

# Meccanica statistica

—>21/4/08<—

In generale, possiamo essere interessati al comportamento di un sistema anche se non ne conosciamo esattamente lo stato (ad esempio lo stato microscopico). Caso tipico è un sistema a grandissimo numero di gradi di libertà: pur potendo conoscere esattamente le interazioni, è impossibile conoscere esattamente lo stato del nostro sistema; viceversa spesso si possono conoscere caratteristiche macroscopiche. La meccanica statistica non è soltanto di un fondamento microscopico della termodinamica, bensì un qualcosa di più generale, ad esempio possiamo pensare di applicare le sue leggi per descrivere il comportamento di ammassi globulari, ovvero sistemi celesti composti da un numero dell'ordine di  $10^5 - 10^6$  stelle. La meccanica statistica in buona sostanza sostituisce la nostra ignoranza sullo stato del sistema con delle ipotesi di natura probabilistica, e in base ad esse fa previsioni sul suo comportamento. Tale impostazione non deve dipendere dal fatto che ci troviamo in un caso classico oppure quantistico, e vedremo che il caso classico si ottiene come limite di quello quantistico.

Nel caso quantistico, la probabilità entrerà due volte: la prima, in quanto la probabilità è intrinseca nella natura del formalismo quantistico, e la seconda con le ipotesi di cui abbiamo accennato. Storicamente, la probabilità fu introdotta da Boltzmann col modello del gas perfetto, che può essere utilizzato per fare previsioni molto accurate. Con Gibbs e Einstein si sono generalizzate le idee di Boltzmann, ma contemporaneamente si è persa la possibilità di fare predizioni generali: il sistema infatti deve essere all'equilibrio, ovvero le grandezze macroscopiche non devono dipendere dal tempo. Tuttavia, una variabile dipende o meno dal tempo a seconda della scala temporale che consideriamo, in altre parole il concetto di equilibrio è mal definito: si pensi ad esempio ad una tazza da caffè in una stanza isolata termicamente dall'esterno; inizialmente il sistema caffè+tazza raggiunge effettivamente l'equilibrio termodinamico con la stanza, e per un pò di tempo permane in tale stato, ma se aspettiamo un tempo sufficientemente lungo (ad esempio un paio di giorni) non si potrà più parlare di un sistema caffè+tazza in quanto il caffè sarà evaporato, e quindi anche l'equilibrio viene meno.

Un secondo problema è che non è solo il tipo di equilibrio a dipendere dal tempo, ma anche il modello che usiamo. Assumeremo di poter sempre modellizzare i nostri sistemi in termini di sistemi hamiltoniani, ma ci accorgeremo in fretta che tale descrizione spesso non è sufficiente: se consideriamo il fatto che la luna ci mostra sempre una sola faccia, questo dal punto di vista probabilistico è difficilmente spiegabile tramite un modello hamiltoniano, in quanto un moto lunare ben definito come quello in esame prevedrebbe una velocità e una posizione iniziali della luna altrettanto ben definite; in realtà tale fatto viene spiegato in termini di interazioni dissipative ed effetti di marea, che fanno sì che terra e luna sincronizzino il loro moto.

Moralmente seguiremo la definizione di equilibrio di Feynman: 'Equilibrio è quando tutte le cose veloci

sono già successe, e quelle lente devono ancora accadere'. Viceversa, non esistono teorie generali per sistemi non in equilibrio.

Una volta accettate le ipotesi probabilistiche, l'evoluzione dinamica non esiste più poichè siamo all'equilibrio; ovviamente assumeremo che la dinamica goda dell'ipotesi ergodica: medie temporali (quindi lungo la traiettoria) e medie statistiche danno lo stesso risultato. Dal punto di vista pratico questa ipotesi funziona benissimo, ma non esiste nessuna dimostrazione rigorosa che debba necessariamente essere così.

Nel corso saranno trattate anche le cosiddette *transizioni di fase*: sono uno dei fenomeni più diffusi dell'universo, e soltanto da poco tempo si ha la possibilità di descriverle in ambito statistico; dal punto di vista concettuale sono agli antipodi del gas perfetto di Boltzmann (dove le particelle non interagiscono o interagiscono poco) e si parla infatti di *sistemi fortemente interagenti*.

## Formalismo

In meccanica quantistica un vettore è descritto da un vettore in uno spazio di Hilbert  $H$ :

$$|\alpha\rangle \in H$$

dove  $H$  può essere di dimensione finita o infinita. Sappiamo anche che se  $c \in \mathbb{C}$ , lo stato descritto da  $c|\alpha\rangle$  descrive lo stesso stato descritto da  $|\alpha\rangle$ . Possiamo ridurre tale arbitrarietà richiedendo una normalizzazione per lo stato  $|\alpha\rangle$ , ma resta sempre una arbitrarietà nella scelta della fase dello stato. La conoscenza dello stato  $|\alpha\rangle$  è la massima informazione possibile compatibilmente con i principi della meccanica quantistica (ed è equivalente alla conoscenza di un set massimale di osservabili simultanee), tuttavia non è un caso realistico: in meccanica classica la conoscenza dello stato  $|\alpha\rangle$  equivale a conoscere tutte le posizioni  $\vec{x}$  e tutte le velocità  $\vec{v}$  dei punti del sistema. Questa descrizione quindi non è adatta, vogliamo un formalismo in grado di descrivere situazioni meno idealizzate, e diremo che se un sistema è descritto da  $|\alpha\rangle$  esso esiste in uno **stato puro**.

Consideriamo il sistema quantistico più semplice, un sistema di spin  $\frac{1}{2}$ . La dimensione dello spazio di Hilbert associato è 2, e una base per esso è fornita dai vettori  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$ , autostati di  $S_z$ . Tale sistema è detto oggi *qubit*, ed è il sistema quantistico più elementare che può immagazzinare una informazione. Uno stato qualsiasi dello spazio di Hilbert sarà una combinazione di stati:

$$|\alpha\rangle = c_1|+\rangle + c_2|-\rangle \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C}$$

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

Tuttavia, qualsiasi stato sarà comunque uno stato puro, cioè  $|\alpha\rangle$  non potrà mai descrivere un sistema dove una certa percentuale di atomi sta nello stato  $|+\rangle$  e un'altra sta nello stato  $|-\rangle$ . Perché?

In realtà questo dipende dalla direzione in cui misuriamo lo spin: lo stato  $|\alpha\rangle$  può essere sempre visto come rotazione di  $|+\rangle$  o di  $|-\rangle$ , dunque esiste una direzione privilegiata in cui misurando lo spin otterremo con certezza tutti  $|+\rangle$  o tutti  $|-\rangle$ . Questo fatto è tipico di tutti i sistemi quantistici: ad esempio in un esperimento di Stern e Gerlach, uno stato puro può descrivere i fasci di elettroni una volta che sono stati separati in due fasci con spin 'up' e spin 'down', ma non può descrivere il fascio prima della separazione, in cui non c'è una direzione privilegiata sullo spin, e si ha sempre probabilità  $\frac{1}{2}$  di trovare un qualsiasi valore dello spin lungo qualunque direzione (sistema *isotropo*).

Viceversa consideriamo adesso due numeri reali  $w_+$  e  $w_-$ , e associamo al nostro sistema i due stati di base  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$ , e  $w_{\pm}$ , che rappresentano la probabilità (in senso classico) di trovare il sistema in stati  $+$  o  $-$ . L'insieme di  $|+\rangle$ ,  $|-\rangle$ ,  $w_+$ ,  $w_-$  descrive lo stato, e si parla di **miscela** o **stato miscelato**. In cosa questa descrizione differisce da  $|\alpha\rangle$ ? Potremmo pensare di prendere uno stato della forma

$$\frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle$$

e dal punto di vista dell'esperimento di Stern e Gerlach sarebbe la stessa cosa, ma la differenza fondamentale sta nel fatto che tra i due stati  $+$  e  $-$  c'è una relazione di fase; inoltre vogliamo che dal punto di vista fisico la miscela  $\frac{1}{2}|+\rangle, \frac{1}{2}|-\rangle$  sia del tutto identica a  $\frac{1}{2}|S_x; +\rangle, \frac{1}{2}|S_x; -\rangle$  (**miscela completamente incoerente**).

Il formalismo che useremo è stato sviluppato da John Von Neumann negli anni 30, riprendendo alcune idee di Landau. Vogliamo descrivere una miscela di un numero qualsiasi di stati, una lista di vettori che non devono necessariamente essere una base per lo spazio di Hilbert (chiedo però che non siano proporzionali l'uno all'altro). Si prende quindi un insieme di stati:

$$|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots$$

e diamo insieme ad essi un set di numeri  $w_i$ , che rappresentano la probabilità di trovare il sistema in uno di questi stati; ne segue dunque che:

$$\sum_i w_i = 1 \quad w_i \in \mathbb{R}$$

Assumiamo per semplicità che tutti gli  $|\alpha_i\rangle$  siano normalizzati. Se vogliamo calcolare il valore di aspettazione di un osservabile  $A$ , lo definiremo nella seguente maniera:

$$\langle A \rangle = \sum_i w_i \langle \alpha_i | A | \alpha_i \rangle$$

ovvero come media pesata del valore di aspettazione di  $A$  su ognuno degli stati  $|\alpha_i\rangle$ . Osserviamo subito che compaiono due medie: una quantistica,  $\langle \alpha_i | A | \alpha_i \rangle$  e una classica, senza termini di interferenza. Formalizzeremo adesso tale definizione introducendo l'operatore densità, così costruito:

$$\rho = \sum_i w_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|$$

dove  $|\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|$  è un proiettore sullo stato  $|\alpha_i\rangle$ . L'operatore densità  $\rho$  non è altro che la media dei proiettori pesata con i  $w_i$ .

Dimostreremo adesso che vale la relazione generale:

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$$

Osserviamo che tale relazione è indipendente dalla rappresentazione scelta. È sufficiente mostrare che:

$$\text{Tr}(|\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| A) = \langle \alpha_i | A | \alpha_i \rangle$$

Come tutti i proiettori,  $P_{\alpha_i}$  è idempotente:  $P_{\alpha_i}^2 = P_{\alpha_i}$ , e  $\text{Tr}(P_{\alpha_i}) = 1$ , dunque:

$$\text{Tr}(P_{\alpha_i} A) = \text{Tr}(P_{\alpha_i}^2 A) = \text{Tr}(P_{\alpha_i} A P_{\alpha_i}) = \text{Tr}(|\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| A |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|) = \langle \alpha_i | A | \alpha_i \rangle \text{Tr}(|\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|) = \langle \alpha_i | A | \alpha_i \rangle$$

Ricordando le condizioni sotto cui erano stati scelti i  $w_i$ , si dimostra facilmente che  $Tr(\rho) = 1$  (se la miscela è normalizzata), e che  $\rho$  è definito positivo. Date queste due informazioni deduciamo che gli autovalori di  $\rho$  sono compresi tra 0 e 1.

Come tutti gli operatori in meccanica quantistica, si può dare la rappresentazione di  $\rho$  in termini matriciali; presa una base  $\{|e_i\rangle\}$ , l'elemento di matrice  $\rho_{ij}$  è dato da:

$$\rho_{ij} = \sum_k w_k (\langle e_i | \alpha_k \rangle \langle \alpha_k | e_j \rangle)$$

Quando si considera la rappresentazione matriciale dell'operatore densità, si parla di **matrice densità**.

Dobbiamo capire qual'è l'operatore densità che corrisponde ad un caso puro: ad esempio l'operatore densità corrispondente allo stato  $|\alpha_k\rangle$  è quello in cui  $w_i = 0$  se  $i \neq k$  e  $w_k = 1$ . Dunque

$$\rho_{puro} = |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$$

e di conseguenza

$$\rho_{puro}^2 = \rho_{puro}$$

Tra le tante cose si può voler rappresentare l'operatore densità nella base delle coordinate:

$$\langle A \rangle = Tr(\rho A) = \int dx' \langle x' | \rho A | x' \rangle = \int dx' \int dx'' \langle x' | \rho | x'' \rangle \langle x'' | A | x' \rangle$$

Si ha che:

$$\langle x' | \rho | x'' \rangle \equiv \rho(x', x'') = \langle x' | \left( \sum_i w_i |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i| \right) | x'' \rangle = \sum_i w_i (\langle x' | \alpha_i \rangle \langle \alpha_i | x'' \rangle) = \sum_i w_i \psi_i(x') \psi_i^*(x'')$$

Data tale forma dell'elemento di matrice, gli elementi diagonali saranno quelli dove  $x' = x''$ , dunque

$$\rho(x, x) = \sum_i w_i \psi_i(x) \psi_i^*(x) = \sum_i w_i |\psi_i(x)|^2$$

dove  $|\psi_i(x)|^2$  rappresenta una densità di probabilità, e questo giustifica il nome 'operatore densità'. E' sempre possibile ottenere uno sviluppo di  $\rho$  su un set di stati, tuttavia tale sviluppo non è unico. Ad esempio se il nostro sistema è costituito da un fascio di atomi, possiamo rappresentare l'operatore densità come sovrapposizione di onde piane, oppure sovrapposizione di pacchetti d'onda gaussiani, o ancora come sovrapposizione di stati coerenti. Dunque la miscela di stati puri è utile ma non univoca.

Riformuliamo dunque la meccanica quantistica in questo modo:

1. Ad ogni sistema fisico associamo uno spazio di Hilbert;
2. Lo stato del sistema è descritto da un operatore densità che ha queste caratteristiche:

- (a)  $\rho = \rho^\dagger$
- (b)  $\rho$  è definito positivo;
- (c)  $Tr(\rho) = 1$ .

