposta**: la risposta del sistema ad una variazione del campo esterno B , codificata dalla suscettività magnetica χ , è collegata all'ampiezza delle fluttuazioni della magnetizzazione, espressa dalla varianza di tale quantità.

Notiamo che il legame con la varianza ci assicura che:

$$\chi > 0. \quad (6.7.29)$$

La relazione (6.7.28) è stata derivata considerando la presenza di un campo esterno B , per poter effettuare la derivata e determinare χ , ma resta vera se, avendo effettuato la derivata, si pone $B = 0$ (dunque resta vera anche per la magnetizzazione spontanea). Dunque, le fluttuazioni della magnetizzazione spontanea (a campo nullo) sono legate alla risposta del sistema all'accensione di un campo esterno.

La relazione fluttuazione-risposta (6.7.28) ci aiuta a fornirci un'immagine qualitativa del comportamento del sistema vicino al punto di transizione di fase. Abbiamo già visto che la suscettività magnetica diverge come:

$$\chi \sim |t|^{-\gamma} \quad (6.7.30)$$

ad esempio, nel modello bidimensionale a campo nullo, abbiamo visto che $\gamma = 7/4$. Quindi, in generale 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, $M > 0$. Le configurazioni tipiche (quelle che pesano nel terminare le osservabili) 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, χ diverge e con essa diverge la lunghezza di correlazione (per quello detto dopo (6.7.21)):

$$\xi \rightarrow \infty \quad (6.7.31)$$

questa divergenza è caratterizzata da un'altro esponente critico del sistema:

$$\xi \sim |t|^{-\nu}. \quad (6.7.32)$$

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 (come un frattale). 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. Ciò si chiama *universalità*. 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, accumulati dallo stesso comportamento critico. Ci aspettiamo quindi gli indici critici del modello di Ising, nei pressi della transizione.

Per rendere più esplicito ciò che abbiamo appena detto, calcoliamo l'espressione esplicita del correlatore in $d = 1$. In questo caso $\forall T > 0$ si è nella fase disordinata ad alta temperatura, vedi la figura 6.28, e $\langle S_i \rangle = 0$. In questo caso, la possibile traiettoria da k ad n è solamente una e la distanza in passo reticolare è:

$$l = |n - k| \quad (6.7.33)$$

per cui:

$$G_{kn} = \langle S_k S_n \rangle = \sum_{\{S_i\}} S_k S_n \frac{\exp\{K \sum_l S_l S_{l+1}\}}{Z} \quad (6.7.34)$$

utilizzando lo sviluppo ad alta temperatura:

$$\exp\left\{K \sum_l S_l S_{l+1}\right\} = \cosh K \left(1 + S_l S_{l+1} \tanh K\right) \quad (6.7.35)$$

vediamo che, siccome la somma sui valori di S_i in ogni sito richiede un numero pari di variabili S_i per non annullarsi (ma dare 2), l'unico contributo non nullo è quello di una catena di link attivi dal sito k al sito n , che fornisce:

$$G_{kn} = \frac{2^N \cosh^N K (\tanh K)^{|n-k|}}{2^N \cosh^N K} = (\tanh K)^{|n-k|} \quad (6.7.36)$$

dove abbiamo tenuto conto dell'espressione esatta della funzione di partizione (6.3.63). Notiamo che il correlatore ha un andamento esponenziale e in particolare decresce con la distanza. Possiamo riscrivere il risultato come (ricorda $|\tanh K| < 1$):

$$G_{kn} = \exp\left\{-\frac{|n-k|}{\xi}\right\}, \quad \xi = \frac{1}{\log\left(\frac{1}{\tanh K}\right)} > 0 \quad (6.7.37)$$

in cui ξ rappresenta la *lunghezza di correlazione* e non diverge per alcuna $T > 0$.

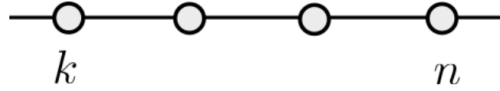


Figura 6.28

In dimensione d generica, nel modello di Ising ($h = 0$), ad alte temperatura si è in una fase disordinata in cui la simmetria non è rotta e non c'è magnetizzazione spontanea; dunque $\langle S_k \rangle = 0$. Abbiamo per questo:

$$G_{kn} = \langle S_k S_n \rangle = \sum_{\{s_i\}} S_k S_n \frac{\exp\left\{K \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j\right\}}{Z}. \quad (6.7.38)$$

usando nuovamente l'espressione ad alta temperatura:

$$G_{kn} = \frac{1}{Z} \sum_{\{S_i\}} S_k S_n \prod_{\langle ij \rangle} \left[\cosh K (1 + S_i S_j v) \right] \quad (6.7.39)$$

dove $v = \tanh K$. Vediamo, con gli stessi ragionamenti fatti per derivare la funzione di partizione Z , che 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. Un tipico contributo è quello in figura 6.29; quindi avremo una linea che congiunge S_k con S_n più le possibili traiettorie chiuse, come il quadratino in alto a sinistra.

