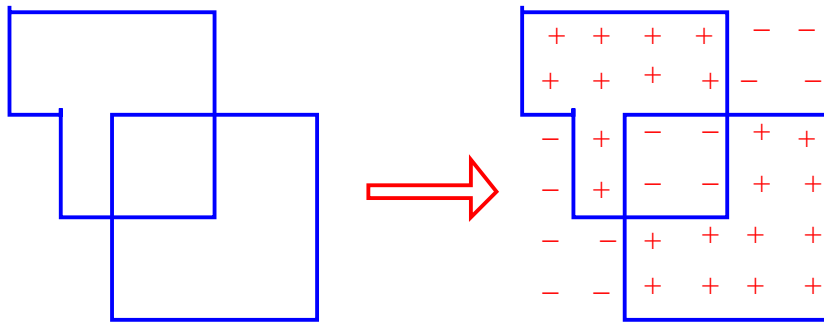


Meccanica Statistica

F. Gliozzi

appunti **provvisori** del corso
tenuto nell' a.a 2010-2011



Avvertenza

Questi appunti schematici del corso di Meccanica Statistica non hanno nessuna pretesa di completezza. Il loro scopo è di aiutare lo studente che ha seguito le lezioni nella sistemazione e correzione dei propri appunti. Per questo motivo ci si sofferma più sui passaggi algebrici delle dimostrazioni e sulla concatenazione logica dei concetti che non sull' inquadramento generale delle idee e sul loro impatto nello sviluppo del pensiero scientifico contemporaneo. Inoltre per questioni di spazio (e di tempo!) lo studente non troverà qui gran parte degli esempi e degli esercizi che vengono illustrati a lezione e che sono a mio avviso essenziali per un comprensione non superficiale della materia.

Chapter 1

Prologo: la termodinamica dei principi

Prima di affrontare lo studio dei sistemi termodinamici in equilibrio con gli strumenti piú moderni, fondati sul metodo statistico e il linguaggio degli “Ensembles” di Gibbs, é istruttivo ripercorrere per sommi capi lo schema logico proposto per la prima volta da Clausius nel 1856, che a partire dai concetti di sistema termodinamico e stato di equilibrio porta alla definizione di entropia.

È oggi impensabile un approccio alla termodinamica che non faccia riferimento ad un modello microscopico (per esempio alla teoria cinetica dei gas o a metodi probabilistici), ma è anche vero che la formulazione macroscopica della termodinamica ha un suo valore intrinseco, perché , senza usare nessun modello interpretativo (che, si sa, è sempre un pò fuorviante per il fatto che è una semplificazione della realtà), sviluppa le conseguenze logiche di alcuni fatti sperimentali, assunti come postulati della teoria. In questo senso questa formulazione, detta ”termodinamica dei principi” ha lo stesso fascino e un rigore talvolta paragonabile a quello della geometria di Euclide.

Dopo aver definito un sistema termodinamico come un qualsiasi sistema fisico studiato dal punto di vista degli scambi di calore e di lavoro, e stato di equilibrio come stato in cui evolve un sistema isolato dopo un congruo lasso di tempo, caratterizzato dal fatto che le grandezze fisiche che lo descrivono non dipendono (più) dal tempo, si passa a definire i sistemi omogenei (come i fluidi) i cui stati di equilibrio sono caratterizzati da valori costanti della pressione e del volume. Queste grandezze sono funzioni di stato: dipendono dallo stato del sistema e non dal modo in cui questo stato è stato raggiunto.

Una trasformazione termodinamica è un qualunque processo che fa passare il

sistema in esame da uno stato iniziale a uno finale; se questi due stati coincidono si parla di trasformazione ciclica o ciclo. La trasformazione si dice reversibile se è formata da una successione di stati di equilibrio. Ad esempio, ogni trasformazione che si può descrivere come una curva continua nel piano p, V è reversibile. Una trasformazione reversibile può essere percorsa in senso opposto variando opportunamente le variabili di stato. È facile convincersi che le trasformazioni reversibili sono una idealizzazione delle vere trasformazioni che avvengono in natura, che sono irreversibili in quanto comportano passaggio attraverso stati di non equilibrio (ad es. stati con un gradiente di pressione o una densità non omogenea). Utilizzando opportune trasformazioni nel piano p, V è facile convincersi che il lavoro compiuto da un sistema non è una funzione di stato, come non lo è il calore assorbito.

Nella termodinamica dei principi la temperatura è definita in maniera assiomatica con il cosiddetto *principio 0*: “Per ogni sistema termodinamico esiste una funzione di stato, chiamata temperatura. Condizione necessaria perché si abbia equilibrio termico fra due sistemi o due parti dello stesso sistema è che siano uguali tra loro le temperature”. È noto poi che con la costruzione dei termometri e l’uso di vari fluidi termometrici si possono definire delle *scale empiriche delle temperature* e partendo dal termometro a gas perfetto si può introdurre la nozione di *temperatura assoluta* T , espressa convenzionalmente in gradi Kelvin. Lo zero assoluto $T = 0$ corrisponde alla temperatura di un gas perfetto a pressione nulla. Vedremo tra breve che si può introdurre una definizione più soddisfacente di scala termometrica che è indipendente dalla scelta del fluido termometrico.

Si può ora enunciare il *primo principio della termodinamica*, che esprime la conservazione dell’energia di ogni sistema fisico: “La variazione di energia di un sistema termodinamico durante una sua trasformazione deve eguagliare l’energia che il sistema assorbe o cede agli altri sistemi con cui entra in contatto”. In termodinamica l’energia totale di un sistema è detta *energia interna* e si indica con la lettera U . Un sistema omogeneo formato da subunità microscopiche (atomi o molecole) l’energia interna U è la somma dell’energia meccanica (= cinetica + potenziale) dei suoi costituenti microscopici.

Il I principio si può scrivere nella forma standard

$$U_B - U_A \equiv \Delta U = Q - L$$

dove A, B sono gli stati iniziali e finali del sistema, Q il calore assorbito e L il lavoro fatto.

Il II principio della termodinamica, può essere formulato in maniera elementare col postulato di Clausius o, equivalentemente, con quello di Kelvin:

- **Postulato di Clausius:** non è possibile effettuare una trasformazione il cui solo effetto sia il passaggio di calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.
- **Postulato di Kelvin:** non è possibile effettuare una trasformazione il cui solo effetto sia la trasformazione in lavoro di una quantità di calore estratto da una sola sorgente a temperatura costante.

Lasciamo al lettore il (facile) compito di mostrare, con semplici argomentazioni (che si trovano in tutti libri di testo di termodinamica) l'equivalenza di questi due postulati.

Il postulato di lord Kelvin è meno intuitivamente evidente di quello di Clausius, ma è più utile nelle successive applicazioni. Nel postulato di Kelvin è evidente l'asimmetria tra i termini lavoro e quantità di calore: se scambiamo tra loro questi due termini otteniamo un processo possibile. In questo senso il postulato di Kelvin mette in luce la natura di energia degradata del calore.

Nel postulato di Clausius si suppone di aver già introdotto una scala delle temperature, ma è noto che l'introduzione di una *scala empirica* delle temperature attraverso un termometro solleva delle ambiguità. Si può muovere un primo passo verso una *scala termodinamica* delle temperature, indipendente cioè da ogni termometro, stabilendo che se in due sistemi A e B messi a contatto termico fra loro il calore fluisce da A a B , allora A ha una temperatura superiore a B , e il postulato di Clausius si può riformulare, senza nessun riferimento esplicito alla misura della temperatura dicendo che "se il calore fluisce dal sistema A al sistema B , non esiste nessuna trasformazione il cui unico effetto sia il trasferimento di calore da B ad A ". Questo suggerisce una terza formulazione che mette più in evidenza la relazione tra il II principio e le trasformazioni irreversibili spontanee: "Non è possibile effettuare una trasformazione il cui solo effetto sia quello di invertire la tendenza spontanea che ha ogni sistema di evolvere verso uno stato di equilibrio".

1.1 La macchina di Carnot

Uno strumento indispensabile per esplorare le conseguenze del II principio è la macchina di Carnot, che si può introdurre osservando che se è impossibile per il postulato di Kelvin estrarre lavoro da una sola sorgente, per estrarlo ci vogliono

almeno due sorgenti a due temperature diverse¹ t_1 e $t_2 > t_1$, ed è facile concludere che una trasformazione ciclica (o ciclo) che scambia calore con queste due sorgenti non può che essere fatta da due isoterme collegate da due adiabatiche. E' anche semplice descrivere il bilancio energetico di un qualunque sistema termodinamico M che compie tale ciclo, detto macchina di Carnot (v. fig. 1a).

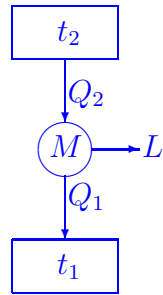


fig. 1 a

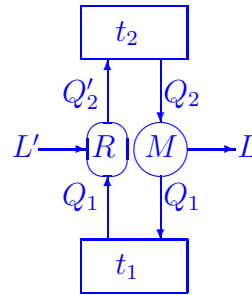


fig. 1 b

La macchina M assorbe una certa quantità di calore Q_2 dal termostato a temperatura più alta t_2 e ne cede una quantità Q_1 a quello a temperatura più bassa t_1 . La differenza viene trasformata in lavoro $L = Q_2 - Q_1$. Il rendimento η della macchina termica M è il rapporto tra il lavoro fornito e il calore assorbito dal termostato più caldo:

$$\eta \equiv \frac{L}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} .$$

Naturalmente $Q_1 > 0$, cioè il sistema M cede effettivamente calore al termostato a temperatura più fredda, altrimenti, se $Q_1 \leq 0$, mettendo a contatto per un certo tempo i due termostati è immediato realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sarebbe la trasformazione in lavoro della quantità di calore Q_2 preso da un' unica sorgente , in violazione del postulato di Kelvin, perciò

$$\eta < 1 . \quad (1.1.1)$$

Questa è una nuova versione del II principio, che cronologicamente è stata la prima ed ha preceduto persino la formulazione del I principio. Infatti è del 1824

¹in questa sezione usiamo come scala delle temperature una qualunque scala empirica basata su un termometro a liquido termometrico non specificato

la pubblicazione del rivoluzionario libretto di Sadi Carnot (1796-1832) dal titolo “*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*” in cui si mostrava che dall’impossibilità di realizzare il moto perpetuo il rendimento di una macchina termica è necessariamente < 1 . Carnot, come la maggior parte degli scienziati del suo tempo, era un fluidista convinto², e otteneva questi risultati assimilando, con un’immagine molto efficace e intuitiva, il passaggio del calore dalla sorgente più calda a quella più fredda attraverso una macchina termica alla caduta dell’acqua da un livello più alto a uno più basso attraverso le pale di un mulino.

Una conseguenza importante del II principio è il teorema di Carnot, che stabilisce che il rendimento η_Q di una macchina termica qualsiasi è sempre minore o uguale a quello (η_R) di una macchina reversibile (cioè che compie solo trasformazioni reversibili) che lavora tra le stesse temperature, e quest’ultimo dipende solo dalle temperature delle sorgenti, cioè

$$\eta_Q \leq \eta_R = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} , \quad (1.1.2)$$

dove il segno di uguaglianza vale solo per le macchine reversibili. La dimostrazione di questo teorema è elementare e molto istruttiva: si accoppia alle stesse sorgenti una macchina reversibile R che compie un ciclo in senso inverso (v. fig.1b): a spese di un certo lavoro esterno L' assorbe dal termostato alla temperatura più bassa la stessa quantità di calore Q_1 ceduta dalla macchina M e cede una quantità Q'_2 al termostato più caldo. Dopo un ciclo complessivo del sistema $M + R$, l’unico risultato della trasformazione è la trasformazione in lavoro $L - L'$ di una certa quantità di calore $Q_2 - Q'_2$ estratto da un’unica sorgente, dunque per non violare il postulato di Kelvin deve essere $Q_2 - Q'_2 \leq 0$, ossia

$$\frac{Q_1}{Q_2} - \frac{Q_1}{Q'_2} = \eta_R - \eta_M \geq 0 ,$$

come vuole la prima parte dell’enunciato del teorema di Carnot. Se entrambe le macchine sono reversibili si può invertire il ciclo e quindi anche il senso della disuguaglianza precedente, quindi $\eta_R = \eta_M$: il rendimento delle macchine termiche

²In seguito egli si convertì alla teoria meccanica del calore come risulta dal seguente brano trovato tra i suoi manoscritti:” Il calore non è altra cosa che la forza motrice, o, piuttosto, il movimento che ha cambiato forma. Dovunque c’è distruzione di potenza motrice vi è, nel medesimo tempo, produzione di calore, precisamente proporzionale alla quantità di potenza motrice distrutta”.

reversibili che lavorano tra due sorgenti di calore è sempre lo stesso e non può che dipendere dalle temperature delle sorgenti; quindi si può porre

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2), \quad (1.1.3)$$

dove $f(t_1, t_2)$ è una funzione universale delle temperature dei termostati (cioè è la stessa per tutte le macchine reversibili). Questo completa l'enunciato del teorema di Carnot.

1.1.1 La scala termodinamica assoluta delle temperature

Consideriamo due macchine di Carnot reversibili R_1 e R_2 che lavorino rispettivamente tra le temperature t_1 e t_0 e t_2 e t_0 con $t_2 > t_1$. Si avrà

$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(t_1, t_0), \quad \frac{Q'_2}{Q'_0} = f(t_2, t_0).$$

Possiamo calibrare la seconda macchina e il senso di percorrenza del ciclo in modo che $Q_0 = Q'_0$ e che la quantità di calore Q'_0 assorbita coincida con quella ceduta dalla prima macchina, per cui il ciclo combinato delle due macchine $R_1 + R_2$ è un normale ciclo di Carnot tra t_2 e t_1 . Dunque, poichè $\frac{Q_2 Q_0}{Q_0 Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$, si ha l'equazione funzionale

$$f(t_2, t_1) = \frac{f(t_2, t_0)}{f(t_1, t_0)}.$$

Il valore di t_0 nella discussione precedente è arbitrario e chiaramente $f(t_2, t_1)$ non può dipendere da t_0 . Ponendo $f(t_a, t_b) = \vartheta(t_a)/\vartheta(t_b)$ si ottiene la soluzione generale dell'equazione funzionale precedente. perciò

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\vartheta(t_2)}{\vartheta(t_1)}. \quad (1.1.4)$$

Poichè per t abbiamo scelto una scala empirica qualunque (misurandola ad esempio con un termometro con un dato fluido termometrico), non si può ovviamente fissare la forma di $\vartheta(t)$. Possiamo però scegliere direttamente ϑ come misura della temperatura. C'è ancora una grande arbitrarietà, perchè in base all'eq. (1.1.4) è definita a meno di una costante moltiplicativa. Scegliamo allora per convenzione che l'intervallo tra i due punti fissi dell'acqua sia pari a 100 gradi Kelvin. La scala così definita è la *scala termodinamica assoluta delle temperature*. E' facile ora mostrare (come faremo esplicitamente nel paragrafo successivo) che essa coincide con la temperatura assoluta definita dal termometro a gas perfetto.

1.1.2 Ciclo di Carnot a gas perfetto

Supponiamo che il fluido della macchina di Carnot sia un gas perfetto. L'equazione di stato è $pV = nRT$ (n =numero di moli). Nei gas perfetti U è proporzionale alla temperatura assoluta ³: $U = n cT$. E' facile ora verificare che c coincide col calore specifico molare a volume costante. Infatti il I principio applicato ad una trasformazione isocora ($\Delta V = 0$), diventa, ponendo $n = 1$

$$\Delta U = c\Delta T = \Delta Q ,$$

quindi

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = c_V .$$

Consideriamo ora una trasformazione isobara ($\Delta p = 0$). Dall'equazione di stato si ha $\Delta V = \frac{R\Delta T}{p}$, quindi il I principio dà

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V = c_V\Delta T + R\Delta T = (c_V + R)\Delta T$$

da cui si evince che il calore specifico a pressione costante è dato da $c_p = c_V + R$.

Infine, per una trasformazione adiabatica ($\Delta Q = 0$) si ha

$$0 = \Delta U + p\Delta V = c_V\Delta T + RT\frac{\Delta V}{V}$$

ossia

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{\Delta V}{V} .$$

O, in forma differenziale, $\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V}$ da cui integrando si ha $TV^{\frac{R}{c_V}} = \text{cost}$ da cui, utilizzando nuovamente l'equazione di stato, si ottiene la forma delle trasformazioni adiabatiche nel piano p, V :

$$pV^\gamma = \text{costante} , \quad \gamma = \frac{c_p}{c_V} .$$

Veniamo ora al ciclo di Carnot. Poichè nei gas perfetti l'energia interna è solo funzione della temperatura, lungo un'isoterma, per il I principio, la quantità di

³Questo è un risultato immediato della teoria cinetica dei gas, come verificheremo quando dimostreremo il teorema di equipartizione. Nella termodinamica dei principi il fatto che nei gas perfetti U sia solo funzione di T si ottiene dall'espansione adiabatica senza lavoro esterno di un gas (esperienze di Gay-Lussac e Joule). Se il gas è rarefatto (dunque ben descritto da un gas perfetto), non avviene nessuna variazione apprezzabile della temperatura.

calore scambiata con il termostato coincide con il lavoro fatto (espansione) o subito (compressione):

$$Q = L ,$$

mentre lungo le adiabatiche ovviamente $Q = 0$. Il lavoro fatto per una espansione isoterma con un piccolo incremento di volume ΔV si può scrivere, grazie all'equazione di stato, nella forma

$$p\Delta V = nRT \frac{\Delta V}{V} .$$

Quindi, integrando, il lavoro fatto da un'espansione dal volume V_A a V_B alla temperatura T_2 è

$$L_{AB} = nRT_2 \log \frac{V_B}{V_A} .$$

È utile a questo punto osservare che nel piano $\log V, \log p$ (cioè nel piano p, V in scala doppiamente logaritmica), le isoterme $pV = cost$ e le adiabatiche $pV^\gamma = cost$ formano rispettivamente due fasci di rette parallele e quindi un ciclo di Carnot è rappresentato da un parallelogramma $ABCD$. Poichè i lati opposti sono uguali $\log \frac{V_B}{V_A} = \log \frac{V_D}{V_C}$, quindi il rapporto delle quantità di calore scambiate $Q_2 = L_{AB}$ e $Q_1 = L_{CD}$ con i termostati durante un ciclo è dato semplicemente dal rapporto delle temperature

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} , \tag{1.1.5}$$

che coincide con il risultato ottenuto nell' eq.(1.1.4) con la scala termodinamica assoluta. In conclusione il rendimento di una macchina di Carnot reversibile è

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{1.1.6}$$

In base al teorema di Carnot, in un ciclo qualunque (reversibile o no) l'eq.(1.1.5) viene rimpiazzata dalla disuguaglianza

$$\frac{Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2} , \tag{1.1.7}$$

dove al solito il segno di uguale vale solo per i cicli reversibili.

1.2 L'entropia

Nelle formule precedenti Q_1 e Q_2 sono entrambi positivi, nonostante il primo rappresenti il calore ceduto e e il secondo quello assorbito dal sistema M . Se adottiamo ora la convenzione di attribuire il segno positivo al calore assorbito e il segno negativo quello ceduto da M , possiamo riformulare il teorema di Carnot asserendo che per ogni trasformazione ciclica di un qualsiasi sistema termodinamico che scambia calore con due sole sorgenti vale la disuguaglianza

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \quad (1.2.1)$$

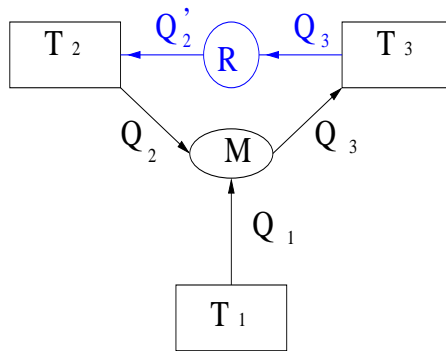
dove il segno di uguale vale per i cicli reversibili. Similmente, per una macchina M che scambia calore con l'esterno a tre diverse temperature T_1, T_2, T_3 , si ha, per ogni ciclo,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leq 0.$$

Infatti, se per assurdo valesse l'identità opposta

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} > 0 \quad (?) \quad (1.2.2)$$

accoppiando M con una macchina di Carnot reversibile R tra le due temperature T_2 e T_3 , e calibrata in modo che assorba tutta la quantità di calore Q_3 che M cede a alla temperatura T_3 ,



poichè per R vale l'uguaglianza $\frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$, si avrebbe per la macchina $M + R$ un ciclo di Carnot in cui $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2 - Q_2'}{T_2} > 0$, che è in contraddizione con la (1.2.1), quindi l'eq.(1.2.2) è falsa.

Allora per induzione si può subito concludere che un sistema che è soggetto a una trasformazione ciclica con scambio di calore con diverse sorgenti a varie

temperature T_1, T_2, \dots, T_n soddisfa la seguente *disuguaglianza di Clausius*

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} \leq 0,$$

dove al solito il segno di eguale vale per le trasformazioni reversibili. Nel caso di trasformazioni irreversibili, va precisato che la disuguaglianza (come tutte le altre di questo paragrafo) è intesa per trasformazioni cicliche con produzione di lavoro esterno; per cicli frigoriferi il segno della disuguaglianza va cambiato. Si può ora applicare un argomento già usato in meccanica per dimostrare che il lavoro fatto da un campo di forze conservative non dipende dalla traiettoria, ma solo dal suo punto iniziale e finale: per fissare le idee scegliamo nel piano p, V due trasformazioni reversibili arbitrarie a e b che congiungono gli stati A e B (v. fig. 2a). Poichè il contributo della quantità $\sum_i \frac{Q_i}{T_i}$ al ciclo reversibile $a - b$ è nullo, si ha che il contributo delle trasformazioni reversibili da A a B dipende solo dagli stati iniziali e finali, il che consente quindi di definire l'entropia S come una nuova funzione di stato:

$$S(B) - S(A) = \sum_a \frac{Q_a}{T_a} = \sum_b \frac{Q_b}{T_b},$$

dove \sum_a e \sum_b indicano rispettivamente i contributi delle trasformazioni a e b . Come l'energia interna, l'entropia, in questo approccio, è definita a meno di una costante additiva. Vedremo che nell'approccio probabilistico questa costante può essere fissata in modo naturale.

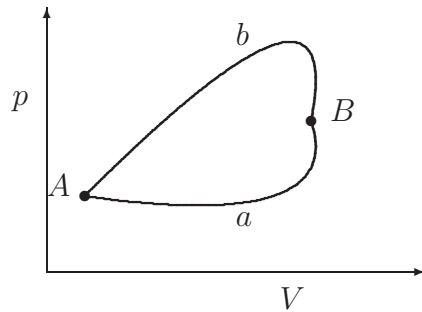


fig. 2a

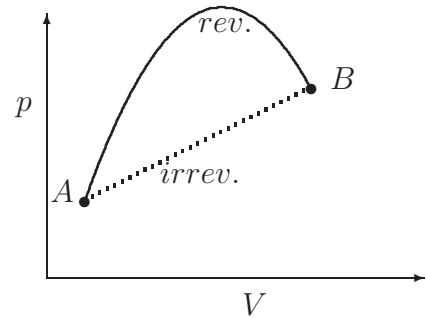


fig. 2b

Vediamo ora le principali proprietà dell'entropia. Al pari dell'energia,

- S è una grandezza estensiva: L'entropia S di un sistema formato da due parti in equilibrio di entropie S_1 e S_2 è la somma $S = S_1 + S_2$.

In generale, una grandezza G si dice estensiva quando il suo valore in un sistema fatto da due parti in equilibrio è la somma delle grandezze G_1 e G_2 delle due parti: $G = G_1 + G_2$; nel limite termodinamico (cioè $V \rightarrow \infty$ con densità costante) una grandezza estensiva è proporzionale al volume. Viceversa una grandezza che è indipendente dal volume si dice intensiva (esempi tipici sono la pressione e la temperatura).

Utilizzando l'entropia, il primo principio si può riscrivere nella forma

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V , \quad (1.2.3)$$

e, considerando trasformazioni isocore ($\Delta V = 0$) si vede che, dal fatto che la temperatura è positiva,

- S è una funzione monotona crescente dell'energia.

Supponiamo ora di andare da A a B con una trasformazione irreversibile e di tornare poi nello stato iniziale A con una trasformazione reversibile (v. fig. 2b). La disuguaglianza di Clausius consente allora di scrivere

$$\sum_{irrev.} \frac{Q_i}{T_i} + S(A) - S(B) \leq 0 ,$$

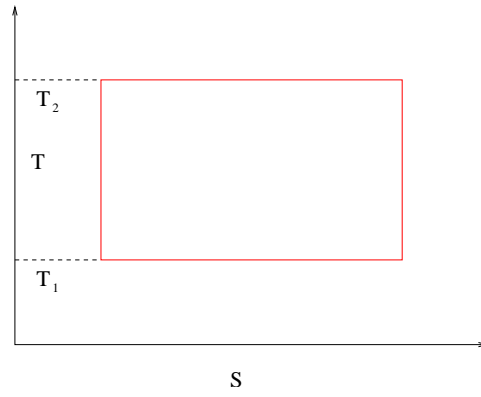
quindi $S(B) - S(A) \geq \sum_{irrev.} \frac{Q_i}{T_i}$. Se in particolare lo stato B può essere raggiunto dallo stato A con una trasformazione irreversibile adiabatica (di cui fanno parte le trasformazioni spontanee che un sistema può subire nella sua evoluzione verso l'equilibrio), allora $Q_i = 0$ e l'ultima relazione descrive la proprietà più importante dell'entropia:

- se un sistema isolato subisce delle trasformazioni irreversibili spontanee senza scambio di calore con l'esterno l'entropia tende a crescere:

$$S(B) \geq S(A) ,$$

dunque l'entropia è massima quando il sistema raggiunge l'equilibrio.

Esercizio: Disegnare il ciclo di Carnot nel piano S, T e ricavare la relazione $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ in maniera elementare senza ricorrere al calcolo integrale.



Chapter 2

Gli “Ensembles” di Gibbs

2.1 macrostato e microstati

Gli stati macroscopici della materia sono determinati dalle proprietà e dal moto dei loro costituenti microscopici: molecole, atomi, elettroni, ecc. Il moto di questi costituenti è descritto dalle equazioni della meccanica. Essendo il numero dei costituenti estremamente elevato (tipicamente dell'ordine di 10^{23} costituenti) il legame tra le leggi della meccanica dei costituenti e le proprietà del sistema macroscopico non è immediato. La meccanica statistica descrive il collegamento tra le proprietà microscopiche dei costituenti e le proprietà termodinamiche del sistema macroscopico. Poichè il numero dei costituenti è estremamente elevato, non è possibile ottenere una descrizione meccanica completa del sistema basata sulle soluzioni esplicite delle equazioni del moto che descrivono i componenti microscopici. Si usano invece le leggi e i metodi del calcolo delle probabilità e della statistica¹

Consideriamo un sistema macroscopico isolato caratterizzato da N costituenti microscopici, un volume V e un'energia totale E (detta in termodinamica energia interna del sistema e indicata spesso con U). Il fatto che N è molto grande è tenuto in conto di solito considerando il "limite termodinamico", cioè il limite in cui $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ con il vincolo densità $\equiv \frac{N}{V} = \text{cost}$. In questo limite le grandezze intensive (come la pressione o la temperatura) sono costanti e quelle

¹Va detto però che con la costruzione di calcolatori sempre più potenti è ora possibile in qualche caso descrivere l'evoluzione meccanica di un sistema formato da qualche migliaio di costituenti e si possono poi estrapolare i risultati a sistemi più grandi. Le tecniche numeriche sviluppate per questo tipo di calcolo vanno sotto il nome di "Molecular Dynamics" o MD.

estensive (come l'energia o l'entropia) sono proporzionali al volume. Fissati i valori di N , V ed E si dice che è individuato un "macrostato" del sistema: vedremo infatti che in condizioni di equilibrio tutte le altre proprietà macroscopiche sono univocamente fissate. A livello microscopico ci sono moltissimi stati distinti, detti "microstati", che corrispondono allo stesso macrostato. Per esempio, se il sistema si può descrivere come l'unione di componenti non interagenti, l'energia totale E è la somma dei contributi delle energie dei componenti:

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i, \quad N = \sum_i n_i$$

dove $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_i, \dots$ sono i possibili livelli energetici dei componenti (di solito in meccanica quantistica questi livelli formano uno spettro discreto) e n_i è il numero di componenti nel livello i -esimo. Ogni set di numeri interi n_0, n_1, \dots che soddisfano i due vincoli precedenti individuano un possibile microstato associato al macrostato in esame.

2.2 Sistemi ergodici

In fisica classica un microstato è individuato da un punto dello spazio delle fasi. Per esempio per un gas formato da N molecole monoatomiche un punto dello spazio delle fasi è individuato dalle $3N$ coordinate lagrangiane q_i (3 coordinate per ogni molecola) e dai $3N$ momenti coniugati p_i e i microstati associati al macrostato di energia E sono opportuni punti contenuti nelle varietà individuate dall'equazione

$$H(p_i, q_i) = E$$

dove H è l'Hamiltoniana del sistema. Una delle assunzioni principali della meccanica statistica, suggerita anche dalla meccanica quantistica, è che tutti i microstati relativi a un dato macrostato siano egualmente probabili, cioè, fissati i valori delle grandezze termodinamiche, il sistema può trovarsi a un dato istante t con uguale probabilità in uno qualsiasi dei suoi microstati. Ciò implica che col passare del tempo il sistema passa da un macrostato ad un altro e visita tutti i microstati con uguale frequenza. Un sistema dinamico che si comporta in questo modo si dice *ergodico*. Si conoscono alcuni esempi di sistemi non ergodici, a cui dunque i metodi della meccanica statistica non si applicano, ma la stragrande maggioranza dei sistemi macroscopici studiati soddisfano, almeno a livello empirico, questa proprietà. Dal punto di vista classico il punto rappresentativo di un

dato microstato nello spazio delle fasi descrive nel tempo t una traiettoria continua e non autointersecantesi [La traiettoria non si autointerseca perchè fissati i valori di $p(t)$ e $q(t)$, le equazioni di Hamilton $\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}$, $\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$ individuano univocamente l'evoluzione temporale] che passa nel corso del tempo attraverso vari possibili microstati del sistema. In accordo con l'ipotesi di *quasi-ergodicità*, la traiettoria in questione forma in un tempo infinito un insieme denso nell'insieme dei possibili microstati, cioè ogni intorno di ogni microstato è attraversato, nel corso del tempo, da questa traiettoria. L'ipotesi di *quasi-ergodicità* implica che la media temporale di una grandezza meccanica (cioè la media fatta su tutti i microstati toccati dalla traiettoria) coincida con la media delle stesse quantità fatta sull'insieme dei microstati associati al macrostato. Questo suggerisce di considerare, ad un dato istante t , non l'effettivo microstato in cui il sistema si trova, ma un gran numero di sistemi macroscopici identici e nelle stesse condizioni termodinamiche quali copie mentali dell'unico sistema realmente esistente. Queste copie mentali si trovano ognuna in uno dei microstati compatibili con le suddette condizioni. È ragionevole aspettarsi che in condizioni di equilibrio il comportamento medio di questa collezione di sistemi detta "ensemble" (o insieme) statistico o di Gibbs coincida con il comportamento mediato nel tempo dell'intero sistema in esame. Questo punto di vista è alla base della "Ensemble theory" cioè la teoria degli insiemi di Gibbs, che è lo schema moderno in cui si inquadra tutta la meccanica statistica dell'equilibrio.