Dunque non si parla più di vettori o raggi di uno spazio di Hilbert. Si può inoltre dimostrare che  $Tr(\rho^2) \leq 1$ ; l'uguaglianza si ha *se e solo se*  $\rho$  descrive uno stato puro: come già detto si ha  $\rho^2 = \rho$ , dunque poichè  $Tr(\rho) = 1$  segue il risultato. La traccia di  $\rho$  è dunque un indice dello stato di miscelazione del sistema, e a volte la quantità  $Tr(\rho^2)$  viene detta **purezza**. Se  $Tr(\rho^2) \leq 1$  il sistema è miscelato.

Con queste notazioni, dunque, si ha che il valore di aspettazione di un operatore  $A$  è dato da:

$$\langle A \rangle = Tr(\rho A)$$

Con questa definizione di stato, più generale, si perde l'arbitrarietà della moltiplicazione per un fattore di fase.

—>22/4/08<—

L'analogo dell'operatore densità in meccanica classica è la funzione di distribuzione  $\rho(\vec{p}, \vec{q}, t)$ , ovvero la probabilità di trovare una particella all'interno di un volumetto infinitesimo centrato attorno al punto  $(\vec{q}, \vec{p})$  dello spazio delle fasi, e al tempo  $t$ . Il caso particolare classico in cui  $\rho(\vec{p}, \vec{q}, t)$  diventa una  $\delta(\vec{p}(t), \vec{q}(t))$  corrisponde al caso  $\rho^2 = \rho$  in meccanica quantistica.

**Esempi:** consideriamo il caso di spin  $\frac{1}{2}$ , in cui la dimensione dello spazio di Hilbert è 1, e scegliamo come base la coppia  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ ; nella rappresentazione vettoriale a due dimensioni si ha  $|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  mentre

$$|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

1. Consideriamo un sistema descritto dallo *stato puro*  $|+\rangle$  di  $S_z$ , si ha che l'operatore densità corrispondente è:

$$\rho = |+\rangle\langle +|$$

Se vogliamo scrivere la matrice densità di questo operatore in questa base si ha:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Può sembrare un caso, ma in realtà si trova che in generale tutti gli operatori densità corrispondenti a stati puri hanno un autovalore uguale a 1 e i restanti autovalori sono nulli.

Prendiamo adesso lo stato

$$|S_x, +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

L'operatore densità in questo caso si scrive:

$$\rho = |S_x, +\rangle\langle S_x, +| = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

e anche stavolta risulta che  $\rho^2 = \rho$ . Se invece di prendere  $|S_x, +\rangle$  avessimo preso  $|S_x, -\rangle$ , avremmo avuto

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

2. *Stati miscelati*: consideriamo una miscela in cui lo stato per il 50% si trova nello stato  $|+\rangle$  e per il 50% nello stato  $|-\rangle$ . L'operatore densità è dato da:

$$\rho = \frac{1}{2}(|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-|) = \frac{1}{2} \left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \mathbb{I}$$

È evidente che stavolta  $\rho^2 \neq \rho$ . In generale l'operatore densità per uno stato completamente miscelato appartenente ad uno spazio di Hilbert di dimensione  $n$  ha la forma:

$$\rho = \frac{1}{n} \mathbb{I}_n$$

dove  $\mathbb{I}_n$  è l'identità  $n$ -dimensionale.

Da un punto di vista fisico, l'operatore densità così ottenuto deve essere uguale a quello per una miscela 50%-50% di altri due stati, ad esempio  $|S_x, +\rangle$  e  $|S_x, -\rangle$ :

$$\rho = \frac{1}{2}(|S_x, +\rangle\langle S_x, +| + |S_x, -\rangle\langle S_x, -|) = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \mathbb{I}$$

Manca adesso da capire come è possibile scrivere l'evoluzione temporale dello stato (e quindi di  $\rho$ ). Se conosciamo l'operatore densità al tempo  $t = 0$ :

$$\rho(0) = \sum_i w_i |\alpha_i(0)\rangle\langle\alpha_i(0)|$$

l'unica cosa che può evolvere sono gli stati  $|\alpha_i\rangle$ , che in rappresentazione di Schroedinger evolvono come:

$$\begin{aligned} |\alpha_i(t)\rangle &= U(t, 0) |\alpha_i(0)\rangle \\ \rho(t) &= \sum_i w_i U(t, 0) |\alpha_i(0)\rangle\langle\alpha_i(0)| U^\dagger(t, 0) \end{aligned}$$

Osserviamo che  $U(t, 0)$  non dipende da  $i$ :

$$\rho(t) = U(t, 0) \left( \sum_i w_i |\alpha_i(0)\rangle\langle\alpha_i(0)| \right) U^\dagger(t, 0) = U(t, 0) \rho(0) U^\dagger(t, 0)$$

cioè l'evoluzione temporale di  $\rho$  non è nient'altro che la trasformazione unitaria generata da  $U$ .

Vogliamo esprimere questo risultato in forma differenziale; ricordiamo che per l'operatore di evoluzione vale:

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t) = H U(t, 0)$$

e per l'hermitiano coniugato:

$$-i\hbar \frac{d}{dt} U^\dagger(t) = U^\dagger H$$

allora risulta:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} (U(t, 0) \rho(0) U^\dagger(t, 0)) = H U(t, 0) \rho(0) U^\dagger(t, 0) - U(t, 0) \rho(0) U^\dagger(t, 0) H = [H, \rho(t)] \\ &\Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} \rho = -[\rho, H] \end{aligned}$$

**Osservazioni:**

- siamo in rappresentazione di Schroedinger, dunque le osservabili **non** evolvono nel tempo, soltanto  $\rho$  evolve; in ogni caso, l'evoluzione temporale di  $\rho$  **non** è neanche l'evoluzione tipica degli operatori in rappresentazione di Heisenberg: infatti, in rappresentazione di Heisenberg  $\rho$  non evolverebbe. I risultati ottenuti sono concordi con i risultati della meccanica analitica classica, in cui per la distribuzione di probabilità  $\rho(\vec{p}, \vec{q}, t)$  si aveva:

$$\dot{\rho}(\vec{p}, \vec{q}, t) = \{\rho, H\}$$

dove  $\{, \}$  indica la parentesi di Poisson;

- c'è una distinzione netta tra operatori densità per stati puri e per stati miscelati; infatti se a  $t = 0$   $\rho$  è l'operatore densità per uno stato puro, una semplice evoluzione temporale non può farlo diventare un operatore densità per uno stato miscelato. È sufficiente dimostrare che  $Tr(\rho^2(t))$  resta 1:

$$\begin{aligned}\rho_t &= U_t \rho_0 U_t^\dagger \\ \rho_t^2 &= U_t \rho_0 U_t^\dagger U_t \rho_0 U_t^\dagger = U_t \rho_0^2 U_t^\dagger \\ Tr(U_t \rho_0^2 U_t^\dagger) &= Tr(\rho_0^2) = Tr(\rho_0) = 1\end{aligned}$$

Quali sono le proprietà che  $\rho$  deve avere per descrivere sistemi in meccanica statistica? Una prima proprietà generale è dettata dal fatto che siamo interessati soltanto a stati di equilibrio; vogliamo quindi che il valore di aspettazione di una osservabile  $A$  non dipenda dal tempo, e questo equivale a richiedere che  $\langle A \rangle = Tr(\rho A)$  non dipenda dal tempo. Affinchè  $Tr(\rho A)$  non dipenda dal tempo è necessario che  $\rho$  non vi dipenda, dunque per definizione  $\rho$  descrive un sistema all'equilibrio se si verifica che:

$$\frac{d}{dt}\rho = 0$$

Contemporaneamente questo significa anche che  $[\rho, H] = 0$ , dunque ogni volta che siamo all'equilibrio possiamo diagonalizzare  $\rho$  insieme ad  $H$ .

In generale, come si può costruire un oggetto che commuta con  $H$ ? Il modo più semplice è prendere  $\rho = \rho(H)$ , di cui un caso particolare è  $\rho = \text{costante}$ ; i postulati probabilistici che enunceremo a breve ci daranno una ricetta per sapere come prendere l'operatore densità. Facciamo un confronto tra i due casi estremi:

1. l'operatore  $\rho$  descrive un sistema di cui non si sa nulla;
2. l'operatore  $\rho$  descrive un sistema di cui si sa tutto.

Nel caso 1) si ha una miscela totalmente casuale di  $n$  stati  $|i\rangle$ , dove  $\dim(H) = n$  e  $\{|i\rangle\}$  forma una base per lo spazio:

$$\rho = \frac{1}{n} \sum_i |i\rangle\langle i| = \frac{1}{n} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Si potrebbe obiettare che questa particolare forma di  $\rho$  si ha solo per una scelta particolare della base  $\{|i\rangle\}$ , ma è possibile dimostrare che se  $S$  è una qualsiasi trasformazione unitaria di cambio di base risulta:

$$\rho' = S^\dagger \rho S = \rho$$

dato che  $\rho$  è proporzionale all'identità. Questi particolari operatori densità prendono il nome di **operatori densità uniformi**; non danno alcuna informazione sul sistema, a parte che esso è contenuto in uno spazio di Hilbert di dimensione  $n$ .

Nel caso 2) viceversa descrive il caso opposto, ovvero quello di stato puro, in cui si ha la massima informazione dato che si sa che il sistema sta in un preciso stato:

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 & 0 \\ 0 & \cdot & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Passiamo adesso a definire la cosiddetta **entropia di Shannon**: questa grandezza dà un'idea di quanta informazione sia contenuta in una distribuzione di probabilità, come è il nostro  $\rho$ . Nel caso dell'operatore densità essa è definita come:

$$h = -Tr(\rho \log \rho)$$

la funzione operatoriale  $\log \rho$  è ottenuta mediante sviluppo in serie, ed è ben definita essendo  $\rho$  hermitiano (quindi diagonalizzabile) e definito positivo. Consideriamo direttamente il caso in cui  $\rho$  è diagonale:

$$h = - \sum_{k=1}^n \rho_{kk} \log \rho_{kk}$$

Osserviamo che  $\rho_{kk} \in [0, 1]$  dunque  $h$  è sempre positiva. Consideriamo di nuovo due casi:

1. Se  $\rho$  è puro,  $h = 0$ , infatti o si ha  $\rho_{kk} = 0$ , e quindi  $\rho_{kk} \log \rho_{kk} = 0$ , oppure  $\rho_{kk} = 1$  da cui  $\log \rho_{kk} = 0$ . Siccome  $h \geq 0$ ,  $h = 0$  è un minimo, ne segue che più informazioni si hanno sul sistema, minore è  $h$ .
2. Vogliamo capire per quale tipo di sistemi  $h$  assume il suo valore massimo, e sarebbe auspicabile che questo accadesse per stati completamente miscelati. Verifichiamo che questo accade; si tratta di un problema di massimi vincolati, dato che la condizione  $Tr(\rho) = 1$  si traduce in  $\sum_{k=1}^n \rho_{kk} = 1$ . Col metodo dei moltiplicatori di Lagrange scriviamo:

$$- \sum_{k=1}^n \rho_{kk} \log \rho_{kk} + \lambda \left( \sum_{k=1}^n \rho_{kk} - 1 \right)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial \rho_{kk}} [- \sum_{i=1}^n \rho_{ii} \log \rho_{ii} + \lambda \sum_{i=1}^n \rho_{ii} - \lambda] = 0 \\ \frac{\partial}{\partial \lambda} [- \sum_{i=1}^n \rho_{ii} \log \rho_{ii} + \lambda \sum_{i=1}^n \rho_{ii} - \lambda] = 0 \end{cases}$$

La seconda derivata assicura semplicemente che sia rispettato il vincolo  $\sum_{k=1}^n \rho_{kk} = 1$ . Si ha:

$$\log \rho_{kk} = -\lambda - 1$$



cioè  $\rho_{kk} = e^{-(\lambda+1)} = \text{costante}$  per ogni  $k$ , dunque se vogliamo che  $\sum_{k=1}^n \rho_{kk} = 1$  deve essere  $\rho_{kk} = \frac{1}{n}$ , il che equivale a dire che l'operatore  $\rho$  che corrisponde al massimo di  $h$  è un operatore uniforme; il corrispondente valore di  $h$  è:

$$h_{max} = - \sum_{k=1}^n \frac{1}{n} \log \frac{1}{n} = -n \frac{1}{n} \log \frac{1}{n} = \log n$$

Riassumendo,  $0 < h < \log n$ , dove 0 corrisponde al caso di massima informazione (stato puro), e  $\log n$  a quello di minima informazione (operatore uniforme). Vediamo quindi che  $h$  è un buon candidato per misurare la quantità di informazione contenuta in un operatore densità  $\rho$ .

Introduciamo adesso la meccanica statistica (quantistica) all'equilibrio: non vogliamo aggiungere nessuna informazione, a parte quelle note con certezza, come la struttura del sistema e i tipi di interazione in esso presenti, oppure qualche grandezza macroscopica. Ogni informazione aggiuntiva può essere tradotta in vincoli su  $\rho$ , ad esempio la sua normalizzazione, oppure l'eventuale restrizione a determinati sottospazi dello spazio di Hilbert, o ancora il fatto che alcune osservabili debbano avere un certo valore. Un modo possibile di enunciare il postulato probabilistico della meccanica statistica è il seguente:

- L'operatore densità che descrive un sistema fisico all'equilibrio rende massima  $h$  nella classe di operatori densità  $\rho = \rho(H)$  che sono compatibili con i vincoli dati dalle informazioni aggiuntive.

**Osservazione:** questa entropia  $h$ , a dispetto del nome è legata soltanto all'informazione sul sistema, e (almeno per adesso) non ha niente a che vedere con l'entropia termodinamica  $S$ . Inoltre, siccome ci limitiamo a  $\rho = \rho(H)$ ,  $\rho$  risulta sempre diagonalizzabile insieme ad  $H$ .