I cammini chiusi, che si fattorizzano e si chiamano *vacuum diagrams*, 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. Nota la forte analogia con la funzione di Green della QFT.

In definitiva, il correlatore si organizza in un'espansione di potenze in v :

$$G_{kn} = \sum_l g_l^{(k,n)} v^l \quad (6.7.40)$$

dove $g_l^{(k,n)}$ è il numero di percorsi di lunghezza l che congiungono i siti k ed n . Dunque, si traduce in un conto combinatorio. Se vi è invarianza traslazionale, tale numero dipende solo dalle posizioni relative di k ed n . L'espressione per G_{kn} in traiettoria pesata da v_l (peso che dipende dalla lunghezza della traiettoria) corrisponde alla realizzazione di $G(x, y)$ come path integral sulle traiettorie che congiungono x e y , pesate da $e^{-S[d]}$.

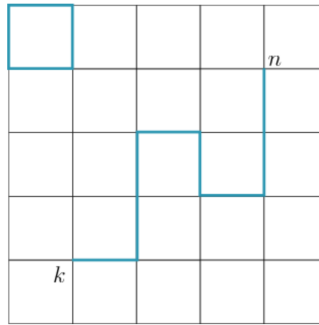


Figura 6.29

6.8 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 (che noi chiaramente non vedremo).

Un approccio analitico, basato però su forti approssimazioni, è quello cosiddetto di *campo medio*. Esso può essere applicato in molti modelli diversi

e non solo nel modello di Ising. 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 set di indici critici differisce molto da quelli delle soluzioni esatte (per $h = 0$) in $d = 2$ e dalle accurate simulazioni numeriche. In $d = 1$, anche qualitativamente si ha un disaccordo, poiché il campo medio continua a prevedere un punto di transizione del secondo ordine (fase), mentre la soluzione esatta mostra che essa non è presente.

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 (in qualsiasi sito i) e congelare tutti gli altri al loro valore medio:

$$\langle s_k \rangle = m = \frac{M}{N} \quad (6.8.1)$$

abbiamo dunque una sola variabile dinamica che interagisce con i siti primi vicini, dove lo spin vale m . Stiamo sostanzialmente dicendo che la dinamica avviene perché gli spin potrebbero cambiare un po', ma uno per volta. In pratica significa che abbiamo solo due configurazioni possibili, che sono (nell'esempio del reticolo quadratico) raffigurate in figura 6.30. Se $h = 0$ si ha $s_i = \pm 1$.

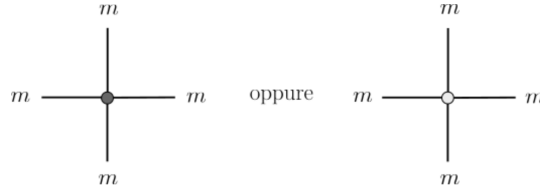


Figura 6.30

Detto q il numero di coordinazione, il peso di Boltzmann è dato da:

$$\exp\{\beta J q m S_i + \beta h S_i\} = \exp\{\beta (J q m + h) S_i\} \quad (6.8.2)$$

e vediamo che nella funzione di partizione, avendo una somma di esponenziali con segno positivo e negativo, è un coseno iperbolico:

$$Z_i = \sum_{S_i=\pm 1} \exp\{\beta (J q m + h) S_i\} \quad (6.8.3)$$

$$= 2 \cosh \beta (J q m + h) \quad (6.8.4)$$

il valor medio di S_i è:

$$\langle S_i \rangle = \sum_{S_i=\pm 1} S_i \frac{\exp\{\beta (Jqm + h) S_i\}}{Z} \quad (6.8.5)$$

$$= \frac{\exp\{\beta (Jqm + h)\} - \exp\{-\beta (Jqm + h)\}}{\exp\{\beta (Jqm + h)\} + \exp\{-\beta (Jqm + h)\}} \quad (6.8.6)$$

$$= \frac{\sinh [\beta (Jqm + h)]}{\cosh [\beta (Jqm + h)]} \quad (6.8.7)$$

$$= \tanh [\beta (Jqm + h)]. \quad (6.8.8)$$

Per consistenza con l'ipotesi fatta, dobbiamo richiedere che il valor medio di S_i sia m , dunque otteniamo l'**equazione del campo medio**:

$$m = \tanh [\beta (Jqm + h)] \quad (6.8.9)$$

che è un'equazione, non banale, di autoconsistenza trascendente che determina i possibili valori di M in funzione di β e di h (oltre che il coupling J). Si può ricavare la magnetizzazione anche come:

$$m = -\frac{G_i}{h} \quad (6.8.10)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \log Z \quad (6.8.11)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \log [2 \cosh (\beta (Jqm + h))] \quad (6.8.12)$$

$$= \tanh (\beta (Jqm + h)). \quad (6.8.13)$$

Qualsiasi modo si utilizzi per trovare l'equazione di autoconsistenza, essa può essere risolta graficamente ponendo:

$$x = \beta Jqm + \beta h \implies m = \frac{x - \beta h}{\beta Jq} \quad (6.8.14)$$

e dunque, dall'equazione di campo medio:

$$\frac{x - \beta h}{\beta Jq} = \tanh x. \quad (6.8.15)$$

Graficamente, nel caso $h = 0$, vedi la figura 6.31, cerchiamo le intersezioni delle funzioni:

$$y = \tanh x \quad , \quad y = \frac{x - \beta h}{\beta Jq}. \quad (6.8.16)$$

Notiamo che la derivata della $\tanh x$ nell'origine è uguale a 1 siccome:

$$\frac{d}{dx} \tanh x = \frac{1}{\cosh^2 x} \implies \left. \frac{d}{dx} \tanh x \right|_{x=0} = 1 \quad (6.8.17)$$

dunque la funzione passa nell'origine con inclinazione di 45° .

Però, nel caso di $h = 0$, si ha per $x/(\beta Jq)$:

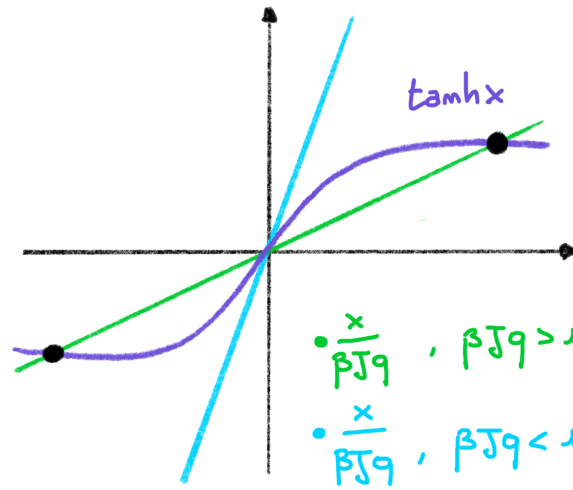


Figura 6.31

- Se $\beta Jq > 1$, allora le due funzioni si incontrano solamente in zero ed $m = 0$.
- Se $\beta Jq < 1$, allora le due funzioni si incontrano in 3 punti, e si ha dunque: $m < 0$, $m = 0$ ed $m > 0$. Quindi è possibile trovare delle soluzioni con magnetizzazione spontanea diversa da zero.

Troviamo soluzioni con magnetizzazione spontanea diversa da zero soltanto quando le due fasi sono separate dal valore critico:

$$\beta Jq = 1 \quad \longrightarrow \quad K_C = \frac{1}{q} \quad (6.8.18)$$

cioè:

$$kT_C = Jq = \frac{1}{\beta_C}. \quad (6.8.19)$$

Questo risultato si avvicina a quello esatto o ai risultati numerici solo per q alto, cioè per reticoli regolari di dimensioni alta. Ricorda che per i reticoli ipercubici in d dimensioni si ha $q = 2d$. In generale si ha quello riportato in tabella 6.32.

Come vediamo dalla tabella, in $d = 1$ il risultato è completamente sbagliato, prevede una transizione di fase che non c'è. Ci si aspetta che la soluzione si avvicini ad un risultato valido quando il reticolo è più connesso, quindi quando abbiamo più primi vicini.

Invece, se $h > 0$ ci aspettiamo che emerga una magnetizzazione $M > 0$, indotta dal campo esterno h . La situazione è quella raffigurata in figura 6.33. Si ha una rottura esplicita della simmetria $\mathbb{Z}_2$, cioè dovuta dalla presenza di un termine non invariante nell'hamiltoniana microscopica, $h \sum S_i$.

Si ha una situazione simile (ma con il segno cambiato) se $h < 0$.

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 6.32: Tabella simulazioni e risultati. Con "MC" si intende che la soluzione è stata trovata tramite il metodo di Montecarlo.