2.3 L' "ensemble" microcanonico

L' *ensemble microcanonico* è l'insieme di tutti i microstati con energia E e volume V fissati. Descrive le proprietà di un sistema isolato in equilibrio. Un "ensemble" associato a un sistema con $3N$ gradi di libertà è associato a un set di punti rappresentativi dello spazio delle fasi. Sia $\rho(p, q, t)$ la densità di questo insieme statistico. La media su tale insieme di una grandezza meccanica $f(p, q)$ è data da

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(p, q) \rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q}{\int \rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q}$$

In linea di principio f dipende da t . Se vogliamo descrivere un sistema in equilibrio, f è stazionario e $\rho(p, q, t)$ non può dipendere esplicitamente dal tempo: La traiettoria di ogni punto rappresentativo nello spazio delle fasi non ha un inizio o una fine: essendo soluzione delle equazioni di moto, descrive o una curva chiusa (moto periodico) o una curva di lunghezza infinita. Quindi l'insieme di queste

traiettorie descrive il flusso di un fluido ideale che non ha nè sorgenti nè pozzi: ogni traiettoria che penetra in una (iper)superficie chiusa deve anche uscirne.

Possiamo perciò scrivere un'equazione di continuità:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0$$

dove \vec{v} è il vettore velocità nello spazio delle fasi, definito del vettore a $6N$ componenti $\vec{v} = (\frac{dq_1}{dt}, \frac{dq_2}{dt}, \dots)$. Esplicitamente si ha

$$\text{div}(\rho \vec{v}) = \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right)$$

Utilizzando le equazioni del moto in forma Hamiltoniana si può facilmente verificare che la seconda parentesi è nulla:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \Rightarrow \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}$$

In condizioni di equilibrio $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow \text{div}(\rho \vec{v}) = 0$, quindi

$$\sum_i^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \equiv \frac{d\rho(p, q)}{dt} = 0,$$

Cioè la densità dei microstati è costante nel tempo. Questa affermazione costituisce il *teorema di Liouville* della meccanica statistica: Il fluido ideale che descrive l'evoluzione temporale di un "ensemble" statistico è incompressibile in quanto la densità $\rho(p, q)$ dei microstati accessibili è costante. Dunque $\rho(p, q)$ è una costante del moto. In meccanica classica ci sono al più 7 costanti del moto: l'energia, le tre componenti dell'impulso \vec{p} , e le tre componenti del momento angolare \vec{J} . L'impulso è conservato ($\frac{d\vec{p}}{dt} = 0$) solo se il sistema è invariante per traslazioni, il che non si verifica se il sistema macroscopico è confinato, come di solito succede, in una scatola. Analogamente il sistema macroscopico non è in generale invariante per rotazioni, quindi \vec{J} non è conservato.

Viceversa, se il sistema è in equilibrio ed è isolato, le sue proprietà macroscopiche sono per definizione invarianti per traslazioni temporali, quindi E è conservata. Perciò la costante del moto $\rho(p, q)$ non può che essere una funzione di E : $\rho(p, q) = f(E)$. Poiché nel nostro sistema macroscopico isolato N, V ed E sono fissati, la densità ρ dei microstati è costante; questa è la proprietà caratteristica dell'insieme microcanonico.

In realtà è difficile misurare con precisione l'energia totale E di un sistema materiale isolato, per cui si considera un sistema con un'energia compresa in un piccolo intervallo Δ tra $E - \Delta/2$ e $E + \Delta/2$ e si sceglie, nella descrizione microcanonica, $\rho = \text{costante} \neq 0$ nell'intervallo in questione e $\rho = 0$ altrove; nel limite $\Delta \rightarrow 0$ si ha $\rho = \text{cost} \delta(E - E')$ ($\delta = \text{delta di Dirac}$).

La conseguenza principale del teorema di Liouville è che si può calcolare il numero dei microstati: se ρ è costante il numero di microstati è proporzionale al volume dello spazio delle fasi:

$$\begin{aligned} \text{Numero di microstati} \equiv \Omega(E, V, N) &= \int_{H(p,q)=E} \rho(p, q) d^{3N}p d^{3N}q = \\ &= \rho \int_{H(p,q)=E} d^{3N}p d^{3N}q \end{aligned}$$

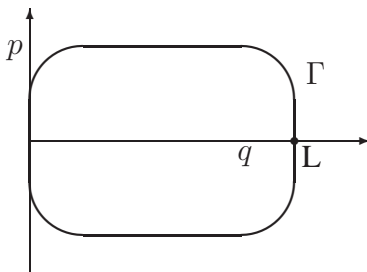
La meccanica classica non dice nulla sul valore di ρ . Viceversa la meccanica quantistica ci dice che l'insieme dei microstati forma un sottoinsieme discreto (cioè numerabile) dello spazio delle fasi e ogni microstato occupa un volumetto ω_o piccolo ma finito. Per avere un'idea sulle dimensioni di questo volumetto notiamo che il principio di indeterminazione ci dice che l'indeterminazione Δq_i nella posizione è legata all'indeterminazione Δp_i del momento coniugato dalla relazione $\Delta p_i \Delta q_i \geq \hbar$ perciò ci si aspetta che ω_o sia dell'ordine di \hbar^{3N} .

Per ottenere il valore preciso di ω_o conviene calcolare esplicitamente il numero dei microstati in qualche caso particolarmente semplice.

l Esempio: punto materiale libero di massa m
in una scatola unidimensionale di lunghezza L
 $0 \leq q \leq L$, $E = \frac{p^2}{2m}$

Il punto materiale rimbalza avanti e indietro tra i due estremi a $q = 0$ e $q = L$ dove p cambia segno.

Traiettoria nello spazio delle fasi (in questo caso è un piano) Se la parete su cui urta il punto non è rigida la transizione di riflessione da p a $-p$ è meno brusca:



L'area racchiusa dalla traiettoria Γ è $2pL$ (che si può scrivere $\oint_{\Gamma} p dq$). La meccanica quantistica ci dice che p è quantizzato: $p = \frac{2\pi}{2L}\hbar n$, $n = 0, 1, 2, \dots$ perciò il numero di stati contenuti nell'area racchiusa dalla traiettoria è $2pL = nh$. Al crescere di E (e quindi di p) si crea un nuovo stato ogni qual volta l'area aumenta di h . Ciò mostra che per un insieme di N punti materiali non interagenti il volume dello spazio delle fasi occupato da un microstato è h^N . Più in generale, per un macrosistema formato da N componenti microscopici descritti da d gradi di libertà \Rightarrow

$$\omega_o = h^{dN}$$

II esempio: oscillatore armonico

l'Hamiltoniana di un oscillatore armonico di pulsazione ω è

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}$$

è descritta da $q(t) = A \cos(\omega t + \phi_o)$. La traiettoria di energia E nello spazio delle fasi è rappresentata la curva $H(p, q) = E$, che è un'ellisse riferita agli assi. Ricordando che per un'ellisse di equazione $x^2/a^2 + y^2/b^2 = 1$ l'area racchiusa vale πab , nel nostro caso si può scrivere

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{\omega^2 m}{2E} q^2 = 1 .$$

D'altra parte i livelli energetici dell'oscillatore armonico quantistico sono dati da $E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, $n = 0, 1, 2, \dots \Rightarrow \pi ab = 2\pi E/\omega = h(n + \frac{1}{2})$.

Dinovo, come nel I esempio, quando l'area racchiusa nella traiettoria aumenta di h il numero di stati aumenta di un'unità, quindi ω_o ha lo stesso valore trovato in precedenza.

I due esempi precedenti suggeriscono una semplice ricetta per valutare il numero $\Omega(E, V, N)$ di microstati di un sistema macroscopico qualsiasi: basta calcolare il volume nello spazio delle fasi a disposizione del sistema e dividerlo per ω_o :

$$\Omega(E, V, N) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \int_{E-\Delta/2 \leq H(p, q) \leq E+\Delta/2} \frac{d^{dN} p d^{dN} q}{\omega_o}$$

dove d è il numero di gradi di libertà delle componenti microscopiche.

2.3.1 L'equilibrio termico

Vediamo ora come si possano ricavare le proprietà termodinamiche del sistema dalla conoscenza di $\Omega(E, V, N)$.

Consideriamo due sistemi macroscopici qualsiasi, inizialmente isolati, caratterizzati da $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$ e $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$. Supponiamo ora di porli a contatto termico tra loro in modo che possano scambiarsi tra loro energia. Supponiamo viceversa che N_1, N_2, V_1 e V_2 rimangano costanti

sistema 1	sistema 2
N_1, V_1	N_2, V_2

Prima del contatto termico il numero di microstati del sistema composto dai due sottosistemi è $\Omega = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)$. Al momento del contatto il sistema non è più in generale in equilibrio: l'energia totale $E = E_1 + E_2$ non cambia, ma il contenuto energetico di ognuno dei due sottosistemi può cambiare. Il numero di microstati disponibili per il sistema complessivo dopo il contatto termico è sicuramente più grande del numero di quelli disponibili prima del contatto, in quanto nei due sistemi isolati si conservavano separatamente E_1 ed E_2 . Nel sistema complessivo c'è un vincolo in meno (si conserva solo l'energia totale) e quindi diventano accessibili nuovi microstati con una diversa distribuzione di energia tra i due sistemi. Dunque dal momento del contatto termico Ω crescerà con il tempo finché il sistema complessivo avrà raggiunto l'equilibrio. Questo avverrà quando Ω eguaglierà il numero totale di microstati disponibili all'energia $E = E_1 + E_2$. Il numero totale di microstati sarà

$$\Omega(E) = \int dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2 \equiv E - E_1)$$

dove l'integrale è esteso a tutti i possibili valori dell'energia dei sistemi 1 e 2 compatibili con l'energia E del sistema complessivo. Nei sistemi macroscopici la funzione integranda ha un massimo estremamente pronunciato quando E_1 assume il valore \bar{E}_1 dell'energia media del sistema 1 all'equilibrio. Il picco associato è tanto più pronunciato quanto più il sistema è grande.

Nel limite termodinamico il numero totale di microstati Ω del sistema complessivo è allora identificabile con il valore massimo della funzione integranda:

$$\Omega(E, \bar{E}_1) = \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1)$$

Essendo un massimo si avrà

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \bar{E}_1} = 0$$

ossia

$$\Omega_2(E - \bar{E}_1) \frac{\partial \Omega_1}{\partial \bar{E}_1} - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial \bar{E}_2} = 0$$

da cui, lasciando perdere la sopralineatura,

$$\frac{1}{\Omega_1(E_1)} \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_2(E_2)} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}$$

e quindi

$$\frac{\partial \log \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{\partial \log \Omega_2}{\partial E_2}$$

⇒ Se due sistemi qualsiasi sono in equilibrio termico tra loro, vale la precedente equazione. D'altra parte due sistemi in equilibrio hanno la stessa temperatura assoluta, perciò è ragionevole supporre che $\frac{\partial \log \Omega}{\partial E} = f(T)$.

2.3.2 L'entropia

Per vedere che tipo di funzione è $f(T)$ notiamo che $\log \Omega(E)$ è una funzione crescente di Ω quindi:

- $\log \Omega(E)$ cresce quando il sistema si evolve verso l'equilibrio
- $\log \Omega(E)$ è una quantità additiva, nel senso che il valore di $\log \Omega$ per un sistema formato dall'unione di più sottoinsiemi 1, 2, 3... è uguale alla somma $\sum_i \log \Omega_i$ dei contributi di tali sottoinsiemi.

Queste due proprietà sono anche le proprietà dell'entropia S di un sistema. Il legame preciso tra S e $\log \Omega$ è dato dall'equazione (talvolta detta di Planck):

$$S = \kappa \log \Omega$$

dove κ è la costante di Boltzmann ($\kappa = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/deg}$) L'equazione precedente è di fondamentale importanza in fisica: essa costituisce un ponte tra le proprietà termodinamiche (S) e le caratteristiche microscopiche (Ω) e noi la useremo come postulato fondamentale dell'approccio microcanonico. Poichè in termodinamica la temperatura assoluta T è definita dalla relazione $(\frac{\partial S}{\partial E})_V = 1/T$, la funzione incognita della temperatura introdotta in precedenza è ora determinata:

$$\frac{\partial \log \Omega}{\partial E} = 1/\kappa T \quad ,$$

dove la derivata è fatta come si è detto in precedenza a volume costante.

2.3.3 La pressione

Consideriamo di nuovo i due sistemi 1 2 a contatto termico e supponiamo ora che i due sistemi possano anche variare il loro volume relativo. Inizialmente $V = V_1 + V_2$ e poi in condizioni di equilibrio $V = \bar{V}_1 + \bar{V}_2$. Con lo stesso ragionamento di prima possiamo arguire che si avrà equilibrio quando $\Omega(E, V) = \Omega_1(\bar{E}_1, \bar{V}_1)\Omega_2(\bar{E}_2, \bar{V}_2)$ è massima, il che implica, oltre alla già discussa relazione

$$\left(\frac{\partial \log \Omega_1}{\partial E_1}\right)_{\bar{V}_1} = \left(\frac{\partial \log \Omega_2}{\partial E_2}\right)_{\bar{V}_2}$$

anche la nuova relazione

$$\left(\frac{\partial \log \Omega_1}{\partial \bar{V}_1}\right)_{E_1} = \left(\frac{\partial \log \Omega_2}{\partial \bar{V}_2}\right)_{E_2} = \alpha$$

dove α è da determinare.

Possiamo ora scrivere il differenziale totale di $\log \Omega(E, V)$

$$d(\log \Omega) = \left(\frac{\partial \log \Omega}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial \log \Omega}{\partial V}\right)_E dV = \frac{1}{\kappa T} dE + \alpha dV$$

da cui, risolvendo rispetto a dE , si ha

$$dE = T dS - \kappa T \alpha dV .$$

Ma la prima legge della termodinamica si può scrivere nella forma

$$dE = dQ - d\mathcal{L} = T dS - p dV$$

dove $p \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ è la pressione del macrosistema. $\Rightarrow \alpha = p/\kappa T$.

In conclusione, dalla conoscenza di Ω come funzione di E e di V si possono ricavare tutte le grandezze termodinamiche del sistema

$$\Omega \Rightarrow S = \kappa \log \Omega , \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V , \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E .$$

2.3.4 Il potenziale chimico

Se due sistemi a contatto oltre a scambiarsi energia e volume si possono anche scambiare particelle, cioè i sistemi microscopici di cui sono composti, c'è

un'ulteriore condizione di equilibrio da considerare, che si può scrivere ovviamente nella forma

$$\left(\frac{\partial \log \Omega_1}{\partial N}\right)_{E,V} = \left(\frac{\partial \log \Omega_2}{\partial N}\right)_{E,V} . \quad (2.3.1)$$

Per collegare questa condizione di equilibrio a una funzione termodinamica conviene tenere in conto il contributo all'energia interna E dovuta alla variazione del numero N di costituenti, per cui il I principio si scrive nella forma

$$dE = T dS - p dV + \mu dN, \quad (2.3.2)$$

dove la funzione di stato μ è il *potenziale chimico*. Risolvendo rispetto a dS si ha

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN ,$$

da cui si evince la relazione $\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$ che, confrontata con la condizione di equilibrio (2.3.1), mostra che nel caso di scambio di particelle la condizione di equilibrio è che i due sistemi abbiano lo stesso valore del potenziale chimico.

2.3.5 Potenziali termodinamici

Ricordiamo ora alcune importanti relazioni tra grandezze termodinamiche di un sistema in equilibrio.

Dal primo principio, in cui l'energia E (detta anche energia interna) è pensata come funzione di S e V si ha

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V , \quad p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T .$$

$E = E(S, V)$ è il primo dei quattro potenziali termodinamici. Se si studiano trasformazioni a volume costante conviene utilizzare un altro potenziale termodinamico, detto entalpia H , definita da $H = E + pV$, da cui si ricava $dH = dE + p dV + V dp = T dS + V dp$. Quindi H è una funzione di S e p . Se invece si studiano trasformazioni isoterme ($dT = 0$) a p costante conviene utilizzare come potenziale termodinamico l'energia libera di Helmholtz, definita da $F = E - ST \Rightarrow dF = dE - T dS - S dT = -S dT - p dV$ quindi

$$F = F(T, V) \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T .$$

Se le trasformazioni considerate sono a volume costante, conviene usare come potenziale termodinamico l'energia libera di Gibbs, definita da $G = F + pV \Rightarrow dG = dF + p dV + V dp = -S dT + V dp$

$$\Rightarrow G = G(T, p) \quad , \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad , \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

Relazioni di Maxwell

Dal fatto che in un differenziale totale di due variabili $df(x, y) = A(x, y)dx + B(x, y)dy$ le due funzioni A e B devono soddisfare le condizioni di integrabilità $(\partial A/\partial y)_x = (\partial B/\partial x)_y$, si possono ricavare molte relazioni tra grandezze fisiche. Per esempio, applicando questa relazione all'energia libera F si trova l'importante relazione

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V .$$

Analogamente, usando l'energia libera di Gibbs, si ha

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Le relazioni di questo tipo sono note come *relazioni di Maxwell*. Esse sono estremamente utili per la loro generalità.

Grandezze estensive e funzioni omogenee

Si è già detto che le grandezze estensive dipendono linearmente dalla taglia del sistema. Se queste grandezze estensive sono a loro volta funzioni di altre grandezze estensive possiamo estrarre ulteriori importanti informazioni. E' il caso dell'energia interna $E = E(S, V, N)$ ². Vale ovviamente l'identità (equazione di omogeneità di Eulero)

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N)$$

²In questo paragrafo conviene tener conto anche della grandezza estensiva N perchè il limite termodinamico, che è il limite importante nello studio dei sistemi macroscopici, è definito da $V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty$ e N/V costante

dove λ è una qualunque costante maggiore di zero. Ponendo $\lambda = 1 + \epsilon$ e sviluppando al prim'ordine in ϵ si ha $S \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} + N \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,S} = E$ cioè

$$E = TS - pV + \mu N, \quad (2.3.3)$$

si ottiene dunque E in forma finita a partire dal suo differenziale. Da questa relazione si ha $dE = T dS + S dT - V dp - p dV + \mu dN + N d\mu$, che, combinata con il I principio dà la relazione

$$S dT - V dp + N d\mu = 0,$$

detta equazione di Gibbs-Duhem.

Utilizzando la forma finita dell'energia interna (2.3.3) si ottiene immediatamente una forma finita per tutte le altre funzioni termodinamiche. In particolare l'energia libera di Gibbs soddisfa l'importante relazione

$$G \equiv E - TS + pV = \mu N \quad (2.3.4)$$

2.3.6 Un esempio: il gas perfetto classico

Un gas ideale (o perfetto) classico è un sistema di N sistemi microscopici puntiformi di massa m non interagenti (è un'approssimazione di un gas reale molto rarefatto e ad alta temperatura come vedremo meglio studiando il caso quantistico [gas di Bose ideale])

Ogni microstato è individuato dalle posizioni e dalle velocità delle N molecole:

$$\Omega(E, V, N) = \int_{H(p,q)=E} d^{3N}p d^{3N}q / \omega_o .$$

L'integrazione sulle possibili posizioni delle N molecole dà

$$\Omega(E, V, N) \propto V^N$$

$$\Rightarrow S = \kappa N \log V + \text{termini che non dipendono da } V$$

$$\text{Poichè } \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \text{ si ha } \frac{p}{\kappa T} = \frac{N}{V} .$$

$$\Rightarrow pV = nRT \quad (R = \kappa N_A, N = nN_A)$$

dove N_A è il numero di Avogadro ed n è il numero di moli. Questa è la nota equazione di stato dei gas perfetti.

Esiste un semplice argomento di analisi dimensionale che mostra che in un gas perfetto (classico o quantistico) Ω è una funzione di un'opportuna combinazione delle variabili E e V : Ω è una quantità adimensionale, mentre E e V non lo sono, quindi bisogna combinare queste due grandezze con altre costanti dimensionali in gioco per formare una quantità adimensionale. Le possibili costanti in gioco sono la costante di Planck h , dato che il volume dello spazio delle fasi occupato da ogni grado di libertà è proprio h , e m , la massa delle molecole, unica costante fisica che caratterizza un gas perfetto non relativistico classico o quantistico. È facile ora verificare che l'unica combinazione adimensionale che posso fare con E, V, m, h è $m E V^{2/3} / h^2$, dunque nei gas perfetti Ω è funzione di due soli argomenti

$$\Omega(E, V, N) = f(N, EV^{2/3}).$$

Relazioni di questo tipo sono note come relazioni di scaling. Da esse si possono estrarre, come vedremo tra poco in questo caso specifico, importanti informazioni sulle proprietà fisiche fondamentali del sistema allo studio

Un altro modo per ricavare la stessa relazione di scaling è il seguente. Supponiamo che il recipiente di volume V sia un cubo di lato L ($V = L^3$). I valori permessi delle componenti dell'impulso delle molecole sono, scegliendo per comodità condizioni al contorno periodiche $p_i = \frac{2\pi\hbar}{L}n_i$, $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $i = 1, \dots, 3N$. $\Omega(E, V, N)$ è dato dal numero di soluzioni della equazione

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = \frac{h^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 = E,$$

ossia

$$\sum_{i=1}^{3N} n_i^2 = 2m \frac{L^2 E}{h^2} = \frac{2m}{h^2} V^{2/3} E \quad (2.3.5)$$

Il numero di soluzioni, a fissato N , dipende unicamente dal parametro $V^{2/3} E$, quindi Ω dipende solo dalla combinazione $V^{2/3} E$: $\Omega(E, V, N) = f(N, V^{2/3} E)$ come avevamo visto con il ragionamento di analisi dimensionale. Poiché ovviamente $S = S(N, V^{2/3} E)$, nelle trasformazioni adiabatiche (cioè quelle in cui N e S sono costanti) si ha

$$V^{2/3} E = \text{cost}$$

da $p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$ segue $\frac{2}{3}V^{-\frac{1}{3}}E - pV^{\frac{2}{3}} = 0$, \Rightarrow

$$pV = \frac{2}{3}E$$

Dall'equazione di stato $pV = nRT \Rightarrow$

$$E = \frac{3}{2}nRT .$$

Le due equazioni incorniciate valgono sia in meccanica classica che quantistica. Combinate assieme esse danno l'equazione dell'adiabatica nel piano p, V :

$$V^{\frac{5}{3}}p = \text{cost.}$$

Vediamo ora come si modificano queste formule nel caso di un gas di fotoni o, ciò che è lo stesso, nel caso dello studio della radiazione elettromagnetica in una cavità. (studieremo a fondo questo problema più in là). La relazione tra impulso p ed energia ε in un fotone è, come è noto, $\varepsilon = cp$. Gli autovalori dell'impulso per un volume della stessa forma e con le stesse condizioni al contorno del caso precedente sono gli stessi e l'equazione (2.3.5) avrà ora la forma

$$2 \sqrt{\sum_{i=1}^3 n_i^2} = \frac{1}{hc} E V^{\frac{1}{3}}$$

dove il fattore 2 tiene conto dei due stati di polarizzazione per ogni onda stazionaria. Questa volta il numero dei microstati è funzione della combinazione $E V^{\frac{1}{3}}$; dunque le adiabatiche soddisfano l'equazione $E V^{\frac{1}{3}} = \text{costante}$. Applicando tal quale il procedimento seguito nel caso del gas non relativistico, questa volta si ottiene

$$E = 3pV$$

e quindi le adiabatiche di un gas di fotoni nel piano p, V hanno la forma

$$p V^{\frac{4}{3}} = \text{cost} . \quad (2.3.6)$$

Si noti che nel caso del gas di fotoni (ossia della radiazione elettromagnetica in equilibrio in una cavità) non compare il numero di fotoni (che non è una quantità conservata in questo sistema), dunque ogni configurazione o microstato è caratterizzato solo dai tre numeri interi n_1, n_2, n_3 .

Esercizio: Si ricavi l'equazione delle adiabatiche per un gas di fotoni utilizzando un argomento di analisi dimensionale.

Il paradosso di Gibbs

Il calcolo esplicito del numero delle soluzioni dell' eq.(2.3.5) è abbastanza semplice. Cominciamo con l'osservare che il numero delle soluzioni della disuguaglianza

$$\sum_{i=1}^{3N} n_i^2 \leq \rho^2 = \frac{2m}{h^2} V^{\frac{2}{3}} E$$

coincide con il volume $\mathcal{V}ol$ della sfera di raggio ρ in $d = 3N$ dimensioni, che è

$$\mathcal{V}ol = \frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{\frac{d!}{2}} \rho^d.$$

Utilizzando la formula di Stirling $\frac{d!}{2} \sim \left(\frac{d/2}{e}\right)^{d/2}$ si ha

$$\mathcal{V}ol = \left(\frac{2e}{3} 2m\pi \frac{E}{N}\right)^{3N/2} \frac{V^N}{h^{3N}}.$$

Poichè il numero di soluzioni cresce esponenzialmente con N è facile convincersi che il maggior numero delle soluzioni si trovano sulla superficie della sfera in questione e che nel limite termodinamico $\Omega(E) \simeq \mathcal{V}ol$. Nasce però un paradosso: in questo limite $\log \Omega$, che è una grandezza estensiva, dovrebbe essere proporzionale a N . Questo è vero solo per il primo fattore di $\mathcal{V}ol$, che contribuisce con $\frac{3}{2}N \log E/N$ (nel limite termodinamico $\frac{E}{N}$ è costante). Ciò non succede nel secondo fattore, il cui logaritmo $N \log V \propto N \log N$ cresce più velocemente di N . Questo *paradosso di Gibbs* nasce dal fatto che il numero dei microstati non viene contato con la giusta molteplicità. Occorre tener conto del fatto che le molecole costituenti sono tra loro identiche e ogni soluzione della (2.3.5) che differisca solo per una permutazione degli indici i da un'altra è a tutti gli effetti indistinguibile. Convienne di conseguenza modificare il legame tra Ω e $\mathcal{V}ol$ con la seguente ricetta

$$\Omega(E) = \mathcal{V}ol/N! \tag{2.3.7}$$

che, come è immediato verificare, elimina il paradosso. Vedremo in seguito, quando studieremo gas ideali quantistici di Bose e di Fermi che questa formula è un'approssimazione valida nei gas rarefatti. Essa viene spesso indicata come statistica di Boltzmann.

2.3.7 Stabilità dell'equilibrio termico

Nello studio dell'equilibrio termico tra due sistemi 1 e 2 a contatto avevamo arguito che il sistema complessivo è in equilibrio quando $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ come funzione dell'energia E_1 raggiunge un massimo, ma non abbiamo sfruttato questa proprietà appieno, in quanto abbiamo solo richiesto l'annullarsi della derivata prima (che ha portato alla definizione di temperatura). Per avere davvero un massimo occorre anche che la derivata seconda sia ivi negativa:

$$\left(\frac{\partial^2 \log \Omega_1}{\partial E_1^2} \right)_V + \left(\frac{\partial^2 \log \Omega_2}{\partial E_2^2} \right)_V < 0$$

ossia

$$\left(\frac{\partial T(E_1)}{\partial E_1} \right)_V + \left(\frac{\partial T(E_2)}{\partial E_2} \right)_V > 0.$$

Supponiamo ora che il sistema 2 sia un gas perfetto. Dalle equazioni del paragrafo precedente si ha $T = \frac{2}{3} \frac{E}{\kappa N}$, quindi $\frac{\partial T}{\partial E} \propto O(1/N)$ e dunque si annulla nel limite termodinamico. Se il sistema 2 è molto più grande del sistema 1 la disuguaglianza diventa

$$\left(\frac{\partial T(E_1)}{\partial E_1} \right)_V > 0,$$

quindi in un sistema in equilibrio (con un gas perfetto) la temperatura è una funzione crescente dell'energia. Inoltre, poiché il calore specifico è definito da $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 1 / \left(\frac{\partial T(E)}{\partial E} \right)_V$, si ottiene un'importante disuguaglianza termodinamica che vale per tutti i sistemi in equilibrio

$$C_V > 0. \quad (2.3.8)$$

Analogamente, come dimostreremo più in là, la pressione a temperatura costante è sempre una funzione decrescente del volume cioè

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (2.3.9)$$

Le due relazioni che abbiamo elencato sono dette *disuguaglianze termodinamiche*; gli stati in cui queste non sono soddisfatte sono instabili e non possono esistere in natura³. Vedremo un'altra derivazione di queste disuguaglianze nel paragrafo 2.5.1.

³In realtà, come vedremo meglio in seguito, queste disuguaglianze valgono in senso stretto solo a $T > 0$. A $T = 0$ entrambe le quantità si annullano.

2.4 L' "ensemble" canonico

Consideriamo un sistema macroscopico in equilibrio termico con un termostato di capacità termica infinita. Poichè può scambiare energia con il termostato, la sua energia non è univocamente determinata ma può fluttuare. Supponiamo di conoscere lo spettro dei suoi possibili livelli energetici: $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$ (in generale uno spettro di infiniti livelli) ci sarà una certa probabilità p_i che il sistema sia nel livello energetico ϵ_i . p_i sarà una certa funzione della temperatura che vogliamo determinare. A tal fine rimpiazziamo il sistema con il termostato con un sistema equivalente, formato da un "ensemble", detto *canonico*, di \mathcal{N} sistemi identici, formati dal sistema realmente esistente e da $\mathcal{N} - 1$ copie mentali e supponiamo che questi sistemi siano in equilibrio termico tra di loro. In altri termini sostituiamo il termostato con $\mathcal{N} - 1$ sistemi identici in equilibrio termico col sistema in esame. Se \mathcal{N} è molto grande queste copie mentali formano un perfetto termostato.

Questo insieme di \mathcal{N} sistemi forma a sua volta un sistema chiuso, cioè isolato e di energia E fissata, pari alla somma delle energie dei sistemi costituenti, dunque può essere pensato come un microstato di un ensemble microcanonico. Sia n_i il numero di sistemi dell'"ensemble" con energia ϵ_i . Il set di numeri di occupazione $(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ definisce un microstato dell'"ensemble" ed è soggetto alle due condizioni $\mathcal{N} = \sum_i n_i$ e $E = \sum_i \epsilon_i n_i$,.

Consideriamo ora un sistema in un definito stato i di energia ϵ_i . In base al postulato fondamentale dell'ensemble microcanonico il numero di stati accessibili al sistema più termostato ($\equiv \mathcal{N}$ sistemi identici) è $\Omega(E - \epsilon_i)$. Poichè tutti gli stati dell'ensemble microcanonico sono ugualmente probabili, la probabilità p_i di questo stato è proporzionale a $\Omega(E - \epsilon_i)$, cioè

$$p_i \propto \exp[\log \Omega(E - \epsilon_i)] \simeq \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{\kappa T}\right)$$

dove si è sviluppato in serie di Taylor $\log \Omega$ troncando al I ordine significativo, tenuto conto del fatto che $\epsilon_i \ll E$ e della definizione di temperatura. Poichè $\sum_i p_i = 1$ possiamo normalizzare le probabilità scrivendo semplicemente

$$p_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z} , \quad \beta = \frac{1}{\kappa T} , \quad (2.4.1)$$

dove $Z(\beta, V) = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$ è detta *funzione di di partizione canonica*. Essa dipende, oltre che da β , anche dal volume V e dal numero di componenti microscopiche N del sistema, in quanto i livelli energetici ϵ_i dipendono ovviamente da V e da N .

Se conosciamo la distribuzione di probabilità di un sistema possiamo definire il valore medio di ogni grandezza fisica A :

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i p_i$$

dove A_i è il valore che assume la grandezza A nello stato i -esimo. In realtà per le grandezze termodinamiche non è necessario conoscere la distribuzione p_i , in quanto tutti i valori medi si possono ottenere direttamente dalla conoscenza della sola funzione di partizione, che gioca nel formalismo dell'ensemble canonico un ruolo centrale, analogo all'entropia nell'approccio microcanonico.