Che forma possono avere i vincoli? Sostanzialmente ci interesseremo a vincoli di due tipi:

1. Esistono vincoli che riducono lo spazio di Hilbert accessibile; un esempio classico è un sistema fatto da bosoni o fermioni, per cui gli stati accessibili sono soltanto quelli con una precisa e definita simmetria. Oppure, se sappiamo che l'energia del sistema è compresa in un certo intervallo, gli stati fuori da tale intervallo non sono presi in considerazione.
2. Altri tipi di vincoli riguardano il fissaggio del valore di aspettazione di qualche osservabile  $A$ :

$$a = \text{Tr}(\rho A) \equiv \langle A \rangle$$

ogni condizione di questo tipo equivale all'imposizione di un moltiplicatore di Lagrange.

Gli insiemi statistici corrispondono adesso alla scelta di un determinato operatore densità, li ritroviamo cioè applicando la regola di massimizzazione di  $h$ , con i vincoli corrispondenti alle varie situazioni.

## Caso accademico: l'insieme uniforme

Consideriamo il caso di  $\rho$  operatore uniforme:

$$\rho_{ij} = \rho_0 \delta_{ij}$$

$$\rho_0 = \frac{1}{\dim(H)}$$

Pur essendo un esempio accademico, ci permette di osservare diverse cose: ad esempio, si potrebbe obiettare che se alla fine tutto si traduce nel dire che  $\rho_0$  deve essere uguale per tutti, e pari a  $\frac{1}{n}$ , avremmo ottenuto lo stesso risultato assumendo il postulato dell'*equiprobabilità a priori*. Tuttavia la differenza è sottile: affermare che tutti gli stati della base sono equiprobabili si può tradurre in condizioni meno pesanti della condizione che abbiamo voluto imporre, ovvero  $\rho_0 = \frac{1}{\dim(H)}$ .<sup>1</sup> Chiamiamo  $|i\rangle$  i nostri stati equiprobabili, e costruiamo lo stato puro:

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{n}}|2\rangle + \dots$$

questo stato è effettivamente uno stato in cui tutti gli  $|i\rangle$  sono equiprobabili, ma il corrispondente operatore densità è dato da:

$$\rho = |a\rangle\langle a|$$

e tale operatore non è affatto diagonale in questa rappresentazione, anzi ha tutti gli elementi di matrice diversi da zero. Gli elementi fuori diagonale sono:

$$\rho_{ij} = \langle i|a\rangle\langle a|j\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\langle i|i\rangle\langle j|j\rangle\frac{1}{\sqrt{n}} = \frac{1}{n}$$

ovvero

$$\rho = \frac{1}{n} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

A questo punto possiamo pensare di introdurre dei fattori di fase per ogni elemento di matrice, in modo che:

$$\rho_{ij} = r^2 e^{i(\phi_i - \phi_j)}$$

e tramite l'introduzione di *un secondo postulato*, il postulato delle fasi casuali (*random phase*), si ottiene l'annullamento degli elementi fuori diagonale, tramite media.

***Per approfondimenti, vedere Balian.***

—>23/4/08<—

## L'insieme microcanonico

Passiamo adesso a descrivere l'insieme microcanonico. Tale insieme è utile per descrivere sistemi con energia fissata  $E \pm \Delta E$ . In base alla relazione di indeterminazione:

$$(\Delta E)_{\min} \Delta t \simeq \hbar$$

si richiede che  $\Delta E \gg (\Delta E)_{\min}$ , e contemporaneamente che  $\Delta E \ll E$ , in modo che abbia senso parlare di energia fissata.

---

<sup>1</sup>Ovviamente tale notazione ha senso solo in dimensione di  $H$  finita, ma è possibile generalizzare anche al caso in cui  $\dim(H) = \infty$

Come si costruisce l'operatore densità per questo sistema? Il vincolo di energia fissata si traduce dicendo che restringiamo il nostro spazio di Hilbert al sottospazio degli  $|\tilde{E}\rangle$  tali che  $\tilde{E} \in (E - \Delta E, E + \Delta E)$ . Su ognuno di questi stati l'operatore sarà uniforme, dato che non abbiamo nessuna altra informazione. Definiremo allora:

$$\rho_{ij} = \begin{cases} \rho_0 \delta_{ij}, & \text{se } E_i \in (E - \Delta E, E + \Delta E); \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases}$$

insieme alla condizione:

$$\text{Tr}(\rho) = 1$$

Dovrà quindi essere  $\rho_0 = \frac{1}{\mathcal{N}(E)}$ , dove  $\mathcal{N}(E)$  è il numero di **autostati** (quindi si conta anche un'eventuale degenerazione) dell'hamiltoniana tali che  $E_i \in (E - \Delta E, E + \Delta E)$ . A differenza dell'operatore uniforme banale, qua si ha una informazione ulteriore poichè  $\rho_0$  (la normalizzazione) dipende dall'energia.

**Osservazione:** se assumiamo il sistema classico si può pensare di fare una misura esatta dell'energia, mentre quantisticamente questo non è possibile; l'unico modo che abbiamo allora per essere sicuri che le condizioni  $(\Delta E)_{min} \ll \Delta E$  e  $\frac{\Delta E}{E} \ll 1$  siano verificate è che assumiamo il sistema *molto grande*. Per sistemi macroscopici, quando è possibile trascurare gli effetti di superficie dovuti a forze a corto range, ha senso infatti pensare che l'energia cresca linearmente col volume del sistema; per sistemi microscopici questo in generale non sarà più verificato e le forze a corto range iniziano ad essere significative.

## Richiami di termodinamica

Un sistema termodinamico è composto da  $N$  sottosistemi elementari (esistono casi in cui i sottosistemi sono macroscopici e quindi non elementari, ma in tali casi evidentemente non siamo interessati alla loro dinamica interna e li trattiamo come fossero elementari). Le variabili connesse ai sottosistemi non sono accessibili, mentre lo sono i cosiddetti *parametri termodinamici*  $X_i$ ; definiamo una funzione **entropia**, funzione di tali parametri:

$$S = S(X_1, \dots, X_r)$$

L'entropia dipende soltanto da variabili *estensive*; una variabile si dice estensiva se esiste il limite:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{X(N)}{N} = x$$

dove  $x$  viene chiamata *densità di*  $X$ ,  $N$  è il numero di gradi di libertà del sistema, e il limite effettuato è il cosiddetto *limite termodinamico*. Ad esempio la densità di energia  $e$  è definita da:

$$e = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{E(N)}{N}$$

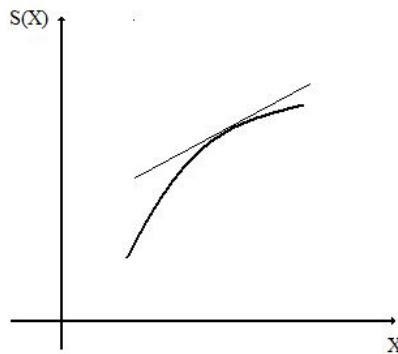
In termodinamica normalmente gli stati di equilibrio sono omogenei (diversamente da quanto succede nel caso delle transizioni di fase del primo ordine), e si richiede che esista il limite termodinamico per l'entropia, ovvero sia possibile definire una densità di entropia:

$$s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(N)}{N}$$

L'entropia soddisfa un principio variazionale: lo stato di equilibrio è quello stato per cui  $S$  ha un massimo; inoltre l'entropia è additiva: se  $S_1$  ed  $S_2$  sono le entropie di due sistemi 1 e 2, l'entropia del sistema totale  $1 \cup 2$  è semplicemente la somma:

$$S_{1 \cup 2} = S_1 + S_2$$

In realtà più che per l'entropia si richiede che questo valga per la densità di entropia. La funzione  $S$  è una funzione convessa: Se una funzione è additiva, convessa, monotona crescente con l'energia (questa ultima



condizione non è necessaria, ma evita 'stranezze' come l'eventualità di avere temperature negative), allora è una buona candidata ad essere una funzione entropia.

Date le variabili estensive, le variabili intensive si ottengono derivando l'entropia rispetto alle corrispondenti variabili estensive (si parla allora di *variabili coniugate*), ad esempio:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$$

Se il sistema in esame si trova a temperatura costante anziché la funzione entropia si introduce la funzione *energia libera*, che all'equilibrio si trova a un minimo anziché a un massimo, ma ha il difetto di dipendere anche da variabili intensive.

L'insieme microcanonico è naturalmente collegato a sistemi descritti dalla termodinamica. Il collegamento è dato dalla connessione tra l'entropia termodinamica  $S$  e l'entropia di informazione  $h$ : si assume infatti che esse siano proporzionali tramite la costante di Boltzmann  $K_B$ :

$$S = K_B h = -K_B \text{Tr}(\rho \log \rho)$$

Ma se alla fine il trucco consisteva in questo, non si poteva definire subito l'entropia  $S$  senza passare da  $h$ ? La risposta è sì, e saremmo giusti anche agli stessi risultati, tuttavia è un procedimento meno logico perché ci restringiamo a sistemi per cui abbia senso definire la funzione entropia e per cui valga la termodinamica; ci renderemo conto infatti che ci sono molti sistemi per cui la termodinamica non vale, viceversa vale la meccanica statistica. Inoltre, l'entropia  $S$  dipende da parametri termodinamici che non sempre sono ben definiti.

In meccanica statistica si assume quindi che dato un sistema all'equilibrio descritto da un operatore densità  $\rho$ , l'entropia  $S$  sia definita da  $S = -K_B \text{Tr}(\rho \log \rho)$ . Nel caso microcanonico si ha che:

$$S(E) = K_B \log \mathcal{N}(E)$$

ovvero abbiamo riottenuto il postulato di Boltzmann sulla connessione tra entropia e statistica.

**Osservazione:** In linea di principio l'entropia dipende anche dal volume del sistema, poichè da esso dipende l'energia del sistema; si pensi ad esempio ai livelli di una particella nel box.

Se il livello  $E$  è degenere, la funzione  $\mathcal{N}(E)$  può essere maggiore di 1 anche se  $\Delta E \rightarrow 0$ . Introduciamo allora la cosiddetta *densità degli stati*:

$$\omega(E) = \frac{d\mathcal{N}(E)}{dE}$$

Poichè  $\Delta E$  è piccolo, è ragionevole pensare che

$$\mathcal{N}(E) \simeq \omega(E) \Delta E$$

Se questo è verificato, allora l'entropia si può scrivere in termini della densità degli stati e non dipende più da  $\Delta E$ :

$$S = K_B \log(\omega(E) \Delta E) = K_B \log\left(\frac{\omega(E)}{Q}\right) + K_B \log(Q \Delta E)$$

dove  $Q$  è una costante di dimensioni opportune. Dato che in generale  $\Delta E$  non dipende esplicitamente dal numero di gradi di libertà del sistema, la funzione entropia così modificata diventa una funzione della densità degli stati  $\omega(E)$ .

Discutiamo come tutto questo si connette al terzo principio della termodinamica. Nella formulazione di Nernst, esso afferma che la densità di entropia  $s(T)$  deve tendere a zero se  $T \rightarrow 0$  (ovvero le variazioni di entropia di un sistema devono tendere a zero se la temperatura tende a zero). Questo principio trova una sua giustificazione in ambito quantistico: quando la temperatura tende a zero il sistema tende a stare nello stato fondamentale, e la sua capacità di eccitarsi rispetto ad esso è proporzionale a  $T$ . Una affermazione **non** corretta potrebbe essere questa: il contributo dello stato fondamentale all'entropia deve essere nullo, dunque il fondamentale è unico ( $\log 1 = 0$ ), ma questo in generale non è vero poichè alcuni sistemi possono avere fondamentale non unico. L'affermazione è corretta nel caso in cui ci sia un *gap*, allora è possibile dimostrare che la degenerazione dello stato fondamentale non può crescere esponenzialmente, mentre se i livelli energetici formano un continuo diventa più difficile isolare il contributo del fondamentale dagli altri.

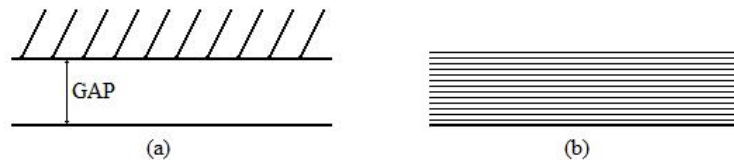


Figura 1: (a): gap; (b): continuo.