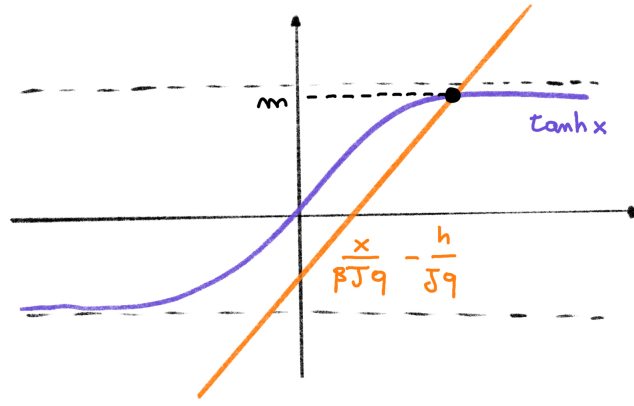


Figura 6.33

6.8.1 Equazione di campo medio nei pressi del punto critico

Ci chiediamo se il campo medio possa prevedere anche gli indici critici nei pressi del punto critico. L'equazione di autoconsistenza (6.8.9) può essere scritta come:

$$\tanh^{-1}(m) = \beta J q + \beta h \quad (6.8.20)$$

$$= \frac{\beta}{\beta_C} m + \beta h \quad (6.8.21)$$

in cui abbiamo utilizzato la relazione (6.8.19). Vicino al punto critico, cioè con β prossimo a β_C e h piccolo, vediamo dalla soluzione grafica che h ha una piccola magnetizzazione per sito, cioè anche m è piccolo. Quindi sviluppiamo l'arcotangente:

$$m + \frac{m^3}{3} + \dots = m + \left(\frac{\beta}{\beta_C} - 1 \right) m + \beta_C h \quad (6.8.22)$$

in cui nell'ultimo termine abbiamo trascurato la differenza poichè h è già un termine piccolo. Inoltre vale:

$$\left(\frac{\beta}{\beta_C} - 1\right) = \frac{T_C}{T} - 1 \quad (6.8.23)$$

$$= \frac{T_C - T}{T} \quad (6.8.24)$$

$$\sim \frac{T_C - T}{T_C} \quad (6.8.25)$$

$$= -t \quad (6.8.26)$$

in cui possiamo confondere T e T_C a denominatore. dunque abbiamo:

$$\frac{m^3}{3} = (-t)m + \frac{h}{Jq} + \dots \quad (6.8.27)$$

Supponiamo di approssciare il punto critico dalla fase ordinata, cioè con $t < 0$, mantenendo $h = 0$. Studiamo cioè la magnetizzazione spontanea al variare della temperatura. Abbiamo:

$$\frac{m^3}{3} = (-t)m + \dots \quad (6.8.28)$$

da cui:

$$m \sim \sqrt{3}(-t)^{1/2} \quad (6.8.29)$$

in altri termini, abbiamo che il campo medio predice l'esponente critico:

$$\beta_{M.F} = \frac{1}{2}. \quad (6.8.30)$$

Si ha che per il *mean field* β è sempre $1/2$, qualsiasi sia la dimensione. Però, in $d = 1$ in realtà non c'è magnetizzazione spontanea e in $d = 2$ il risultato esatto è:

$$\beta_{exact} = 1/8 \quad (d = 2) \quad (6.8.31)$$

in $d = 3$ i risultati numerici predicono:

$$\beta_{numeric} \sim 0.3 \quad (d = 3) \quad (6.8.32)$$

quindi il campo medio inizia ad avvicinarsi al risultato corretto.

Sempre con $h = 0$ la predizione del campo medio per l'energia interna è:

$$E = \langle H \rangle \quad (6.8.33)$$

$$= -JLm^2 \quad (6.8.34)$$

$$= -\frac{JNq}{2}3(-t) \quad (6.8.35)$$

$$= \frac{3}{2}NJqt \quad (6.8.36)$$

$$= \frac{3}{2}N\frac{Jq}{T_c}(T - T_c) \quad (6.8.37)$$

quando $m \neq 0$, cioè nella fase ordinata. Siccome, con l'equazione (6.8.19) conosciamo l'espressione del rapporto Jq/T_C , allora abbiamo:

$$E = \frac{3}{2}NK(T - T_C) \quad (T < T_C) \quad (6.8.38)$$

mentre:

$$E = 0 \quad (T > T_C) \quad (6.8.39)$$

nella fase simmetrica in cui $m = 0$. Troviamo così il calore specifico:

$$C_N = \frac{\partial E}{\partial T} = \begin{cases} \frac{3}{2}kN & T < T_C \\ 0 & T > T_C \end{cases} \quad (6.8.40)$$

che risulta discontinuo.

In $d = 2$ la trattazione esatta prevede invece una divergenza logaritmica, con indice critico $\alpha = 0$.