Come primo esempio, è immediato verificare che l'energia interna E è data da

$$\langle \epsilon \rangle \equiv \sum_i \epsilon_i p_i = E = - \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)_V \quad (2.4.2)$$

2.4.1 Significato termodinamico di $Z(\beta, V)$

Conviene per il momento pensare Z come funzione di β e dei livelli energetici ϵ_i . Il suo differenziale è dunque

$$\begin{aligned} d \log Z &= \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} d\beta + \sum_i \frac{\partial \log Z}{\partial \epsilon_i} d\epsilon_i = -E d\beta - \beta \sum_i p_i d\epsilon_i \\ &\Rightarrow d(\log Z + \beta E) = \beta (dE - \langle d\epsilon \rangle) \end{aligned}$$

Interpretazione fisica di questa formula: supponiamo di applicare una trasformazione al sistema (e quindi alle \mathcal{N} copie dell' "ensemble" canonico) per cui i livelli divengono $\epsilon_i + d\epsilon_i$. Ogni sistema compie un lavoro $-d\epsilon_i$ e quindi il lavoro medio compiuto è $\delta L = -\langle d\epsilon \rangle$. Ma se l'"ensemble" è in equilibrio, il primo principio della termodinamica dice che $dE + \delta L = \delta Q$. L'equazione precedente dice che $\beta \delta Q$ è un differenziale esatto (cioè il differenziale di una funzione), cioè β è un "fattore integrante" di δQ , quindi, se non conoscessimo ancora il legame tra β e temperatura lo scopriremmo adesso: il secondo principio dice che $dS = \frac{\delta Q}{T}$ è un differenziale esatto (S è l'entropia del sistema). $\Rightarrow \beta \propto \frac{1}{T}$.

L'equazione precedente si può scrivere allora nella forma

$$\kappa d\left(\log Z + \frac{E}{\kappa T}\right) = dS$$

che suggerisce

$$S = \kappa \log Z + \frac{E}{T} .$$

Dalla relazione termodinamica

$$S = -\frac{F}{T} + \frac{E}{T} ,$$

dove F è l'energia libera di Helmholtz, si ha l'importante identificazione

$$F = -\kappa T \log Z , \quad (2.4.3)$$

che è la formula centrale dell' "ensemble" canonico.

Si è già visto in precedenza che F è una funzione di T e V e quindi è tale anche Z : dunque Z è funzione delle variabili macroscopiche T e V .

Dalla conoscenza di $Z(T, V)$ si ricavano tutte le proprietà macroscopiche. Infatti da $dF = -SdT - p dV$ si ricava

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{e} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V .$$

Vediamo ora come esprimere le grandezze termodinamiche come valori medi di opportune osservabili sull' "ensemble" canonico. Abbiamo già visto che l'energia interna è data da

$$E = \sum_i \frac{\epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{Z} = \sum_i p_i \epsilon_i = \langle \epsilon \rangle$$

Analogamente, dalla relazione $\delta L = -\sum_i p_i d\epsilon_i$ che abbiamo già usato in precedenza, si ricava (usando $\delta L = p dV$)

$$p = -\sum_i p_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} = -\langle \frac{\partial \epsilon}{\partial V} \rangle . \quad (2.4.4)$$

Nel paragrafo seguente applicheremo queste considerazioni per ottenere un'importante formula relativa all'entropia.

2.4.2 Formula di Gibbs per l'entropia

Nell'ensemble canonico la probabilità di occupazione del livello i è data da $p_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}$. Prendendo il logaritmo di entrambi i membri e calcolandone il valor medio si ottiene

$$\sum_i p_i \log p_i \equiv \langle \log p \rangle = -\beta \sum_i p_i \epsilon_i - \log Z \sum_i p_i .$$

Utilizzando la relazione tra $\log Z$ e F illustrata nel paragrafo precedente e la nota relazione $F = E - TS$ si ha subito

$$S = -\kappa \sum_i p_i \log p_i = -\kappa \langle \log p \rangle$$

Questa importantissima relazione, nota come formula di Gibbs per l'entropia, ha il pregio di essere di grande generalità ed è applicabile a diversi rami della fisica e in particolare alla teoria dell'informazione.

Notiamo intanto una semplice conseguenza: poichè $0 \leq p_i \leq 1, \Rightarrow S \geq 0$. Nel caso in cui $S = 0$ tutti i p_i o sono nulli o valgono 1. Poichè $\sum_i p_i = 1$, si conclude che c'è un unico livello energetico occupato; questo livello corrisponderà naturalmente col livello fondamentale ϵ_0 , per cui possiamo scrivere

$$S = 0 \Rightarrow p_0 = 1, p_i = 0 \quad \forall i > 0,$$

cioè per $S = 0$ tutti i sistemi dell'"ensemble" canonico corrispondono ad un unico microstato. Vedremo che questa situazione si verifica a $T = 0$.

È da notare che la definizione di entropia nell'"ensemble" canonico concorda con quella fatta nell'"ensemble" microcanonico; infatti in questo ultimo caso se ci sono Ω microstati tutti ugualmente probabili, la probabilità associata ad ogni microstato è $\frac{1}{\Omega}$, quindi $S = -\kappa \sum_i \frac{1}{\Omega} \log \frac{1}{\Omega} = \kappa \log \Omega$, *cvd.*

2.4.3 moltiplicatori di Lagrange

In questa trattazione abbiamo usato come punto di partenza le nostre conoscenze sull'approccio microcanonico per ricavare le proprietà fondamentali dell'ensemble canonico. Si possono ottenere gli stessi risultati con un approccio indipendente che va sotto il nome di metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Questo metodo ha basi concettualmente più solide ed è generalizzabile ad ogni tipo di ensemble.

Sia n_i il numero di sistemi dell'"ensemble" con energia ϵ_i . Il set di numeri di occupazione $(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ forma una possibile configurazione dell'"ensemble" ed è soggetto alle due condizioni

$$N = \sum_i n_i$$

$$\mathcal{E} = \sum_i \epsilon_i n_i,$$

dove \mathcal{E} è la somma delle energie di tutti i sistemi e quindi $E = \frac{\mathcal{E}}{N}$ è l'energia media per sistema, che possiamo identificare con l'energia interna (notare che i livelli energetici ϵ_i non sono i livelli delle componenti microscopiche del sistema, ma le possibili energie del sistema macroscopico). Ci sono molte diverse maniere di distribuire gli N sistemi nella configurazione $(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$, infatti, permutando tra loro gli N sistemi e tenendo conto che permutazioni che scambiano tra loro sistemi nello stesso livello non sono distinguibili \Rightarrow la molteplicità $P(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ della configurazione è data da

$$P(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) = \frac{N!}{\prod_i n_i!} .$$

La probabilità di occupazione p_i del livello ϵ_i è data da

$$p_i = \left\langle \frac{n_i}{N} \right\rangle = \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} \frac{n_i P(n_1, n_2, \dots)}{\sum_{\{n_i\}} P(n_1, n_2, \dots)}$$

dove i set $\{n_1, n_2, \dots\}$ soddisfano i due vincoli precedenti. Il calcolo esatto dell'eq. precedente è complicato e si può valutare esattamente solo per N grande. Ma per N grande la molteplicità $P(n_1, \dots)$ ha un picco molto pronunciato per una particolare configurazione $(\bar{n}_1, \bar{n}_2, \dots)$ (che è quindi la config. più probabile) ed il picco è tanto più stretto quanto più N è grande; quindi si può rimpiazzare il valor medio $\langle \frac{n_i}{N} \rangle$ con il valore più probabile $\frac{\bar{n}_i}{N}$.

Il calcolo di $\frac{\bar{n}_i}{N}$ è molto più facile: Poichè il logaritmo è una funzione monotona crescente del suo argomento, il max di P coincide col max di $\log P$. Noi cerchiamo il max condizionato dai vincoli $N = \sum_i n_i$ e $\mathcal{E} = \sum_i \epsilon_i n_i$. Per tenere conto di questi vincoli utilizzeremo il metodo dei *moltiplicatori di Lagrange*: studiamo la funzione

$$f(n_1, n_2, \dots) = \log P(n_1, n_2, \dots) - \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i \epsilon_i$$

dove α e β sono parametri liberi (detti appunto moltiplicatori di Lagrange) che servono a implementare i vincoli.

Se N e n_i sono grandi si può usare la formula di Stirling per il fattoriale.

Nel max di $f(n_1, n_2, \dots)$ si ha $df = 0$, cioè

$$df = - \sum_i (\log n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) dn_i .$$

Poichè gli incrementi dn_i sono linearmente indipendenti \Rightarrow

$$\log n_i = -\alpha - \beta\epsilon_i, \Rightarrow \bar{n}_i = e^{-\alpha} e^{-\beta\epsilon_i} .$$

α e β sono ora fissati imponendo i due vincoli:

$$N = \sum_i \bar{n}_i = e^{-\alpha} e^{-\beta\epsilon_i} ,$$

che determina α :

$$\Rightarrow e^{\alpha} = \frac{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}}{N}$$

$$\mathcal{E} = e^{-\alpha} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i} = N \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}}$$

che determina in linea di principio β .

$$\text{def. } Z \equiv \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} = \text{funzione di partizione}$$

$$\Rightarrow E \equiv \frac{\mathcal{E}}{N} = \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}}{Z} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} ;$$

Poichè consideriamo N molto grande, possiamo identificare il valor medio $\langle n_i \rangle$ con il valore più probabile \bar{n}_i , per cui possiamo scrivere

$$p_i = \frac{\bar{n}_i}{N} = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{Z} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial \epsilon_i} ,$$

che coincide con la (2.4.1).

2.4.4 fluttuazione dei valori medi

Il metodo che abbiamo usato per determinare la probabilità di occupazione p_i è noto come "metodo della distribuzione piu' probabile". Per rendere completamente soddisfacente questo metodo bisogna dimostrare che almeno nel limite $N \rightarrow \infty$ le deviazioni dalla distribuzione piu' probabile possono essere rigorosamente trascurate. A tal fine conviene studiare il comportamento delle fluttuazioni rispetto al valore medio al crescere di N . Se si riesce a dimostrare che le fluttuazioni, ossia la dispersione delle configurazioni, tende a zero per $N \rightarrow \infty$, allora una sola configurazione sopravvive in questo limite e quindi la distribuzione

piu' probabile coincide con la distribuzione media e inoltre il valore medio di una grandezza fisica $\langle A \rangle \equiv \sum_i p_i A_i$ rappresenta fedelmente il valore misurato.

La grandezza fisica che descrive l'effetto delle fluttuazioni sul valor medio è la varianza. Cominciamo a far vedere che la varianza dell'energia interna $E \equiv \langle \epsilon \rangle$ è direttamente legata a $\frac{\partial E}{\partial \beta}$. Infatti la varianza di E è per definizione lo scarto quadratico medio:

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = \langle (\epsilon - E)^2 \rangle = \langle \epsilon^2 \rangle - 2E\langle \epsilon \rangle + E^2 = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 .$$

d'altra parte

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} \equiv \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{Z} = -\frac{\sum_i \epsilon_i^2 e^{-\beta \epsilon_i}}{Z} - \frac{E}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\langle \epsilon^2 \rangle + \langle \epsilon \rangle^2 .$$

E' facile convincersi che la varianza dell'energia interna è una grandezza estensiva perchè è proporzionale al calore specifico ⁴:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial E}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{\kappa T^2} \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2}{\kappa T^2} .$$

C_V è una quantità estensiva quindi è proporzionale a N e anche l'energia interna E è proporzionale a N , quindi il rapporto tra la dispersione dei valori dell'energia e il valor medio è dell'ordine di $1/\sqrt{N}$:

$$\frac{\sqrt{\langle \delta E^2 \rangle}}{E} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) .$$

Ciò mostra che nei sistemi macroscopici ($N \sim 10^{23}$) l'effetto della dispersione dei valori è molto piccolo (tranne come vedremo nei sistemi critici), quindi il valor medio rappresenta pienamente le proprietà macroscopiche del sistema.

2.4.5 Teorema di Nernst

$C_V > 0$ implica che l'energia interna di un corpo sia una funzione monotona crescente della temperatura, per cui per la temperatura minima possibile, cioè $T = 0$, l'energia E assume il valore minimo possibile: i costituenti microscopici del sistema sono tutti nel loro stato fondamentale; perciò se p_i è la probabilità di

⁴Questa relazione dimostra direttamente la disuguaglianza $C_V > 0$ già dimostrata nell'approccio con l'ensemble microcanonico.

occupazione del livello i -esimo e $i = 0$ corrisponde allo stato fondamentale, la condizione di energia minima si traduce in:

$$p_i = \delta_{i,0} \Rightarrow S \equiv -\kappa \sum_i p_i \log p_i = 0$$

Cioè, l'entropia di ogni sistema allo zero assoluto è nulla se lo stato fondamentale non è degenerato⁵; questo è l'enunciato del teorema di Nernst, noto anche come III principio della termodinamica.

L'entropia non è l'unica grandezza termodinamica che si annulla allo zero assoluto. Per esempio, poichè $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$, a $T = 0 \Rightarrow C_V = 0$.

Un'altra conseguenza del teorema di Nernst è che il coefficiente di dilatazione termica $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ si annulla per $T = 0$, infatti utilizzando l'energia libera di Gibbs $G = G(T, p)$ si ha

$$\begin{aligned} V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T, \end{aligned}$$

che è una delle relazioni di Maxwell già discusse al paragrafo & 2.3.5. Ora a $T = 0$ l'entropia S è nulla per ogni valore della pressione, perciò

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T=0} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0.$$

L'ipotesi alla base del teorema di Nernst è che lo stato fondamentale del sistema non sia degenerato. Se la degenerazione è finita l'entropia non è esattamente zero ma il suo valore è trascurabile (vedi la nota a piè di pagina) e la densità di entropia è zero nel limite termodinamico. Esistono però dei sistemi in cui la degenerazione dello stato fondamentale cresce esponenzialmente col volume e dà quindi un contributo non trascurabile all'entropia a $T = 0$ (detta entropia residua) come si mostra nel paragrafo seguente.

Entropia residua del ghiaccio

Nel lontano 1933 una serie di esperimenti mostrarono che il ghiaccio ordinario a temperatura molto bassa possiede un'entropia anormalmente elevata⁶.

⁵Se invece lo stato fondamentale ha degenerazione m è immediato verificare dalla formula di Gibbs che l'entropia a $T = 0$ vale $S = \kappa \log m$

⁶W.F. Giaque and M. Ashley, *Phys. Rev.* 43,81 (1933)

L'interpretazione teorica di questo fenomeno trovata da Pauling due anni dopo è particolarmente semplice e illuminante ⁷. Il ghiaccio normale cristallizza in un reticolo tetraedrico ⁸ in cui ogni atomo di ossigeno O occupa il centro di un tetraedro e forma quattro legami con i 4 O posti nei tetraedri confinanti. In questi legami, detti come è noto legami idrogeno, l'atomo di idrogeno H non è posto esattamente a metà, ma è più vicino a uno dei due O che congiunge. Ogni legame ha dunque due posizioni possibili: O-H-O o O-H-O.

Ogni configurazione ordinata di un cristallo di ghiaccio deve ubbidire alle seguenti due condizioni

A Ogni legame contiene un atomo di H

B Vicino ad ogni atomo di O ci sono due atomi di H (in modo da formare una molecola d'acqua ⁹)

Consideriamo ad esempio tutte le configurazioni che soddisfano la condizione A. Poiché per N atomi di O ci sono $2N$ legami idrogeno ed ogni legame ha due posizioni possibili, il numero totale delle configurazioni è $2^{2N} = 4^N$. Delle 16 configurazioni che riguardano un dato nodo solo 6 soddisfano la condizione B, dunque il numero di configurazioni permesse è $\Omega = 4^N \left(\frac{6}{16}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N$. Allo stesso risultato si arriva partendo dalle configurazioni che soddisfano la condizione B: ogni molecola d'acqua all'interno di ogni tetraedro può assumere 6 configurazioni possibili e occupa due dei quattro possibili legami H. Affinche' queste configurazioni siano compatibili con gli atomi circostanti occorre che negli altri due legami gli atomi H siano in posizione distante. Le posizioni possibili di H nei due legami sono 4, dunque solo una su quattro delle 6^N configurazioni soddisfano entrambe le condizioni, dunque $\Omega = \left(\frac{6}{4}\right)^N$ e dunque l'entropia residua è

$$S(T = 0) = \kappa N \log \frac{3}{2}$$

in buon accordo con i dati sperimentali.

⁷L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 2680 (1935)

⁸Più esattamente è una wurtzite esagonale in cui gli atomi di ossigeno distano l'uno dall'altro 2.76 Å.

⁹Nel vapor d'acqua la distanza di O dai due atomi di H è 0.95 Å.

2.4.6 Teorema di equipartizione dell'energia e teorema del Viriale

Vediamo ora qualche conseguenza importante del formalismo dell'"ensemble" canonico applicabile alla formulazione classica. In questo caso la somma sui livelli energetici $\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$ è in realtà un integrale nello spazio delle fasi

$$Z(\beta, V) = \int e^{-\beta H(p,q)} d\omega \quad ,$$

dove $d\omega = \frac{d^f N p d^f N q}{h^{3N}}$, N denota il numero di sistemi microscopici (molecole) che compongono il sistema macroscopico e f è il numero di gradi di libertà di ogni sistema microscopico. Calcoliamo il valore medio $\langle p\dot{q} \rangle$, dove q è una qualsiasi coordinata lagrangiana e p il suo momento coniugato. Poichè $\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \Rightarrow$

$$\langle p\dot{q} \rangle = \frac{\int p \frac{\partial H}{\partial p} e^{-H\beta} d\omega}{\int e^{-H\beta} d\omega} = -\frac{1}{\beta} \int p \frac{\partial}{\partial p} (e^{-H\beta}) d\omega / Z = \frac{1}{\beta} \equiv \kappa T \quad .$$

Nell'ultimo passaggio si è fatta un'integrazione per parti. dove il primo termine è stato ommesso, perchè nei casi fisicamente interessanti $e^{-\beta H(p,q)}$ è zero agli estremi dello spazio delle fasi. Analogamente si ha

$$\langle q\dot{p} \rangle = - \int q \frac{\partial H}{\partial q} e^{-\beta H} d\omega / Z = \frac{1}{\beta} \int q \frac{\partial}{\partial q} (e^{-H\beta}) d\omega / Z = -\frac{1}{\beta}$$

In meccanica la quantità $\sum_i q_i \dot{p}_i$ (dove la somma è estesa a tutti i gradi di libertà $i = 1, 2, \dots, fN$) è detta *viriale* \mathcal{V} del sistema. Quindi

$$\langle \mathcal{V} \rangle \equiv \left\langle \sum_i q_i \dot{p}_i \right\rangle = -\frac{fN}{\beta}$$

che costituisce il *Teorema del Viriale*.

Ora in molti sistemi fisicamente interessanti H è una funzione quadratica di p_i e/o di q_i . Per esempio l'Hamiltoniana di un sistema di particelle libere è

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^3 \frac{p_{ji}^2}{2m}$$

$$\Rightarrow \sum_j \vec{p}_j \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_j} = 2H$$

Quindi, dalla prima delle relazioni trovate si ha

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_j \vec{p}_j \cdot \dot{\vec{q}}_j \right\rangle &= \left\langle \sum_j \vec{p}_j \cdot \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_j} \right\rangle = 2\langle H \rangle = 3N\kappa T \\ \Rightarrow E = \langle H \rangle &= \frac{3N}{2}\kappa T \end{aligned}$$

Quindi ogni grado di libertà contribuisce all'energia interna con un'energia pari a $\frac{1}{2}\kappa T$. Un altro esempio molto importante, a cui si possono ricondurre molti sistemi fisici è un sistema di oscillatori armonici disaccoppiati:

$$\begin{aligned} H &= \sum_j \left(\frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{\omega_j^2 m_j}{2} q_j^2 \right) \\ \Rightarrow \sum_j \left(p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} + q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) &= 2H \\ \Rightarrow E = \langle H \rangle &= \frac{1}{2} \left\langle \sum_j p_j \dot{q}_j - \sum_j q_j \dot{p}_j \right\rangle = N\kappa T \end{aligned}$$

\Rightarrow ogni oscillatore armonico (2 gradi di libertà corrispondenti all'energia cinetica e potenziale) contribuisce all'energia interna con un'energia pari a κT . \Rightarrow Teorema di equipartizione dell'energia: Ogni grado di libertà di un sistema microscopico classico in equilibrio termico contribuisce all'energia interna con un termine pari a $\frac{1}{2}\kappa T$.

Il teorema di equipartizione dell'energia è in contraddizione col teorema di Nernst, infatti in base al teorema di equipartizione $E \propto T \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V = \text{cost}$ mentre a $T = 0$ $C_V = 0$. In realtà il teorema di equipartizione dell'energia è violato da tutti i sistemi reali a bassa temperatura: è infatti una delle ragioni che hanno condotto a formulare la meccanica quantistica. Il teorema di equipartizione è asintoticamente verificato ad alta temperatura, quando la differenza tra i livelli energetici successivi è piccola rispetto a κT .

2.4.7 Oscillatore armonico

Lo spettro dell'oscillatore armonico è dato da

$$\epsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \frac{\omega}{2\pi} = \nu$$

Quindi,

$$Z = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_n e^{-\beta \hbar \omega n} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$F = -\kappa T \log Z = \hbar \omega / 2 + \frac{1}{\beta} \log (1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \hbar \omega / 2 + \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = h\nu / 2 + \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} .$$

Per un sistema di k oscillatori armonici disaccoppiati di pulsazione $\omega_1, \omega_2 \dots \omega_k$ si ha

$$F_{tot} = \sum_{i=1}^k F_i, \quad Z_{tot} = \prod_{i=1}^k Z_i, \quad E_{tot} = \sum_{i=1}^k E_i$$

$$F_i = \hbar \omega_i / 2 + \frac{1}{\beta} \log (1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}), \text{ ecc.}$$

2.4.8 Corpo nero

Una cavità a pareti riflettenti in equilibrio termico alla temperatura T può essere trattata come un sistema di oscillatori armonici disaccoppiati. Ogni oscillatore corrisponde a un modo normale di vibrazione (o onda stazionaria) del campo elettromagnetico.

Se $f(\nu)d\nu$ è il numero di oscillatori di frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$, l'energia interna del corpo nero sarà

$$E = \int_0^\infty E_\nu f(\nu) d\nu, \quad E_\nu = \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} .$$

I modi normali d'oscillazione e la densità $f(\nu)$ dipendono dalla forma della cavità, ma l'energia interna, nel limite termodinamico, non dipende dalla forma ma solo dal volume. Perciò, per calcolare facilmente $f(\nu)d\nu$ consideriamo una cavità a forma di parallelepipedo di spigoli L_x, L_y, L_z . Per comodità sceglieremo condizioni al contorno periodiche, dato che nel limite termodinamico le proprietà che studiamo non dipendono da queste condizioni. La radiazione elettromagnetica in equilibrio nella cavità si può descrivere anche come un gas di fotoni, il cui impulso \vec{p} è, per condizioni al contorno periodiche,

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L_y} n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L_z} n_z, \quad n_i = 0, \mp 1, \mp 2, \dots$$

Fissata una terna n_x, n_y, n_z di numeri interi relativi non tutti nulli è individuata una coppia di modi normali di vibrazione della cavità, che differiscono tra loro solo per il piano di polarizzazione. La pulsazione ω di questi modi è data da

$$\hbar\omega \equiv h\nu = c\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2},$$

dove ν è la frequenza e c la velocità della luce. L'energia interna è dunque

$$E = 2 \sum_{n_x, n_y, n_z} E_\nu$$

Nel limite termodinamico possiamo rimpiazzare la somma con un integrale. Il numero dei modi normali di vibrazione compresi tra n_x e $n_x + dn_x$, n_y e $n_y + dn_y$, n_z e $n_z + dn_z$ è $2dn_x dn_y dn_z = 2\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$, dove il fattore 2 tiene conto appunto degli stati di polarizzazione e $V = L_x L_y L_z$. Quindi si ha, utilizzando la nota relazione $p = h\nu/c$,

$$E = 2\frac{V}{h^3} \int \int \int E_\nu d^3p = 2\frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty E_\nu p^2 dp = 8\pi \frac{V}{c^3} \int_0^\infty \frac{h\nu^3 e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} d\nu$$

Ponendo $x = \beta h\nu$ si ha

$$E = 8\pi \frac{V \kappa^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx.$$

Calcoliamoci ora l'integrale scrivendo innanzitutto il denominatore come somma di una serie geometrica:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx &= \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \left(\frac{y}{n}\right) e^{-y} d\frac{y}{n} = \\ &= \int_0^\infty e^{-y} y^3 dy \sum_1^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15} \end{aligned}$$

dove si è posto $nx = y$ e si sono utilizzate le note relazioni

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-y} y^{z-1} dy, \quad \Gamma(n+1) = n!, \quad \sum_1^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90},$$

dove Γ è la funzione Gamma di Eulero.

In conclusione si ottiene la *legge di Stefan-Boltzmann*,

$$\frac{E}{V} = \frac{8\pi^5 \kappa^4}{15h^3 c^3} T^4 = \frac{\pi^2 \kappa^4}{(15hc)^3} T^4 = \sigma T^4$$

dove σ è la costante di Stefan. Il calore specifico a volume costante è quindi

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 4\sigma T^3 .$$

L'energia emessa dal corpo nero per unità di frequenza è quindi data dalla *distribuzione di Planck*:

$$E_\nu f(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

che ha un massimo per $h\nu_{max}/\kappa T \simeq 2.822$, quindi la radiazione emessa dal corpo nero ha un massimo per una frequenza che cresce con la temperatura: questa relazione permette di determinare la temperatura del corpo nero a partire dalla frequenza di massima intensità.

Per $h \rightarrow 0$ (o equivalentemente $T \rightarrow \infty$) si ottiene il limite classico, noto come *distribuzione di Rayleigh-Jeans*:

$$E_\nu f(\nu) \rightarrow 8\pi V \nu^2 \kappa T .$$

Calcolo dell'energia libera di Helmholtz:

$$F = \frac{8\pi V}{\beta c^3} \int_0^\infty \nu^2 \log(1 - e^{-\beta h\nu}) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3 h^3} \kappa^4 T^4 \int_0^\infty x^2 \log(1 - e^{-x}) dx .$$

Integrando per parti si ha

$$-\frac{1}{3} \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \kappa^4 T^4 \int_0^\infty \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = -\frac{1}{3} E ,$$

da cui si ricava

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} \frac{E}{T} ; \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\sigma T^4}{3} = \frac{1}{3} \frac{E}{V} .$$

L'ultima è l'equazione di stato di un gas di fotoni. Notare la differenza con l'equazione $pV = \frac{2}{3}E$ valida per gas perfetti non relativistici, che si può ricavare dal teorema di equipartizione dell'energia.

2.4.9 Calore specifico dei solidi

Con poche modificazioni l'analisi precedente puo' essere applicata a un sistema completamente diverso: un solido cristallino.

Le vibrazioni termiche di un cristallo possono essere descritte da un sistema di modi normali di vibrazione (onde sonore stazionarie) corrispondenti a oscillatori armonici di pulsazione $\omega = \omega(k)$ dove $k = 2\pi/\lambda$ è il numero d'onda. Differenze con il gas di fotoni:

- La *legge di dispersione* $\omega = \omega(k)$ è diversa da quella del fotone ($\omega = ck$) e dipende dalle caratteristiche fisiche del cristallo.

Per λ sufficientemente grandi $\omega(k)$ assume la forma lineare $\omega = ck$, dove ora c è la velocità del *suono* nel cristallo. Queste eccitazioni si chiamano *fononi*.

- Gli stati di polarizzazione sono 3 (c'è anche la polarizzazione longitudinale) e le proprietà di propagazione son diverse per diverse polarizzazioni.
- k ha un limite superiore k_{max} dovuto al fatto che non possono propagarsi vibrazioni con lunghezze d'onda piu' piccole di due passi reticolari a : $\lambda \geq 2a$

Approssimazione di Debye: $\omega(k) = ck$, $0 \leq k \leq k_{max}$

$$\Rightarrow E = 3 \frac{V4\pi}{c^3} \int_0^{\nu_{max}} E_\nu \nu^2 d\nu \quad (\nu_{max} = k_{max}c/2\pi) .$$

Se il cristallo contiene N nodi per unità di volume, ν_{max} si puo' approssimativamente valutare eguagliando i gradi di libertà degli oscillatori armonici con quelli dei nodi del cristallo:

$$3 \frac{V}{c^3} 4\pi \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 d\nu = 4\pi \frac{V}{c^3} \nu_{max}^3 = 3VN .$$

Si ha, ripetendo gli stessi calcoli del caso del gas di fotoni,

$$E = 12\pi V \frac{\kappa^4 T^4}{(hc)^3} \int_0^{x_{max}} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \quad , \quad x_{max} = \frac{\Theta}{T} \quad , \quad \Theta = \frac{h\nu_{max}}{\kappa}$$

Θ = temperatura di Debye (dipende dalle caratteristiche fisiche del cristallo).

Limite classico $T \gg \Theta \Rightarrow \int_0^{x_{max}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \simeq \int_0^{\frac{\Theta}{T}} x^2 dx = \frac{\Theta^3}{3T^3}$, quindi

$$E = \frac{4\pi V \kappa^4}{(ch)^3} \Theta^3 T \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \text{costante}$$

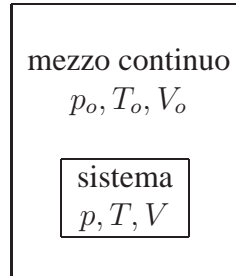
Questa costante si può valutare semplicemente facendo ricorso al teorema di equipartizione dell'energia: $E = 3VN\kappa T$ da cui si ricava subito $C_V = 3nR$, dove R è la costante dei gas perfetti.

Per $T \ll \Theta$ le formule coincidono con quelle del gas di fotoni e quindi $C_V \propto T^3$.

2.5 Proprietà di minimo dell'energia libera

Vediamo ora di ricavare alcune fondamentali proprietà termodinamiche che ci saranno utili in seguito.

Consideriamo un sistema macroscopico immerso in un mezzo continuo in equilibrio termico alla pressione p_o , volume V_o e temperatura T_o e chiediamoci qual'è il lavoro che dobbiamo applicare al sistema per portarlo fuori dall'equilibrio termico a una temperatura T e a una pressione p .



Parte del lavoro L fornito produrrà un incremento dell'energia interna del sistema e parte andrà a finire nel mezzo continuo, perciò la variazione di energia interna del corpo sarà

$$\Delta E = L - \Delta E_o .$$

Poichè il mezzo è in equilibrio, per il I principio si ha $\Delta E_o = T_o \Delta S_o - p_o \Delta V_o$

$$\Rightarrow \Delta E = L - T_o \Delta S_o + p_o \Delta V_o .$$

D'altra parte $\Delta V_o = -\Delta V$ e inoltre l'entropia totale del { sistema + mezzo continuo } aumenta: $\Delta S + \Delta S_o \geq 0$, dove il segno di eguaglianza vale solo se la

trasformazione è reversibile

$$\Rightarrow L = \Delta E + p_o \Delta V + T_o \Delta S_o \geq \Delta E + p_o \Delta V - T_o \Delta S = \Delta(E + p_o V - T_o S)$$

Il lavoro minimo necessario sarà $L_{min} = \Delta(E + p_o V - T_o S)$ e vale solo se la trasformazione è reversibile. Supponiamo ora che il sistema sia lasciato a se stesso e nessun lavoro venga fornito al sistema, quindi $L = 0 \Rightarrow \Delta(E - T_o S + p_o V) \leq 0$. Dunque i processi irreversibili e spontanei che si instaurano quando il corpo è lasciato a se stesso implicano che la funzione $E - T_o S + p_o V$ decresca finché il sistema non raggiunge l'equilibrio. Infatti all'equilibrio si avrà $T = T_o$ e $p = p_o$ perciò $\Delta(E + p_o V - T_o S) = \Delta E + p_o \Delta V - T_o \Delta S = 0$ per il I principio.