## Vincoli sulle osservabili e insieme canonico

Se consideriamo un sistema non isolato e capace di scambiare energia con l'esterno, non avrà più senso considerare un sottospazio dello spazio di Hilbert di energia compresa in un certo intervallo, in quanto gli stati accessibili in linea di principio sono tutti; tuttavia il valor medio dell'energia sarà ben determinato, ovvero risulterà:

$$\langle H \rangle = E$$

Prendiamo adesso un operatore densità e massimizziamo l'entropia di informazione  $h$  col vincolo ulteriore

$$Tr(\rho H) = E$$

Ci mettiamo come al solito nella base dell'energia  $|E\rangle$ ; i vincoli sono:

$$\sum_k \rho_{kk} = 1$$

$$\sum_k \rho_{kk} E_k = E$$

Rispetto al caso precedente c'è un moltiplicatore di Lagrange in più:

$$\frac{\partial}{\partial \rho_{kk}} \left[ -\sum_j \rho_{jj} \log \rho_{jj} - \beta (\sum_j E_j \rho_{jj} - E) - \gamma (\sum_j \rho_{jj} - 1) \right] = 0$$

$$\Rightarrow -\log \rho_{kk} - \beta E_k - \gamma + 1 = 0$$

$$\Rightarrow \log \rho_{kk} = -\beta E_k - \gamma + 1$$

$$\rho_{kk} = e^{-\beta E_k} e^{-(\gamma-1)}$$

Sfruttiamo il fatto che

$$\sum_k \rho_{kk} = \sum_k e^{-\beta E_k} e^{-(\gamma-1)} = 1$$

$$e^{(\gamma-1)} = \sum_k e^{-\beta E_k}$$

$$\Rightarrow \rho_{kk} = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_{\{k\}} e^{-\beta E_k}}$$

dove l'indice  $\{k\}$  nella sommatoria indica che si somma sugli autostati dell'energia, ovvero bisogna tener conto anche di eventuali degenerazioni. Possiamo trasformare l'espressione precedente in forma operatoriale ponendo:

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Tr(e^{-\beta H})}$$

Riconosciamo in  $Tr(e^{-\beta H})$  la funzione di partizione del sistema:

$$Z = Tr(e^{-\beta H}) = \sum_{\{k\}} e^{-\beta E_k}$$

e nell'espressione di  $\rho$  la descrizione dell'insieme *canonico*. Il parametro  $\beta$  ancora non è stato definito, ma nel caso in cui risulti possibile identificare l'entropia termodinamica con l'entropia di informazione si può scrivere:

$$\begin{aligned} S &= K_B h = -K_B \sum_i \rho_{ii} \log \rho_{ii} \\ \log \rho_{ii} &= -\beta E_i - \log Z \\ \rho_{ii} &= \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \\ \Rightarrow S &= -K_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} (-\beta E_i - \log Z) \end{aligned}$$

Separiamo i due termini:

$$K_B \beta \sum_i E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} + K_B \log Z \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

e riconosciamo due cose:

1.  $\sum_i e^{-\beta E_i} = Z$ ;
2.  $\sum_i E_i e^{-\beta E_i} = \text{Tr}(\rho H) = \langle H \rangle$ .

Dunque risulta:

$$S = K_B \beta \langle H \rangle + K_B \log Z = K_B \beta \left( E + \frac{1}{\beta} \log Z \right)$$

abbiamo quindi ottenuto l'entropia in funzione dell'energia (l'energia interna del nostro sistema). Se il nostro sistema ha in media energia fissata, e la temperatura è costante, è possibile definire la funzione energia libera

$$F = E - TS$$

che è minima all'equilibrio. Invertendo la relazione si ha:

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

e confrontando con

$$K_B \beta \left( E + \frac{1}{\beta} \log Z \right)$$

osserviamo che le cose 'tornano' se  $K_B \beta = \frac{1}{T}$  e  $F = -\frac{1}{\beta} \log Z$ ; questa identificazione, quando ha senso, rappresenta la connessione tra l'insieme statistico canonico e la termodinamica.

### **Osservazioni:**

1. per definire l'insieme canonico non abbiamo avuto bisogno del microcanonico; quando in meccanica statistica si definisce l'insieme canonico a partire da quello microcanonico si fa l'ipotesi cruciale di *additività dell'energia*, ipotesi non sempre lecita ad esempio in caso di interazioni a lungo raggio;

2. Che succede nel limite  $\beta \rightarrow 0$  (cioè  $T \rightarrow \infty$ )? Gli elementi di matrice di  $\rho$  diventano tutti uguali e si ha un insieme uniforme:

$$\rho_{ii} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \rightarrow \frac{1}{\sum_i 1} = \frac{1}{n}$$

dunque l'insieme uniforme può descrivere sistemi a temperatura molto alta.

Il procedimento utilizzato nel caso di energia in media costante può essere iterato per altre osservabili  $X$ :

$$Tr(\rho X) = \text{costante}$$

Ad esempio se  $X = N$ , dove  $N$  è il numero di particelle, si ha l'insieme grancanonico; con passaggi analoghi a quelli del canonico si può infatti dimostrare che:

$$\rho_{gc} = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{Z_{gc}}$$

dove  $\mu$  è il potenziale chimico. Oppure, possiamo pensare di fissare in media il volume, e avremo un'altra grandezza connessa al volume che sarà il parametro in questo caso (la pressione). In definitiva, ogni volta che si ha un'osservabile  $X$  tale che  $\langle X \rangle = \text{costante}$ , il corrispondente operatore densità è della forma:

$$e^{-\lambda X}$$

dove  $\lambda$  è il parametro collegato a  $X$ ; nei casi più comuni si ha:

$$\begin{cases} \beta = \frac{\partial S}{\partial E} \\ \beta\mu = \frac{\partial S}{\partial N} \\ \beta p = \frac{\partial S}{\partial V} \end{cases}$$

Nel caso di  $X$  generica si parla di **insiemi statistici generalizzati**. I vari insiemi statistici discendono dunque da particolari situazioni fisiche, e le diverse descrizioni sono equivalenti soltanto sotto particolari condizioni.

—>28/4/08<—

Concentriamo la nostra attenzione sull'insieme canonico, che bene o male è l'insieme più importante per le applicazioni, dato che gli esperimenti di solito vengono effettuati in condizioni in cui il sistema è ben descritto dall'insieme canonico. Non è da dimenticare tuttavia che in meccanica quantistica anche l'insieme grancanonico può essere utile una volta che sussista la possibilità che il numero di particelle possa non essere costante. Ricordiamo la forma dell'operatore densità nel caso canonico:

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Tr(e^{-\beta H})}$$

Per motivi di semplicità d'ora in poi considereremo operatori densità non normalizzati:

$$\tilde{\rho} = e^{-\beta H}$$

e nel seguito  $\tilde{\rho} \equiv \rho$ . Vediamo che  $\rho$  obbedisce alla seguente equazione differenziale:

$$-\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = H\rho$$



Vediamolo per gli elementi:

$$\begin{aligned}\rho_{ij} &= e^{-\beta E_i} \delta_{ij} \\ \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \beta} &= e^{-\beta E_i} E_i \delta_{ij}\end{aligned}$$

Possiamo considerare tale espressione come l'espansione sulla base dell'energia dell'espressione operatoriale:

$$-\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = H \rho$$

Vediamo dunque che nel caso dell'insieme canonico abbiamo un modo alternativo per definire l'operatore densità:

$$\begin{cases} -\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = H \rho \\ \rho(0) = 1 \end{cases}$$

L'equazione differenziale  $-\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = H \rho$  ricorda ovviamente l'equazione di Schroedinger, e in effetti si può ottenere da essa mediante la sostituzione  $it = \beta \hbar$ . Questa osservazione è il punto di partenza per costruire la meccanica statistica utilizzando i path integrals, ma non adotteremo questo punto di vista; utilizzeremo piuttosto l'equazione differenziale per calcolare l'operatore  $\rho$  in qualche caso specifico.

In una dimensione abbiamo:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho(x, x'; \beta)}{\partial \beta} &= H(x) \rho(x, x'; \beta) \\ \rho(0) &= \delta(x - x')\end{aligned}$$

E se volessimo applicarlo al caso della particella libera? Si potrebbe pensare che un approccio del genere non abbia molto senso, ma in realtà nel caso canonico non c'è niente che in linea di principio lo vieti; nel microcanonico invece questa procedura presenta dei problemi dovuti al fatto che l'indeterminazione sull'energia  $\Delta E$  può benissimo essere dell'ordine di  $E$ . In ogni caso, l'operatore hamiltoniano si scrive come:

$$H = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

L'equazione differenziale si riscrive:

$$\begin{cases} -\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, x'; \beta) \\ \rho(x, x'; 0) = \delta(x - x') \end{cases}$$

Tale equazione era già conosciuta qualche tempo prima che venisse introdotta l'equazione di Schroedinger, e prende il nome di equazione di diffusione; è adatta per descrivere la diffusione di grandezze di cui si conosca il gradiente, ad esempio la diffusione del calore. La soluzione, quando  $\rho(0)$  è una delta di Dirac, è data da:

$$\rho(x, x'; \beta) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta}(x-x')^2}$$

In realtà la matrice densità si poteva ricavare anche dalle funzioni d'onda:

$$\rho(x, x'; \beta) = \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_j} \psi_j(x) \psi_j^\dagger(x')$$

Nel nostro caso si ha che le funzioni d'onda sono le autofunzioni dell'impulso, e se il sistema è racchiuso in una scatola di lunghezza  $L$  si trova che:

$$\psi_i \equiv \psi_p = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{\frac{i}{\hbar} p x}$$

Se il sistema è abbastanza grande i livelli si infittiscono e possiamo immaginare di confondere le somme con degli integrali:

$$\begin{aligned} \sum_{\{j\}} &\rightarrow \int \frac{L dp}{2\pi\hbar} \\ \Rightarrow \rho(x, x'; \beta) &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{\frac{i}{\hbar} p(x-x')} = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta}(x-x')^2} \end{aligned}$$

che è lo stesso risultato ottenuto in precedenza. Possiamo voler calcolare la funzione di partizione per la particella libera nell'insieme canonico:

$$Z = e^{-\beta F} = \int \rho(x, x) dx = L \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}}$$

In tre dimensioni è immediato generalizzare e si ottiene:

$$Z = V \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2}$$

**Osservazione:** I ragionamenti finora fatti valgono soltanto per particelle **distinguibili**, dunque non è applicabile ad esempio a particelle elementari.

Se il sistema è costituito da  $N$  particelle non interagenti, la funzione di partizione totale è data da:

$$Z_{tot} = \prod_n Z_n = V^N \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} = \left[ \frac{V}{\lambda^3(T)} \right]^N$$

dove  $\lambda(T) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mK_B T}}$  è la lunghezza d'onda termica; tale grandezza è un indice dell'importanza degli effetti quantistici: se la scala tipica di lunghezze del sistema è minore della lunghezza d'onda termica, il sistema può essere considerato in buona approssimazione classico, e viceversa.

Finalmente, la matrice densità per un sistema di  $N$  particelle distinguibili non interagenti ha la forma:

$$\rho_D = (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N; \beta) = \lambda^{-3N} \exp \left[ -\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_k (\vec{x}_k - \vec{x}'_k)^2 \right]$$

In realtà, anche se questo risultato è valido solo per particelle distinguibili, permette di costruire esplicitamente le matrici densità per il caso di bosoni e fermioni. Supponiamo infatti di avere un sistema di bosoni o fermioni, e per il momento continuiamo a considerarli distinguibili. Se conosciamo gli autostati dell'energia possiamo passare dalla rappresentazione delle coordinate a quella dell'energia:

$$\rho_D = \sum_{\text{stati}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \psi_i^*(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N)$$

Il vincolo che permette di descrivere sistemi di bosoni o fermioni è dello stesso tipo di quello imposto nel caso dell'insieme microcanonico, cioè è un vincolo che limita la porzione di spazio di Hilbert accessibile:

- Nel caso dei bosoni consideriamo la porzione  $H^s$  di spazio di Hilbert simmetrico;
- Nel caso dei fermioni consideriamo la porzione  $H^a$  di spazio di Hilbert antisimmetrico.

Dunque, per un sistema di bosoni avremo:

$$\rho_B = \sum_{\substack{\text{stati} \\ \text{sim}}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \psi_i^*(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N)$$

Ma se era così immediato descrivere bosoni e fermioni, perchè abbiamo introdotto  $\rho_D$ ? In realtà anche se formalmente le scritture nei tre casi sono identiche, la scrittura esplicita delle somme nel caso di bosoni e fermioni può non essere semplice; viceversa, è possibile ottenere  $\rho_B$  e  $\rho_F$  a partire da  $\rho_D$ . Introduciamo infatti una permutazione  $P$  delle particelle:

$$1, 2, 3, \dots \rightarrow P_1, P_2, P_3, \dots$$

dunque si avrà anche che  $\vec{x}_1 \rightarrow P\vec{x}_1$ ,  $\vec{x}_2 \rightarrow P\vec{x}_2$  ecc.

Se abbiamo stati simmetrici sotto permutazioni, risulterà:

$$\psi(P\vec{x}_1, \dots, P\vec{x}_N) = \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$$

Per stati antisimmetrici, invece:

$$\psi(P\vec{x}_1, \dots, P\vec{x}_N) = \begin{cases} \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), & \text{se } P \text{ scambia un numero pari di particelle;} \\ -\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), & \text{se } P \text{ scambia un numero dispari di particelle.} \end{cases}$$

Si può riassumere tale casistica nell'espressione:

$$\psi(P\vec{x}_1, \dots, P\vec{x}_N) = (-1)^p \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$$

dove  $p$  è la parità della permutazione.

Consideriamo un sistema costituito da due sole particelle, la matrice densità si scriverà:

$$\rho_D(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) = \sum_{\text{stati}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \psi_i^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2)$$

Prendiamo adesso lo stesso oggetto, ma scambiando le coordinate delle particelle finali:

$$\rho'_D(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_2, \vec{x}'_1) = \sum_{\text{stati}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \psi_i^*(\vec{x}'_2, \vec{x}'_1)$$

Consideriamo la media dei due:

$$\frac{\rho_D + \rho'_D}{2} = \sum_{\text{stati}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \frac{1}{2} [\psi_i^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2) + \psi_i^*(\vec{x}'_2, \vec{x}'_1)]$$

Consideriamo il termine in parentesi quadra: se  $\psi$  è simmetrica per lo scambio  $\vec{x}_2 \leftrightarrow \vec{x}_1$  si ottiene di nuovo  $\rho_D$ , altrimenti si ottiene 0. Allora le somme sugli stati generici si riducono a somme sui soli stati simmetrici, e l'oggetto in questione rappresenta la matrice densità per un sistema di bosoni. In generale è possibile dimostrare una serie di cose:

- Se abbiamo  $N$  particelle, è possibile effettuare  $N!$  permutazioni su di esse;
- L'espressione

$$\frac{1}{N!} \sum_P \psi_i(P\vec{x}_1, \dots, P\vec{x}_N) = \begin{cases} \psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), & \text{se } \psi_i \text{ è simmetrica;} \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases}$$

Dunque sappiamo scrivere la matrice densità per un sistema di  $N$  bosoni identici:

$$\rho_B(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N) = \frac{1}{N!} \sum_P \rho_D(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; P\vec{x}'_1, \dots, P\vec{x}'_N)$$

Per i fermioni si ha viceversa:

$$\rho_F(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N) = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \rho_D(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; P\vec{x}'_1, \dots, P\vec{x}'_N)$$

da cui la funzione di partizione per bosoni e fermioni si può scrivere in maniera compatta come:

$$Z_F = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^P \int \rho_D(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; P\vec{x}'_1, \dots, P\vec{x}'_N) d^3x_1 \dots d^3x_N$$

ed è possibile calcolare esplicitamente  $\rho$  e  $Z$  per bosoni e fermioni liberi (*calcolo esplicito: pagg. 62-64 del Feynman*).