Accendiamo ora un (piccolo) campo esterno h in modo da poter calcolare la suscettività magnetica χ . Nell'equazione (6.8.27):

$$\frac{m^3}{3} = -tm + \frac{h}{Jq} \quad (6.8.41)$$

e possiamo porre:

$$m = m_0 + \varepsilon \quad (6.8.42)$$

in cui m_0 è la magnetizzazione spontanea, che soddisfa l'equazione con $h = 0$ ed ε è un parametro piccolo. Dunque:

$$\frac{1}{3} \left[m_0^3 + 3m_0^2\varepsilon + 3m_0\varepsilon^2 + \varepsilon^3 \right] = -t(m_0 + \varepsilon) + \frac{h}{Jq} \quad (6.8.43)$$

$$\implies \frac{1}{3}(\dots) + tm_0 = -t\varepsilon + \frac{h}{Jq} \quad (6.8.44)$$

sostituendo l'equazione (6.8.29) di m_0 otteniamo:

$$3(-t)\varepsilon = -t\varepsilon + \frac{h}{Jq} \implies -2t\varepsilon = \frac{h}{Jq} \quad (6.8.45)$$

e quindi:

$$\varepsilon = \frac{h}{2Jq} \frac{1}{(-t)}. \quad (6.8.46)$$

Dunque, la suscettività magnetica è:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \quad (6.8.47)$$

$$= N\mu_B \frac{\partial m}{\partial h} \quad (6.8.48)$$

$$= N\mu_B \frac{\partial \varepsilon}{\partial h} \quad (6.8.49)$$

$$= \frac{N\mu_B}{2Jq} (-t)^{-1} \quad (T < T_C) \quad (6.8.50)$$

da cui vediamo che abbiamo un indice critico pari a -1 .

Se noi ripetessimo i conti nella fase simmetrica $T > T_C$, si avrebbe $m_0 = 0$, quindi $m = \varepsilon \leq 1$, quindi l'equazione (6.8.44) si ridurrebbe a:

$$\frac{1}{3}\varepsilon^3 = -t\varepsilon + \frac{h}{3} \quad \implies \quad \varepsilon = \frac{h}{Jq} \frac{1}{t} \quad (6.8.51)$$

in cui abbiamo trascurato il termine $\varepsilon^3/3$. Dunque la suscettività magnetica è:

$$\chi = N\mu_B \frac{\partial \varepsilon}{\partial h} = \frac{N\mu_B}{Jq} (t)^{-1} \quad (T > T_C) \quad (6.8.52)$$

e abbiamo anche in questo caso una discontinuità:

$$\chi = \begin{cases} \frac{N\mu_B}{2Jq} (-t)^{-1} & T < T_C \\ \frac{N\mu_B}{Jq} (t)^{-1} & T > T_C. \end{cases} \quad (6.8.53)$$

Capitolo 7

Gruppo di rinormalizzazione

Vediamo in questo capitolo il gruppo di rinormalizzazione. Per l'a.a. 2025-2026 non fa parte degli argomenti d'esame.

Per comodità ho scritto un documento separato che puoi trovare nella mia pagina.

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 (tipo equazione di stato):

$$f(x, y, z) = 0 \quad (\text{B.0.2})$$

allora valgono le relazioni:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z} \quad (\text{B.0.3})$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (\text{B.0.4})$$

La relazione (B.0.4) la chiamiamo *chain rule*. 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 (ad esempio, uno degli oscillatori del solido di Einstein, o una delle particelle di un gas). Per sistemi interagenti dovremmo considerare molti gradi di libertà, ma sarà 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 come la traccia (nel senso che stiamo mettendo $q_f = q_i$ e stiamo integrando, per questo si tratta di una traccia) di K_E :

$$Z = \int dq K_E(q_f, q_i, \Delta\tau = \hbar\beta) \quad (\text{C.1.8})$$

$$= \int dq \langle q_f | e^{-\beta H} | q_i \rangle \quad (\text{C.1.9})$$

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 diventa¹:

$$iS[q(t)] \longrightarrow -S_E[q(\tau)] \quad (\text{C.1.15})$$

e la funzione di partizione (euclidea) di scrive come:

$$Z_E = \int \mathcal{D}_q e^{-\frac{1}{\hbar} S_E[q(\tau)]} \quad (\text{C.1.16})$$

¹Se ad esempio l'azione originale è data da una lagrangiana che ha un termine cinetico ed uno potenziale:

$$S[q(t)] = \int_{t_i}^{t_f} dt \left[\frac{1}{2} m \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 - V(q) \right] \quad (\text{C.1.13})$$

allora dalla rotazione di Wick segue che:

$$S_E[q(\tau)] = \int_{\tau_i}^{\tau_f} d\tau \left[\frac{1}{2} m \left(\frac{dq}{d\tau} \right)^2 + V(q) \right]. \quad (\text{C.1.14})$$