Ci sono due casi particolari importanti:

- I) Il corpo subisce una trasformazione spontanea verso l'equilibrio a volume V e T costanti (perciò $T = T_o$)

$$\Rightarrow \Delta(E - TS) \equiv \Delta F \leq 0 \quad (2.5.1)$$

Quindi l'energia libera di Helmholtz ha un minimo in condizioni di equilibrio.¹⁰

- II) Il corpo subisce una trasformazione a T e p costanti ($\Rightarrow T = T_o, p = p_o$)

$$\Rightarrow \Delta(E - TS + pV) \equiv \Delta G \leq 0 \quad (2.5.2)$$

Questa volta è l'energia libera di Gibbs ad essere minima.

2.5.1 Disuguaglianze termodinamiche

La condizione che all'equilibrio la grandezza descritta in precedenza

$$E - T_o S + p_o V$$

sia minima implica delle disuguaglianze termodinamiche importanti. Sarebbe facile provare anche per questa via la disuguaglianza $C_V > 0$.

Studiamo invece le trasformazioni a T e V costanti. Dividiamo il sistema in due sottosistemi 1 e 2 arbitrari e variamo leggermente il loro volume relativo:

$$0 = \delta V = \delta V_1 + \delta V_2, \quad F = F^{(1)} + F^{(2)}$$

¹⁰se il corpo ha T e V fissati, ma non è in equilibrio, lo stato del corpo non è individuato solo da T e V ed F dipende dalle variabili microscopiche.

Poichè F ha un minimo in condizioni di equilibrio, si ha

$$\delta F = \frac{1}{2} \delta V_1^2 \left(\left(\frac{\partial^2 F^{(1)}}{\partial V_1^2} \right)_T + \left(\frac{\partial^2 F^{(2)}}{\partial V_2^2} \right)_T \right) > 0$$

Poich'è la suddivisione tra sistema 1 e sistema 2 è arbitraria entrambi gli addendi devono essere separatamente positivi

$$\left(\frac{\partial^2 F^{(i)}}{\partial V_i^2} \right)_T \rightarrow - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0. \quad (2.5.3)$$

In conclusione, in ogni espansione isoterma di un qualunque sistema in equilibrio la pressione diminuisce.

2.6 L'"ensemble" gran canonico

I sistemi macroscopici che vogliamo studiare sono composti da un grande numero N di costituenti microscopici. Di solito il numero N non è direttamente misurabile e d'altra parte a noi occorre sapere solo il valore medio $\langle N \rangle$. Conviene immaginare che il sistema in esame, che è in equilibrio con un termostato, possa scambiare con esso non solo energia, ma anche particelle microscopiche. Possiamo poi pensare di sostituire il termostato con $\mathcal{N} - 1$ copie mentali del sistema esistente, così come avevamo fatto per l'"ensemble" canonico. Indichiamo con $n_{r,s}$ il numero di sistemi che ha energia ϵ_s e possiede N_r componenti microscopiche. (N_r è un qualsiasi intero e ϵ_s dipende anche dal numero di componenti microscopiche: $\epsilon_s = \epsilon_s(N_r)$) Si ha allora:

$$\begin{aligned} \sum_{r,s} n_{r,s} &= \mathcal{N} \\ \sum_{r,s} n_{r,s} N_r &= \mathcal{N} N \\ \sum_{r,s} n_{r,s} \epsilon_s(N_r) &= \mathcal{N} E \end{aligned}$$

dove N è il numero medio ($\equiv \langle N \rangle$) di componenti per sistema e E è l'energia interna. Un "ensemble" siffatto è detto "ensemble" *gran canonico*. Possiamo, in analogia a quanto abbiamo fatto per l'"ensemble" canonico, cercare la distribuzione più probabile. L'"ensemble" gran canonico possiede un vincolo in più rispetto a quello canonico e perciò interverrà un altro moltiplicatore di Lagrange,

legato alla conservazione del numero totale dei componenti. Data la simmetria nelle formule tra i livelli energetici ϵ_r e il numero di componenti N_s si avrà:

$$\frac{n_{rs}}{\mathcal{N}} \equiv P_{rs} = \frac{e^{-\alpha N_r - \beta \epsilon_s}}{\sum_{ij} e^{-\alpha N_i - \beta \epsilon_j}} .$$

Introducendo la *fugacità* $z = e^{-\alpha}$, il denominatore si puo' scrivere nella forma

$$\mathcal{Q}(z, \beta, V) = \sum_{N_r=0}^{\infty} z^{N_r} Z_{N_r}(\beta, V)$$

dove $Z_{N_r}(p, V)$ è funzione di partizione dell'insieme canonico (dove il numero di componenti microscopici N_r è costante). La nuova funzione di partizione $\mathcal{Q}(z, \beta, V)$ è nota in letteratura come "grand partition function".

Poniamo

$$q(z, \beta, V) = \log \mathcal{Q}(z, \beta, V) ;$$

segue

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} q, \quad N = -\frac{\partial}{\partial \alpha} q = z \frac{\partial}{\partial z} q .$$

Vediamo ora di ricavare un'interpretazione termodinamica di q utilizzando il metodo già usato per $\log Z$:

$$\begin{aligned} dq &= \frac{\partial q}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial q}{\partial \beta} d\beta + \sum_r \frac{\partial q}{\partial \epsilon_r} d\epsilon_r = -N d\alpha - E d\beta - \beta \sum_r p_r d\epsilon_r \\ &\Rightarrow d(q + N\alpha + E\beta) = \beta \left(\frac{\alpha}{\beta} dN + dE - \langle d\epsilon \rangle \right) . \end{aligned}$$

Avevamo già visto che $-\langle d\epsilon \rangle$ è interpretabile come il lavoro fornito dal sistema: $\delta L = -\langle d\epsilon \rangle$. D'altra parte l'incremento totale di energia interna dE , nel caso di un sistema che puo' scambiare anche componenti microscopici con i corpi con cui è a contatto è, come si è già visto in (2.3.2),

$$dE = \delta Q - \delta L + \mu dN = T dS - p dV + \mu dN$$

dove μ è il potenziale chimico.¹¹ Confrontando dE con il membro di destra di $d(q + N\alpha + E\beta)$, tenendo conto che $\beta(\frac{\alpha}{\beta} dN + dE - dL)$ è una differenziale

¹¹Ricordiamo che due sistemi 1 e 2 a contatto che si scambino energia, volume e componenti, all'equilibrio soddisfano le tre condizioni $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$ e $\mu_1 = \mu_2$.

esatto (cioè il differenziale di una funzione), si vede che α è legata a μ da $\frac{\alpha}{\beta} = -\mu$ e inoltre

$$\begin{aligned} d(q + N\alpha + E\beta) &= \beta\delta Q = \frac{dS}{\kappa} \\ \Rightarrow \frac{S}{\kappa} &= q - \mu\beta N - E\beta \\ \Rightarrow q\kappa T &= ST + \mu N - E . \end{aligned}$$

D'altra parte, avevamo visto che sfruttando appieno la proprietà di estensività dell'energia interna si poteva ottenerne una forma finita in (2.3.3), che qui trascriviamo: $E = ST - PV + \mu N$. Inserendola nell'eq. precedente si ha infine $kTq = pV$, cioè

$$\log \mathcal{Q}(z, \beta, V) = \frac{pV}{\kappa T} \quad (2.6.1)$$

che è il legame cercato tra la "grand partition function" e le grandezze termodinamiche. Il formalismo dell' "ensemble" gran canonico è particolarmente adatto per descrivere un gas di Bose o di Fermi ideale, cioè un gas formato da N particelle non integranti che soddisfano alla statistica di Bose-Einstein (la cui loro funzione d'onda è simmetrica rispetto a ogni permutazione delle coordinate che descrivono queste particelle), o alla statistica di Fermi-Dirac (in cui la f. d'onda è antisimmetrica rispetto a ogni scambio).

2.6.1 Gas di Bose ideale

Supponiamo di avere un sistema con N componenti microscopiche disaccoppiate, distribuite su un insieme di livelli energetici, ϵ_a . I valori E_i possibili dell' energia totale del sistema sono dati da

$$E_i = \sum_a n_a \epsilon_a$$

con il vincolo $N = \sum_a n_a$ per cui

$$Z_N(\beta, V) = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{n_a} ' e^{-\beta \sum_a n_a \epsilon_a}$$

($\sum ' =$ somma vincolata). Se non ci fosse il vincolo sarebbe facile calcolare esplicitamente la funzione di partizione Z_N dell'insieme canonico, perchè ci si ricondurrebbe di nuovo a un insieme di sistemi disaccoppiati come nel caso degli

oscillatori armonici. Il vincolo $N = \sum_a n_a$ rende il calcolo di $Z_N(\beta, V)$ molto piu' complicato.

Viceversa, il calcolo della grand partition function $\mathcal{Q}(z, \beta, V)$ è molto semplice:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(z, \beta, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{n_a} ' e^{-\sum_a n_a \epsilon_a \beta} = \prod_a \sum_a (z e^{-\epsilon_a \beta})^{n_a} = \\ &= \prod_a \frac{1}{1 - z e^{-\epsilon_a \beta}} = \prod_a \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_a - \mu)}} , \end{aligned}$$

da cui si ricava

$$\begin{aligned} \langle N \rangle \equiv N &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \mathcal{Q} = \sum_a \frac{e^{-\beta(\epsilon_a - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_a - \mu)}} = \sum_a \frac{z e^{-\beta \epsilon_a}}{1 - z e^{-\beta \epsilon_a}} = z \left(\frac{\partial \log \mathcal{Q}}{\partial z} \right)_{\beta} \\ \langle E \rangle \equiv E &= - \left(\frac{\partial \log \mathcal{Q}}{\partial \beta} \right)_z = \sum_a \frac{\epsilon_a z e^{-\beta \epsilon_a}}{1 - z e^{-\beta \epsilon_a}} \end{aligned}$$

. Nel caso in cui le componenti microscopiche siano molecole monoatomiche di energia cinetica $\frac{p^2}{2m}$, sostituendo la somma sugli stati \sum_a con un integrale sugli impulsi

$$\begin{aligned} \sum_a &\simeq \frac{V}{h^3} \int d^3 p = \frac{V 4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 dp \\ \Rightarrow E &= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{p^2}{2m} p^2 dp \frac{z e^{-\beta p^2/2m}}{1 - z e^{-\beta p^2/2m}} = \frac{4\pi V 2m \sqrt{2m}}{h^3 \beta^{\frac{5}{2}}} \int_0^{\infty} \frac{y^4 dy z e^{-y^2}}{1 - z e^{-y^2}} = \\ &= \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \kappa T \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} y^4 dy z^n e^{-y^2 n} \end{aligned}$$

Ponendo poi nell'integrale $x = y^2 n$ (e quindi $dx = 2ny dy$) si ha

$$E = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \kappa T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{\frac{5}{2}}} \int_0^{\infty} x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx .$$

Poichè

$$\int_0^{\infty} x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx = \Gamma(5/2) ,$$

ed inoltre vale la nota relazione funzionale $x\Gamma(x) = \Gamma(x+1)$ da cui si ottiene $\Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3}{2}\Gamma(\frac{3}{2})$, $\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{1}{2}\Gamma(\frac{1}{2})$, $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$

$$\Rightarrow \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \sqrt{\pi}/2, \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}.$$

Poniamo

$$\zeta_{\frac{5}{2}}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{\frac{5}{2}}}.$$

Questa è una funzione non negativa crescente nell'intervallo $0 \leq z \leq 1$, inoltre si sa che $\zeta_{\frac{5}{2}}(1) \simeq 1.341$ ed è inoltre facile verificare che la serie diverge per $z > 1$ (utilizzando ad esempio il criterio del rapporto). Si ha in conclusione:

$$E = \frac{3}{2} \frac{V}{\lambda^3} \zeta_{\frac{5}{2}}(z) \kappa T$$

dove si è introdotta la *lunghezza d'onda termica* λ , definita dalla relazione

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m \kappa T}}$$

similmente si ha:

$$\begin{aligned} N &= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 dp \frac{ze^{-\beta p^2/2m}}{1 - ze^{-\beta p^2/2m}} \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} y^2 \frac{dy ze^{-y^2}}{1 - ze^{-y^2}} = \frac{2\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \Gamma(3/2) \zeta_{\frac{3}{2}}(z), \end{aligned}$$

quindi

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \zeta_{\frac{3}{2}}(z)$$

In particolare si ha $\zeta_{\frac{3}{2}}(1) \simeq 2.612$.

Utilizzando le due espressioni trovate per E e per N possiamo ancora scrivere:

$$E = \frac{3}{2} N \zeta_{\frac{5}{2}}(z) / \zeta_{\frac{3}{2}}(z) .$$

La "grand partition function" si puo' porre nella forma:

$$\log Q(z, \beta, V) = \sum_i \log \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_i}} = - \sum_i \log (1 - ze^{-\beta\epsilon_i})$$

Passando dalla somma all'integrale $\sum_i \rightarrow \int \frac{V}{h^3} d^3p$ si ha

$$\begin{aligned} \log Q &= -\frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty p^2 dp \log (1 - ze^{-\beta p^2/2m}) = \\ &= -\frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{dp^3}{dp} dp \log (1 - ze^{-\beta \frac{p^2}{2m}}) = \\ &= \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{2\beta p^4 dp ze^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}{2m (1 - ze^{-\beta \frac{p^2}{2m}})} = \frac{2}{3} E \beta . \end{aligned}$$

Poichè $\log Q = \frac{pV}{\kappa T}$

$$\Rightarrow pV = \frac{2}{3} E .$$

Essendo questa una relazione esatta, vale anche nel limite classico $h \rightarrow 0$. Questo lo si puo' verificare direttamente applicando il teorema di equipartizione dell' energia, che dà $E = \frac{3}{2} N \kappa T$. Inserendo questo valore di E nella formula precedente si riottiene l'equazione di stato dei gas perfetti.

Osservazione: i valori permessi per la fugacità z sono compresi nell' intervallo $0 \leq z \leq 1$. Poichè $z = e^{\beta\mu} \Rightarrow \mu \leq 0$, cioè il potenziale chimico è sempre negativo.

Vediamo ora qualche conseguenza delle due formule messe in cornice. Per un gas rarefatto ad alta temperatura e piu' precisamente per $\frac{N}{V} \beta^{\frac{3}{2}} \ll 1$ si ha $\frac{N}{V} \beta^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{2m\pi}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \zeta_{\frac{3}{2}}(z) \ll 1$. Poichè $\frac{2m\pi}{h^2}$ è una costante, $\Rightarrow \zeta_{\frac{3}{2}}(z) \ll 1 \Rightarrow z \ll 1$ e quindi $\zeta_{\frac{3}{2}}(z) \sim z$, $\zeta_{\frac{5}{2}}(z) \sim z$, per cui $\zeta_{\frac{5}{2}}(z) / \zeta_{\frac{3}{2}}(z) \sim 1$ e quindi

$$\Rightarrow E = \frac{3}{2} N \kappa T = \frac{3}{2} n R T$$

(n = numero di moli).

Quindi in questo limite si ottiene il risultato classico in accordo con il teorema di equipartizione dell'energia. Al decrescere di T la fugacità cresce fino al valore $z = 1$. Oltre questo valore le formule precedenti perdono di significato. Il valore minimo di $\frac{N}{V}\beta_o^{\frac{3}{2}}$ compatibile con la formula precedente è

$$\frac{N}{V}\beta_o^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{2m\pi}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \zeta_{\frac{3}{2}}(1) \Rightarrow \frac{1}{\kappa T_c} = \beta_o = \frac{2m\pi}{h^2} \left(\frac{\zeta_{\frac{3}{2}}(1)}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}},$$

dove $\rho = \frac{N}{V}$. Il fatto che per $T < T_c$ le funzioni termodinamiche $\rho = N/V$ e E che abbiamo ricavato perdano di significato segnala che nella nostra derivazione abbiamo usato qualche assunzione che non è in realtà valida a bassa temperatura. L'unica approssimazione che è stata fatta è stata la solita sostituzione della somma su tutte le configurazioni con un integrale. Evidentemente per $T < T_c$ questa sostituzione non è più valida. Riscriviamo dunque N come una somma:

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle, \quad \langle n_i \rangle = \frac{ze^{-\beta\epsilon_i}}{1 - ze^{-\beta\epsilon_i}} = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_i} - 1}, \quad z = e^{\beta\mu}.$$

$$\langle n_i \rangle > 0 \Rightarrow \epsilon_i - \mu > 0; \quad \epsilon_i < \epsilon_{i+1} \Rightarrow \langle n_o \rangle > \langle n_1 \rangle > \dots$$

Se \sum_i non si può rimpiazzare per $T < T_c$ con un integrale, vuol dire che $\langle n_o \rangle$ non è una quantità trascurabile, perciò $\epsilon_o - \mu$ è molto piccolo $\Rightarrow \langle n_i \rangle$ per $i > 0$ è esponenzialmente depresso:

$$\langle n_i \rangle \ll \langle n_o \rangle$$

Non è restrittivo supporre $\epsilon_o = 0$ (equivale a una ridefinizione di μ)

$$\Rightarrow \langle n_o \rangle = \frac{1}{z^{-1} - 1} = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

$$\Rightarrow \mu = -\kappa T \log \left(1 + \frac{1}{\langle n_o \rangle}\right) \simeq -\frac{\kappa T}{\langle n_o \rangle},$$

quindi per $T \ll T_c$ si ha $\mu \sim 0$

Se si esclude il livello fondamentale, tutti gli altri livelli sono scarsamente occupati e quindi la sommatoria \sum_i può essere sostituita da un integrale. Quindi per $T \ll T_c$ si può calcolare $N - \langle n_o \rangle$ esattamente come si era fatto per N nella regione $T > T_c$, ponendo però questa volta $z \sim 1$ (ossia $\mu \sim 0$)

$$\Rightarrow \langle N_{exc} \rangle \equiv N - \langle n_o \rangle = V \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \zeta_{\frac{3}{2}}(1).$$

D'altra parte si è già visto che

$$N = V \left(\frac{2m\pi\kappa T_c}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta_{\frac{3}{2}}(1);$$

quindi,

$$N - \langle n_o \rangle = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$$

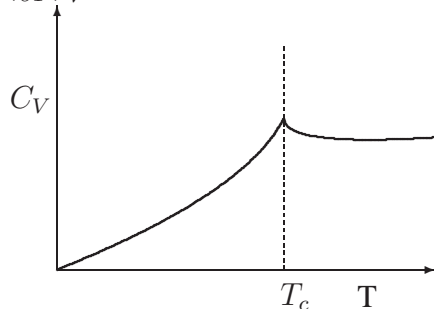
$$\langle n_o \rangle = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

Quindi al di sotto della temperatura critica T_c una frazione finita di molecole occupa lo stato fondamentale. Questo fenomeno è detto *condensazione di Bose-Einstein*: a bassa temperatura il fluido si comporta come l'unione di due fluidi, uno a entropia nulla, formato dall'insieme di molecole nello stato fondamentale detto *condensato di Bose-Einstein* e l'altro formato dalle restanti N_{exc} molecole negli stati eccitati, che si comporta come un gas ordinario.

Sempre per $T < T_c$ si può calcolare facilmente anche l'energia interna

$$E = \frac{3}{2} \kappa T \left(\frac{m\pi\kappa T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \zeta_{\frac{5}{2}}(1) = \frac{3}{2} \kappa T \langle N_{exc} \rangle \frac{\zeta_{\frac{5}{2}}(1)}{\zeta_{\frac{3}{2}}(1)} \simeq \frac{3}{2} \kappa T \langle N_{exc} \rangle 0.513,$$

che mostra che il teorema di equipartizione dell'energia è violato. Inoltre si ha $C_V \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \propto T^{\frac{3}{2}}$.



Non sarebbe difficile dimostrare, confrontando le formule dell'energia interna per $T < T_c$ e $T > T_c$, che C_V ha un punto angoloso per $T = T_c$, in quanto la derivata destra differisce da quella sinistra.

Ogniquale volta qualche grandezza termodinamica ha una singolarità per un dato valore di T si dice che il sistema subisce in quel punto una transizione di fase. Dunque la condensazione di Bose-Einstein è una transizione di fase che si manifesta in un gas di Bose ideale a bassa temperatura.¹²

Vediamo ora altre proprietà termodinamiche del sistema a $T < T_c$. Da $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$

$$\Rightarrow C_V = \frac{5}{2} \frac{E}{T}$$

Poichè inoltre

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} = \frac{5}{2} \frac{E}{T^2}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S &= \int_0^T \frac{5}{2} \frac{E}{T^2} dT = \frac{15}{4} \left(\frac{2m\pi}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \zeta_{\frac{5}{2}}(1) \kappa^{\frac{5}{2}} \int_0^T \sqrt{T} dT = \\ &= \frac{15}{4} \left(\frac{2m\pi}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \zeta_{\frac{5}{2}}(1) \kappa^{\frac{5}{2}} \frac{2}{3} T^{\frac{3}{2}} = \frac{5}{3} \frac{E}{T} \end{aligned}$$

Quindi l'energia libera $F = E - TS$ è data da

$$F = E - \frac{5}{3} E = -\frac{2}{3} E$$

e la pressione vale $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$. Si ottiene, come c'era da aspettarsi, la stessa relazione trovata per $T > T_c$. Notiamo che ora si ha

$$p = \left(\frac{2m\pi}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \zeta_{\frac{5}{2}}(1) (\kappa T)^{\frac{5}{2}}$$

ed è quindi indipendente da V .¹³

¹²Questa transizione fu prevista da Einstein già nel 1926, ma è stata osservata sperimentalmente solo di recente (1995) in gas rarefatti (in particolare Na a bassissima pressione per realizzare le condizioni di gas perfetto) a temperature dell'ordine di 10^{-6} Kelvin.

¹³Il fatto che nella fase fredda $T \leq T_c$ le espressioni (e la derivazione) delle principali grandezze termodinamiche siano particolarmente semplici è dovuto all'eliminazione del vincolo sulla conservazione del numero di molecole, per cui il sistema è di fatto descritto dal formalismo canonico, in quanto entrano in gioco solo le molecole negli stati eccitati: una variazione di T provoca una conseguente variazione di N_{exc} , mentre vale $z = 1$ in tutta la regione.

2.6.2 Gas di Fermi ideale

Le particelle di spin semi-intero (come ad es. l'elettrone o l' He^3) soddisfano alla statistica di Fermi-Dirac, che implica il principio di esclusione di Pauli: non ci può essere più di una particella in un dato stato. Questo rende la proprietà di un gas di fermioni molto diversa da quella che abbiamo visto nel caso del gas di bosoni (§2.6.1).

Studiamo il caso di un gas di fermioni ideale, formato cioè da particelle non integranti. Nella *grand-partition function* ogni livello energetico ϵ contribuisce con $ze^{-\beta\epsilon}$ se il livello è occupato o con 1 se il livello è vuoto, perciò

$$\mathcal{Q}_F = \prod_a (1 + ze^{-\beta\epsilon_a})$$

(da confrontare con l'analogia formula del gas di Bose \mathcal{Q}_B)

$$\Rightarrow \frac{pV}{\kappa T} = \log \mathcal{Q}_F = \sum_a \log(1 + ze^{-\beta\epsilon_a}).$$

Si può subito osservare che la ricetta per passare da un gas di bosoni a uno di fermioni con lo stesso spettro di livelli energetici è molto semplice:

$$\log \mathcal{Q}_F(z) = -\log \mathcal{Q}_B(-z). \quad (2.6.2)$$

da cui si ricava

$$N = z \frac{\delta}{\delta z} \log \mathcal{Q}_F = \sum_a \frac{ze^{-\beta\epsilon_a}}{ze^{-\beta\epsilon_a} + 1},$$

$$E = z \frac{-\delta}{\delta \beta} \log \mathcal{Q}_F = \sum_a \frac{\epsilon_a ze^{-\beta\epsilon_a}}{ze^{-\beta\epsilon_a} + 1}.$$

Supponendo che i fermioni siano delle particelle di massa m dotate solo di energia cinetica e sostituendo al solito la somma \sum_a con un integrale sugli impulsi si ha

$$\log \mathcal{Q} = \frac{4\pi V}{h^3} g \int_0^\infty p^2 dp \log(1 + ze^{-\beta \frac{p^2}{2m}})$$

dove g è la molteplicità dovuta allo spin ($g=2$ per spin $\frac{1}{2}$). Ponendo al solito $\frac{\beta p^2}{2m} = x$

$$\Rightarrow \log \mathcal{Q} = \frac{2\pi V g}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \sqrt{x} dx \log(1 + ze^{-x}) =$$

$$= \frac{2}{3} \frac{2\pi V}{h^3} g \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}} dx z e^{-x}}{1 + z e^{-x}}.$$

Utilizzando nuovamente la cosiddetta lunghezza d'onda termica

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\kappa T\pi}}$$

si ha

$$\log \mathcal{Q} = \frac{g}{\lambda^3} V f_{\frac{5}{2}}(z) \quad (2.6.3)$$

dove si è posto

$$f_r(z) = \frac{1}{\Gamma(r)} \int_0^\infty \frac{x^{r-1} dx z e^{-x}}{1 + z e^{-x}}. \quad (2.6.4)$$

Un metodo molto semplice per ricavare la grand partition function per un gas ideale di fermioni (che indichiamo provvisoriamente con Ω_F) da quella di un gas bosonico con lo stesso spettro energetico (Ω_B) è basata sulla relazione (2.6.2), da cui si possono ricavare direttamente le espressioni per N , per E e per p dalle analoghe bosoniche senza dover fare nessun calcolo esplicito. In particolare si ha

$$f_r(z) = -\zeta_r(-z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^r}$$

Che è lo stesso risultato che si ottiene sviluppando in serie il denominatore della (2.6.4). In particolare si ha

$$f_{r-1}(z) = z \frac{d}{dz} f_r(z)$$

Perciò si ha

$$\frac{p}{\kappa T} = \frac{g}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(z)$$

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} f_{\frac{3}{2}}(z), \quad E = \frac{3}{2} \frac{g}{\lambda^3} V \kappa T f_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{3}{2} \kappa T N \frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)}$$

Da cui si ottiene in particolare, $pV = \frac{2}{3}E$ come nel caso bosonico. Anche il limite di gas rarefatto ad alta temperatura (limite classico) riproduce il risultato classico; infatti per $\lambda^3 \rho \ll 1 \Rightarrow f_{\frac{3}{2}}(z) \simeq f_r(z) \simeq z, pV = nRT, \Rightarrow E = \frac{3}{2} \kappa T N$, come vuole il teorema di equipartizione.

In conclusione, il gas ideale di Fermi ad alta temperatura non è distinguibile dagli altri gas ideali.

A bassa temperatura il comportamento è molto diverso: Per $T \rightarrow 0$ (cioè $\lambda^3 \rho \rightarrow \infty$), il gas viene detto completamente degenere ed ha un comportamento caratteristico:

$$\langle n_\epsilon \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{\kappa T}} + 1} \xrightarrow{\lim T \rightarrow 0} \begin{cases} 1 & \text{per } \epsilon < \mu_o \\ 0 & \text{per } \epsilon > \mu_o \end{cases}$$

dove μ_o è il potenziale chimico a temperatura 0. Dunque $\langle n_\epsilon \rangle$ diventa una funzione a scalino: tutti i livelli sotto μ_o sono occupati (e costituiscono il cosiddetto mare di Fermi), tutti quelli al di sopra sono vuoti. μ_o vien detta energia di Fermi ϵ_F ed è una caratteristica di ogni gas fermionico. Indicando con $a(\epsilon)d\epsilon$ la molteplicità degli stati di energia compresa tra ϵ e $\epsilon + d\epsilon$, si ha

$$N = \int_0^{\epsilon_F} a(\epsilon) d\epsilon$$

Nel nostro caso $a(\epsilon)d\epsilon = \frac{gV4\pi p^2 dp}{h^3}$

$$\Rightarrow N = g \frac{4\pi V}{3h^3} p_F^3 = g \frac{V}{\lambda_F^3 \Gamma(\frac{5}{2})}, \quad (\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}, \lambda_F = \frac{h}{\sqrt{2\pi m \epsilon_F}}) \quad (2.6.5)$$

\vec{p}_F = momento di Fermi. L'insieme di tutti i vettori \vec{p}_F dello spazio degli impulsi tali che $\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$ definiscono la superficie di Fermi. L'energia dello stato fondamentale a $T = 0$ è dunque

$$E_o = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon a(\epsilon) d\epsilon = g \frac{2\pi V}{5mh^3} p_F^5$$

$$\Rightarrow \frac{E_o}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F \propto \rho^{\frac{2}{3}}$$

$$p_o = \frac{2}{3} \frac{E_o}{V} = \frac{g4\pi}{15mh^3} p_F^5 \propto \rho^{\frac{5}{3}}$$

Lo studio del gas di Fermi ideale per $T \geq 0$ (gas quasi degenere) è piu' delicato, perchè richiede la conoscenza di $f_r(z)$ per z grande. Conviene porre $z = e^\xi$ e sviluppare asintoticamente in potenze di $1/\xi$.

$$\Gamma(r) f_r(e^\xi) = \int_0^\infty \frac{x^{r-1} dx}{e^{x-\xi} + 1} = \int_0^\xi \frac{x^{r-1} dx}{e^{x-\xi} + 1} + \int_\xi^\infty \frac{x^{r-1} dx}{e^{x-\xi} + 1}$$

Poichè per ξ molto grandi $\frac{1}{e^{x-\xi}+1}$ è una funzione a scalino, conviene riscrivere l'espressione precedente nella forma seguente

$$\Gamma(r)f_r(e^\xi) = \frac{\xi^r}{r} - \int_0^\xi \frac{x^{r-1}dx}{e^{\xi-x}+1} + \int_\xi^\infty \frac{x^{r-1}dx}{e^{x-\xi}+1}$$

dove si è usata l'ovvia identità

$$\frac{1}{e^{x-\xi}+1} = 1 - \frac{1}{e^{\xi-x}+1}.$$

Poniamo ora $\eta_1 = \xi - x$ nel I integrale e $\eta_2 = x - \xi$ nel II

$$\Rightarrow \Gamma(r)f_r(e^\xi) = \frac{\xi^r}{r} + \int_\xi^0 \frac{(\xi - \eta_1)^{r-1}d\eta_1}{e^{\eta_1}+1} + \int_0^\infty \frac{(\xi + \eta_2)^{r-1}d\eta_2}{e^{\eta_2}+1}.$$

Poichè $\xi \gg 1$, possiamo sostituire l'estremo inferiore del I integrale con ∞ con una approssimazione dell'ordine di $O(e^{-\xi})$

$$\Rightarrow \Gamma(r)f_r(e^\xi) = \frac{\xi^r}{r} + \int_0^\infty \frac{[(\xi + \eta)^{r-1} - (\xi - \eta)^{r-1}]d\eta}{e^\eta + 1} + O(e^{-\xi})$$

Poichè $(\xi + \eta)^\alpha = \sum_n \binom{\alpha}{n} \xi^{\alpha-n} \eta^n$

$$\Rightarrow \Gamma(r)f_r(e^\xi) = \frac{\xi^r}{r} \left[1 + \frac{2(r-1)r}{\xi^2} \int_0^\infty \frac{\eta d\eta}{e^\eta + 1} + O\left(\frac{1}{\xi^4}\right) \right].$$

Calcoliamoci ora l'integrale, sviluppando il denominatore come somma di una serie geometrica

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\eta e^{-\eta} d\eta}{1 + e^{-\eta}} &= \sum_1^\infty (-1)^{n+1} \int_0^\infty \eta e^{-n\eta} d\eta = \sum_1^\infty \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \int_0^\infty x dx e^{-x} = \\ &= \sum_1^\infty \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} = \sum_1^\infty \frac{1}{(2m-1)^2} - \sum_1^\infty \frac{1}{(2m)^2}. \end{aligned}$$

Utilizzando il noto risultato $\sum_1^\infty \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$, si ha

$$\frac{\pi^2}{6} = \sum_1^\infty \frac{1}{n^2} = \sum \frac{1}{(2m)^2} + \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{(2m-1)^2} = \frac{1}{4} \frac{\pi^2}{6} + \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{(2m-1)^2},$$

perciò $\sum_1^\infty \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} = \frac{3}{4} \frac{\pi^2}{6} - \frac{1}{4} \frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2}{12}$. In conclusione

$$f_r(z) = \frac{(\log z)^r}{\Gamma(r+1)} \left[1 + \frac{r(r-1)\pi^2}{6(\log z)^2} + O(1/(\log z)^4) \right].$$

Il metodo generale che si usa nell'ensemble gran canonico è sempre in due passi:

1. Dalla relazione $\frac{N}{V} = g \frac{V}{\lambda^3 \Gamma(\frac{5}{2})} = \frac{g}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(z)$ si ricava (in linea di principio) la fugacità z in funzione di N che è costante per ogni valore di T , e quindi si può utilizzare la sua espressione (2.6.5) in termini dell'energia di Fermi ϵ_F
2. Si inserisce il valore della fugacità nell'espressione dell'energia interna (o delle altre grandezze termodinamiche).