Quando si ha un sistema quantistico, la funzione di partizione contiene informazioni importanti, e conoscendo le autofunzioni dell'energia è possibile portare il calcolo fino in fondo. Concettualmente questo procedimento ha avuto successo, e per la risoluzione del problema non è richiesta la conoscenza della evoluzione temporale del sistema, ma in pratica si richiede comunque la risoluzione del problema di Schroedinger. Escludendo casi semplici, non esistono metodi generali che non comprendano la conoscenza degli autostati dell'energia per ottenere la funzione di partizione, e la risoluzione del problema di Schroedinger si fa quindi necessaria. Per sistemi quantistici si hanno quindi due possibilità:

- Casi fortunati, in cui si può risolvere il problema esattamente;
- strade alternative in cui si può trattare un problema come classico, e considerando correzioni quantistiche.

## Caso classico

Nel caso classico il formalismo è identico, ma in compenso non ci sarà bisogno di risolvere il problema dinamico (o problema di Hamilton); cercheremo quindi di tradurre il linguaggio quantistico per trattare problemi classico, ed infine effettueremo quello che va sotto il nome di *limite classico*.

In realtà passare al caso classico è facile: l'unica caratteristica prettamente quantistica vista finora è il fatto che  $\rho$  è un operatore su uno spazio di Hilbert, ma anche quando abbiamo introdotto la probabilità nella definizione dell'operatore densità lo abbiamo fatto da un punto di vista classico.

Una affermazione che si sente fare di solito è che 'la meccanica classica è il limite per  $\hbar \rightarrow 0$  della meccanica quantistica', ma questo non ha senso per diversi motivi:

- $\hbar$  non è una variabile, dunque non si può far tendere a zero;
- sarebbe un limite singolare: la teoria è costruita mediante operatori su spazi di Hilbert, e anche gli stati si rappresentano mediante operatori, mentre in meccanica classica questi operatori devono diventare funzioni su varietà simplettiche;
- nelle funzioni di partizione classiche  $\hbar$  c'è.

Il sistema quindi non starà più in uno spazio di Hilbert ma in uno spazio delle fasi  $M$ , descritto da una funzione hamiltoniana  $H(\vec{p}_1, \vec{p}_n, \vec{q}_1, \vec{q}_n)$ . L'analogo di  $\rho$ , che pesa gli stati sullo spazio di Hilbert, peserà adesso i punti di  $M$  (misura di probabilità). Su  $M$  è definita quindi una misura di probabilità  $\mu(p, q)$  che ci dice qual'è la probabilità di ogni punto di  $M$ ; una possibile definizione per il valore di aspettazione di una funzione  $f(p, q)$  che rappresenta una qualche osservabile, è data da:

$$\langle f \rangle = \int_M f(p, q) d\mu(p, q)$$

Faremo l'ipotesi che la misura  $d\mu(p, q)$  sia *assolutamente continua* rispetto alla misura di Liouville  $dpdq$ : in questo caso si potrà scrivere  $d\mu(p, q) = \rho(p, q) dpdq$ , dove  $\rho(p, q)$  è una funzione sempre positiva e rappresenta la densità di probabilità.

Studiamo adesso l'evoluzione temporale di  $\rho(p, q)$ . Dalla meccanica hamiltoniana sappiamo che:

$$\dot{\rho}(p, q) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \{\rho, H\}$$

dove nella penultima uguaglianza si è usato il fatto che  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$  perchè studiamo solo sistemi all'equilibrio. Dunque, anche se non è ben chiaro cosa sia il limite classico, resta valido il principio di corrispondenza; la meccanica quantistica si può ottenere sostituendo alle variabili gli operatori, e alle parentesi di Poisson i commutatori, secondo la regola:

$$\{\cdot, \cdot\} \rightarrow \frac{i}{\hbar} [\cdot, \cdot]$$

$$\dot{\rho} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H]$$

che è lo stesso risultato che avevamo ottenuto studiando l'operatore densità. Definiamo il valore di aspettazione di una osservabile come:

$$\langle f \rangle = \int_M f(p, q) \rho(p, q) dpdq$$

con la condizione

$$\int_M \rho(p, q) dpdq = 1$$

Nel caso la  $\rho(p, q)$  descriva degli stati puri classici, vuol dire che conosciamo con certezza la traiettoria del sistema, dunque:

$$\rho_{pura} = \delta(p - p_0) \delta(q - q_0)$$

**Problema:** *dimensioni di  $\rho(p, q)$ .* Vorremmo che il valore di aspettazione di una osservabile  $f$  avesse le stesse dimensioni di  $f$  stessa, dunque dovrebbe essere  $[\rho] = [azione]^{-N}$ . Però questo non funziona perchè per

il postulato fondamentale abbiamo utilizzato una grandezza, l'entropia di informazione, che quantisticamente era definita come

$$h = -Tr(\rho \log \rho)$$

quindi se  $\rho$  è dimensionale non ha più senso prenderne il logaritmo. È necessario quindi cambiare la definizione di valore di aspettazione:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{a^N} \int_M f(p, q) \rho(p, q) dp dq$$

cambiando anche la condizione di normalizzazione per  $\rho$ :

$$\frac{1}{a^N} \int_M \rho(p, q) dp dq = 1$$

L'unica cosa che possiamo dire a questo livello è che le dimensioni di  $a$  sono quelle di un'azione, cioè  $[E][t]$ , ma non possiamo stabilirne il valore. Il valore giusto per  $a$  ci viene comunque fornito dalla meccanica quantistica, quindi il problema viene risolto adimensionalizzando la misura di Liouville anziché dando una dimensione a  $\rho$ . La misura si scrive adesso come:

$$\prod_{i=1}^N dp_i dq_i \Rightarrow \prod_{i=1}^N \frac{dp_i dq_i}{a}$$

Il passo successivo è capire come tradurre in termini classici la traccia di un operatore quantistico. Il problema sta nel fatto che dobbiamo scrivere una funzione simultanea di  $p$  e  $q$ , ma in meccanica quantistica gli operatori  $P$  e  $Q$  non commutano; dovremo quindi trovare un modo per rappresentare gli operatori che somigli alla definizione di una funzione su uno spazio delle fasi classico, e introdurremo la *rappresentazione di Wigner-Weyl*.

—>29/4/08<—

Introduciamo una nuova rappresentazione per gli operatori. Sia  $A$  un operatore, e consideriamo i suoi elementi di matrice sulla base delle coordinate  $|x\rangle$ :

$$\langle x|A|x'\rangle$$

Introduciamo adesso le variabili  $q = \frac{x+x'}{2}$  e  $r = x - x'$ ; invertendo tali relazioni si ha  $x = q + \frac{r}{2}$  e  $x' = q - \frac{r}{2}$ , da cui

$$\langle x|A|x'\rangle = \langle q + \frac{r}{2}|A|q - \frac{r}{2}\rangle$$

Tale espressione è una funzione di  $q$  ed  $r$ , dunque possiamo prenderne la trasformata di Fourier rispetto ad  $r$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} dr e^{-ikr} \langle q + \frac{r}{2}|A|q - \frac{r}{2}\rangle$$

collegiamo la variabile  $k$  all'impulso tramite la relazione  $p = \hbar k$ , e otteniamo:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dr e^{-i\frac{p}{\hbar}r} \langle q + \frac{r}{2}|A|q - \frac{r}{2}\rangle$$

Abbiamo quindi ottenuto un oggetto che è funzione di  $p$  e  $q$ ; il risultato di questa operazione matematica (perfettamente lecita) si indica con  $A_w(p, q)$  e prende il nome di **trasformata di Weyl** o **rappresentazione**

**di Wigner.** Tale rappresentazione è un modo per scrivere un operatore in funzione delle coordinate classiche; ma perchè abbiamo scelto proprio questa? Immaginiamo che l'operatore dipenda esclusivamente dagli operatori posizione:

$$A = A(Q)$$

In tal caso

$$\begin{aligned}\langle x|A|x'\rangle &= A(x)\delta(x-x') \\ \Rightarrow A_w(p, q) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{p}{\hbar}r} A(q + \frac{r}{2})\delta(r) = A(q)\end{aligned}$$

Analogamente otterremmo lo stesso risultato per un operatore  $A$  funzione solo di  $P$ , dunque  $A_w$  mantiene la stessa dipendenza funzionale dell'operatore di partenza. Viceversa, quando un operatore è funzione contemporaneamente di  $P$  e  $Q$  la dipendenza funzionale della rappresentazione di Wigner in generale cambierà:

$$A = A(P, Q) \rightarrow A_w \neq A(p, q)$$

Esiste tuttavia un caso particolare, ovvero quello dell'hamiltoniana separabile in parte cinetica e parte di potenziale:

$$H(P, Q) = K(P) + V(Q) \rightarrow H_w(p, q) = H(p, q)$$

Poichè è possibile fare la trasformata di Weyl per un operatore qualsiasi, è possibile trasformare anche l'operatore densità; essendo un oggetto molto importante per la descrizione di sistemi quantistici in termini classici, la sua trasformata di Weyl ha un nome tutto suo, **funzione di Wigner**:

$$\rho_w(p, q) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{p}{\hbar}r} \langle q + \frac{r}{2} | \rho | q - \frac{r}{2} \rangle$$

**Notazioni:**

$$\tilde{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikr} f(r) dr \Rightarrow f(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikr} \tilde{f}(k) dk$$

Avendo introdotto  $p = \hbar k$ , si ha  $k = \frac{p}{\hbar}$  e  $dk = \frac{dp}{\hbar}$ .

Prendiamo adesso l'antitrasformata di  $\rho_w$ , ovvero l'elemento di matrice  $\langle q + \frac{r}{2} | \rho | q - \frac{r}{2} \rangle$ :

$$\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-i\frac{p}{\hbar}r} \rho_w(p, q) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{i\frac{p}{\hbar}(x-x')} \rho_w(p, \frac{x+x'}{2})$$

Andiamo a vedere come si trasforma il valore di aspettazione di un operatore:

$$\langle A \rangle = Tr(\rho A) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \langle x' | A | x \rangle \langle x | \rho | x' \rangle = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x' | A | x \rangle e^{i\frac{p}{\hbar}(x-x')} \rho_w(p, q) =$$

Effettuiamo il seguente cambio di variabile:

$$x \leftrightarrow x'$$

Lo jacobiano della trasformazione è 1, e si ha semplicemente:

$$= \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x | A | x' \rangle e^{i\frac{p}{\hbar}(x-x')} \rho_w(p, q) =$$

Con un nuovo cambio di variabile da  $(x, x')$  a  $(q, r)$  ( $\det(J) = 1$ ) si ha infine:

$$= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dr \langle q - \frac{r}{2} | A | q + \frac{r}{2} \rangle e^{i \frac{p}{h} r}}_{A_w(p, q)} \rho_w(p, q) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq A_w(p, q) \rho_w(p, q)$$

Si può generalizzare immediatamente al caso  $N$  dimensionale:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{h^N} \int d^N q d^N p A_w(p, q) \rho_w(p, q)$$

Questo risultato è del tutto generale, e mostra che formalmente si può sempre scrivere un valore di aspettazione quantistico in termini di funzioni classiche, mentre non è affatto vero che le trasformate di Wigner coincidano sempre con i corrispondenti funzionali degli operatori  $A(P, Q)$ . Inoltre, sulla  $\rho_w$  non esiste nessun vincolo che la obbliga ad essere maggiore di 0, infatti a questo livello  $\rho_w$  non è una distribuzione di probabilità; questo avviene perchè all'interno della  $\rho_w$  sono contenuti anche gli effetti di interferenza quantistica. Si può tuttavia dimostrare che valgono le due condizioni:

$$\rho_w(p) = \int dq \rho_w(p, q) \geq 0$$

$$\rho_w(q) = \int dp \rho_w(p, q) \geq 0$$

ovvero integrando la  $\rho_w$  sulle coordinate o sugli impulso si ottiene una distribuzione di probabilità.