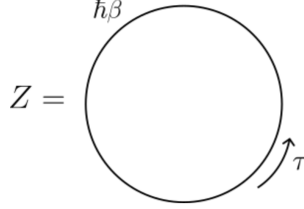


Figura C.1

in cui i cammini considerati obbediscono alle *periodic boundary conditions* (poiché abbiamo posto $q_i = q_f$ e stiamo integrando su tutte le possibili):

$$q(\tau_i) = q(\tau_f = \tau_i + \Delta\tau) = q(\tau_f = \tau_i + \hbar\beta) \quad (\text{C.1.17})$$

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 $\hbar\beta$. Vedi la figura C.1.

Il kernel euclideo corrisponde al seguente integrale funzionale:

$$K_E = \int \mathcal{D}_q e^{-\frac{1}{\hbar} S_E[q(\tau)]}. \quad (\text{C.1.18})$$

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:

$$K_E(q_f, q_i, \Delta\tau = t_f - t_i) = \sum_n \langle q_f | n \rangle \langle n | e^{-\beta H} | q_i \rangle \quad (\text{C.1.19})$$

$$= \sum_n u_n^*(q_f) u_n(q_i) e^{-\beta E_n} \quad (\text{C.1.20})$$

in cui u_n sono le funzioni d'onda degli stati stazionari. Otteniamo dunque per la funzione di partizione:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (\text{C.1.21})$$

che è la stessa forma (4.3.207) 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:²

$$K_E = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar} \frac{1}{\sinh(\beta\hbar\omega)}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \frac{1}{\sinh(\beta\hbar\omega)} \left[(q_i^2 + q_f^2) \cosh(\beta\hbar\omega) - 2q_i q_f \right] \right\}. \quad (\text{C.2.5})$$

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 (4.3.212). Inoltre, possiamo anche calcolare la matrice densità nella base delle posizioni, in

²Conti dettagliati nel corso di MQ2.

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:

$$\rho_{q,q} = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh(\beta\hbar\omega/2)} \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar} \tanh(\beta\hbar\omega/2) q^2\right\}. \quad (\text{C.2.13})$$

Esercizio 12. Discutere la forma di $\rho_{q,q}$ nei limiti di:

- Alta temperatura: $\beta\hbar\omega \ll 1$.
- Bassa temperatura: $\beta\hbar\omega \gg 1$.

Appendice D

Domande per le ripetizioni

Appunto in questo capitolo le cose fondamentali da ripetere per i vari capitoli, cercando di suddividerli quanto meno a livello di sezioni (se non sotto-sezioni).

1 - Introduzione

Racconta le differenze tra termodinamica e meccanica statistica.

2 - Ripasso Termodinamica

Definizioni base della termodinamica, definizione di lavoro e variabili coniugate.

Enuncia i principi della termodinamica e il teorema di Carnot, dimostrando l'esistenza di una scala termodinamica delle temperature assoluta e il teorema di Clausius.

Parla dell'entropia e della riscrittura del secondo principio della termodinamica.

Parla delle equazioni di stato e come si ricavano.

Puoi fare un discorso rapidissimo di quali movimenti macroscopici sono permessi all'equilibrio.

Ricava l'equazione fondamentale della termodinamica e l'equazione di Gibbs-Duhem.

Parla dei potenziali termodinamici, definiscili, parla delle variabili termodinamiche che utilizzi ogni volta ed esplicita bene le trasformazioni di

Legendre.

Dii cosa sono le funzioni risposta, parla della capacità termica (a volume e pressione costante), delle funzioni di risposta meccaniche e dell'espansibilità termica.

Parla brevemente delle relazioni di Maxwell e collega le scritture della capacità termica C_V e C_P . Ti torna utile la proprietà:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z. \quad (\text{D.0.1})$$

Parla di cosa vuol dire equilibrio locale e quali condizioni trovi al primo ordine delle fluttuazioni.

Cosa ti dice il potenziale chimico in questa trattazione, e come guardi la stabilità dell'equilibrio in un campo di forze esterne.

Guarda le condizioni di stabilità locali, utilizzando i potenziali termodinamici, al primo e secondo ordine. Dimostra la positività di C_V , C_P e k_T .

Cosa succede se abbiamo un sistema a molte componenti alle nostre variabili termodinamiche.

Considera un sistema TD con due fasi distinte. Cos'è la curva di equilibrio delle fasi?

Cosa sono le transizioni del primo ordine? Parla del calore latente.

Ricava l'equazione di Clausius-Clayperon e l'espressione di $p(T)$ per un vapore saturo (gas ideale).