Ricaviamo allora, a bassa temperatura ($z \gg 1$), in approssimazione zero (cioè tenendo un solo termine in $f_{\frac{5}{2}}$)

$$\frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{g} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \simeq (\log z)^{\frac{5}{2}} \Rightarrow \log z = \lambda^2 \left(\frac{N}{Vg} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \right)^{\frac{2}{3}} \equiv \beta \epsilon_F,$$

dove nell'ultima uguaglianza si è usata la (2.6.5). Poichè $z = e^{\mu\beta}$, si ha $\mu \equiv \kappa T \log z \simeq \epsilon_F$.

L'approssimazione successiva (cioè due termini nello sviluppo di $f_r(z)$) dà

$$\begin{aligned} \epsilon_F / \kappa T &= \left(\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) f_{\frac{5}{2}}(z) \right)^{\frac{2}{3}} = \log z \left(1 + \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\log z)^2} \right) \\ \Rightarrow \log z &= \beta \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{(\kappa T)^2}{\epsilon_F^2} \right), \end{aligned} \quad (2.6.6)$$

da cui, per inciso, tenuto conto che in generale si ha $\log z = \beta \mu$, si può ricavare la prima correzione in T del potenziale chimico:

$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{(\kappa T)^2}{\epsilon_F} + O(T^4). \quad (2.6.7)$$

Si ha

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} \kappa T \frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)} = \frac{3}{5} \kappa T \log z \left(1 + \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{(\log z)^2} + O(1/(\log z)^4) \right).$$

Inserendo la (2.6.6) otteniamo, nella stessa approssimazione,

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5}\epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\kappa T}{\epsilon_F}\right)^2\right) \left(1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{\kappa T}{\epsilon_F}\right)^2\right) = \frac{3}{5}\epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\kappa T}{\epsilon_F}\right)^2\right)$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{1}{2}\kappa N \frac{\kappa T}{\epsilon_F} \pi^2 = \frac{\pi^2}{2} \frac{\kappa T}{T_F} N,$$

dove $T_F = \frac{\epsilon_F}{\kappa}$ è la *temperatura di Fermi*. Dunque il calore specifico a bassa temperatura di un gas di Fermi ideale è proporzionale a T .

Gas di elettroni nei metalli

Gli elettroni della banda di conduzione dei metalli si comportano in molti rispetti come un gas di Fermi ideale. In realtà gli elettroni, essendo elettricamente carichi, interagiscono tra di loro e col reticolo cristallino di ioni positivi che li ospita. Tuttavia l'effetto complessivo di queste interazioni ha come effetto di cambiare la massa vera m_e degli elettroni in una massa effettiva $m < m_e$ che dipende dalla natura del metallo. Tenuto conto di questa correzione, il gas di elettroni di conduzione in un metallo si comporta come un gas di Fermi ideale. Nei metalli $T_F \sim 10^4 \div 10^5$ °K, perciò il gas elettronico è un gas quasi degenere: si comporta come un gas di Fermi a bassa temperatura. Utilizzando la relazione tra N e ϵ_F nei gas totalmente degeneri, avevamo trovato $T_F \equiv \frac{\epsilon_F}{\kappa} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m\kappa}$ ($g = 2$). Per un reticolo cubico si ha $\frac{N}{V} = \frac{n_a n_e}{a^3}$ dove $n_a =$ numero di atomi per cella elementare, $n_e =$ numero di elettroni di conduzione per atomo, $a =$ passo reticolare. In particolare, nel sodio cristallino si ha $n_a = 2, n_e = 1, a = 4.29 \text{ \AA}$, da cui si ricava $(T_F)_{Na} \simeq 3.64 \cdot 10^4$ °K.

Questa proprietà dei metalli risolve un apparente paradosso per il calore specifico: per il teorema di equipartizione dell'energia ci si aspetterebbe un contributo pari a $\frac{1}{2}\kappa T$ per ogni grado di libertà reticolare e per i gradi di libertà dei fermioni di conduzione. Viceversa sperimentalmente solo il reticolo cristallino dà un contributo apprezzabile ad alta temperatura, e ciò è dovuto al fatto che il gas elettronico è quasi degenere e contribuisce a C_V con il termine $\frac{\pi^2}{2}\kappa \frac{T}{T_F} N$ che è piccolo rispetto a $3\kappa N$ (che è il contributo del reticolo ad alta temperatura). A temperatura più bassa della temperatura Θ di Debye si ha

$$C_V = \gamma T + \delta T^3.$$

In particolare, a temperatura bassissima, solo il contributo degli elettroni sopravvive.

Chapter 3

Meccanica statistica del non equilibrio

3.1 Moto browniano

Il moto browniano deriva il suo nome dal botanico R. Brown che nel 1828 descrisse il moto apparentemente casuale di piccoli corpuscoli (nel caso specifico grani di polline) in sospensione nell'acqua. Si sa oggi che questo moto è dovuto al bombardamento più o meno casuale delle "particelle browniane" (ossia le particelle di ogni sospensione colloidale) da parte delle molecole del fluido. Questo effetto costituisce storicamente il primo fenomeno meccanico diretto prodotto delle molecole (che nel secolo precedente erano spesso considerate dai chimici poco più di un'utile costruzione del pensiero o una metafora). Si deve a Einstein (1905) la prima chiara interpretazione teorica di questo fenomeno, basata sul concetto di *random walk* (cammino casuale).

Supponiamo di osservare una particella browniana al microscopio in un lasso di tempo $0 \leq t \leq T$ e supponiamo di registrarne ad intervalli regolari $0 < t_1 < t_2 \dots < t_N = T$, $\tau = t_{i+1} - t_i$ la posizione $\vec{x}(t_1), \vec{x}(t_2) \dots \vec{x}(t_N)$. La caratteristica principale di questa sequenza di posizioni è che non è in alcun modo prevedibile né riproducibile: non possiamo estrarre dallo studio di questa sequenza nessuna predizione deterministica, ma solo qualche considerazione probabilistica se la sequenza è sufficientemente lunga. Questa sequenza di posizioni è un esempio di processo stocastico e la variabile $\vec{x}(t)$ è detta variabile aleatoria o stocastica. Vedremo che lo studio di questo processo stocastico permetterà di stabilire delle relazioni profonde tra la natura irreversibile di questo fenomeno, i fenomeni di

diffusione e viscosita' e il meccanismo della fluttuazione molecolare.

Come drastica idealizzazione del moto browniano, consideriamo un caso unidimensionale, in cui la particella si muove sui nodi di un reticolo cristallino di passo a , e quindi la coordinata $x(t)$ in unita' reticolari e' un numero intero. Supponiamo inoltre che all'istante iniziale la particella si trovi nell'origine $x(0) = 0$ e che, se all'istante t_i si trova nel sito di coordinata x_i , all'istante successivo $t_i + \tau$ possa saltare con eguale probabilita' o nel punto $x_i + 1$ o nel punto $x_i - 1$. La sequenza di numeri interi positivi o negativi

$$x_0, x_1, x_2 \dots$$

descrive un random walk unidimensionale. Questo processo stocastico si dice Markoviano perche' la posizione x_i all'istante t_i non dipende da tutta la storia precedente, ma solo dalla posizione all'istante t_{i-1} . Introduciamo ora una *variabile aleatoria* $S = \pm 1$ (che si puo' realizzare ad esempio con il lancio di una moneta: "testa" $\leftrightarrow +1$ "croce" $\leftrightarrow -1$) che caratterizza ad ogni passo lo spostamento a destra o a sinistra. La proprieta' fondamentale di una variabile aleatoria e' che il valore che assume ad ogni passo (ad ogni lancio della moneta) non e' predittibile e il valor medio su un numero infinito di passi e' ovviamente $\langle S \rangle = 0$. Utilizzando questa variabile il processo Markoviano si puo' scrivere esplicitamente nella forma

$$x_n = x_{n-1} + S \quad (3.1.1)$$

Il random walk dopo n passi si sara' spostato n_+ volte in direzione positiva e $n_- = n - n_+$ volte in posizione negativa, per cui occupera' il nodo di coordinate $x = n_+ - n_-$. Il numero di cammini distinti che in n passi raggiungono dall'origine la posizione x e' ovviamente

$$\frac{n!}{n_+!n_-!} = \frac{n!}{\frac{n+x}{2}!\frac{n-x}{2}!} = \binom{n}{\frac{n+x}{2}}$$

Poiche' il numero totale di cammini lunghi n passi e' 2^n , la probabilita' che la particella si trovi all'istante n in posizione x e' data da

$$p_n(x) = \frac{1}{2^n} \binom{n}{\frac{n+x}{2}} \quad (3.1.2)$$

Nota la probabilita', possiamo definire nella maniera usuale i valori medi; in particolare

$$\langle x \rangle \equiv \sum_{x=-n}^n x p_n(x) \quad , \quad \langle x^2 \rangle \equiv \sum_{x=-n}^n x^2 p_n(x) \quad .$$

Non è difficile calcolarsi esplicitamente queste quantità, ma è molto più semplice utilizzare una strategia differente: Consideriamo un “ensemble” di un numero N molto grande di cammini casuali generati tutti dal processo Markoviano descritto dall’eq.(3.1.1) e calcoliamo la media su quest’ensemble. Si ha

$$\langle x_n \rangle = \langle x_{n-1} \rangle + \langle S \rangle = \langle x_{n-1} \rangle ,$$

quindi il valor medio di x non dipende dal numero di passi n , e poichè la condizione iniziale è $x_0 = 0$, si ha $\langle x_n \rangle = 0 \quad \forall n$. Analogamente per lo scarto quadratico si ha

$$\langle x_n^2 \rangle = \langle x_{n-1}^2 \rangle + 1 + 2\langle S x_{n-1} \rangle = \langle x_{n-1}^2 \rangle + 1 ,$$

e risolvendo questa semplice equazione di ricorrenza otteniamo

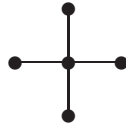
$$\langle x^2 \rangle = n \tag{3.1.3}$$

Cioè la distanza quadratica media dall’origine $d = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$ cresce con la radice quadrata del tempo intercorso. Questa è una proprietà generale dei random walk in ogni dimensione spaziale ed è ben verificata sperimentalmente dal moto browniano. Un utile esercizio per il lettore è verificare che nel caso bidimensionale il processo marcoviano che genera i cammini casuali su un reticolo quadrato è dato da

$$\begin{pmatrix} x_n \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{n-1} \\ y_{n-1} \end{pmatrix} + S_1 \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} + S_2 \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix} ,$$

dove S_1 e S_2 sono due variabili aleatorie (e quindi indipendenti tra loro) che possono assumere i valori ± 1 e hanno media zero: $\langle S_1 \rangle = \langle S_2 \rangle = 0$. Da questa equazione si può verificare immediatamente che vale ancora la (3.1.3).

Consideriamo ora un reticolo cubico in un numero arbitrario di dimensioni. Se un cammino random raggiunge all’istante t_i il nodo $\vec{x}(t_i)$, all’istante successivo si potrà trovare, con uguale probabilità nei $2d$ nodi contigui. Per esempio in 2 dimensioni ogni nodo ha 4 nodi contigui:



Sia $\mathcal{K}_n(\vec{x})$ il numero di cammini che in n passipartendo dall’origine raggiungono il punto \vec{x} . Ognuno di questi cammini dopo $n - 1$ passi si trovava in uno dei

$2d$ nodi contigui, di coordinate $\vec{x} + \vec{\mu}_i$, ($i = 1, \dots, 2d$). Si puo' allora scrivere la relazione di ricorrenza seguente

$$\mathcal{K}_n(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{2d} \mathcal{K}_{n-1}(\vec{x} + \vec{\mu}_i) . \quad (3.1.4)$$

Poichè il numero totale di cammini lunghi n passi è $(2d)^n$ si ha che la probabilita' che un cammino random partendo dall'origine raggiunga in n passi il punto \vec{x} è data da $p_n(\vec{x}) = \mathcal{K}_n(\vec{x})/(2d)^n$. E' facile verificare che essa soddisfa la seguente relazione di ricorrenza:

$$p_n(\vec{x}) = \frac{1}{2d} \sum_{i=1}^{2d} p_{n-1}(\vec{x} + \vec{\mu}_i) \quad (3.1.5)$$

Partendo dalla condizione iniziale $p_0(\vec{0}) = 1$ si puo' calcolare (in linea di principio) iterativamente ogni $p_n(\vec{x})$.¹

Cerchiamo di trasformare la (3.1.5) in un' equazione differenziale nel limite continuo (cioe' passo reticolare $a \rightarrow 0$ e intervallo di tempo $\tau \rightarrow 0$), utilizzando le relazioni

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{p_n(\vec{x}) - p_{n-1}(\vec{x})}{\tau} = \frac{\partial p(t, \vec{x})}{\partial t}$$

e

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^{2d} p_n(\vec{x} + \vec{\mu}_i) - 2d p_n(\vec{x})}{a^2} = \Delta p(t, \vec{x})$$

dove Δ denota il laplaciano. Si ha

$$\begin{aligned} \frac{(p_n(\vec{x}) - p_{n-1}(\vec{x}))}{\tau} &= \frac{a^2}{2d\tau} \frac{\sum_{i=1}^{2d} p_{n-1}(\vec{x} + \vec{\mu}_i) - 2d p_{n-1}(\vec{x})}{a^2} \\ &\Downarrow \\ \frac{\partial p(t, \vec{x})}{\partial t} &= D \Delta p(t, \vec{x}) \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

dove si e' posto $D = \frac{a^2}{2d\tau}$, $t = n\tau$ e, con un abuso di notazione, $p(t, \vec{x}) = p_n(\vec{x})$. La (3.1.6) e' una ben nota equazione differenziale usata in fisica per descrivere la propagazione del calore (in questo caso $p(t, \vec{x})$ e' la temperatura nel punto \vec{x} all'istante t) o la diffusione di una sospensione o di un fluido miscibile in un

¹Problema per il lettore: verificare che l'equazione (3.1.2) soddisfa questa eq. di ricorrenza e trovare la soluzione esplicita nel caso del reticolo quadrato.

altro (es. fumo nell'aria, acqua salata in acqua dolce ecc.) e allora $p(t, \vec{x})$ e' la concentrazione di un fluido nell'altro e D e' il coefficiente di diffusione. Quindi il fenomeno della diffusione e' ben descritto dal modello di random walk. Per trovare la soluzione generale dell'equazione di propagazione del calore, conviene passare alla trasformata di Fourier delle coordinate \vec{x} :

$$\tilde{p}(t, \vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} \int dx^d e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} p(t, \vec{x}) ,$$

Cosicché l'equazione diventa semplicemente

$$\frac{\partial \tilde{p}(t, \vec{k})}{\partial t} = -k^2 D \tilde{p}(t, \vec{k}) ,$$

da cui $\tilde{p}(t, \vec{k}) = \tilde{p}(0, \vec{k}) e^{-Dk^2 t}$. E' noto che l'antitrasformata del prodotto di due trasformate di Fourier è data dalla convoluzione delle due antitrasformate, da cui si ha subito la soluzione generale nella forma

$$p(t, \vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{(4D\pi t)^d}} \int dy^d p(0, \vec{y}) e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}}$$

Scegliendo come al solito le condizioni iniziali in cui all'istante iniziale tutto il "fluido" descritto da $p(t, \vec{x})$ è tutto concentrato nell'origine, cioè $p(0, \vec{x}) = \delta^{(d)}(\vec{x})$, si ottiene la soluzione dell'equazione (3.1.6) a simmetria sferica

$$p(t, \vec{x}) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

E' immediato verificare che $\int p(t, \vec{x}) d^d x = 1$ e che

$$\langle r^2 \rangle \equiv \int r^2 p(t, \vec{x}) d^d x \equiv \int \sum_{i=1}^d x_i^2 p(t, \vec{x}) d^d x = 2d D t \quad (3.1.7)$$

analogamente a quanto visto nell'esempio unidimensionale.

3.1.1 Teoria di Langevin del moto browniano

La teoria del random walk ha il difetto di non essere direttamente derivata dalle leggi della meccanica. Vediamo ora di trovare una base dinamica per tale teoria.

Consideriamo una particella browniana di massa M soggetta al bombardamento delle molecole del fluido in cui è immersa. L'equazione del moto $M \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}(t)$ può essere scritta, secondo Langevin, nella forma seguente

$$M \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{B} + \vec{F}(t) \quad \{\text{equazione di Langevin}\}$$

dove $-\frac{\vec{v}}{B}$ rappresenta la forza di attrito dovuta alla viscosità del fluido (B è la mobilità della particella), mentre $\vec{F}(t)$ è una forza rapidamente variabile che descrive la forza istantanea generata dall'urto delle molecole, la cui media per grandi intervalli temporali è zero. La media sull'"ensemble" statistico delle particelle browniane implica allora $\langle F(t) \rangle = 0$, perciò

$$\begin{aligned} M \frac{d}{dt} \langle \vec{v} \rangle &= -\frac{1}{B} \langle \vec{v} \rangle \\ \Rightarrow \langle \vec{v}(t) \rangle &= \vec{v}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \end{aligned}$$

dove $\tau = BM$ è il tempo di rilassamento. Per $t \gg \tau$ la velocità iniziale, per effetto della viscosità, si riduce in media a 0. Moltiplichiamo ora l'eq. di Langevin scalarmente per il raggio vettore $\vec{r}(t)$ che descrive la posizione della particella browniana all'istante t , con la condizione iniziale $\vec{r}(0) = 0$. Tenuto conto che $\vec{r} \cdot \vec{v} = \frac{1}{2} \frac{dr^2}{dt}$ e che $\vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d^2 r^2}{dt^2} - v^2$ e $\langle \vec{r} \cdot \vec{F}(t) \rangle = 0$ (per il fatto che \vec{F} è una variabile aleatoria a media $\langle F(t) \rangle = 0$) si ha

$$\vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{r} \cdot \vec{v}}{\tau} + \frac{\vec{r} \cdot \vec{F}(t)}{M}$$

cioè

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d^2 r^2}{dt^2} - v^2 &= -\frac{1}{2\tau} \frac{dr^2}{dt} + \frac{\vec{r} \cdot \vec{F}}{M} \\ \Downarrow \\ \frac{d^2}{dt^2} \langle r^2 \rangle + \frac{1}{\tau} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle &= 2 \langle v^2 \rangle \end{aligned}$$

Se il sistema ha raggiunto l'equilibrio termico, possiamo applicare il teorema di equipartizione dell'energia²: $\langle v^2 \rangle = \frac{3\kappa T}{M}$ e l'equazione precedente diventa una

²È da notare che la forza aleatoria \vec{F} è scomparsa subito dal gioco facendo la media sull'ensemble, ma la sua presenza è fondamentale per poter assumere che il sistema è in equilibrio alla temperatura T nel fluido in cui è immersa la particella browniana

semplice eq. differenziale lineare del II ordine. la soluzione in cui la posizione e la velocita' iniziali sono nulli e' data da

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6\kappa T}{M} \tau^2 \left(\frac{t}{\tau} - (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \right)$$

per $t \ll \tau$ si ha $\langle r^2 \rangle \simeq \frac{3\kappa T}{M} t^2 = \langle v^2 \rangle t^2$, che e' compatibile con le eq. reversibili della meccanica che prevedono $r = vt$. Per $t \gg \tau$ si ha $\langle r^2 \rangle \simeq 6B\kappa T t$, come nel moto browniano. Confrontando questa equazione con l'eq.(3.1.7) si ha

$D = B\kappa T \quad (\text{Relazione di Einstein})$
--

Nel caso di diffusione di un gas in un altro il tempo di rilassamento $\tau = BM$ può essere visto come il tempo medio che intercorre tra due urti successivi. Il libero cammino medio è allora definito dalla relazione $\lambda = \tau \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ e si può scrivere , per un gas monoatomico,

$$D = \lambda \sqrt{\frac{\kappa T}{3M}}$$

che può essere utilizzata, dalla misura di D e T , per valutare il libero cammino medio.

Chapter 4

Sistemi critici

4.1 Transizioni di fase

Abbiamo spesso assunto che il sistema termodinamico studiato sia omogeneo, cioè che sia in un determinato stato di aggregazione o *fase*, ad es. fase gassosa, fase liquida o fase solida. Al variare delle grandezze termodinamiche che caratterizzano lo stato del sistema può avvenire un cambiamento dello stato di aggregazione che costituisce l'esempio più noto di *transizione di fase*. Non tutte le transizioni di fase comportano un cambiamento dello stato di aggregazione. Per esempio nei solidi ferromagnetici (Ferro, Nickel e Cobalto), esiste una temperatura critica, detta *temperatura di Curie* al di sotto della quale il sistema si trova in una fase caratterizzata da una magnetizzazione spontanea (cioè non prodotta da un campo magnetico) mentre la fase al di sopra di questa temperatura ha magnetizzazione nulla.

Si può dimostrare che l'energia libera (di Helmholtz o di Gibbs e ogni altro potenziale termodinamico) è una funzione continua dei suoi parametri anche nel punto di transizione, mentre le sue derivate possono essere singolari. Una transizione di fase si dice *di I specie* o del I ordine se ivi qualche derivata prima dell'energia libera è singolare; di solito nelle transizioni di prima specie questa singolarità è più precisamente una discontinuità. Si dice invece *di seconda specie* o del II ordine se è singolare qualche derivata seconda; questa singolarità è di solito una divergenza (per esempio nel calore specifico o nella suscettività). Il punto di transizione di fase del II ordine si dice anche *punto critico* e i sistemi che si trovano in prossimità di questo punto si dicono *sistemi critici*. Vedremo nei paragrafi seguenti che i sistemi critici godono di alcune proprietà caratteristiche

che sono di grande interesse e di grande rilevanza in vari campi della fisica.

Lo stato di equilibrio di un sistema omogeneo è individuato da due gradi di libertà, cioè da una coppia di grandezze fisiche, ad es. p e T ; ogni altra grandezza è univocamente individuata dall'equazione di stato. Se per determinati valori di p e T il sistema si separa in due fasi non si può più supporre che il sistema sia omogeneo. Le condizioni di coesistenza delle due fasi richiedono che esse abbiano ovviamente la stessa pressione, la stessa temperatura e lo stesso potenziale chimico, cioè

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) ,$$

dove μ_1 e μ_2 sono i potenziali chimici delle due fasi. Questa equazione implica che la regione di coesistenza di due fasi è una linea nel piano p, T , quindi dipende da un solo grado di libertà. Con lo stesso tipo di ragionamento si può immediatamente arguire che la regione di coesistenza di tre fasi ha zero gradi di libertà ed è quindi un punto (*punto triplo*) nel piano p, T . Questi due esempi sono casi particolari di una regola generale, nota come *regola delle fasi di Gibbs*, che afferma che il numero di gradi di libertà n che caratterizzano un sistema in equilibrio composto da C componenti chimiche differenti e F differenti fasi è

$$n = 2 + C - F .$$

Esercizio: Derivare la regola delle fasi di Gibbs dalle le condizioni di equilibrio termico.

4.1.1 Equazione di Clausius-Clapeyron

Le transizioni di fase di prima specie sono caratterizzate dalla coesistenza, nel punto di transizione, due (o più) fasi. Poiché in condizioni di equilibrio termico l'energia libera $F = E - TS$ è minima, se coesistono due fasi il valore minimo assunto da F nelle due fasi deve essere lo stesso, cioè

$$E_1 - TS_1 = E_2 - TS_2 , \quad (4.1.1)$$

dove E_i e S_i è il valore dell'energia interna e dell'entropia della fase i alla temperatura T di transizione. La quantità $\Delta E = E_2 - E_1 = T(S_2 - S_1) = Q_2 - Q_1$ è detto *calore latente* della trasformazione.

Il comportamento di un sistema lungo una linea di transizione di fase di I specie è ben descritto da un'equazione differenziale molto importante che si ottiene semplicemente combinando la condizione di equilibrio $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$

con l'espressione finita dell'energia libera di Gibbs $G(p, T) = N\mu$ che avevamo ottenuto in (2.3.4). Da $dG = -S dT + V dp$ si ha immediatamente, se N è costante,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -s ; \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = v ,$$

dove $s = \frac{S}{N}$ è l'entropia molecolare e $v = \frac{V}{N}$ il volume molecolare. Derivando la condizione di equilibrio $\mu_1 = \mu_2$ rispetto a T si ha

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial T} + \frac{\partial\mu_1}{\partial p} \frac{dp}{dT} = \frac{\partial\mu_2}{\partial T} + \frac{\partial\mu_2}{\partial p} \frac{dp}{dT}$$

da cui, introducendo il calore latente molecolare della trasformazione $q = T(s_2 - s_1)$, cioè la quantità di calore per molecola necessaria per trasformare tutto il sistema dalla fase 1 alla fase 2, si ha

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}$$

che è appunto l'equazione di Clausius-Clapeyron. Ad esempio, se la trasformazione di fase in questione è la liquefazione del ghiaccio e la fase 2 è la fase liquida, poiché il ghiaccio sciogliendosi diminuisce di volume e il calore latente di fusione è positivo si ha $\frac{dp}{dT} < 0$, cioè la linea di coesistenza acqua-ghiaccio ha pendenza *negativa* nel piano p, T . Questo comportamento del ghiaccio è anomalo se confrontato con la liquefazione della maggioranza dei solidi, in cui il volume occupato dalla fase solida di solito è minore di quello occupato dallo stesso sistema nella fase liquida.

4.2 Rottura spontanea di simmetria

Il comportamento di un sistema nell'intorno di una transizione del II ordine è descritto da leggi generali che accomunano sistemi molto diversi: magneti in prossimità del punto di Curie, misture binarie, il sistema liquido-vapore in prossimità del punto critico, il plasma primordiale di quark e gluoni, e in generale tutti i sistemi descritti dalle teorie quantistiche di campo. I sistemi di questo tipo si dicono sistemi critici e i fenomeni tipici che si osservano in questi sistemi si dicono anch'essi critici per ragioni che diverranno più chiare in seguito. Le nozioni chiave in questi sistemi sono la rottura spontanea della simmetria e il parametro d'ordine. Il prototipo delle transizioni che vogliamo studiare è la transizione da stato ferromagnetico a paramagnetico di un ferromagnete in prossimità

della temperatura di Curie. In assenza di un campo magnetico esterno \vec{B} , il sistema è invariante per rotazioni (non ci sono direzioni privilegiate). Al di sotto di un valore critico T_c della temperatura si manifesta una magnetizzazione spontanea: nonostante il sistema sia descritto da leggi invarianti per rotazione esso si pone in uno stato in cui esiste una direzione privilegiata (la direzione della magnetizzazione spontanea). Il sistema è invariante solo più per rotazioni attorno a questa direzione privilegiata: la simmetria del sistema è passata da $O(3)$ a $O(2)$. Questa variazione di simmetria è detta *rottura spontanea di simmetria*. Il parametro d'ordine di questa transizione è la magnetizzazione spontanea $\langle \vec{M} \rangle$. Nella fase ordinata $\langle \vec{M} \rangle \neq 0$ mentre nella fase simmetrica $\langle \vec{M} \rangle = 0$.

In generale in una transizione del II ordine a $T = T_c$ si parla di rottura spontanea della simmetria se:

- L'Hamiltoniana del sistema è invariante rispetto a un gruppo G (gruppo di simmetria)
- Lo stato del sistema a $T > T_c$ è simmetrico rispetto alle trasformazioni indotte da G (fase simmetrica)
- A $T < T_c$ il sistema ha un gruppo di simmetria inferiore $G' \subset G$ (fase ordinata)

Il gruppo di simmetria della fase ordinata G' è detto gruppo di stabilità. Il parametro d'ordine P è per definizione un'osservabile che non è invariante sotto l'azione di G e che gode della proprietà $\langle P \rangle = 0$ nella fase simmetrica e $\langle P \rangle \neq 0$ nella fase ordinata.

In prossimità del punto critico le grandezze fisiche che caratterizzano le proprietà macroscopiche del sistema obbediscono a delle *leggi di potenza* in funzione della *temperatura ridotta* $t = (T - T_c)/T_c$ o del campo magnetico B . Per esempio la magnetizzazione spontanea m nella fase fredda si annulla a T_c secondo la legge $m \propto (-t)^\beta$; analogamente la suscettività magnetica $\chi = \frac{\partial m}{\partial B}$ e il calore specifico C_V divergono a T_c nel seguente modo $\chi \propto |t|^{-\gamma}$, $C_V \propto |t|^{-\alpha}$. Gli esponenti $\alpha, \beta, \gamma \dots$ sono detti *esponenti o indici critici* e caratterizzano il comportamento critico. Questi esponenti critici non dipendono dai dettagli microscopici del sistema ma da poche caratteristiche generali, quali la natura del gruppo di simmetria che viene spontaneamente rotto e dalla dimensionalità D dello spazio. Questo implica che sistemi diversissimi tra loro, ma con lo stessa simmetria e la stessa dimensionalità hanno lo stesso comportamento critico. Si esprime questo fatto

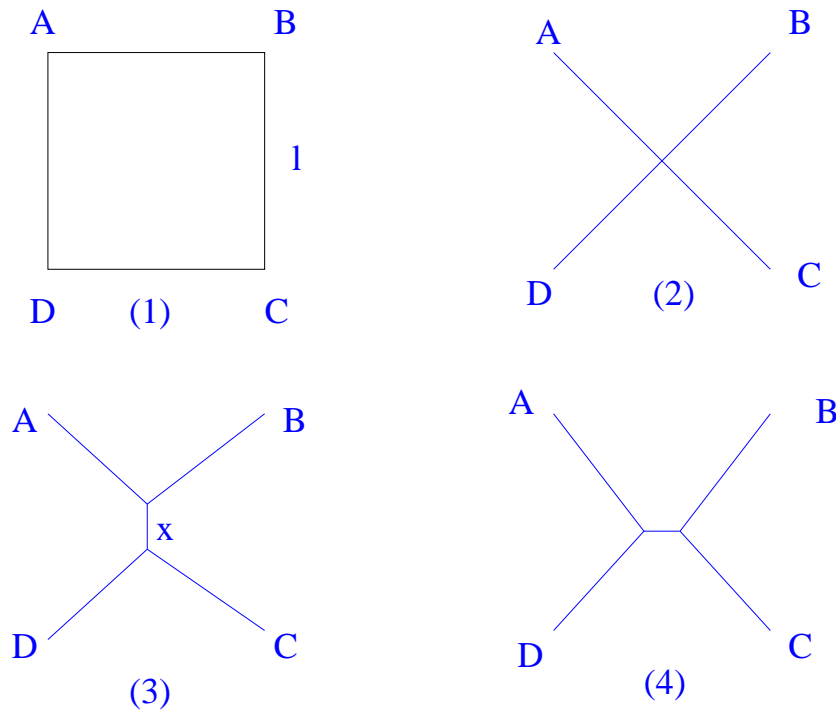


Figure 4.1: A,B,C,D sono i quattro vertici di un quadrato. Il problema consiste nel trovare il cammino di lunghezza minima che li colleghi tutti. Le figure (1) e (2) rappresentano possibili soluzioni con simmetria Z_4 . Le figure (3) e (4) rappresentano soluzioni con simmetria $Z_2 \times Z_2$

dicendo che appartengono alla stessa *classe di universalità*. Per quanto si è detto la classe di universalità determina univocamente gli esponenti critici.