Abbiamo visto dunque che il passaggio da meccanica classica a quantistica porta a sostituire la traccia con un integrale:

$$Tr \rightarrow \frac{1}{h} \int d^N q d^N p$$

e al prodotto  $\rho A$  il prodotto  $\rho_w(p, q) A(p, q)$ . Il senso del 'limite per  $\hbar \rightarrow 0$  diventa allora quello del prendere l'andamento asintotico delle trasformate di Wigner, trascurando (se possibile) i termini di ordine superiore in  $\hbar$ :

$$A_w = A^{(1)} + \hbar A^{(2)} + \hbar^2 A^{(3)} + \dots$$

Se una trasformata di Wigner contiene sempre  $\hbar$  ad ogni ordine, significa che l'operatore corrispondente è un oggetto puramente quantistico (è il caso dello spin) e non esiste un corrispondente classico. La densità di probabilità classica diventa quindi il

$$'' \lim_{\hbar \rightarrow 0} '' \rho_w(p, q)$$

Una conseguenza immediata di questo risultato è che ci sono casi in cui meccanica quantistica e meccanica classica e quantistica danno stessi risultati, ad esempio nel caso di particelle non interagenti e distinguibili: l'operatore hamiltoniano si scrive

$$H = H(P) = \sum_{i=1}^N H_i(P_i)$$

in questo caso  $H_w(p) \equiv H(p)$  dove  $H(p)$  è l'hamiltoniana classica del sistema. Inoltre, ricordando che  $\rho = e^{-\beta H}$ , la funzione di Wigner si scrive immediatamente:

$$\rho_{wD} = e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}}$$



Manifestamente in questo caso non c'è alcun bisogno di fare limiti, perchè il risultato è già uguale a quello classico.

Consideriamo per semplicità sistemi piccoli:

- Particella in uno stato puro dell'impulso, che vive su un segmento di coordinate  $x \in [-\frac{d}{2}, \frac{d}{2}]$ . Imponiamo una condizione al bordo periodica per la funzione d'onda:

$$\psi(-\frac{d}{2}) = \psi(\frac{d}{2})$$

ovvero è come se la particella corresse su un cerchio. In questo caso sappiamo determinare le autofunzioni:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{d}} e^{i \frac{p_0}{\hbar} x}$$

dove  $p_0$  è uno qualsiasi dei valori ammissibili per  $p$ , ovvero:

$$p_0 = \frac{2\pi n \hbar}{d} \quad n \in \mathbb{Z}$$

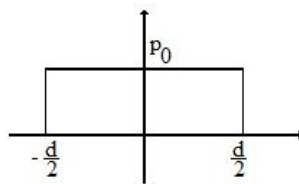
Sapendo questo si ottiene:

$$\rho_w(p, q) = \rho_w(p) = \frac{1}{\pi d} \frac{\sin[\frac{d}{\hbar}(p - p_0)]}{p - p_0}$$

Sappiamo che il sistema è in uno stato puro, ma la funzione di Wigner è oscillante e prende sia valori positivi che negativi. Se facciamo il limite per  $\hbar \rightarrow 0$ , si ha:

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \rho_w(p) = \frac{1}{d} \delta(p - p_0)$$

Da un punto di vista classico è ciò che ci aspettavamo: la particella è in moto costante su un cerchio di lunghezza  $d$ :



- Particella in buca di potenziale infinita. Stavolta le condizioni al contorno sono della forma:

$$\psi(-\frac{d}{2}) = \psi(\frac{d}{2}) = 0$$

e le funzioni d'onda sono a parità definita. Data la simmetria del problema sceglieremo quelle della forma:

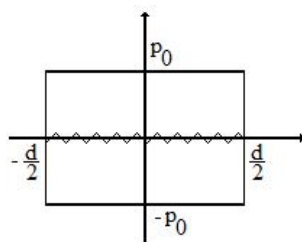
$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{d}} \cos\left(\frac{p_0 x}{\hbar}\right)$$

$$p_0 = 2\pi \frac{n \hbar}{d}$$

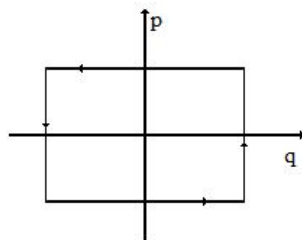
In questo caso la  $\rho_w$  è più interessante, poichè dipende esplicitamente sia da  $p$  che da  $q$ :

$$\rho_w(p, q) = \frac{1}{2\pi d} \left\{ \frac{\sin \left[ \frac{d}{\hbar}(p - p_0) \right]}{p - p_0} + \frac{\sin \left[ \frac{d}{\hbar}(p + p_0) \right]}{p + p_0} + \frac{2 \cos \left[ \frac{2p_0 q}{\hbar} \right] \sin \left[ \frac{d}{\hbar} p \right]}{p} \right\}$$

Il terzo termine oscilla intorno allo 0 e dà contributo nullo alla media; il suo significato è che quantisticamente il sistema non sta soltanto nelle due regioni  $p = p_0$  e  $p = -p_0$  ma oscilla anche intorno alla regione  $p = 0$ :



Siamo dunque passati da un operatore  $\rho$  in meccanica quantistica ad una densità di probabilità  $\rho(p, q)$  in meccanica classica, adimensionalizzando la misura di Liouville spazio delle fasi mediante la costante di Planck  $\hbar$ . Ma si può capire fisicamente perchè viene fuori proprio tale costante? Supponiamo che il nostro sistema sia la particella nel box (un solo grado di libertà), la misura sullo spazio delle fasi sarà quindi  $\frac{dpdq}{h}$  mentre la traiettoria: Potremmo chiederci quanto vale l'area racchiusa dall'orbita. Per ogni valore



dell'energia  $E$ , tale grandezza è data dall'*azione*:

$$J(E) = \oint pdq = 2d\sqrt{2mE}$$

In questo caso i valori dell'energia sono discreti:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} n^2$$

e possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} J(E_n) &= 2d\sqrt{2m \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} n^2} = nh \\ \Rightarrow J(E_1) &= h; \quad J(E_2) = 2h; \quad \dots \end{aligned}$$

dunque ogni stato possibile dell'energia occupa una area multipla di  $h$ . Per l'oscillatore armonico risulta  $J(E) = 2\pi \frac{E}{\omega}$ , ma sappiamo che quantisticamente

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

$$\Rightarrow J(E) = (n + \frac{1}{2})h$$

Questo risultato è generale, e vale per tutti i sistemi integrabili, ovvero in cui l'hamiltoniana può essere scritta in un opportuno sistema di coordinate, le *variabili azione-angolo*:

$$H = H(J_1, \dots, J_n)$$

In questi casi, nel limite semiclassico (ovvero all'ordine più basso in  $\hbar$ ) esiste una regola di quantizzazione che si esprime sempre come:

$$J_k = (n_k + \alpha_k)h$$

dove  $n_k = 1, 2, \dots$  e  $\alpha_k$  è il cosiddetto *indice di Maslow*. Dunque, per una classe generale di sistemi (i sistemi integrabili), fare la traccia è equivalente a integrare su un volume continuo, ma si deve tenere conto della natura quantistica del problema e contare correttamente gli stati. Sempre a proposito di conteggi, il fattore  $\frac{1}{N!}$  (per il corretto conteggio degli stati) non è interessato dal limite classico, dunque è presente sia nella trattazione quantistica finora effettuata, sia nella trattazione classica che ne deriva.

—>**30/4/08**<—

Consideriamo la matrice densità per un sistema di bosoni o fermioni:

$$\rho_F^B(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_n) = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^P \rho_D(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, P\vec{x}'_1, \dots, P\vec{x}'_n)$$

Nel caso particolare di particelle libere distinguibili abbiamo già osservato che la trattazione canonica equivale a quella classica:

$$\rho_{wD}(p, q) = e^{-\beta H(p)} = e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}}$$

Nel caso di bosoni e fermioni tuttavia, la funzione di Wigner non è più così semplice; si trova infatti (**Conti: appendice dello Huang**):

$$\rho_F^B(p, q) = \frac{1}{N!} e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} \sum_P (\pm 1)^P \left[ \underbrace{f(\vec{r}_1 - P\vec{r}_1) \dots f(\vec{r}_N - P\vec{r}_N)}_{N \text{ termini}} \right]$$

dove le funzioni  $f$  sono definite da:

$$f(\vec{x}) = e^{-\frac{\pi x^2}{\lambda^2}}$$

e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda termica. Tra tutte le permutazioni  $P$  possibili c'è anche quella identica che non contiene  $\hbar$ ; infatti  $\hbar$  è contenuto in  $\lambda$ , ma nel caso della permutazione identica si ha che tutte le  $f$  sono valutate per  $\vec{x} = 0$ , da cui  $f(\vec{0}) = 1$ ). La funzione di Wigner si riscrive come:

$$\rho_{wF}^B = \frac{1}{N!} e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} \left\{ 1 + \sum_P' (\pm 1)^P \prod_{i=1}^N f(\vec{r}_i - P\vec{r}_i) \right\}$$

ovvero il risultato è della forma "termine classico + contributo quantistico". Riordiniamo adesso tutte le permutazioni in numero crescente di particelle scambiate:

$$\sum_P (\pm 1)^P \prod_{i=1}^N f(\vec{r}_i - P\vec{r}_i) = \pm \sum_{i < j} f_{ij}^2 + \sum_{i,j,k} f_{ij} f_{ik} f_{jk} \pm \dots$$

$$f_{ij} \equiv f(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

Consideriamo ad esempio tre particelle, e tutte le permutazioni che scambiano due di esse:

$$P_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \quad P_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \quad P_3 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \prod_{i=1}^3 f(\vec{r}_i - P_1 \vec{r}_i) = f(\vec{r}_1 - \vec{r}_1) f(\vec{r}_2 - \vec{r}_3) f(\vec{r}_3 - \vec{r}_2) = [f(0)]^1 f(\vec{r}_2 - \vec{r}_3) f(\vec{r}_3 - \vec{r}_2) = [f(0)]^1 (f(\vec{r}_2 - \vec{r}_3))^2$$

Analogamente per  $P_2$  e  $P_3$ :

$$\prod_{i=1}^3 f(\vec{r}_i - P_2 \vec{r}_i) = [f(0)]^1 (f(\vec{r}_1 - \vec{r}_3))^2$$

$$\prod_{i=1}^3 f(\vec{r}_i - P_3 \vec{r}_i) = [f(0)]^1 (f(\vec{r}_1 - \vec{r}_2))^2$$

Se le sommiamo, otteniamo:

$$\sum_{j=1}^3 \prod_{i=1}^3 f(\vec{r}_i - P_j \vec{r}_i) = (f(\vec{r}_1 - \vec{r}_3))^2 + (f(\vec{r}_2 - \vec{r}_3))^2 + (f(\vec{r}_1 - \vec{r}_2))^2 = \sum_{i < j} (f(\vec{r}_i - \vec{r}_j))^2 = \sum_{i < j} f_{ij}^2$$

Possiamo stimare questi termini, considerando che per un sistema omogeneo di densità numerica  $n$ , la distanza tipica  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  tra i suoi costituenti è  $\bar{r} \sim n^{-1/3}$ . Se  $N_s$  è il numero di particelle scambiate da una permutazione, ogni termine dello sviluppo sarà della forma:

$$[f(0)]^{N-N_s} [f(\bar{r})]^{N_s}$$

Data la forma delle funzioni  $f$ , in generale avremo:

$$\left[ e^{-\left(\frac{\bar{r}}{\lambda}\right)^2} \right]^{N_s} = e^{-2\left(\frac{\bar{r}}{\lambda}\right)^2}, e^{-3\left(\frac{\bar{r}}{\lambda}\right)^2}, e^{-4\left(\frac{\bar{r}}{\lambda}\right)^2}, \dots$$

ovvero i termini di ordini successivi sono esponenzialmente depressi, se la quantità  $\frac{\bar{r}}{\lambda}$  è maggiore di 1; questo accade nel limite classico, in cui  $\lambda \ll \bar{r}$ . Tale condizione si traduce in termini della densità numerica e della lunghezza d'onda termica nella disuguaglianza:

$$\frac{n^{-2/3}}{\lambda^2} \gg 1$$

ovvero il limite classico si può avere per piccole densità, grandi temperature, o entrambe le cose.

**Osservazione:** il procedimento è equivalente per bosoni e fermioni.

Consideriamo adesso l'effetto della prima correzione. Siamo in una condizione per cui  $\frac{\bar{r}}{\lambda} \gg 1$ , per cui possiamo scrivere:

$$1 + \sum_P (\pm 1)^P \prod_i f(\vec{r}_i - P\vec{r}_i) \simeq 1 + \sum_{i < j} f_{ij}^2$$

Ora, trascurando i termini di ordine superiore possiamo scrivere:

$$1 + \sum_{i < j} f_{ij}^2 \simeq \prod_{i < j} (1 \pm f_{ij}^2) =$$

che formalmente si può riscrivere:

$$= e^{-\beta \sum_{i < j} \tilde{v}_{ij}}$$

dove

$$\tilde{v}_{ij} = -K_B T \log(1 \pm f_{ij}^2) = -K_B T \log(1 \pm e^{-2\pi \left(\frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{\lambda}\right)^2})$$

Dunque la distribuzione di probabilità è quella classica più un termine attribuibile ad una sorta di "energia potenziale". Non è una energia potenziale vera e propria perchè dipende dalla temperatura, ma ci permette di fare alcune considerazioni: quando non è possibile trascurare del tutto gli effetti quantistici, compare una sorta di attrazione (bosoni) o repulsione (fermioni) residua. Ovviamente questo è valido solo quando si consideri esclusivamente il primo termine; questa interpretazione è dovuta a Uhlenbeck (1932).