Dimmi come diventano i diagrammi nel piano $p-V$. Determina la regola della leva per v e parla del potenziale f .

Parla della costruzione di Maxwell e ricava l'equazione di Van Der Waals (con i coefficienti a e b espliciti).

Cosa succede quando abbiamo la coesistenza di più fasi e cosa ci dice la regola di Gibbs.

3 - Verso la Meccanica Statistica

Definisci cos'è un microstato e spiega perché una descrizione classica non è coerente con gli esperimenti. Spiega l'approccio della Meccanica Statistica e definisci un'osservabile fisica.

Enuncia e dimostra il teorema di Liouville.

Mostra che è ragionevole trascurare le fluttuazioni delle osservabili macroscopiche e parla delle caratteristiche che deve avere la densità di probabilità

all'equilibrio.

Introduci le osservabili ridotte.

Parla della gerarchia di BBGKY. Considera un gas diluito e definisci l'operatore di Liouville. Definisci le funzioni di distribuzione e determinane l'evoluzione temporale generica. Scrivi i primi due termini della gerarchia e fai l'assunzione finale che ti permette di chiuderla. Studia meglio la seconda equazione della gerarchia. Analizza la prima funzione della gerarchia e scrivi l'equazione del trasporto di Boltzmann. Scrivi l'analogo quantistico dell'equazione del trasporto e trovanne la distribuzione di equilibrio.

Definisci la variabile H di Boltzmann e dimostra il teorema.

Ricava l'equazione di Maxwell-Boltzmann.

Parla delle conseguenze che ha il teorema H di Boltzmann, ciò che ci suggerisce l'integrale funzionale H e come superiamo le criticità a cui ci porta.

Comincia una trattazione quantistica dei sistemi macroscopici e introduci i problemi che continuiamo ad avere.

Descrivi uno stato puro, spiga perchè non è realistico e giustifica le sue problematiche.

Descrivi uno stato misto ed introduci la matrice densità con tutte le sue caratteristiche.

Definisci l'entropia di Von Neumann.

4 - La teoria degli ensembles

Raccontami la filosofia che sta dietro la teoria degli ensemble.

Quali sono le condizioni per cui siamo in presenza dell'ensemble microcanonico e cosa dobbiamo assumere per esso. Parlami dell'ergodicità e delle assunzioni che dobbiamo fare sul tempo di ritorno.

Collega l'entropia con il numero di microstati possibili. Considera l'esempio di due sistemi indipendenti che vengono messi a contatto.

Considera un gas ideale classico con particelle indistinguibili e calcola il volume nello spazio delle fasi, in modo da riuscire a scrivere il numero di microstati nell'ensemble microcanonico. Scritto Ω puoi valutare l'entropia e ricavare la formula di Sackur-Tetrode. Parla anche del paradosso di Gibbs. Nota l'espressione di S puoi usare le equazioni di stato per calcolare le variabili termodinamiche.

Racconta qualcosa sulla forma della matrice densità nel caso dell'ensemble micorcanonico e del collegamento tra l'entropia e l'entropia di Von Neumann.

Tratta il solido di Einstein e ricava la legge per il calore specifico.

Tra gli esercizi che puoi fare ci sono il solido di Einstein nel caso classico e il caso di un gas di particelle ultra-relativistiche.

Parla del sistema a due livelli e del sorgere di temperature negative.

Racconta in un modo un po' qualitativo dell' Eigenvalue Thermalization hypothesis.

Parla delle generalità dell'ensemble canonico, di come otteniamo la probabilità $P(\nu)$ e com'è definita la funzione di partizione Z .

Spiega qual è il corretto potenziale termodinamico da utilizzare per questo ensemble.

Mostra che le fluttuazioni di energia sono trascurabili nel limite termodinamico.

Mostra le caratteristiche della matrice densità nell'ensemble canonico.

Definisci l'entropia di Gibbs e utilizzando i vincoli determina le forme funzionali, nel caso microcanonico e canonico, della probabilità $P(\nu)$. Per l'ensemble canonico ricava l'espressione dell'energia libera di Helmholtz.

Lega tra loro i due ensemble visti fin'ora (micorcanonico e canonico). Devi mostrare che la trasformata di Legendre che lega E ed F è equivalente alla relazione tra $Z(\beta)$ e $g(E)$.

Mostra il vantaggio di utilizzare l'ensemble canonico nel caso di non interazione delle componenti di un sistema.

Considera un gas ideale classico e scrivi la funzione di partizione, ricava $\langle E \rangle$ e dimostra che si può ottenere la densità di microstati $g(E)$ dalla trasformata di Laplace di $Z(\beta)$.