In genere, quando le leggi che governano un fenomeno sono simmetriche rispetto a un gruppo di trasformazioni ci si aspetta che lo stato fondamentale goda della stessa simmetria, ma non sempre questo accade.

Esempio: problema geometrico con rottura spontanea della simmetria: costruire il cammino più breve che connette tra loro i quattro vertici di un quadrato, un cammino cioè che permetta di raggiungere da ogni vertice gli altri tre vertici.

Il problema ha una simmetria Z_4 , cioè è invariante per la permutazione ciclica $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ ¹. Dimostriamo che il cammino più breve non ha

¹Il sistema è anche invariante per una simmetria Z_2 per riflessione rispetto al centro del quadrato, che cambia l'ordine ciclico $ABCD$ in anticiclico $DCBA$, ma questa simmetria non viene rotta in questo esempio.

questa simmetria, cioè non va in se stesso per questa permutazione ciclica. Due cammini simmetrici sono oppure di lunghezza $4l$ e $2\sqrt{2}l$. Ovviamente non ci sono cammini a simmetria Z_4 piu' brevi. Vediamo ora che si puo' deformare il cammino in modo da ottenere un cammino piu' breve. Poniamo $f(x)$ = lunghezza del cammino in funzione di x (v.fig. (4.1)). Si ha

$$f(x) = x + 4\sqrt{\frac{l^2}{4} + \frac{(l-x)^2}{4}}$$

Sviluppiamo attorno a $x = 0$:

$$f(x) = x + 2\sqrt{2}l(1 - \frac{x}{2l}) + O(x^2) = 2\sqrt{2}l - (\sqrt{2} - 1)x + O(x^2) .$$

Quindi il cammino meno simmetrico ($x > 0$) è piu' corto di quello simmetrico ($x = 0$). Il problema ha due soluzioni degeneri con simmetria $Z_2 \times Z_2$ (v. Fig. (3) e (4)). (la soluzione minima si ha per $f'(x_o) = 0$, $\Rightarrow x_o = l - \frac{l}{\sqrt{3}} \Rightarrow f(x_o) = l(1 + \sqrt{3})$).

Analogamente, quando si ha rottura spontanea della simmetria lo stato fondamentale è degenero ed è un multipletto del gruppo G' di stabilità.

4.3 Modello di Ising

Il prototipo di sistema ferromagnetico è il modello di Ising. È un modello che nasce da drastiche semplificazioni rispetto al sistema fisico reale. Il modello è definito su un reticolo regolare (ad es. cubico); ad ogni nodo è assegnata una variabile dinamica $S = \pm 1$ (anzichè il vettore di spin o di momento magnetico)

L' Hamiltoniana del sistema dipende solo dall'interazione dei nodi contigui; ogni coppia di nodi contigui definisce un link (o legame) $S_i S_j$ L' Hamiltoniana è la somma dei contributi dei singoli links

$$H = -J \sum_{links} S_i S_j = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j . \quad (4.3.1)$$

Se $J > 0$, il segno meno favorisce l'accoppiamento ferromagnetico (spin paralleli, ossia $S_i = S_j \Rightarrow$ minore energia). Una configurazione è determinata dai segni attribuiti a tutti i nodi del reticolo.

Funzione di partizione del modello di Ising:

$$Z = \sum_{config.} e^{\frac{-H}{kT}} = \sum_{\{S_k = \pm 1\}} e^{\frac{J}{kT} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j} = \sum_{\{S_k = \pm 1\}} e^{\beta \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j}$$

dove per semplicità si è posto $\beta = \frac{J}{kT}$. L'Hamiltoniana è invariante se si cambiano simultaneamente di segno tutte le variabili di sito

$$S_i \rightarrow -S_i \quad \forall i \Rightarrow H \rightarrow H$$

Questa è la simmetria Z_2 del modello. Per dimensioni $d > 1$ al di sotto di un T_c si ha la rottura spontanea di questa simmetria e il parametro d'ordine è la magnetizzazione spontanea

$$M = \langle S_i \rangle = \sum_{\{S_k = \pm 1\}} S_i \frac{e^{\beta \sum_{\langle j,l \rangle} S_j S_l}}{Z}$$

Teorema: in ogni modello di Ising finito (cioè formato da un numero finito di siti) non ci può essere una rottura spontanea della simmetria Z_2 . Infatti, poichè si somma su tutte le variabili dinamiche, sommare su $S_j \quad \forall j$ è lo stesso che sommare su $-S_j \quad \forall j \Rightarrow$

$$M = \langle S_i \rangle = \sum_{\{S_k = \pm 1\}} (-S_i) \frac{e^{\beta \sum_{\langle j,l \rangle} (-S_j)(-S_l)}}{Z} = - \sum_{\{S_k = \pm 1\}} S_i \frac{e^{\beta \sum_{\langle j,l \rangle} S_j S_l}}{Z} = -M$$

cvd.

Queste manipolazioni sono sicuramente valide se ci sono nella somma un numero finito di termini. Se viceversa il numero di termini N è infinito (limite termodinamico $N \rightarrow \infty$) il sistema va corredato da opportune condizioni al contorno e occorre definire correttamente il limite $N \rightarrow \infty$. Cio' può invalidare il ragionamento precedente. Questo è un fenomeno generale: una transizione da una fase simmetrica a una fase ordinata può avvenire solo nel limite termodinamico (cioè nel sistema infinito) perchè comporta un punto di non-analiticità della f. di partizione. Siccome i singoli addendi della f. di partizione sono funzione analitiche di β , tale è anche la loro somma, a meno che non ci siano infiniti addendi.

4.3.1 Modello di Ising unidimensionale

$$Z = \sum_{\{S_n = \pm 1\}} e^{\beta \sum_n S_n S_{n+1}}$$



Ovviamente le variabili di link $\mu_n = S_n S_{n+1}$ assumono i valori ± 1 . Nel caso unidimensionale ($D = 1$) le variabili di link individuano completamente ogni configurazione nel senso che, fissato il valore dello spin iniziale S_1 , ogni arbitraria sequenza di segni attribuiti alle variabili di link fissa biunivocamente una configurazione di spin (questo non è più vero in $D > 1$, perchè le variabili di link soddisfano dei vincoli: il prodotto delle variabili di link in ogni cammino chiuso vale +1). Perciò possiamo sostituire alla somma sulle configurazioni dei siti quella sui link:

$$Z = \sum_{\{S_1, S_2, \dots, S_N\}} e^{\beta \sum_n S_n S_{n+1}} = \sum_{\{S_1, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}\}} e^{\beta \sum_n \mu_n}$$

d'altra parte $\sum_{\mu = \pm 1} e^{\beta \mu} = e^{\beta} + e^{-\beta} = 2 \cosh \beta \Rightarrow$

$$Z = 2^N (\cosh \beta)^{N-1} .$$

Poichè $Z = e^{-\beta F} \Rightarrow \frac{F}{V} = \frac{F}{N}$, nel limite termodinamico ($N \rightarrow \infty$) si ha

$$\frac{F}{V} \rightarrow -kT \log[2 \cosh(\beta)]$$

Non ci sono singolarità nell'energia libera per $T > 0 \Rightarrow$ nessuna transizione di fase.

Questo modello è risolubile esattamente anche in presenza di un campo magnetico. La funzione di partizione è

$$\begin{aligned} Z(\beta, h) &= \sum_{\{S_1, S_2, \dots, S_N\}} e^{\sum_n (\beta S_n S_{n+1} + h S_n)} = \sum_{\{S_i\}} e^{\sum_n (\beta S_n S_{n+1} + \frac{h}{2} S_n + \frac{h}{2} S_{n+1})} = \\ &= \sum_{\{\dots S_{n-1} S_n S_{n+1} \dots\}} \dots \mathcal{T}_{S_{n-1} S_n} \mathcal{T}_{S_n S_{n+1}} \dots \end{aligned}$$

dove si è posto

$$\mathcal{T}_{S_n S_{n+1}} \equiv e^{\beta S_n S_{n+1} + \frac{h}{2} S_n + \frac{h}{2} S_{n+1}} .$$

In questa forma la funzione di partizione ha la stessa struttura formale di un prodotto riga per colonna di matrici 2×2 . Ci sono tante matrici \mathcal{T} quanti links. Se facciamo corrispondere al valore $S = +1$ l'indice 1 e al valore $S = -1$ l'indice 2 si può allora definire la matrice di trasferimento (o transfer matrix) \mathcal{T} :

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} e^{\beta+h} & e^{-\beta} \\ e^{-\beta} & e^{\beta-h} \end{pmatrix} \quad (4.3.2)$$

Nel caso particolare di condizioni al contorno periodiche (cioè $S_{i+N} = S_i$) si ha

$$Z = \text{Tr } \mathcal{T}^N ,$$

e formule analoghe per altre condizioni al contorno. Per valutare esattamente Z basta evidentemente calcolarsi i due autovalori di questa matrice, che sono gli zeri dell'equazione algebrica di secondo grado $\det(\mathcal{T} - \lambda)$. Si ha

$$\lambda_i = e^{\beta} \cosh h \pm \sqrt{e^{2\beta} \cosh^2 h - 2 \sinh 2\beta} , \quad (i = 1, 2) \quad (4.3.3)$$

e quindi

$$Z(\beta, h) = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right) .$$

Poichè $\lambda_1 > \lambda_2$, possiamo scrivere

$$\log Z = N \log \lambda_1 + \log \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right) \simeq N \log \lambda_1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N ,$$

da cui discende che l'energia libera è un grandezza estensiva nel limite termodinamico e che ci sono delle correzioni esponenzialmente decrescenti di volume finito che dipendono dal rapporto degli autovalori di \mathcal{T} .

Il formalismo della matrice di trasferimento si può estendere a modelli su reticolo di ogni dimensione, ma in generale non si riescono a calcolare gli autovalori in modo esatto.

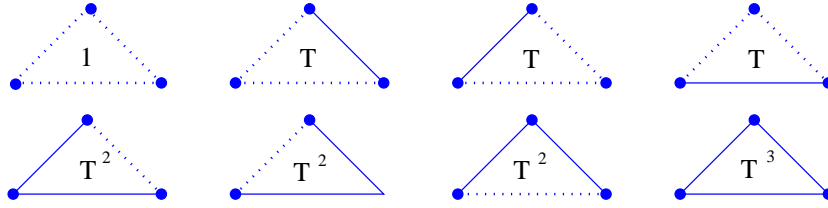


Figure 4.2: Decomposizione del modello di Ising su un triangolo nei sottografi dei link attivi che contribuiscono a Z_{Δ} .

4.3.2 Sviluppo ad alta e bassa temperatura

Calcoliamoci ora la f. di partizione con un altro metodo che è applicabile in ogni dimensione. Possiamo definire il modello di Ising su un grafo qualunque G , definito univocamente dai suoi N nodi i ($i = 1, 2, \dots, N$), a cui sono associate le variabili $S_i = \pm 1$, e dai suoi L link $\langle ij \rangle$, che connettono tra loro coppie di nodi, detti nodi contigui. Ad ogni link $\langle ij \rangle$ è associato il fattore di Boltzmann $e^{\beta S_i S_j}$.

È immediato verificare la seguente identità:

$$e^{\beta S_i S_j} = \cosh \beta + S_i S_j \sinh \beta = \cosh \beta (1 + S_i S_j \tanh \beta)$$

$$\Rightarrow Z_G = \cosh \beta^L \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + S_i S_j T) \quad , \quad T = \tanh \beta$$

\Rightarrow il contributo di ogni link è o 1 (che diremo link "vuoto" e lo indicheremo con $\bullet \cdots \bullet$) o $S_i S_j T$ (link "attivo" indicato con $\bullet - \bullet$). Ogni grafo G si può decomporre in una somma di sottografi formati da link vuoti o attivi. Per esempio, se G è un triangolo, la decomposizione è quella rappresentata in figura 4.2. Valgono ovviamente le seguenti regole

- Se su un nodo i incidono un numero pari $2n$ di link attivi (con $n = 0, 1, \dots$) il peso con cui il nodo contribuisce a Z è $S_i^{2n} = 1$ ed è quindi indipendente dal valore del suo spin. Per esempio, in un reticolo unidimensionale si può avere il grafo

$$S_{n-1} \quad S_n \quad S_{n+1} \quad S_{n+2} \quad \leftrightarrow \quad T^2 S_n S_{n+2}$$

- Insiemi di link connessi con estremi liberi danno un contributo nullo alla Z : nell'esempio precedente

$$\sum_{S_n, S_{n+2}} T^2 S_n S_{n+2} = T^2 (+1 - 1)(+1 - 1) = 0$$

- Più generalmente, ogni nodo da cui escono un numero dispari di link attivi determina il contributo nullo del sottografo a cui appartiene, in quanto $\sum_{S_i = \mp 1} S_i^{2n+1} = \sum_{S_i} S_i = 0$
- Ogni somma sulle variabili di sito che non appartiene agli estremi di un grafo o, più precisamente, ogni nodo da cui escono un numero pari di link attivi contribuisce a Z con un fattore 2: $\sum_{S_i = \pm 1} 1 = 2$.

In $D = 1$ i grafi di link attivi connessi hanno degli estremi liberi, quindi non contribuiscono a $Z \Rightarrow Z = 2^N \cos h \beta^{N-1}$.

Per ogni $D > 1$ si ha

$$Z = 2^N \cosh \beta^{\frac{qN}{2}} \sum_l m_l T^l ,$$

dove m_l è il numero di poligoni chiusi di lunghezza l , senza sovrapposizione, che si possono tracciare sul reticolo. $q =$ numero di coordinazione del reticolo. Per i reticoli bidimensionali si ha $q = 4$ nel reticolo quadrato, $q = 3$ nel reticolo esagonale e $q = 6$ nel reticolo triangolare. Il reticolo cubico ha $q = 6$. Il reticolo ipercubico in D dimensioni ha $q = 2D$.

$$Z = 2^N (\cosh \beta)^{\frac{qN}{2}} \sum_{l=0}^{\infty} m_l T^l$$

$m_l =$ numero di poligoni di lunghezza l nel reticolo quadrato si ha

$$m_0 = 1 \quad m_1 = m_2 = m_3 = 0, \quad m_4 = N \text{ (numero dei quadrati)}, \quad m_5 = 0, \quad m_6 = 2N, \dots$$

Il parametro di sviluppo $T = \tanh \beta$ è piccolo per β piccolo. Quindi è uno sviluppo ad alta temperatura, da cui si possono estrarre gli sviluppi per l'energia

libera, l'energia interna, ecc. Il raggio di convergenza è dato dalla posizione della singolarità nel piano complesso β più vicino a $\beta = 0$. (Si può dimostrare che la singolarità dell'energia libera sono gli zeri della Z , gli zeri più vicini all'asse reale determinano la posizione delle transizioni di fase).

Si può definire un altro tipo di sviluppo, valido a bassa temperatura, nel seguente modo. In una data configurazione di un reticolo arbitrario con N nodi e L links ($L = \frac{qN}{2}$) sia k il numero di link con spin antiparalleli ($S_i S_j = -1$) \Rightarrow il numero di quelli paralleli è $L - k$, \Rightarrow

$$\sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j = (L - k) - k = L - 2k$$

\Rightarrow il peso di Boltzmann di questa configurazione è $e^{\beta L - 2\beta k}$.

Sia n_k il numero di configurazioni distinte con k coppie di spin antiparalleli. La $Z(\beta)$ si potrà scrivere nella forma

$$Z(\beta) = 2e^{\beta L} \sum_k n_k e^{-2\beta k}$$

dove il fattore 2 è il contributo dovuto all'inversione di tutti gli spin (ogni configurazione si trasforma in un'altra con lo stesso k se $\forall i S_i \rightarrow -S_i$). Il parametro di sviluppo questa volta è $e^{-2\beta}$ ed è quindi uno sviluppo valido attorno a $T = 0$ (sviluppo a basse temperature); è facile verificare che nel reticolo quadrato $n_0 = 1$, $n_1 = n_2 = n_3 = 0$, $n_4 = N, \dots$

4.3.3 Trasformazione di dualità

Studiamo ora più da vicino il caso del reticolo quadrato. Consideriamo un termine generico dello sviluppo ad alta temperatura. Dal punto di vista grafico è una collezione di poligoni: Costruiamo ora il reticolo duale, ottenuto ponendo i nodi nei centri dei quadrati elementari. Il nuovo reticolo è ancora un reticolo quadrato ma spostato di $\frac{1}{2}$ nelle direzioni x e y . Ora assegnamo il segno + ai siti del reticolo duale interni ai poligoni e il segno - a quelli esterni o viceversa. Di conseguenza i link con spin antiparalleli nel reticolo duale intersecano tutti i link che compongono i poligoni del reticolo diretto.

In questo modo è stabilita una corrispondenza 1 a 2 tra le configurazioni di poligoni del reticolo diretto e la configurazione di spin nel reticolo duale, perciò'

$$m_l = n_l$$

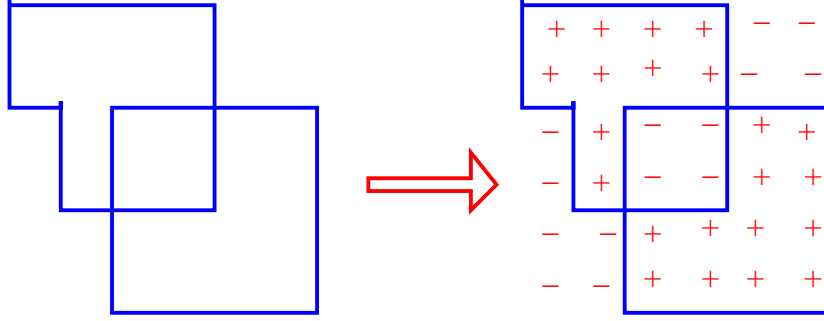


Figure 4.3: Trasformazione che assegna ad ogni configurazione dello sviluppo ad alta temperatura due distinte configurazioni a bassa temperatura

cioè la molteplicità delle configurazioni di alta temperatura con perimetro totale l è uguale a quella della corrispondente configurazione di spin (a bassa temperatura) del reticolo duale.

Possiamo allora reinterpretare lo sviluppo ad *alta temperatura* di Z

$$Z(\beta) = 2^N (\cosh \beta)^L \sum_{l=0} m_l (\tanh \beta)^l$$

come uno sviluppo a *bassa temperatura* del reticolo duale.

Introduciamo la β duale = $\tilde{\beta}$ ponendo

$$\tanh \beta = e^{-2\tilde{\beta}} \Rightarrow \tilde{\beta} = -\frac{1}{2} \log \tanh \beta$$

Si ha

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= 2^N (\cosh \beta)^L \sum_{l=0} m_l e^{-2\tilde{\beta}l} = \\ &= 2^{N-1} \left(\frac{\cosh \beta}{e^{\tilde{\beta}}} \right)^L \left\{ 2e^{\tilde{\beta}L} \sum_{l=0} m_l e^{-2\tilde{\beta}l} \right\} = 2^{N-1} \left(\frac{\cosh \beta}{e^{\tilde{\beta}}} \right)^L Z(\tilde{\beta}) = \end{aligned}$$

È importante osservare che a β piccolo corrisponde a $\tilde{\beta}$ grande e viceversa.

Inoltre $\tilde{\tilde{\beta}} = \beta$, infatti

$$e^{-2\tilde{\tilde{\beta}}} = \tanh \tilde{\beta} = \frac{e^{\tilde{\beta}} - e^{-\tilde{\beta}}}{e^{\tilde{\beta}} + e^{-\tilde{\beta}}} = \frac{1 - e^{-2\tilde{\beta}}}{1 + e^{-2\tilde{\beta}}} = \frac{1 - \tanh \beta}{1 + \tanh \beta} = \frac{\cosh \beta - \sinh \beta}{\cosh \beta + \sinh \beta} = e^{-2\beta}$$

Quindi la trasformazione $\beta \rightarrow \tilde{\beta}$ è involutiva. Altra formula utile è:

$$\sinh 2\beta \sinh 2\tilde{\beta} = 1 .$$

Utilizzando questa relazione in combinazione con $L = 2N$ è facile riscrivere la precedente relazione tra funzioni di partizione nella forma seguente

$$Z(\beta) = \frac{1}{2}(\sinh 2\beta)^N Z(\tilde{\beta})$$

che costituisce la trasformazione di dualità di Kramers-Wannier².

Dalla relazione tra $Z(\beta)$ e $Z(\tilde{\beta})$ si ricava, nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$,

$$\frac{1}{N} \log Z(\beta) = \log(\sinh 2\beta) + \frac{1}{N} \log Z(\tilde{\beta}) \quad (4.3.4)$$

Poichè $\log(\sinh 2\beta)$ non è singolare per $\beta > 0 \Rightarrow$ le singolarità di $\log Z(\beta)$ (punti di transizione) sono mappate $1 \leftrightarrow 1$ nella singolarità di $\log Z(\tilde{\beta}) \Rightarrow$ se c'è una sola transizione di fase a $\beta = \beta_c \Rightarrow$

$$\beta_c = \tilde{\beta}_c$$

Poichè $\sinh 2\beta \sinh 2\tilde{\beta} = 1 \Rightarrow \sinh 2\beta_c = 1 \Rightarrow e^{2\beta_c} - e^{-2\beta_c} = 2 \Rightarrow e^{4\beta_c} - 2e^{2\beta_c} - 1 = 0 \Rightarrow e^{2\beta_c} = \sqrt{2} + 1 \Rightarrow \beta_c = \frac{1}{2} \log(\sqrt{2} + 1)$.

Riassumendo: i modelli di Ising in ogni dimensione D e per ogni tipo di reticolo ammettono sempre uno sviluppo ad alta temperatura $Z = 2^N \cosh \beta^L \sum_l m_l \tanh^l \beta$ e un altro sviluppo a bassa temperatura $Z = 2e^{\beta L} \sum_k n_k e^{-2k\beta}$ che forniscono una descrizione tanto più accurata quanto più β è piccolo (sviluppo ad alta temperatura) o quanto più T è piccolo (sviluppo a bassa temperatura). Per $D > 2$ si conoscono i coefficienti di qualche decina di termini dei due sviluppi, da cui, utilizzando per esempio il criterio del rapporto, si possono ottenere informazioni approssimate sul raggio di convergenza di questa serie e quindi sulla collocazione e la proprietà delle temperature di transizione. Per $D = 2$ nel reticolo quadrato la trasformazione di dualità di Kramers e Wannier permette la determinazione esatta di T_c . Inoltre Onsager, nel 1944, è riuscito a trovare la forma esatta

²E' facile convincersi che la trasformazione di dualità modifica le condizioni al contorno del sistema, quindi per una trattazione completa occorre tener conto di queste. In particolare, prendendo in considerazione condizioni al contorno periodiche P o antiperiodiche A nelle due direzioni x e y , la forma esatta di trasformazione di dualità è la seguente: $Z_{PP}(\beta) + Z_{AP}(\beta) + Z_{PA}(\beta) + Z_{AA}(\beta) = 2(\sinh 2\beta)^N Z_{PP}(\tilde{\beta})$. Se β è piccolo (alta temperatura) e la taglia del reticolo è grande (limite termodinamico), la funzione di partizione non dipende dalle condizioni al contorno ($Z_{PP} = Z_{AP} = \dots$) e la trasformazione viene a coincidere con quella incorniciata nel testo.

di Z per ogni reticolo bidimensionale. C'è qualche analogia tra la relazione di dualità $\sinh 2\beta \sinh 2\tilde{\beta} = 1$ e la relazione di Dirac tra carica elettrica e e carica magnetica g (vedi anche la quantizzazione del flusso magnetico nei superconduttori) $ge = nhc$ come vedremo quando studieremo le proprietà topologiche del campo elettro-magnetico.

4.3.4 Correlatori

Ulteriori informazioni sulla fisica dei fenomeni critici si ottengono studiando le funzioni di correlazione tra spin in siti diversi. Consideriamo il valore di attesa di $\langle S_i S_j \rangle$, dove i e j sono due siti di un reticolo arbitrario che distano tra loro di r . Nel limite $r \rightarrow \infty$ il valore di S_i non può influenzare quello nel sito j , \Rightarrow vale la proprietà di fattorizzazione

$$\langle S_i S_j \rangle \rightarrow_{r \rightarrow \infty} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle$$

Il correlatore connesso o funzione di correlazione tra spin è definito da

$$G_{ij} = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle .$$

In un reticolo infinito o con condizioni al contorno periodiche il correlatore è invariante per traslazione: dipende solo dalla posizione relativa dei siti i e j .

Esercizio: calcoliamoci il correlatore G_{ij} nel modello di Ising unidimensionale.

In questo caso non c'è magnetizzazione spontanea $\Rightarrow \langle S_i \rangle = 0$

$$G_{ij} = \langle S_i S_j \rangle = \sum_{S_k} S_i S_j \frac{e^{\beta \sum_n S_n S_{n+1}}}{Z}$$

Usiamo la nota decomposizione $e^{\beta S_n S_{n+1}} = \cosh \beta \{1 + S_n S_{n+1} \tanh \beta\}$. C'è un solo termine che dà un contributo $\neq 0$ nella somma sulle configurazioni $\sum_{\{S_k\}}$, infatti S_i e S_j devono comparire al quadrato per non annullarsi: $\sum_{S_k = \pm 1} S_k = 0$, $\sum_{S_k = \pm 1} S_k^2 = 2$. I fattori 2^N e $\cosh \beta^L$ si cancellano col denominatore \Rightarrow

$$G_{ij} = (\tanh \beta)^{|j-i|} = e^{-\frac{|j-i|}{\xi}}, \quad \xi = \frac{1}{\log \frac{1}{\tanh \beta}} > 0,$$

dove ξ è la *lunghezza di correlazione*. In d -dimensioni contribuiscono a G_{ij} tutti i cammini che congiungono il sito i al sito j :

$$G_{ij} = \sum_n C_n T^n, \quad T = \tanh \beta$$

dove C_n è il numero di cammini di lunghezza n che connettono i a j .

Il correlatore G_{ij} si può ottenere a partire da Z introducendo per comodità un campo magnetico variabile da punto a punto:

$$Z = \sum e^{-\beta H}, \quad H = J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - \mu \sum_k B_k S_k.$$

Si ha

$$\langle S_i \rangle = \frac{kT}{\mu} \frac{\partial}{\partial B_i} \log Z,$$

$$\begin{aligned} \frac{kT}{\mu} \frac{\partial}{\partial B_j} \langle S_i \rangle &= \frac{kT}{\mu} \frac{\partial}{\partial B_j} \frac{\sum S_i e^{-\beta H}}{Z} = \frac{\sum S_i S_j e^{-\beta H}}{Z} - \frac{\sum S_i e^{-\beta H}}{Z^2} \sum S_j e^{-\beta H} = \\ &= \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle = G_{ij} \end{aligned}$$

\Rightarrow il correlatore rappresenta la risposta dello spin nel sito i alla variazione di B nel sito j . Quindi $\log Z$ è il funzionale generatore delle funzioni di correlazione connesse (vale anche per correlatori di più di due spin: per esempio

$$\left(\frac{kT}{\mu}\right)^3 \frac{\partial^3}{\partial B_i \partial B_j \partial B_k} \log Z = G_{ijk} = \langle S_i S_j S_k \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j S_k \rangle - \langle S_j \rangle \langle S_i S_k \rangle - \langle S_k \rangle \langle S_i S_j \rangle .)$$

C'è una relazione importante tra la f. di correlazione e la suscettività $\chi = \frac{\partial}{\partial B} N \langle S_i \rangle$: si ha

$$\begin{aligned} \chi &= N \sum_j \frac{\partial}{\partial B_j} \langle S_i \rangle \frac{\partial B_j}{\partial B} = \frac{N\mu}{kT} \sum_j G_{ij} = \\ &= \frac{\mu}{kT} \sum_{ij} G_{ij} = \frac{\mu}{kT} \sum_{ij} [\langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle] \\ \Rightarrow \chi &= \frac{\mu}{kT} \sum_{ij} [\langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle] = \frac{\mu}{kT} [(\sum S_i)^2 - \langle \sum S_i \rangle^2]. \end{aligned}$$

Questa relazione è nota come *teorema di fluttuazione-risposta* perché mette in relazione la risposta del sistema a una variazione del campo magnetico (descritta

da χ) alla fluttuazione della magnetizzazione $\sum S_i = S$ data dalla varianza di S definita da $\text{Var}(S) = \langle S^2 \rangle - \langle S \rangle^2$. $\Rightarrow \chi > 0$ perchè tale è sempre la varianza ($\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$).

Questo "teorema" permette di avere una prima idea sul comportamento del sistema ferromagnetico (e di ogni altro sistema) in prossimità di T_c . Poichè χ diverge a T_c , la fluttuazione della magnetizzazione, rispetto al suo valor medio, diventa sempre più grande. Partiamo da una temperatura $T < T_c$ e magnetizzazione spontanea $m > 0$. La configurazione tipica è formata da isole (o cluster) di spin -1 immerse in un mare di spin $+1$. La dimensione media di queste isole può essere presa come una stima approssimata della lunghezza di correlazione ξ del sistema (utilizzeremo in seguito una definizione migliore di ξ).

Avvicinandoci a T_c non solo il valor medio delle isole aumenta ($\xi \rightarrow \infty$), ma aumentano anche le loro fluttuazioni (la varianza della distribuzione di $\sum S_i$ tende a ∞). A $T = T_c$ si formano quindi cluster di tutte le taglie ξ di spin $+1$ e spin -1 \Rightarrow non c'è più nessuna scala finita: il sistema è invariante per trasformazioni di scala, cioè il sistema appare lo stesso a qualsiasi scala sia osservato. Questo è il comportamento tipico delle strutture frattali: enti geometrici che hanno lo stesso aspetto a tutte le scale.[v.cap...] Poichè a T_c non c'è nessuna scala naturale non c'è all'interno della teoria nessun parametro naturalmente piccolo su cui fondare uno sviluppo perturbativo (vedremo in seguito uno sviluppo perturbativo di tipo nuovo). D'altra parte, poichè non c'è nessuna scala che domina il sistema, tutti i parametri microscopici che lo definiscono (tipo di reticolo, costante di accoppiamento) non possono avere nessun ruolo nella descrizione del comportamento critico: le proprietà critiche dipenderanno solo da proprietà molto generali, come la dimensionalità d dello spazio e il tipo e le dimensioni del parametro d'ordine coinvolto \Rightarrow universalità: sistemi molto diversi con le stesse proprietà di simmetria sono descritti, in prossimità di T_c dello stesso set di esponenti critici (si dice che appartengono alla stessa classe di universalità). Es. modelli di Ising su qualunque reticolo $3D$, miscele binarie, sistema liquido-vapore al punto critico.