Che succede invece se le particelle sono quantistiche e interagiscono? I conti sono più complicati ma portano ad un risultato formalmente uguale:

$$\rho_w(p, q) = \frac{1}{N!} e^{-\beta H(p, q)} \{1 + C(\lambda)\}$$

Il fattore  $\frac{1}{N!}$ , volendo, può anche essere incluso nella misura del sistema:

$$\frac{d^{\alpha N} p d^{\alpha N} q}{N! h^N}$$

dove  $\alpha$  è il numero di gradi di libertà di ogni particella. L'entropia di informazione diventa:

$$h = -Tr(\rho \log \rho) \rightarrow -\frac{1}{c} \int d^N p d^N q \rho \log \rho$$

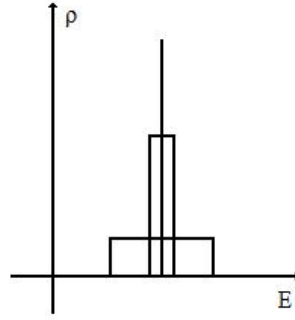
ovvero è un funzionale di  $\rho(p, q)$ . I vari insiemi statistici si ottengono risolvendo il problema di massimo dell'entropia di informazione nella classe di funzioni dell'hamiltoniana sempre positive. Ancora una volta si avrà che la minima informazione (stato puro) corrisponde a  $\rho = \text{cost}$ , mentre l'insieme microcanonico, che seleziona una piccola fetta di spazio delle fasi, si ottiene come:

$$\rho = \begin{cases} \text{costante}, & \text{se } H(p, q) \in [E - \Delta E, E + \Delta E]; \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases}$$

Diversamente dal caso quantistico, classicamente nessuno ci vieta di pensare che l'energia possa essere fissata: ci sarà comunque una indeterminazione sull'energia dovuta a motivi strumentali ma non sono presenti indeterminazioni di fondo dovute a principi di indeterminazione. Se immaginiamo una distribuzione di

probabilità normalizzata via via che questa si picca sempre di più attorno a un valore fissato dell'energia, e otteniamo una distribuzione a delta di Dirac:

$$\rho(p, q) = \frac{1}{\omega} \delta(H(p, q) - E)$$



La (iper)superficie ad energia costante è data da:

$$\Sigma_E = \{(p, q) | H(p, q) = E\}$$

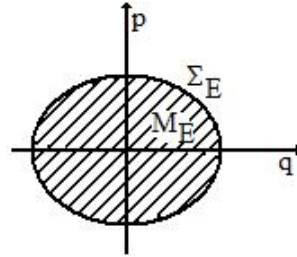
e la densità degli stati è definita da:

$$\Omega(E) = \frac{1}{C} \int d^N p d^N q \delta(H(p, q) - E)$$

$\Sigma_E$  è una sottovarietà di codimensione 1 nello spazio delle fasi. Chiameremo  $M_E$  l'insieme racchiuso dalla superficie  $\Sigma_E$ :

$$M_E = \{(p, q) | H(p, q) \leq E\}$$

dunque  $\Sigma_E = \partial M_E$ . Nel caso dell'oscillatore armonico si ha



Il volume di  $M_E$  sarà dato da:

$$\Omega(E) = \frac{1}{C} \int_{M_E} dp dq = \frac{1}{C} \int_M dp dq \theta(E - H(p, q))$$

Dove  $\theta$  è la funzione di Heaviside. In realtà sappiamo che la  $\delta$  e la  $\theta$  non sono indipendenti, in quanto  $\frac{\partial \theta}{\partial E} = \delta$ , dunque:

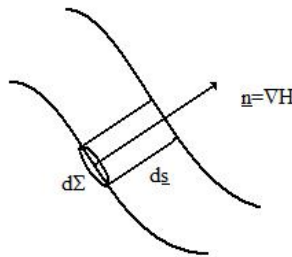
$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{C} \int_M dp dq \frac{\partial}{\partial E} \theta(E - H(p, q)) = \frac{1}{C} \int_M dp dq \frac{\partial}{\partial E} \delta(E - H(p, q)) = \omega(E)$$

**Osservazione:** abbiamo indicato la dipendenza esplicita soltanto dall'energia, ma  $\Omega$  in generale può dipendere anche dal volume del sistema.

É possibile anche scrivere direttamente  $\Omega(E)$  come integrale sulla superficie ad energia costante. Si parte dal fatto che se  $dE$  è infinitesimo, si può scrivere:

$$\omega(E)dE = \Omega(E + dE) - \Omega(E)$$

ma  $\Omega(E + dE) - \Omega(E)$  è il volume contenuto tra le due superfici  $\Sigma_E$  e  $\Sigma_{E+dE}$ . Definiamo quindi un elemento di volume generico:



Da cui:

$$\omega(E)dE = \int_{\Sigma_E} ds d\Sigma$$

La differenza di energia è  $dE = \nabla H \cdot d\vec{s}$ , ma siccome i due vettori hanno stessa direzione, risulta  $dE = |\nabla H|ds$ , quindi:

$$ds = \frac{dE}{|\nabla H|}$$

$$\Rightarrow \omega(E)dE = dE \int_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\nabla H|} \Rightarrow \omega(E) = \int_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\nabla H|}$$

L'entropia microcanonica si scrive come:

$$S_\omega(E) = K_B \log \left( \frac{\omega(E)}{\omega_0} \right)$$

dove il denominatore  $\omega_0$  è stato aggiunto poichè  $\omega(E)$  è una grandezza dimensionale: le dimensioni di  $\omega(E)$  sono date dalla  $\delta(H(p, q) - E)$ . É possibile anche definire l'entropia come:

$$S_\Omega(E) = K_B \log \Omega(E)$$

Le due definizioni sono entrambe lecite perchè quando il numero di dimensioni del sistema diventa molto grande il volume della palla  $M_E$  tende a coincidere col volume della superficie  $\Sigma_E$ . Poichè in base all'entropia è possibile definire una temperatura, ne avremo due:

$$T_\omega = \left( \frac{\partial S_\omega}{\partial E} \right)^{-1}$$

$$T_\Omega = \left( \frac{\partial S_\Omega}{\partial E} \right)^{-1}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_\Omega}{\partial E} &= K_B \frac{\partial}{\partial E} \log \Omega(E) = \frac{K_B}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} = \frac{K_B \omega(E)}{\Omega(E)} \\ &\Rightarrow K_B T_\Omega = \frac{\Omega(E)}{\omega(E)}\end{aligned}$$

Se consideriamo la differenza tra le due entropie:

$$\begin{aligned}S_\omega - S_\Omega &= K_B \log \left( \frac{\omega(E)}{\omega_0} \right) - K_B \log \Omega(E) = K_B \log \left( \frac{\omega(E)}{\omega_0 \Omega(E)} \right) = K_B \log \left( \frac{1}{\omega_0 T_\Omega} \right) \\ &\Rightarrow \frac{S_\omega - S_\Omega}{\partial E} = \frac{1}{T_\omega} - \frac{1}{T_\Omega} = -K_B \frac{1}{T_\Omega} \frac{\partial \frac{1}{T_\Omega}}{\partial E}\end{aligned}$$

Se le due entropie sono entrambe buone entropie, dovrà esistere la densità di entropia nel limite termodinamico, dunque le due temperature  $T_\omega$  e  $T_\Omega$  saranno di ordine (????). Nel limite termodinamico quindi le due temperature coincidono.

—>5/5/08<—

Invertendo la relazione tra le temperature, è possibile trovare un'espressione per la capacità termica  $\frac{\partial E}{\partial T}$ :

$$C_V = K_B \left( 1 - \frac{T_\Omega}{T_\omega} \right)^{-1}$$

Un caso importante è rappresentato dai sistemi con hamiltoniana della forma:

$$H(p, q) = K(p) + V(q) = \sum_{i=1}^N + V(q_1, \dots, q_N)$$

In tal caso si dimostra che vale:

$$K_B T_\Omega = 2 \frac{\langle K \rangle}{N}$$

dove  $N$  è il numero di gradi di libertà del sistema (in una dimensione coincide col numero di particelle). Nel caso in cui usiamo  $T_\Omega$  questo è vero per ogni  $N$ , mentre se usiamo  $T_\omega$  vale solo per  $N$  grande; in ogni caso vediamo che  $T_\omega$  coincide con l'espressione cinetica della temperatura, ed è per questo la temperatura più naturale da usare. In realtà è possibile trovare più di una funzione il cui valore di aspettazione è legato alla temperatura, e questa proprietà diventa utile quando si devono fare simulazioni numeriche. Per sistemi semplici si ha anche una espressione per il calore specifico:

$$c_V = \frac{C_V}{N} = [N - (N - 2) \langle K \rangle \langle K^{-1} \rangle]^{-1}$$

Della precedente espressione si può dare uno sviluppo asintotico per  $N$  grande:

$$c_V \rightarrow \left[ 2 - N \frac{\langle K^2 \rangle - \langle K \rangle^2}{\langle K \rangle^2} \right]^{-1}$$

Nel caso semplice di particelle interagenti è possibile fattorizzare la misura dello spazio delle fasi isolando  $p$  e  $q$  (questo è facile nel microcanonico), e scrivendo la funzione di distribuzione  $\rho_{mc}$  come prodotto di una parte cinetica e una configurazionale:

$$\rho_{mc} = \rho_{cin} \rho_{conf}$$



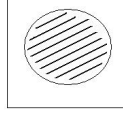


Figura 2: Regione ad energia  $V(q) < E$

$$\rho_{conf} \sim [E - V(q)]^{\frac{N}{2}-1} \theta(E - V(q))$$

Questo in qualche modo è una proiezione della superficie ad energia costante sullo spazio delle configurazioni:

Le varie regioni vengono pesate dal termine  $[E - V(q)]^{\frac{N}{2}-1}$ . Per costruire l'insieme canonico possiamo partire dal postulato fondamentale, massimizzando l'entropia al solito modo e alla fine otteniamo:

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(p, q)}$$

dove  $Z$  è la funzione di partizione:

$$Z = \frac{1}{C} \int dp dq e^{-\beta H(p, q)}$$

La relazione tra la funzione di partizione e la termodinamica è la solita; ricordiamo qual'è la relazione tra il valore di aspettazione dell'hamiltoniana e la sua fluttuazione:

$$\langle H \rangle = \frac{1}{Z} \int dp dq H e^{-\beta H}$$

se prendiamo la derivata rispetto a  $\beta$  di tale valore di aspettazione:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \langle H \rangle = \frac{1}{Z^2} \left[ -Z \int dp dq H^2 e^{-\beta H} + \left( \int dp dq H e^{-\beta H} \right)^2 \right] = -[\langle H^2 \rangle - (\langle H \rangle)^2]$$

allora la fluttuazione quadratica media:

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

questo è interessante perchè  $-\frac{\partial}{\partial \beta} = K_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$ , e  $\frac{\partial H}{\partial T} = C_V$ , da cui:

$$C_V = \frac{\langle H^2 \rangle - (\langle H \rangle)^2}{K_B T^2}$$

Nel microcanonico la capacità termica era legata alle fluttuazioni della temperatura, mentre stavolta è legata alle fluttuazioni di energia totale. É importante sottolineare che per definizione la capacità termica nel canonico è una grandezza non negativa, dunque sistemi descritti dal canonico presentano capacità termica maggiore o uguale a zero; nel microcanonico viceversa non c'era nessun vincolo di positività, e le due

espressioni della capacità termica sono completamente diverse. È immediato osservare che se l'hamiltoniana è della forma  $H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + V(q)$ , anche nel canonico si ha:

$$K_B T = \frac{2\langle K \rangle}{N}$$

Dunque c'è una grossa differenza: per sistemi  $K + V$ , nel canonico e nel microcanonico abbiamo la stessa espressione esplicita della temperatura, ma capacità termiche diverse. Questo è dovuto al fatto che la temperatura è direttamente connessa ad un valor medio, che può anche avere la stessa espressione cambiando insieme, mentre la capacità termica è legata alle fluttuazioni, che viceversa è impossibile che siano uguali: anche nel limite termodinamico insiemi diversi presenteranno in generale proprietà di fluttuazione diverse.

**Osservazione:** se la capacità termica è una grandezza estensiva, significa che esiste il limite:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{C_V}{N} = c_V$$

dunque poichè nel canonico abbiamo che:

$$C_V = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{KT^2}$$

questo significa che la grandezza  $\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$  è di ordine  $N$  per  $N$  grande. Se la dividiamo per  $\langle H \rangle^2$ :

$$\frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\langle H \rangle^2} \sim O\left(\frac{1}{N}\right)$$

dunque nel canonico, in generale, quando il numero di gradi di libertà del sistema è grande, l'energia (che in media è fissata) tende a smettere di fluttuare; in altre parole, il valor medio dell'energia del canonico arriva a coincidere con l'energia del microcanonico, e i due insiemi statistici sembrerebbero equivalenti. Vedremo in seguito che questo non è sempre vero.

La capacità termica è una di quelle funzioni dette *funzioni di risposta*: danno informazione su come il sistema reagisce a perturbazioni esterne. In linea di principio si potrebbe sempre definire come  $\frac{\partial E}{\partial T}$ , ma come abbiamo visto risulta legata a proprietà di equilibrio del sistema, le fluttuazioni. Questo comportamento è comune a tutte le funzioni di risposta, ed è un esempio del *teorema di fluttuazione-dissipazione*.

## Insiemi generalizzati

Abbiamo visto che possiamo definire insiemi dove esiste una grandezza estensiva che può essere scambiata tra il sistema e l'esterno; corrispondentemente esiste una grandezza intensiva che viceversa resta fissata. Se  $X$  è una grandezza estensiva qualsiasi, la distribuzione di probabilità per tale sistema è data da:

$$\rho(p, q) = e^{-\frac{fX(q, p)}{KT}}$$

dove  $f$  è la grandezza intensiva corrispondente. Si ha:

$$\frac{\partial S}{\partial X} = -\frac{f}{T}$$

**Esempio:** insieme P-T. L'energia può essere scambiata ma il volume del sistema può variare; la grandezza intensiva collegata al volume è la pressione:

$$\rho_{P-T} = e^{-\beta(H+PV)}$$

Per il grancanonico invece, dove quello che può variare è il numero di particelle del sistema  $N$ :

$$\rho_{gc} = e^{-\beta(H+\mu N)}$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\mu}{T}$$

Anche in questi casi si può mostrare che vale il teorema di fluttuazione-dissipazione, ovvero valgono relazioni del tipo:

$$\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = -K_B T \frac{\langle X \rangle}{f}$$

Ad esempio nel caso dell'insieme  $P - T$ :

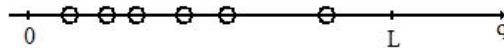
$$\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2 = K_B T \frac{\langle V \rangle}{P} = K_B T V K_T$$

dove  $K_T$  è la compressibilità isoterma ed è definita da:

$$K_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$$

## Sistemi unidimensionali: sfere dure

Consideriamo un sistema di particelle in una dimensione, interagenti mediante un potenziale repulsivo a sfere dure.