Verifica il legame tra l'ensemble canonico e la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

Mostra l'andamento, e dove si trova il massimo, della probabilità $P(\nu)$ per un gas ideale.

Enuncia e dimostra il teorema di equipartizione.

Enuncia e dimostra il teorema del viriale.

Enuncia e dimostra il teorema di Nernst.

Tratta il solido di Einstein nell'ensemble canonico e trova Z , F ed $\langle E \rangle$.

Tratta la particella libera quantistica. Ricava Z ed analizzala nei due diversi regimi. Discuti la risommazione di Poisson, la sostituzione della somma con l'integrale e la rilevanza delle condizioni al bordo.

Considera il caso unidimensionale e mostra che la matrice densità presenta delle differenze, rispetto le condizioni al bordo imposte, solo per regioni nei pressi del bordo.

Generalizza il problema al caso tridimensionale.

Considera un sistema di particelle non interagenti e spiega come vengono fuori i fononi.

Tratta il solido di Debye e ricava la dipendenza dalla temperatura di C_V .

Parla di come bisogna trattare dei sistemi non interagenti di particelle identiche. Scrivi la forma di un generico stati utilizzando le permutazioni. Distingui i casi bosonici e fermionici.

Fai l'esempio di 2 particelle in un sistema a 2 livelli.

Tratta il caso di 2 particelle libere. Calcola la funzione di partizione.

Spiega come scrivere la matrice densità per un sistema di N particelle identiche.

Guarda il caso delle 3 dimensioni e mostra le correzioni quantistiche alla funzione di partizione Z .

Parla dei limiti dell'ensemble canonico e perché guardiamo il grancanonico.

Descrivi un sistema nell'ensemble grancanonico e ricava la distribuzione di probabilità. Utilizza anche la definizione di fugacità. Ricava il valore di $\langle E \rangle$.

Cenni riguardo le fluttuazioni dell'energia e del numero di particelle.

Collegamento tra funzione di partizione canonica e grancanonica.

5 - Statistiche bosoniche e fermioniche

Arriva a vedere come varia il numero medio di particelle in ogni livello $\langle n(\epsilon) \rangle$ per un gas classico, un gas ideale di bosoni ed uno di fermioni.

Fai alcune considerazioni sull'energia e temperatura di Fermi e anche sul condensato di Bose Einstein.

Fai la trattazione di un gas di fermioni liberi.

Come applicazione puoi accennare agli elettroni liberi nei metalli.

Tratta un gas ideale di bosoni liberi.

Fai la trattazione di un gas di fotoni in un volume V , ricavando le varie grandezze termodinamiche. Parlando di densità di energie e di particelle, fino ad arrivare a vedere la correzione che c'è nell'equazione di stato meccanica.

Considera un gas ideale interagente e spiega il ragionamento che c'è dietro la cluster expansion. Ottieni l'espressione dell'equazione di stato con le sue correzioni.

Calcola in modo esplicito, utilizzando il potenziale di Lennard-Jones, l'equazione di stato e ricava la legge di Van der Waals.

6 - Transizioni di fase del secondo ordine

Parla dei teoremi di Lee e Yang e spiega quando si hanno le transizioni di fase.

Parla di come si manifesta la rottura spontanea di simmetria e fai un esempio semplice.

Imposta il modello di Ising, scrivi l'hamiltoniana del sistema, parla dell'evoluzione del sistema e cos'è la magnetizzazione totale. Parla della rottura spontanea di simmetria quando avviene.

Tratta il lattice gas model, determina l'energia totale e la funzione di partizione grancanonica. Mostra esplicitamente la corrispondenza tra questo modello e il modello di Ising.

Tratta il modello di Ising unidimensionale. Trova l'espressione nel regime di alte e basse temperature. Facendo gli esempi per un reticolo quadrato ($d = 2$).

Parla dell'argomento di Peierls.

Spiega la dualità di Kramers-Wannier e mostra come legare le quantità dello sviluppo a basse temperature con quello ad alte. Determina la T_c di transizione.

Puoi parlare in modo qualitativo di cosa si può fare in altri ambiti in analogia a quanto fatto con la dualità di Kramers-Wannier.

Parla, saltando quasi tutti i conti, di come trova la soluzione per il modello di Ising bidimensionale Onsager.

Descrivi cos'è il correlatore, com'è legato alla funzione di partizione Z e come ci aiuta a determinare la suscettività magnetica χ . Scrivi anche l'espressione esplicita del correlatore in 1 dimensione.

Spiega cos'è l'approssimazione di campo medio e perché ci si aspettano risultati non in accordo con esperimenti e simulazioni.

Mostra l'equazione di campo medio nei pressi del punto critico e dimostra che non si ha accordo con quello che abbiamo visto nelle sezioni precedenti.