4.4 Simulazioni numeriche: Metodo Monte Carlo.

Se avessimo modo di seguire l'evoluzione temporale di un microstato di un sistema in equilibrio potremmo utilizzare, per valutare il valore medio di una grandezza fisica, la sua media temporale anzichè la media sull'ensemble di Gibbs. La proprietà fondamentale che assicura l'uguaglianza tra queste due medie è la (quasi) ergodicità della traiettoria. È chiaro che qualunque traiettoria ergodica, anche

se non è la vera evoluzione temporale del microstato, può andare bene, purchè tocchi i vari microstati, o configurazioni, con la frequenza giusta. Su questa semplice idea si basano i metodi di simulazione numerica detti di Monte Carlo. Essi forniscono una ricetta per costruire una traiettoria ergodica nello spazio delle possibili configurazioni che gode della proprietà, in condizioni stazionarie, di generare configurazioni con una frequenza proporzionale al corrispondente fattore di Boltzmann, come richiede l'ensemble canonico in condizioni di equilibrio. Questi metodi sono divenuti di grande importanza in questi ultimi anni con lo sviluppo di calcolatori sempre più potenti. Il più noto di questi metodi è quello detto di Metropolis, dal nome del primo autore di un lavoro del '53 in cui per la prima volta si descriveva un metodo di simulazione numerica. È adattabile ad ogni sistema termodinamico in equilibrio, ma qui viene applicato al modello di Ising su un reticolo arbitrario. Sia $C = \{S_j\}$ una configurazione arbitraria di Ising e sia S_i lo spin assegnato al sito i . C è la configurazione di partenza della traiettoria di Metropolis. Sia C' la configurazione ottenuta cambiando segno a $S_i \rightarrow -S_i$. C' sarà il punto successivo della traiettoria solo se si verifica una delle seguenti due circostanze

- i) l'energia $E(C')$ della nuova configurazione è minore o uguale a quella della config. di partenza.
- ii) $E(C') > E(C)$ e inoltre l'estrazione a sorte di un numero reale $0 \leq x \leq 1$ (pseudo)casuale a distribuzione piatta dà un valore $x \leq e^{-\beta[E(C')-E(C)]}$.

Se non si verificano queste due circostanze si abbandona la nuova configurazione si riassegna al nodo il segno che aveva in precedenza e si ripete la stessa operazione su un altro nodo. È chiaro che questa procedura genera una sequenza di configurazioni

$$\dots \rightarrow C_n \rightarrow C_{n+1} \rightarrow \dots$$

che costituisce la traiettoria di Metropolis. Questa sequenza non è deterministica perchè la sua evoluzione dipende dal valore di variabili aleatorie (i numeri causali o random). Sequenze di questo genere si chiamano processi stocastici o, più precisamente, markoviani (o catene di Markov) perchè ogni configurazione è "determinata" stocasticamente dalla config. precedente. È importante notare che la traiettoria così definita è ergodica perchè c'è una probabilità finita che ogni configurazione è raggiungibile da ogni altra configurazione in un numero finito di passi (ogni passo è costituito dalla proposta di cambiamento $S_i \rightarrow -S_i$ e dalla verifica delle due circostanze i) e ii)). I passi scandiscono il "tempo" di Monte

Carlo t della traiettoria. In sintesi la probabilità di transizione $W_{C \rightarrow C'}$ nell'unità di tempo (o passi) è

$$W_{C \rightarrow C'} = \begin{cases} 1 & \text{se } E(C') \leq E(C) , \\ e^{-\beta[E(C')-E(C)]} & \text{se } E(C') > E(C) . \end{cases} \quad (4.4.1)$$

Sia $p_C(t)$ la probabilità che il sistema si trovi, al tempo t , nella configurazione C . La "derivata temporale" di questa probabilità è data da

$$\dot{p}_C = \sum_{C'} (W_{C' \rightarrow C} p_{C'} - W_{C \rightarrow C'} p_C)$$

dove $\sum_{C'}$ è la somma su tutte le configurazioni raggiungibili in un passo da C . Quando la traiettoria raggiunge un regime stazionario si ha $\dot{p}_C = 0$ per ogni configurazione. \Rightarrow

$$\frac{W_{C' \rightarrow C}}{W_{C \rightarrow C'}} = \frac{p_C}{p_{C'}}$$

D'altra parte sappiamo che nell'ensemble canonico all'equilibrio $p_C \propto e^{-\beta E(C)}$, quindi una traiettoria ergodica che riproduca le configurazioni in equilibrio deve soddisfare il principio del bilancio dettagliato

$$\frac{W_{C' \rightarrow C}}{W_{C \rightarrow C'}} = \frac{e^{-\beta E(C)}}{e^{-\beta E(C')}} .$$

Questa è proprio la proprietà soddisfatta dall'eq.(4.4.1) che definisce la traiettoria di Metropolis.

In conclusione, la catena markoviana ora definita genera, in condizioni stazionarie, una successione di configurazioni con probabilità proporzionale al fattore di Boltzmann, come richiesto dalle condizioni di equilibrio termico dell'ensemble canonico. Poichè la traiettoria è ergodica, la media temporale coincide con il valor medio nell'ensemble canonico. Per esempio l'energia interna è data da

$$E \equiv \sum_C \frac{E(C) e^{-\beta E(C)}}{Z} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1, \dots, N} \frac{E(C_n)}{N} .$$

Ovviamente nelle simulazioni numeriche N è finito. Più grande è N più la stima del valor medio è precisa. Si può apprezzare la potenza di questo metodo notando ad esempio che il numero di configurazioni che contribuiscono alla funzione di partizione del modello di Ising su un reticolo cubico di dimensioni $10 \times 10 \times 10$ è $2^{1000} > 10^{250}$, mentre basta una simulazione di $N \sim 10^6$ passi di Monte Carlo per avere un'ottima approssimazione del modello.

4.5 Approssimazione di campo medio

Questa approssimazione (detta *mean field approximation* o MFA) consente di descrivere qualitativamente il comportamento del modello di Ising (e di una classe molto ampia di modelli) in prossimità del punto di transizione.

Consideriamo un modello di Ising in campo magnetico B in un generico reticolo in D dimensioni caratterizzato da un numero di coordinazione q ³. L'Hamiltoniana sarà

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - \sum_i B \mu S_i$$

L'approssimazione di campo medio consiste nel trascurare le fluttuazioni della magnetizzazione. Precisamente, ponendo $S_i = S_i - m + m = \delta S_i + m$, dove m è la magnetizzazione media, si trascurano gli effetti di ordine $O(\delta S_i^2)$ nella fluttuazione δS_i . Con questa approssimazione si ha

$$\begin{aligned} H &= -J \sum_{\langle ij \rangle} (\delta S_i + m)(\delta S_j + m) - \sum_i B \mu S_i \simeq -J q N \frac{m^2}{2} - \\ &- J m \sum_{\langle ij \rangle} (\delta S_i + \delta S_j) - \sum_i B \mu S_i = J q N \frac{m^2}{2} - (q m J + B \mu) \sum_i S_i, \end{aligned}$$

e quindi

$$Z \equiv \sum_{\{S_j\}} e^{-\beta H} \simeq 2^N e^{-\beta J q N \frac{m^2}{2}} [\cosh(\beta q m J + \beta \mu B)]^N. \quad (4.5.1)$$

Da questa espressione si vede che la MFA è equivalente a rimpiazzare i diversi spin direttamente accoppiati con lo spin di un dato sito i con il valor medio m , dunque questa approssimazione è tanto migliore quanto più grande è il numero di coordinazione e quindi quanto più grande è la dimensione D dello spazio. Il valore della magnetizzazione m è determinato dalla richiesta che l'energia libera di Helmholtz $F = -\kappa T \log Z$ abbia un minimo in condizioni di equilibrio, come si è dimostrato nella (2.5.1). Richiedendo dunque $\frac{\partial F}{\partial m} = 0$ si ha subito

$$m = \tanh(\beta J q m + \beta \mu B)$$

³Il numero di coordinazione è dato dal numero di link uscenti da ogni nodo del reticolo. Se N è il numero dei nodi, il numero dei link è $L = N q/2$. In un reticolo ipercubico in D dimensioni $q = 2D$.

per semplificare al massimo le notazioni poniamo $J = 1$, $h = \frac{\mu B}{kT}$. Si ottiene così l'equazione di campo medio

$$m = \tanh(\beta q m + h). \quad (4.5.2)$$

Soluzione grafica: poniamo $x = \tanh(\beta q m + h)$. $\Rightarrow m = \frac{x-h}{\beta q}$ e studiamo l'intercetto delle due curve $y = \tanh x$ e $y = \frac{x-h}{\beta q}$. Si contemplan 3 casi

1. caso: $h = 0$, $\frac{1}{\beta q} > 1$ (la tangente nell'origine a $\tanh x$ e' = 1) \Rightarrow una sola soluzione: $m = 0 \Rightarrow$ fase simmetrica
2. caso: $h = 0$, $\frac{1}{\beta q} < 1 \Rightarrow$ tre soluzioni (quella a $m = 0$ e' in realta' instabile) \Rightarrow rottura spontanea della simmetria \Rightarrow fase ordinata
3. caso: $h > 0$, $\frac{1}{\beta q} > 1 \Rightarrow$ magnetizzazione indotta e rottura esplicita della simmetria Z_2

Il valore di β_{crit} previsto dalla approssimazione del campo medio e' vicino a quello vero solo a grandi valori del numero di dimensioni d

d	β_{crit} campo medio	β_{crit} vero
1	$\frac{1}{2} = 0.5$	∞
2	$\frac{1}{4} = 0.25$	$\frac{1}{2} \log(\sqrt{2} + 1) = 0.440687$
3	$\frac{1}{6} = 0.1666$	0.221655
4	$\frac{1}{8} = 0.125$	0.149668(30)

4.5.1 Studio dell'equazione di campo medio in prossimita' del punto critico

$$m = \tanh(\beta q m + h)$$

$$\Rightarrow \beta q m + h = \operatorname{arctanh}(m) = m + \frac{m^3}{3} + O(m^5).$$

$$\text{Ponendo } h = 0, \beta_c = \frac{1}{q}, \beta q > 1 \Rightarrow \frac{\beta}{\beta_c} = 1 + \frac{m^2}{3} + O(m^4)$$

$$\Rightarrow m \simeq \sqrt{3} \beta_c (\beta - \beta_c)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3J}{\beta_c k}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{3} \left(\frac{T_c - T}{T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow m \propto (T_c - T)^\beta, \quad \beta = \frac{1}{2}.$$

Poniamo ora $h > 0$ nella fase simmetrica, cioè $\beta q < 1 \Rightarrow \frac{\beta}{\beta_c} m + h = m + O(m^3) \Rightarrow m \left(1 - \frac{\beta}{\beta_c}\right) = h$, ossia $m = \frac{\beta_c h}{\beta_c - \beta}$, da cui si può calcolare la suscettività magnetica:

$$\chi \equiv N \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_{B=0} = \frac{\mu N}{kT} \frac{1}{1 - \frac{\beta}{\beta_c}} = \frac{\mu N}{kT_c} \frac{T_c}{T - T_c} \propto (T - T_c)^{-\gamma}, \quad \gamma = 1.$$

Ora poniamo invece $h > 0$ $\beta q > 1$ (cioè fase spontaneamente rotta) e scriviamo m nella forma $m = m_o + \epsilon$, dove m_o è la magnetizzazione spontanea (quindi $\frac{\beta}{\beta_c} m_o = m_o + \frac{m_o^3}{3}$) e ϵ , supposto piccolo, è la magnetizzazione indotta.

$$\Rightarrow \left(\frac{\beta}{\beta_c} - 1 \right) \epsilon + h = m_o^2 \epsilon + O(\epsilon^2)$$

$$\Rightarrow \epsilon = \frac{h T_c}{2(T_c - T)} = \frac{\mu B T_c}{2k T_c (T_c - T)},$$

$$\chi = N \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial B} \right)_{B=0} = N \frac{\mu}{2k} (T_c - T)^{-\gamma'}, \Rightarrow \gamma' = 1$$

Nota:

$$\chi \simeq \begin{cases} A_+ (T - T_c)^{-\gamma} & T > T_c \\ A_- (T_c - T)^{-\gamma'} & T < T_c \end{cases}$$

$$A_- = \frac{1}{2} A_+, \quad \gamma = \gamma' (= 1).$$

Relazione tra m e B a $\beta = \beta_c$ (isoterma critica):

$$m + h = m + \frac{m^3}{3} + O(m^5), \Rightarrow B = \frac{k T_c}{3\mu} m^3 + O(m^5)$$

Energia interna (a $B = 0$):

$$U = \langle H \rangle = \begin{cases} -J L m^2 = -\frac{N q J m^2}{2} = \frac{3}{2} N q J \frac{T - T_c}{T} & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases}$$

Poichè $q = \frac{1}{\beta_c} \Rightarrow \frac{q J}{T_c} = k$ (costante di Boltzmann) \Rightarrow

Calore specifico:

$$C_B = \frac{\partial U}{\partial T} = \begin{cases} \frac{3}{2} k N & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases}$$

Nei sistemi magnetici B ha il ruolo di V quindi il calore specifico e' calcolato a B costante (qui $B = 0$) \Rightarrow Il calore specifico e' discontinuo a T_c .

Se fossimo partiti da un modello di Ising più generale con altri tipi di accoppiamento (ad esempio interazioni non solo associate ai link ma anche alle diagonali o termini di accoppiamento quartici) si sarebbe ottenuta una forma cubica leggermente più generale. Non sarebbe difficile dimostrare che un generico modello di Ising in prossimità del punto critico soddisfa, nell'approssimazione di campo medio, la relazione

$$a t m + u m^3 = h \quad (4.5.3)$$

dove a e u sono due costanti positive e $t = (T - T_c)/T_c$ è la temperatura ridotta. E' chiaro che gli esponenti α, β, γ e δ rimangono gli stessi perchè non dipendono dai parametri a e u .

Sperimentalmente si osserva che i sistemi in prossimità di una transizione del II ordine hanno un andamento a potenza simile qualitativamente a quello trovato nella approssimazione di campo medio:

$$\begin{aligned} C &\propto |T - T_c|^{-\alpha} \quad (T \sim T_c) \\ m &\propto (T_c - T)^\beta \quad (T < T_c) \\ \chi &\propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad (T \sim T_c) \\ B &\propto M^\delta \quad (T = T_c) \end{aligned}$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sono gli *esponenti critici* già descritti nel paragrafo introduttivo § 4. Come si vedrà con il gruppo di rinormalizzazione, gli esponenti critici non dipendono dai dettagli microscopici del sistema, ma solamente dal tipo di simmetria e dal numero di dimensioni spaziali.

I valori osservati (o calcolati con metodi più accurati) non coincidono con quelli previsti dall'approssimazione di campo medio (coincidono con quelli dei modelli in $d \geq 4$ dimensioni).

Confronto tra gli esponenti critici nel modello di Ising in $d = 2$ e $d = 3$

	campo medio	Ising d=2	Ising d=3
α	discont	$\log T - T_c $	~ 0.11
β	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	~ 0.3
γ	1	$\frac{7}{4}$	~ 1.24
δ	3	15	~ 5 .

4.5.2 Forma funzionale del correlatore a T_c

In generale al punto critico le proprietà del reticolo su cui è definito il sistema hanno effetti trascurabili perchè le scale microscopiche (passo reticolare, forma

del reticolo) sono molto piu' piccole della lunghezza di correlazione ξ , che è l'unica scala fisica in gioco. Di conseguenza non ci sono direzioni privilegiate: il sistema è isotropo \Rightarrow il correlatore $G(\vec{r})$ si può scrivere nella forma $G(\vec{r}) = h(r, a)$. a indica genericamente un set di parametri che definiscono la struttura microscopica del sistema. Si suppone che i parametri abbiano le dimensioni di lunghezza (non è ovviamente una condizione restrittiva). Poichè $\frac{G(r_1)}{G(r_2)}$ è adimensionale, si può scrivere

$$\frac{G(r_1)}{G(r_2)} = \phi \left(\frac{r_1}{r_2}, \frac{r_1}{a} \right) .$$

A $T = T_c$ ϕ non può dipendere dai parametri microscopici a perchè non c'è nessuna scala intrinseca $\Rightarrow \phi = \phi \left(\frac{r_1}{r_2} \right)$. Ponendo $\frac{r_1}{r_2} = s$, si ha

$$G(r_1) = \phi(s)G(r_2) , \quad (4.5.4)$$

che si può iterare, ponendo ad esempio $G(r_2) = \phi(t)G(r_3)$ con $t = \frac{r_2}{r_3}$. Combinando questa equazione con la (4.5.4) si ottiene l'equazione funzionale

$$\phi(s)\phi(t) = \phi(st)$$

Che ha come soluzione generale $\phi(s) = s^{-\lambda}$ che ci permette di riscrivere la (4.5.4) nella forma

$$G(r) = \frac{G(1)}{r^\lambda} . \quad (4.5.5)$$

Convenzionalmente si pone $\lambda = d - 2 + \eta$, dove η denota un nuovo indice critico: l'indice magnetico.

Per $T \sim T_c$, ma $T \neq T_c$ c'è un'unica lunghezza caratteristica che è ξ (è più grande di ogni altra scala)

$$\Rightarrow G(r) = \frac{g(r/\xi)}{r^{d-2+\eta}} . \quad (4.5.6)$$

Per $r \gg \xi$ il correlatore decade esponenzialmente

$$g(r/\xi) \rightarrow Ae^{-\frac{r}{\xi}} .$$

ξ diverge a $T_c \Rightarrow$

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu} , \quad (4.5.7)$$

dove ν definisce un nuovo esponente critico, detto indice termico. Vedremo in seguito che ogni altro esponente critico è esprimibile come funzione razionale di η e ν . Per es. il teorema di fluttuazione-risposta afferma che

$$\chi \propto \int d^d r G(r) = \int d^d r \frac{g(r/\xi)}{r^{d-2+\eta}} = \int \frac{d^d r}{r^d} \frac{g(r/\xi)}{(r/\xi)^{\eta-2}} \xi^{2-\eta}$$

$\Rightarrow \chi \propto \xi^{2-\eta} \propto |T - T_c|^{-\nu(2-\eta)}$. Ma $\chi \propto |T - T_c|^\gamma$, quindi

$$\gamma = \nu(2 - \eta)$$

Relazioni di questo tipo sono dette *scaling relations*. Un altro esempio di scaling relation si ottiene facilmente dal fatto che il calore specifico a volume costante è proporzionale a $C_v \propto \frac{d^2 \log Z}{dt^2}$. La funzione di partizione Z è adimensionale e $\log Z$ è una grandezza estensiva, per cui dimensionalmente si ha $[\frac{\log Z}{V}] = [L^{-D}]$. Vicino a T_c l'unica osservabile con le dimensioni di una lunghezza è ξ , quindi

$$C_V \propto \frac{d^2}{dt^2} \xi^{-D}$$

da cui si ottiene immediatamente la scaling relation cercata:

$$\alpha = 2 - \nu D$$

4.6 Il metodo del gruppo di rinormalizzazione

Si è visto che l'approssimazione di campo medio non fornisce una descrizione accurata del comportamento critico dei sistemi in prossimità di una transizione di II specie (a meno che $D \geq 4$). Introdurremo ora alcuni nuovi concetti che ci forniscono uno strumento di indagine molto efficace, almeno in linea di principio, nella descrizione di questi sistemi.

Questo nuovo strumento, noto come metodo del gruppo di rinormalizzazione alla Wilson Kadanoff, si rivela essenziale per estrarre dai sistemi critici le proprietà universali, indipendenti dai dettagli del sistema a corta distanza.

L'idea centrale di questo metodo consiste nel suddividere la somma sulle configurazioni, ingrediente principale della funzione di partizione canonica, in due

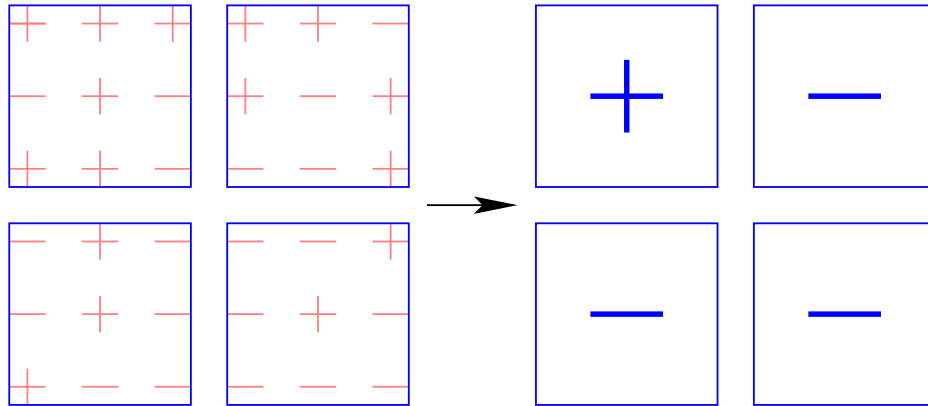
tappe successive: si sommano prima le fluttuazioni a corta distanza e si studiano le proprietà delle configurazioni così semplificate.

Per vedere più in dettaglio come funziona questo metodo, consideriamo un modello di Ising in d dimensioni definito su un reticolo cubico Λ di passo reticolare a e definiamo la seguente costruzione (detta blocking) che ha appunto lo scopo di eliminare le fluttuazioni dell'ordine di pochi passi reticolari. Dividiamo il reticolo in celle o blocchi di lato s (nella figura il reticolo è quadrato e $s = 3$).

Ad ogni cella α ora assegnamo una variabile S'_α che assume il valore $+1$ se la maggioranza degli spin all'interno della cella α è positiva, altrimenti il valore è -1 (abbiamo applicato in questo caso la *regola della maggioranza*). In questo modo abbiamo costruito una configurazione su un nuovo reticolo cubico Λ' di passo pari a $a' = sa$. È del tutto intuitivo il fatto che se la configurazione di partenza era una tipica configurazione nella fase ordinata, la nuova configurazione è ancora più ordinata, perché si eliminano le fluttuazioni di piccola scala. È anche vero che se la configurazione di partenza è scelta nella fase simmetrica (cioè disordinata), la nuova configurazione è ancora più disordinata. È chiaro inoltre che la trasformazione testé definita ha due punti fissi stabili (cioè attrattivi) a $T = 0$ e $T = \infty$. Vediamo ora di definire la trasformazione suddetta in modo più preciso. A tal fine introduciamo un proiettore $\mathcal{P}(S'_\alpha; S_i, i \in \alpha)$ così definito

$$\mathcal{P}(S'_\alpha; S_i, i \in \alpha) = \begin{cases} 1 & \text{se } S'_\alpha \sum_{i \in \alpha} S_i > 0 \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (4.6.1)$$

Si possono costruire altri proiettori di questo tipo; ad es. \mathcal{P} può selezionare un particolare nodo all'interno di una cella ecc. La somma su tutte le configurazioni si può ovviamente spezzare nella somma di tutte quelle compatibili con una data



configurazione di celle $\{S'_\alpha\}$ per la somma su tutte le configurazioni di celle:

$$\sum_{\{S_j \forall j \in \Lambda\}} = \sum_{\{S'_\alpha \forall \alpha \in \Lambda'\}} \prod_{\alpha} \sum_{\{S_i i \in \alpha\}} \mathcal{P}(S'_\alpha; S_i)$$

e la funzione di partizione canonica si può riscrivere nella forma

$$Z \equiv \sum_{\{S_j \forall j \in \Lambda\}} e^{-H[\{S_i\}]} = \sum_{\{S'_\alpha \forall \alpha \in \Lambda'\}} \left(\prod_{\alpha} \sum_{\{S_i i \in \alpha\}} \mathcal{P}(S'_\alpha; S_i) e^{-H} \right) \quad (4.6.2)$$

dove tutti i termini nella parentesi tonda sono positivi, quindi si può definire una nuova Hamiltoniana definita sul nuovo reticolo Λ' :

$$e^{-H'[\{S'_\alpha\}]} = \prod_{\alpha} \sum_{\{S_i i \in \alpha\}} \mathcal{P}(S'_\alpha; S_i) e^{-H} \quad (4.6.3)$$

Di solito H' ha una forma diversa e molto più complicata che la H di partenza. Un caso particolarmente semplice è invece la catena unidimensionale di Ising. Utilizzando per esempio il formalismo della transfer matrix (4.3.2) possiamo riscrivere la Z nella forma

$$Z \equiv \text{Tr } \mathcal{T}^N = \text{Tr } (\mathcal{T}^s)^{N/s}$$

che definisce una nuova transfer matrix $\mathcal{T}' = \mathcal{T}^s$ per una catena lineare di passo reticolare $a' = sa$ e da questa possiamo risalire alla nuova hamiltoniana H' . Ad esempio, scegliendo per semplicità $s = 2$ e $h = 0$ si ha

$$\mathcal{T}' = \begin{pmatrix} e^\beta & e^{-\beta} \\ e^{-\beta} & e^\beta \end{pmatrix}^2 = \begin{pmatrix} 2 \cosh 2\beta & 2 \\ 2 & 2 \cosh 2\beta \end{pmatrix}$$

cioè

$$\mathcal{T}' = 2\sqrt{\cosh 2\beta} \begin{pmatrix} \sqrt{\cosh 2\beta} & 1/\sqrt{\cosh 2\beta} \\ 1/\sqrt{\cosh 2\beta} & \sqrt{\cosh 2\beta} \end{pmatrix}$$

dove l'ultimo raccoglimento a fattore serve per mettere la transfer matrix nella stessa forma di quella di partenza. L'unico effetto della trasformazione sull'hamiltoniana è stato, a parte un termine additivo inessenziale (precisamente $-\log(2\sqrt{\cosh 2\beta})$), un cambiamento $\beta \rightarrow \beta'$ con

$$\beta' = \log \sqrt{\cosh 2\beta}. \quad (4.6.4)$$

Questo è il primo esempio esplicito di *trasformazione del gruppo di rinormalizzazione*. Questa trasformazione dipende dal parametro di scaling s (in questo caso

$s = 2$). È facile verificare che si ha $\beta' < \beta$, dunque il sistema si riscalda sempre per effetto di questa trasformazione, il che dimostra che il sistema si trova in un'unica fase simmetrica e $T = 0$ è un punto fisso instabile della trasformazione, contrariamente a quel che succede nei sistemi con una fase ordinata (cioè a simmetria spontaneamente rotta).

Nei modelli con $d > 1$ la trasformazione del gruppo di rinormalizzazione è complicata dal fatto che essa genera in generale infiniti nuovi accoppiamenti tra siti diversi, quindi non soltanto tra siti vicini e anche accoppiamenti a più di due spin. Indichiamo genericamente con K_i queste costanti di accoppiamento. Iterando più volte la trasformazione si ottiene una sequenza di diverse Hamiltoniane

$$\dots H[K_i] \rightarrow H'[K'_i] \rightarrow H''[K''_i] \rightarrow \dots$$

da un certo punto in poi la forma dell'Hamiltoniana si stabilizza nell'*Hamiltoniana invariante* H^* :

$$\dots \rightarrow H^*[K_i] \rightarrow H^*[K'_i] \rightarrow \dots$$

e l'effetto della trasformazione si traduce in un'opportuna trasformazione delle costanti K

$$K'_i = f_i[s, \{K_j\}] \quad (4.6.5)$$

che è la generalizzazione della trasformazione (4.6.4) a un sistema qualsiasi.

Qualunque sia l'Hamiltoniana di partenza, dopo un certo numero di iterazioni della trasformazione del gruppo di rinormalizzazione che eliminano i dettagli del sistema a corta distanza, essa si trasforma nell'Hamiltoniana invariante H^* dove si è perso il ricordo del particolare modello da cui si è partiti. Questo fatto è alla base del concetto di *classe di universalità*: non potendo dipendere dai dettagli del modello iniziale, H^* non può che dipendere, in linea di principio, dal gruppo di simmetria e dalle dimensioni dello spazio. Nel paragrafo seguente illustreremo ulteriormente questo concetto.

È importante osservare che le trasformazioni del gruppo di rinormalizzazione non modificano in alcun modo lo stato fisico di un sistema. Esse costituiscono in sostanza solo una riscrittura dello stesso sistema fisico in termini di gradi di libertà e Hamiltoniane differenti, ma la funzione di partizione canonica resta per costruzione esattamente la stessa, dunque tutte le grandezze fisiche sono invarianti rispetto a queste trasformazioni. Prendiamo ad esempio in considerazione la lunghezza di correlazione $\xi \equiv \xi[K_i]$. Essendo dimensionalmente una lunghezza si misura in passi reticolari a . Il gruppo di rinormalizzazione cambia il passo reticolare $a \rightarrow a' = sa$ (cioè l'unità di misura) ma non il valore effettivo di ξ che

nella nuova unità di misura varrà

$$\xi'[K'_i] = \xi[K_i]/s . \quad (4.6.6)$$

Ne consegue che i punti fissi delle trasformazioni (4.6.5) vanno ricercati tra quei punti nello spazio (infinito) delle costanti di accoppiamento che soddisfano la relazione $\xi' = \xi$, cioè $\xi = 0$ (punti fissi banali come $T = 0$ o $T = \infty$) o $\xi = \infty$, che individua i punti critici. Questi formano una varietà immersa nello spazio delle costanti K detta *superficie critica*. Le traiettorie del gruppo di rinormalizzazione che si ottengono iterando più volte la (4.6.5) si dividono in due tipi. Quelle che partono da un punto esterno alla superficie critica tendono ad allontanarsi da essa, per effetto della (4.6.6) che riduce il valore di ξ . Quelle che partono all'interno della superficie critica non possono uscirne; nei sistemi più comuni sono attratte da un unico *punto fisso*, un punto K^* dello spazio dei parametri che soddisfa la condizione

$$K_i^{*'} = K_i^* \quad \forall i .$$

È interessante studiare il gruppo di rinormalizzazione nell'intorno di questo punto fisso, sviluppando la (4.6.5) in serie di Taylor troncata al prim'ordine perturbativo $K'_i = K_i^* + T(s)_i^j (K_j - K_j^*) + O[(K_j - K_j^*)^2]$. Si ottiene così il sistema lineare

$$\delta K'_i = T(s)_i^j \delta K_j \quad (\delta K = K - K^*) \quad (4.6.7)$$

valido solo in prossimità del punto critico. Le matrici $T(s)$ soddisfano la proprietà di moltiplicazione gruppeale⁴

$$T(s) T(s') = T(s s') . \quad (4.6.8)$$

Supponendo che queste matrici siano diagonalizzabili e indicando con λ_i e $g_i = c_i^j \delta K_j$ l' i -esimo autovalore e il corrispondente autovettore, si ha $g'_i = \lambda_i(s) g_i$. Poichè inoltre $\lambda_i(s)$ soddisfa l'equazione funzionale $\lambda(s) \lambda(s') = \lambda(s s')$ la cui soluzione è $\lambda(s) = s^y$, si ha

$$g'_i = s^{y_i} g_i \quad (4.6.9)$$

dove il numero reale y_i è detto, per estensione, autovalore relativo a g_i . Se $y > 0$ g si dice rilevante, se $y < 0$ g si dice irrilevante, Se $y = 0$ g si dice marginale. Le costanti di accoppiamento rilevanti crescono per effetto della trasformazione,

⁴È importante osservare però che queste trasformazioni non formano un gruppo (nonostante il nome di gruppo di rinormalizzazione), in quanto per costruzione $s > 1$, quindi non esiste la trasformazione inversa.

mentre quelle irrilevanti diminuiscono; è chiaro quindi che sulla superficie critica tutte le costanti di accoppiamento rilevanti sono nulle e quelle irrilevanti possono essere pensate come delle coordinate della superficie critica che misurano in qualche modo la distanza dal punto fisso. Nella maggior parte dei sistemi noti ci sono due costanti di accoppiamento rilevanti e tutte le (infinite) altre sono irrilevanti. In particolare nei sistemi magnetici sono rilevanti la temperatura ridotta t e il campo magnetico h e si ha

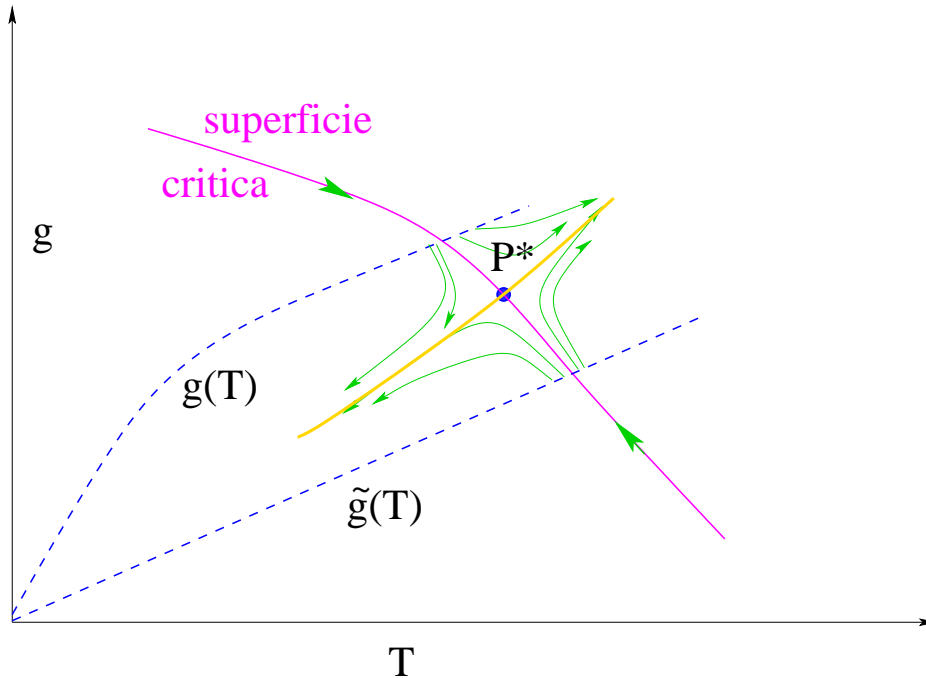
$$t' = s^{y_t} t, \quad h' = s^{y_h} h \quad (4.6.10)$$

dove y_t è l'autovalore termico e y_h quello magnetico. In un sistema magnetico le costanti di accoppiamento effettive sono queste due e dunque tutte le costanti di accoppiamento irrilevanti g sono funzioni di t e h : $g_i = g_i(t, h)$.

4.6.1 Gruppo di rinormalizzazione e universalità

Consideriamo per semplicità un sistema con due costanti di accoppiamento, una rilevante (ad es. la temperatura T) e una irrilevante g . Fissata l'Hamiltoniana del sistema è fissata anche la funzione $g = g(T)$. Supponiamo di studiare due modelli distinti (rappresentati in figura dalle linee tratteggiate). La superficie critica è rappresentata da un'altra linea nel piano T, g ; la sua intersezione con le linee tratteggiate corrisponde ai punti critici del modello. Il punto P^* sulla superficie critica rappresenta il punto fisso. Tutte le traiettorie del gruppo di rinormalizzazione che partono dalla superficie critica sono attratte da P^* .

Per studiare il comportamento critico di questi due sistemi conviene tracciare le traiettorie del gruppo di rinormalizzazione che partono dalle due linee tratteggiate in prossimità all'intersezione con la superficie critica. Questa funziona da separatrice tra due diversi flussi, in quanto l'accoppiamento rilevante tende a crescere ed ad allontanare il sistema dal punto critico. Questi due flussi saranno attratti dai punti fissi stabili a $T = 0$ e $T = \infty$. Le traiettorie portano il sistema fuori delle linee tratteggiate perchè l'Hamiltoniana del sistema cambia, come si è già visto. In prossimità della superficie critica le traiettorie sono attratte da P^* perchè la costante irrilevante tende a diminuire (è zero in P^*) ma contemporaneamente t deve aumentare in valore assoluto, per cui tutte le traiettorie tendono a convergere su un'unica linea che rappresenta l'Hamiltoniana di punto fisso. Dunque, in conclusione, sistemi diversi controllati dallo stesso punto fisso hanno a grande distanza lo stesso comportamento, generato dalle leggi di potenza degli accoppiamenti rilevanti. Questo fatto esprime la proprietà di universalità nel linguaggio



del gruppo di rinormalizzazione e mostra che c'è una corrispondenza uno a uno tra classi di universalità e punti fissi.

4.6.2 Energia libera e leggi di potenza

Le trasformazioni del gruppo di rinormalizzazione lasciano invariante per costruzione la funzione di partizione, ma il numero di nodi N del reticolo viene ad ogni trasformazione ridotto di un fattore s^d : $N \rightarrow N' = N/s^d$ dunque si possono scrivere le identità $-\log Z = F[K_i] \equiv N f[K_i] = N g[K_i] + N' f'[K'_i]$, dove $N g[K_i]$ è quella parte dell'energia libera che nasce dal raccoglimento a fattore di quei termini che non dipendono dalla configurazione (ed è una funzione analitica regolare che non contiene informazioni sul comportamento critico), mentre f' è la parte detta *singolare*. Si ha ovviamente

$$f[K_i] = \frac{1}{s^d} f'[K'_i].$$

Supponiamo di essere molto vicini al punto fisso, in modo da poter trascurare tutti gli accoppiamenti irrilevanti. Per un sistema magnetico l'identità precedente si

riduce all' equazione funzionale

$$f(t, h) = \frac{1}{s^d} f(t s^{y_t}, h s^{y_h}). \quad (4.6.11)$$

Questa equazione esprime il fatto che la densità di energia libera f non è separatamente funzione di t e di h , ma di una opportuna loro combinazione. E' da notare infatti che $s > 1$ è un parametro arbitrario e la (4.6.11) ci dice appunto che la $f(t, h)$ non dipende da esso⁵. Un modo rapido per eliminare s è di fissare una volta per tutte il valore di $t'(s) = t_o$ da cui

$$s = \left| \frac{t_o}{t} \right|^{\frac{1}{y_t}} \quad (4.6.12)$$

che inserita nella (4.6.11) dà

$$f(t, h) = |t|^{\frac{d}{y_t}} \Phi(h/|t|^{\frac{y_h}{y_t}}). \quad (4.6.13)$$

Da questa proprietà di scala dell' energia libera possiamo ricavare tutte le leggi di potenza per le varie funzioni termodinamiche che sono riportate nella tabella 4.1, da cui seguono subito le due *scaling relations* da aggiungere alle altre due che abbiamo ricavato nel § 4.5.2.

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$\alpha + \beta + \beta\delta = 2$$

Osservazione: mentre la (4.6.13) permette di calcolare immediatamente α , β e γ , il calcolo di δ richiede la valutazione di f a $t = 0$ che è incompatibile con la scelta di s data dalla (4.6.12). Una scelta consistente può essere invece $s = \left| \frac{h_o}{h} \right|^{\frac{1}{y_h}}$ che, inserita nella (4.6.11), permette di determinare subito anche δ .

È facile ricavare, in analogia con quanto si è fatto nel caso dell'energia libera, un'analoga relazione funzionale per il correlatore connesso. Supponiamo al solito di essere molto vicini al punto fisso e che le uniche costanti di accoppiamento rilevanti siano t e h . L'Hamiltoniana trasformata H' sarà

$$H' = H'_o - \sum_x h'_x S'_x$$

⁵Per esempio l'equazione funzionale $f(x, y) = f(sx, sy) \forall s$ ha come soluzione generale $f(x, y) = \phi(x/y)$ dove ϕ è una funzione arbitraria di un solo argomento.

grandezza	definizione	legge di potenza	esponente critico
$C_V(t)$	$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}\right)_{h=0}$	$\propto t ^{-\alpha}$	$\alpha = \frac{2y_t - d}{y_t}$
$m(t)$	$\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_{h=0}$	$\propto (-t)^\beta$	$\beta = \frac{d - y_h}{y_t}$
$\chi(t)$	$\left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_{h=0}$	$\propto t ^{-\gamma}$	$\gamma = \frac{2y_h - d}{y_t}$
$m(h)$	$\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_{t=0}$	$\propto h^{1/\delta}$	$\delta = \frac{y_h}{d - y_h}$

Table 4.1: Le leggi di potenza che caratterizzano la classe di universalità di un sistema critico.

dove H'_o è l'Hamiltoniana ad $h' = 0$ e S'_x è la variabile di blocco di coordinate x contenente s^d nodi del reticolo di partenza; h'_x è una variabile indipendente definita su ogni blocco che utilizziamo per costruire il correlatore connesso a partire dalla funzione di partizione. Le derivate rispetto a h'_x sono tutte valutate, per definizione, a $h'_x = 0$. Se poniamo $h'_x = h' \forall x$ si ha $h' = s^{y_h} h$. Dopo tutte queste precisazioni possiamo scrivere la catena di relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} \langle S'_x S'_{x'} \rangle_c &= G\left(\frac{|x - x'|}{s}; H'\right) = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial h'_x \partial h'_{x'}} = \frac{1}{s^{2y_h}} \frac{\partial^2 \log Z}{\partial h_x \partial h_{x'}} = \\ &= \frac{1}{s^{2y_h}} \text{bra} \sum_{i \in x} S_i \sum_{j \in x'} S_j \rangle_c = \frac{s^{2d}}{s^{2y_h}} G(|x - x'|; H). \end{aligned}$$

Nella seconda riga si è utilizzato il fatto che h_x denota un campo costante su tutti i nodi del blocco x e nell'ultima uguaglianza si è supposto, come è necessario, che la distanza $r = |x - x'|$ sia molto più grande della dimensione a' del singolo blocco e che il correlatore non si modifichi sensibilmente al variare dei siti all'interno di un blocco. Confrontando il primo con l'ultimo membro della catena

di uguaglianze si ricava l'equazione funzionale

$$G(r, t) = s^{2y_h - 2d} G\left(\frac{r}{s}, t s^{y_t}\right). \quad (4.6.14)$$

Scegliendo s in modo che $r_o = r/s$ sia una scala di riferimento fissa, si ottiene per G la forma funzionale seguente

$$G(r, t) = \frac{1}{r^{2d-2y_h}} \Phi(r t^{1/y_t}). \quad (4.6.15)$$

Il confronto diretto con la (4.5.6) permette di identificare il comportamento critico della lunghezza di correlazione che, combinata alla (4.5.7), ci dà direttamente il valore dell'esponente termico in funzione di y_t

$$\xi \propto \frac{1}{|t|^{1/y_t}} \Rightarrow \nu = 1/y_t.$$

Inserendo questo dato nell'espressione di α si ottiene una scaling relation già ottenuta nel § 4.5.2. Similmente il confronto tra gli esponenti di r a $t = 0$ dà

$$\eta = d + 2 - 2y_h,$$

che può utilizzarsi per ricavare in quest'ambito la relazione di scaling $\gamma = \nu(2 - \eta)$.

4.6.3 Il modello di Landau-Ginzburg

Consideriamo ora un modello su reticolo appartenente alla classe di universalità del modello di Ising, ma più facilmente trattabile dal punto di vista analitico. Assegnamo ad ogni nodo x del reticolo, anziché un segno, un numero reale $\phi(x)$, che può essere pensato come la variabile di blocco definita come la media delle variabili di sito: $\phi(x) = \sum_{i \in x} S_i / s^d$. L'Hamiltoniana è della forma

$$H = - \sum_{\langle x, y \rangle} J \phi(x) \phi(y) + \sum_x (K \phi(x)^2 + L \phi(x)^4 - B \phi(x)),$$

dove J, K e L sono delle costanti di accoppiamento. In assenza di campo magnetico ($B = 0$) questa Hamiltoniana è invariante rispetto alla trasformazione $\phi \rightarrow -\phi$ che definisce la simmetria Z_2 di ogni modello tipo Ising. La somma sulle configurazioni (detta anche *integrazione funzionale* o *misura* della funzione di partizione) è ora rappresentata dall'integrale multiplo

$$\text{somma sulle configurazioni} = \prod_x \int_{-\infty}^{\infty} d\phi(x) \equiv \int \mathcal{D}\phi .$$

Possiamo sfruttare l'invarianza di questa misura rispetto al riscaldamento $\phi(x) \rightarrow b\phi(x)$, dove b è una costante reale arbitraria, per riscrivere la funzione di partizione nella forma

$$Z = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta H} = \int \mathcal{D}\phi \exp \left[\sum_x -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1,d} (\phi(x+a_\mu) - \phi(x))^2 + J'\phi^2 + K'\phi^2 + L'\phi^4 - B'\phi \right] ,$$

dove a_μ è lo spostamento di un passo reticolare nella direzione μ . Supponiamo ora di essere molto vicini alla superficie critica, dove il passo reticolare è molto piú piccolo della lunghezza di correlazione, per cui possiamo formalmente rimpiazzare somme e differenze finite con integrali e derivate. In particolare $a^d \sum_x \rightarrow \int d^d x$ e $(\phi(x+a_\mu) - \phi(x))/a \rightarrow \partial_\mu \phi(x)$. In questo modo l'Hamiltoniana si può riscrivere, supponendo che le costanti accoppiamento siano adimensionali, nella forma

$$\beta H_{LG}[\phi] = \int d^d x \left(\frac{1}{2} \partial_\mu \phi \partial^\mu \phi + \frac{t}{2a^2} \phi^2 + \frac{u}{4a^{d-4}} \phi^4 - \frac{h}{a^{d/2+1}} \phi \right) \quad (4.6.16)$$

che definisce il modello di Landau- Ginzburg. Si noti che, essendo βH adimensionale, il campo ϕ cosí definito ha le dimensioni di una lunghezza alla $-(d-2)/2$, cioè

$$[\phi] = L^{-\frac{d-2}{2}} . \quad (4.6.17)$$

Esercizio Si dimostri a partire da questa relazione che $\eta = 0$.

Le nuove costanti di accoppiamento t ed u sono da identificarsi con la temperatura ridotta e la costante u già introdotta nell'approssimazione di campo medio (MFA). Infatti, se trascuriamo in prima approssimazione le fluttuazioni del campo ϕ , e poniamo per semplicitá $a = 1$, possiamo individuare una configurazione di equilibrio ϕ_o (costante in un sistema omogeneo infinito) applicando una specie di "teorema della media"

$$Z = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta H_{LG}[\phi]} \simeq \exp[-V(\frac{t}{2}\phi_o^2 + \frac{u}{4}\phi_o^4 - h\phi_o)]$$

dove ϕ_o minimizza l'energia libera $F = -\log Z/\beta$. Quest' approssimazione è nota come approssimazione di Landau ed è equivalente alla MFA. Infatti, poiché $m = \langle \phi \rangle \simeq \phi_o$, è immediato verificare che la suddetta condizione di minimo riproduce effettivamente l'equazione fondamentale della MFA, una volta identificati t e u .

Ristabiliamo ora il passo reticolare. Se $a \rightarrow sa$ per effetto di una trasformazione del gruppo di rinormalizzazione, anche le costanti di accoppiamento devono modificarsi in modo da lasciare Z invariata. Si ha allora

$$h' = s^{d/2+1}h, \quad t' = s^2t, \quad u' = s^{4-d}u, \quad (4.6.18)$$

che hanno come punto fisso $h = t = u = 0$. L'Hamiltoniana di punto fisso è dunque

$$H^* = \frac{1}{2} \int d^d x (\nabla \phi)^2 \quad (4.6.19)$$

ed il punto fisso è detto *punto fisso gaussiano*. Rispetto a questo punto h e t sono accoppiamenti (o scaling variables) rilevanti (come sapevamo già dalle proprietà generali del gruppo di rinormalizzazione). Gli autovalori termico e magnetico sono rispettivamente (come si legge dall'eq.(4.6.18)) $y_t = 2$ e $y_h = 1 + d/2$. A partire da questi autovalori possiamo calcolarci attraverso le formule del paragrafo precedente gli esponenti critici e costruire la seguente tabella che mette a confronto questi esponenti con quelli calcolati nell'approssimazione di campo medio

	α	β	γ	δ	η	ν
campo medio	0	$\frac{1}{2}$	1	3	0	$\frac{1}{2}$
punto fisso gauss.	$2 - \frac{d}{2}$	$\frac{d-2}{4}$	1	$\frac{d+2}{d-2}$	0	$\frac{1}{2}$

C'è perfetto accordo solo per $d = 4$. Per $d > 4$ l'approssimazione di campo medio dà un comportamento critico più singolare rispetto a quello previsto dal punto fisso gaussiano. Una delle ragioni è che, pur essendo u in questa regione irrilevante ($y_u = 4 - d < 0$), non può essere posto uguale a 0, come vorrebbe il flusso del RG del punto gaussiano, perchè, come si è già visto nella MFA, la magnetizzazione spontanea contiene u a denominatore: $m = \sqrt{-\frac{t}{u}}$. Accoppiamenti di questo tipo si dicono *pericolosamente* irrilevanti. Per $d < 4$ u diventa un

ulteriore accoppiamento rilevante, quindi il punto fisso gaussiano non può descrivere il comportamento critico a $d < 4$ di un sistema magnetico, dove sappiamo che gli accoppiamenti rilevanti sono solo h e t ⁶. Si può allora concludere che per dimensioni spaziali minori di 4 il punto fisso che descrive la classe di universalità di Ising non è quello gaussiano. Ci deve essere un nuovo punto fisso non banale per $d < 4$.

Esercizio: Si dimostri che in prossimità del punto fisso gaussiano il termine cinetico $(\nabla\phi)^2 \equiv (\sum_{\mu} \frac{\phi(x+a_{\mu})-\phi(x)}{a_{\mu}})^2$ tende, per effetto del gruppo di rinormalizzazione, al limite continuo $\partial_{\mu}\phi(x)\partial^{\mu}\phi(x)$.

(Suggerimento: sviluppare in serie di Taylor $\phi(x + a_{\mu})$ e mostrare che tutti i termini che contengono derivate superiori alla prima sono irrilevanti.)

4.7 Transizioni di fase e singolarità

Abbiamo più volte constatato che le transizioni di fase si manifestano come singolarità dell'energia libera, ossia singolarità del logaritmo della funzione di partizione Z . Questa è in generale una funzione olomorfa dei parametri β e h . In particolare per ogni reticolo di dimensione finita si può scrivere (come vedremo esplicitamente tra poco) come un polinomio (a coefficienti positivi) nelle variabili $\exp(-2\beta)$ e $\exp(-2h)$. Dunque le possibili singolarità di $\log Z$ sono gli zeri della funzione di partizione. Poiché i coefficienti di questi polinomi sono positivi gli zeri cadono per valori complessi di β e di h .

Partendo da queste considerazioni Lee e Yang, in due famosi lavori apparsi nel 1952, proposero un nuovo punto di vista nello studio delle transizioni di fase. Essi congetturarono che gli zeri della funzione di partizione si accumulino su linee del piano complesso e la densità di questi zeri aumenti all'aumentare della taglia del sistema. Nel limite termodinamico queste linee si dovrebbero manifestare come tagli della funzione energia libera nel piano complesso di $\exp -2\beta$ e $\exp -2h$. Le singolarità sono dunque i punti di diramazione associati a questi tagli. Quando il sistema è prossimo a una transizione di fase questi punti di diramazione si avvicinano all'asse reale in coppia dal di sotto e dal di sopra e lo toccano proprio al punto di transizione. Dunque dal punto di vista delle proprietà di analiticità le singolarità associate alle transizioni di fase sarebbero dunque dovute a un fenomeno di *pinching* che rende impossibile la continuazione analitica tra fasi diverse. Queste

⁶Infatti gli operatori rilevanti controllano l'effettiva distanza del sistema dal punto critico, d'altra parte la funzione di partizione del modello di Ising o di un generico modello magnetico è solo funzione della temperatura e del campo magnetico.

congetture hanno avuto numerosissime conferme da analisi numeriche e analitiche e sono ormai universalmente accettate. Nel caso particolare degli zeri nel piano complesso di h Lee e Yang provarono un teorema di grande generalità sugli zeri della funzione di partizione del modello di Ising che rafforza notevolmente queste congetture:

4.7.1 Teorema di Lee e Yang

Gli zeri della funzione di partizione di un modello di Ising ad accoppiamento ferromagnetico definito su un grafo qualsiasi cadono tutti sull'asse immaginario di h .

Per dimostrare questo teorema, scriviamo esplicitamente la funzione di partizione Z su un grafo arbitrario formato da N nodi e L links e supponiamo per il momento che il campo magnetico possa variare da punto a punto

$$Z = \sum_{\{S_k = \pm 1\}} e^{\sum_{\langle ij \rangle} \beta S_i S_j + \sum_i h_i S_i} = e^{L\beta + \sum_i h_i} P(\tau, \rho_i), \quad (\tau = e^{-2\beta}, \rho_i = e^{-2h_i}), \quad (4.7.1)$$

dove

$$P(\tau, \rho_i) = \sum_{\{S_k = \pm 1\}} e^{\sum_{\langle ij \rangle} \beta(S_i S_j - 1) + \sum_i h_i(S_i - 1)}$$

è un polinomio in τ e ρ_i . In particolare è al massimo di grado L in τ e di primo grado in ogni variabile ρ_i e complessivamente di grado N nelle variabili ρ_i . $P(\tau, \rho_i)$ si può anche considerare come la grand partition function di un gas reticolare (o lattice gas) in cui il generico nodo i è occupato ($S_i = -1$) o vuoto ($S_i = +1$; nel primo caso ρ_i (che funge da fugacità) compare alla prima potenza, mentre nel secondo caso la potenza è zero. Per esempio, per un grafo composto da un singolo nodo associato alla variabile ρ il polinomio corrispondente è $P = 1 + \rho$. Similmente per un grafo g formato da due nodi uniti da un link si ha

$$\begin{array}{c} \rho_1 \qquad \rho_2 \\ \bullet \text{---} \bullet \end{array} \quad P_{12}(g) = 1 + \tau(\rho_1 + \rho_2) + \rho_1 \rho_2 .$$

Se G è un grafo arbitrario contenente il nodo a si avrà $P_a(G) = A_+ + A_- \rho_a$, dove A_+ è il contributo di tutte quelle configurazioni in cui $S_a = +1$ e A_- è il contributo delle ltre con $S_a = -1$. Se G e G' sono due grafi disgiunti conteneti

rispettivamente il nodo a e il nodo b è facile convincersi che il polinomio relativo al grafo $G \cup G'$ (non connesso) formato da entrambi è il prodotto dei relativi polinomi:

$$P_{a,b}(G \cup G') = (A_+ + A_- \rho_a)(B_+ + B_- \rho_b) = A_{++} + A_{-+} \rho_a + A_{+-} \rho_b + A_{--} \rho_a \rho_b ,$$

dove nella seconda uguaglianza si è scritta la forma generale del polinomio relativo alle due variabili ρ_a e ρ_b valida anche nel caso di un grafo connesso. Supponiamo ora di fondere i due nodi a e b in un unico nodo ab associato alla variabile ρ_{ab} . Le configurazioni in cui i due nodi a e b avevano segni diversi sono ovviamente eliminate dal conteggio mentre tutte le altre contribuiscono con lo stesso numero. Perciò dopo la fusione il polinomio precedente diventa

$$P_{a,b} \rightarrow P_{ab} = A_{++} + A_{--} \rho_{ab} .$$

È chiaro che ogni grafo G può essere ottenuto da un numero sufficiente di fusioni del grafo elementare g formato da due nodi e un link disegnato qualche riga precedente, quindi per dimostrare il teorema basta

1. provare che è vero per g ;
2. applicare il principio dell'induzione completa, facendo vedere che questa proprietà sopravvive alla fusione.

Ponendo $P_{12}(g) = 0$ si ha

$$\rho_2 = -\frac{1 + \tau \rho_1}{\tau + \rho_1} ,$$

da cui si può facilmente dimostrare che se $|\rho_1| < 1$ segue $|\rho_2| > 1$ ⁷. Perciò, se $\rho_1 = \rho_2 = e^{-2h}$ come vuole l'ipotesi del teorema di Lee e Yang, le due soluzioni di $P_{12}(g) = 0$ hanno h immaginario, come vuole la tesi. Ne consegue che se entrambi i ρ sono all'interno del cerchio unitario $P_{12}(g)$ non si annulla. Supponiamo ora che questa proprietà sia vera per un generico grafo G con N nodi, cioè che $P(G) \neq 0$ per $|\rho_i| < 1$ $i = 1, \dots, N$. Vogliamo dimostrare che questa proprietà

⁷Infatti, ricordando che $\tau < 1$, se $|\rho_1| < 1$, poichè il prodotto di due numeri di modulo inferiore a uno ha modulo ancora più piccolo, si ha $|\rho_1|^2(1-\tau^2) < (1-\tau^2)$, da cui $1+\tau^2|\rho_1|^2 > |\rho_1|^2+\tau^2$. D'altra parte, prendendo il modulo quadro di ρ_2 si ha $|\rho_2|^2 = \frac{1+\tau^2|\rho_1|^2+2\tau\Re\rho_1}{\tau^2+|\rho_1|^2+2\tau\Re\rho_1}$. Inserendo la disuguaglianza trovata nel numeratore di questa frazione si ha appunto $|\rho_2| > 1$, cvd.

sopravvive all' operazione di fusione di due nodi qualsiasi. Siano a e b i nodi che vogliamo fondere. Prima della fusione la dipendenza da ρ_a e ρ_b di $P(G)$ è al solito

$$P_{a,b}(G) = A_{++} + A_{-+}\rho_a + A_{+-}\rho_b + A_{--}\rho_a\rho_b .$$

Per le ipotesi fatte , se poniamo ⁸ $\rho_a = \rho_b = x$, le due soluzioni dell'equazione

$$A_{--}x^2 + x(A_{-+} + A_{+-}) + A_{++} = 0$$

hanno modulo > 1 , perciò $|A_{++}/A_{--}| > 1$. Questa disuguaglianza implica che dopo la fusione il corrispondente polinomio $A_{++} + A_{--}\rho_{ab}$ si annulla solo per $|\rho_{ab}| > 1$. In conclusione, se non c'erano zeri all'interno del cerchio unitario prima della fusione non ci sono neanche dopo la fusione. Utilizziamo ora l'ovvia simmetria $Z(\beta, h) = Z(\beta, -h)$ della funzione di partizione del modello di Ising per riscrivere l'eq.(4.7.1) nella forma $Z(\beta, h) = e^{L\beta}e^{-hN}P(\tau, \rho) = e^{L\beta}e^{Nh}P(\tau, 1/\rho)$, ossia

$$P(\tau, 1/\rho) = \rho^N P(\tau, \rho) ,$$

che ci permette di concludere che non ci sono radici neppure all'esterno del disco unitario e che per ogni radice sulla circonferenza della forma $\rho = e^{ih_o}$ ce n'è un'altra con $h_o \rightarrow -h_o$. Questo completa la dimostrazione.

E' facile verificare il teorema in due casi limite. A $T = 0$ tutti i nodi devono avere lo stesso valore e dunque ci sono solo due stati possibili e si ha $P_N(\tau = 0) = 1 + \rho^N$. Gli zeri sono le radici ennesime di -1 e sono quindi distribuiti omogeneamente sul cerchio unitario; nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$ ricoprono densamente tutta la circonferenza.

Nell'altro limite $T = \infty$, ogni nodo è indipendente da ogni altro ed è come aver messo a zero il numero dei link. Il polinomio associato è dunque $P_N(\tau = 1) = (1 + \rho)^N$ che ha un unico zero di molteplicità N in $\rho = -1$.

Al discendere della temperatura, sempre nel limite termodinamico, l'arco su cui si condensano gli zeri diventa sempre più ampio ed è simmetrico rispetto all'asse reale, come riflesso della simmetria $h \rightarrow -h$. Se il sistema ha un punto critico per $T = T_c$ l'arco di condensazione si chiude e coincide con l'intera circonferenza proprio a T_c (v. Fig.4.4). Avviene quindi il fenomeno di pinching delle singolarità, che divide il piano complesso di ρ , e quindi anche di h , in due regioni disgiunte, che segnalano l'esistenza di due fasi distinte.

⁸Attenzione, questo non significa aver fuso i due nodi!.

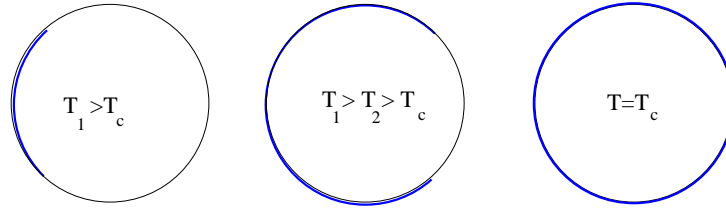


Figure 4.4: arco di condensazione degli zeri di Lee e Yang nel piano complesso di $\rho = e^{-2h}$ per due diverse temperature della fase calda e per la temperatura critica.

4.7.2 Il punto di diramazione di Lee e Yang

Nel limite termodinamico le linee di condensazione degli zeri non si manifestano come zeri ma come tagli della funzione di partizione. Una delle ragioni è che la funzione di partizione è in generale una funzione analitica con al più delle singolarità isolate, quindi i suoi zeri non possono formare un insieme denso. Le singolarità che sopravvivono nel limite termodinamico sono i punti terminali delle linee di condensazione degli zeri, che si manifestano come punti di diramazione (o branch points). D'altra parte è noto che il luogo dei punti in cui l'autovalore più grande della transfer matrix coincide con l'autovalore successivo corrisponde a singolarità dell'energia libera (è immediato verificarlo scrivendo la funzione di partizione in funzione di questi autovalori e facendo poi il limite termodinamico). Quindi nel caso si conosca la forma analitica di questi autovalori si possono studiare le singolarità nel piano complesso dei parametri in gioco.

Applichiamo queste considerazioni al modello di Ising unidimensionale in campo magnetico, la cui transfer matrix è stata descritta nel corso di Meccanica Statistica, i cui autovalori λ_i , $i = 1, 2$ sono

$$\lambda_i = e^\beta \cosh h \pm \sqrt{e^{2\beta} \cosh^2 h - 2 \sinh 2\beta}.$$

I due autovalori coincidono quando si annulla il discriminante sotto radice, che fornisce l'equazione

$$\sinh^2 h = -e^{-4\beta},$$

da cui si evince che nel piano complesso di h le singolarità giacciono sull'asse immaginario, come vuole la teoria di Lee e Yang. Per h in modulo molto piccolo si ha

$$h_c \simeq \pm i e^{-2\beta},$$

quindi il pinching tra le due singolarità avviene solo per $T = 0$ come c'era da aspettarsi.

Possiamo fare un'altra verifica della teoria di Lee e Yang utilizzando l'approssimazione di campo medio (MFA), che in prossimità della transizione di fase porta all'equazione fondamentale della MFA che riscriviamo per comodità nella forma

$$h = t m + u m^3 ,$$

dove t è la temperatura ridotta e u una costante positiva. Essendo un'equazione di terzo grado essa ha sempre tre soluzioni reali o complesse. C'è da aspettarsi che le singolarità dell'energia libera vadano ricercate nel luogo dei punti dove due di queste soluzioni coincidono, luogo che si ottiene studiando le soluzioni comuni tra tale equazione e la sua derivata

$$t + 3u m^2 = 0 .$$

Eliminando m tra queste due equazioni si ottiene $h^2 = -\frac{4}{27u} t^3$ che nella fase calda ($t > 0$) ha solo le due soluzioni simmetriche e puramente immaginarie

$$h_c = \pm i \sqrt{\frac{4}{27u}} t^{\frac{3}{2}} ,$$

in accordo con la teoria di Lee e Yang. Quest'equazione definisce un nuovo esponente critico che descrive il modo in cui questa coppia di singolarità si avvicina all'asse reale all'approssimarsi del punto critico $t \rightarrow 0$.

Bibliografia

1. D. Chandler, "Introduction to Modern Statistical Mechanics", Oxford University Press, 1987
2. M.Toda, R. Kubo, N. Saitô, "Statistical Physics I- Equilibrium Statistical Mechanics" Springer-Verlag, 1992
3. R.P.Feynman, "Statistical Mechanics, A set of Lectures", Perseus Books, 1998
4. J. Cardy, "Scaling and Renormalization in Statistical Physics", Cambridge University Press, 1997