Il sistema vive su una retta tra le coordinate 0 ed  $L$ , ed è risolubile semplicemente ed esattamente sia in meccanica statistica classica che quantistica; quindi doppia utilità: oltre a far vedere un esempio di sistema interagente, permette anche di fare confronti tra le due descrizioni. Consideriamo un'hamiltoniana della forma:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N v(q_{i+1} - q_i)$$

I potenziali della forma  $\sum_{i=1}^N v(q_{i+1} - q_i)$  rappresentano una classe molto più ampia di quelli che andremo a studiare, e vengono detti potenziali di *interazione a primi vicini*. Nel nostro caso, il potenziale è a barriera infinita:

$$v(x) = \begin{cases} +\infty, & \text{se } |x| < 2a; \\ 0, & \text{se } |x| \geq 2a. \end{cases}$$

La trattazione classica del problema nell'insieme canonico, poichè l'hamiltoniana è della forma  $H = T + V$ , prevede una funzione di partizione fattorizzata nei due contributi cinetico e configurazionale:

$$Z = Z_k Z_c$$

la parte cinetica si ottiene risolvendo una serie di integrali gaussiani, ed è data da:

$$Z_k = (\lambda(\beta))^{-N}$$

La funzione  $\lambda(\beta)$  assume il significato di lunghezza d'onda termica *solo* nel caso quantistico. A meno di normalizzazione, per la parte configurazionale si ha:

$$Z_c \sim \int dq_1 \dots dq_N e^{-\beta V(q_1, \dots, q_N)}$$

Su quale regione di  $\mathbb{R}^N$  stiamo integrando? Poichè l'interazione è a sfere dure impenetrabili, la successione iniziale delle  $N$  particelle resterà immutata durante tutta l'evoluzione del sistema, e se supponiamo di numerarle opportunamente la regione  $R$  su cui integriamo diventa:

$$R = \{(q_1, \dots, q_N) \in \mathbb{R}^N | 0 \leq q_1 \leq q_2 \leq \dots \leq q_N \leq L\}$$

Si potrebbe pensare di includere nella trattazione le  $N!$  permutazioni che possiamo fare sulle particelle iniziali, ma in tal caso avremmo comunque un fattore  $\frac{1}{N!}$  per il giusto conteggio e i due contributi si eliderebbero (?). La parte configurazionale si scrive come:

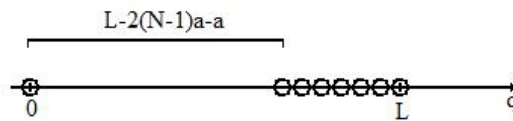
$$Z_c = \int_R e^{-\beta V(q_1, \dots, q_N)}$$

ma nel nostro caso:

$$e^{-\beta V} = \begin{cases} 0, & \text{se } |q_i - q_{i-1}| < 2a; \\ 1, & \text{altrimenti.} \end{cases}$$

dunque l'integrale si riduce ad un integrale su  $\mathbb{R}^N$  della funzione 1, ed eliminiamo le regioni dove il contributo è nullo:

$$Z_c = \int_a^{L-2(N-1)a-a} dq_1 \int_{q_1+a}^{L-2(N-2)a-a} dq_2 \dots \int_{q_{i-1}+a}^{L-2(N-i)a-a} dq_i \dots \int_{q_{N-1}+a}^{L-a} dq_N$$



Sospettiamo ci sia un cambio di variabile vantaggioso, infatti se introduciamo le nuove variabili:

$$q_i \rightarrow \xi_i = q_i - q_{i-1} \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$$q_1 = \xi_1$$

abbiamo:

$$dq_i = d\xi_i$$

$$\min \xi_i = a$$

$$\max \xi_i = L - a - (N - 1)a = L - Na$$

da cui la funzione di partizione:

$$Z_c = \int_a^{L-Na} d\xi_1 \cdots \int_a^{L-Na} d\xi_i \cdots \int_a^{L-Na} d\xi_N = \left[ \int_a^{L-Na} d\xi \right]^N = [L - Na - a]^N$$

Se siamo interessati a studiare il sistema come sistema termodinamico, ci interesserà il caso in cui  $N$  è grande. Contemporaneamente vorremmo che la densità del sistema resti fissata, dunque  $L$  sarà della forma:

$$L = lN$$

dove  $l$  è una costante. Allora  $L - Na = N(l - a)$ , e il risultato è:

$$Z_c = [L - Na - a]^N = \left[ N(l - a - \frac{a}{N}) \right]^N$$

Se  $N \rightarrow \infty$ ,  $\frac{a}{N} \rightarrow 0$  e possiamo trascurarlo, dunque:

$$Z_c = [N(l - a)]^N \equiv [V - V_{ex}]^N$$

dove  $V_{ex}$  è il volume escluso dalla regione  $R$  iniziale. Il risultato è analogo a quello del gas perfetto ma con una correzione: la parte configurazionale porta un contributo di volume escluso. Vediamo come questo sistema si può risolvere anche nell'insieme  $P - T$ ; se fissiamo la pressione il volume varia, ma la parte cinetica della funzione di partizione resta invariata. Nel caso dell'insieme  $P - T$ , il peso era  $e^{-\beta PV}$ , e poichè il volume del sistema può variare, le posizioni delle particelle non saranno più limitate tra i valori  $o$  ed  $L$ . Se ci mettiamo nel sistema di riferimento della prima particella, il volume  $V$  è pari alla coordinata  $q_N$  dell'ultima particella, e si ha:

$$Z_c = \int_a^\infty dq_1 \int_{a+q_1}^\infty dq_2 \cdots \int_{a+q_{N-1}}^\infty dq_N e^{-\beta P q_N}$$

Ancora una volta effettuiamo il cambio di variabile  $x_i = q_i - q_{i-1}$ :

$$\Rightarrow q_N = \sum_{i=1}^N \xi_i$$

$$e^{-\beta P q_N} = e^{-\beta P \sum_{i=1}^N \xi_i} = e^{-\beta P \xi_1} \cdots e^{-\beta P \xi_N}$$

$$\Rightarrow Z_c = \left[ \int_a^\infty d\xi e^{-\beta P \xi} \right]^N$$

Se reintroduciamo la parte cinetica:

$$Z = Z_K Z_c = \lambda^{-N} \left[ \int_a^\infty \infty e^{-\beta P \xi} \right]^N = \lambda^{-N} \left( \frac{K_B T}{P} e^{-\frac{P a}{K_B T}} \right)^N$$

Per l'insieme  $P - T$  vale la formula

$$V = -\frac{\partial}{\partial(\frac{P}{K_B T})} \log Z$$

allora l'equazione di stato diventa:

$$V = N \left( \frac{KT}{P} + a \right) \\ \Rightarrow P(V - Na) = KT$$

che è l'equazione di stato per il gas perfetto, con una correzione di tipo Van Der Waals.

**Osservazione:** il modello di "pallottoliere" classico che abbiamo appena studiato non è molto interessante, a differenza della sua controparte quantistica. La cosa interessante del modello classico (*gas di Tonks*, 1936), è che è valido per un qualsiasi sistema che abbia una hamiltoniana della forma  $T + V(q)$  dove  $V(q) = \sum_{i=1}^N v(q_{i+1} - q_i)$ , ovvero sia un sistema di particelle impenetrabili, ed interazione solo tra primi vicini. Una volta imposti tali vincoli, la funzione  $v(x)$  può essere qualsiasi, a patto che sia sufficientemente regolare in modo che abbia senso scrivere l'integrale:

$$Z = \lambda^{-N} \left[ \int_0^L d\xi e^{-\beta v(\xi)} \right]^N$$

È interessante perchè anche nel caso  $P - T$  si ha un risultato analogo:

$$Z = \lambda^{-N} \left[ \int_0^\infty d\xi e^{-\beta v(\xi)} \right]^N$$

Dunque traiamo le seguenti conclusioni:

1. Si può affermare che la soluzione è esatta, qualunque sia il problema; infatti un integrale in una dimensione si può sempre risolvere, nel senso che è possibile trovare algoritmi per la risoluzione numerica degli integrali con precisione arbitraria. Quindi la meccanica statistica di un sistema di particelle classiche con interazione a primi vicini si risolve sempre esattamente.
2. Le due funzioni di partizione nel caso del canonico e nel caso del  $P - T$  sono esattamente le stesse, a meno di sostituire:

$$v(x) \rightarrow v(x) + Px$$

cioè assumiamo che nell'hamiltoniana ci sia una forza costante data dalla pressione.

Il caso limite di questi sistemi si ha quando i gradi di libertà del sistema sono localizzati spazialmente (reticolo); in tal caso se l'interazione è tra primi vicini il problema si risolve sempre in questo modo.

—>6/5/08<—

Abbiamo studiato il sistema classico di particelle interagenti descritte da un'hamiltoniana del tipo:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N v(q_i - q_{i-1})$$

dove  $v(x)$  è un potenziale della forma:

$$v(x) = \begin{cases} +\infty, & \text{se } |x| < a; \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases}$$

Tale problema si può risolvere anche nel caso quantistico, modificando in questo modo le ipotesi: studieremo adesso particelle quantistiche (quindi bosoni o fermioni) identiche, in una dimensione, puntiformi, e interagenti mediante un potenziale a delta di Dirac:

$$v(x) = \delta(x)$$

Sia nel caso di bosoni che di fermioni non considereremo lo spin, ovvero supporremo che i gradi di libertà di spin siano congelati ad un certo valore che non cambia durante l'evoluzione del nostro sistema.

- **Fermioni:** se abbiamo  $N$  fermioni non interagenti, possiamo scrivere la loro funzione d'onda come prodotto antisimmetrizzato di  $N$  autofunzioni di particella singola. Il modo più semplice è scrivere tale funzione d'onda sotto forma di determinante:

$$\psi(x_1, \dots, x_n) = \det \begin{bmatrix} f_1(x_1) & \cdot & \cdot & f_1(x_n) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ f_n(x_1) & \cdot & \cdot & f_n(x_n) \end{bmatrix}$$

dove ciascuna delle  $f_i$  è una funzione d'onda di singola particella libera. In tal modo, sfruttando le proprietà del determinante la funzione d'onda complessiva ha le corrette proprietà di antisimmetria sotto scambio di particelle. Tale risultato è corretto soltanto nel caso di particelle non interagenti, quindi sembrerebbe non applicarsi al nostro caso; in realtà l'hamiltoniana del sistema si può scrivere come:

$$H = \sum_j H_j(x_j)$$

dove  $H_j f_j = E_j f_j$ ; l'interazione consiste in un muro di spessore nullo, che annulla la funzione d'onda totale nel caso in cui  $x_i = x_j$ , ovvero quando due fermioni si trovano nello stesso punto. Però due fermioni non possono mai trovarsi nello stesso punto per il principio di Pauli, quindi avremmo sempre  $x_i \neq x_j$  anche senza la delta. Dunque, per un sistema di fermioni, mettere nell'hamiltoniana un potenziale a delta di Dirac o non metterlo è assolutamente indifferente, e un gas di fermioni liberi è equivalente ad un gas di fermioni con interazione a  $\delta$ . Sappiamo anche calcolare le autofunzioni di particella singola:

$$f_i = \begin{cases} \sin(k_i x), & \text{se } k_i \text{ è pari;} \\ \cos(k_i x), & \text{se } k_i \text{ è dispari.} \end{cases}$$

inoltre, poichè siamo in una scatola unidimensionale di lunghezza  $L$ , risulta che i  $k_i$  sono quantizzati e della forma  $k_n = \frac{n\pi}{L}$ ,  $n \in \mathbb{Z}$ . L'energia del sistema è allora:

$$E = E(k_1, \dots, k_n) = \hbar^2 \sum_{i=1}^N \frac{k_i^2}{2m}$$

- **Bosoni:** se consideriamo un sistema di bosoni, non abbiamo più la richiesta di antisimmetria sulla funzione d'onda, ma resta il potenziale a delta di Dirac e il fatto che la funzione d'onda complessiva si deve annullare se  $x_i = x_j$ . L'unico modo (in una dimensione) per costruire una funzione d'onda che soddisfi queste richieste è prendere la stessa funzione d'onda del caso dei fermioni, a meno di un fattore

di fase  $\pm 1$ . Poichè l'hamiltoniana è la stessa, anche lo spettro sarà lo stesso, e il sistema si comporterà esattamente come nel caso dei fermioni. Questo effetto singolare viene chiamato *fermionizzazione dei bosoni* e fu predetto negli anni '40 da Girardeau; una verifica sperimentale di questo comportamento si è avuta nel 2004, in un esperimento condotto da Paredes e pubblicato su Nature nel 2004. Osserviamo comunque che nel prendere la traccia dell'operatore  $e^{-\beta H}$  si deve tener di conto anche della degenerazione di ogni stato, e mentre per i fermioni il numero di occupazione dello stato  $E_i$  può essere soltanto 0 o 1, quello dei bosoni è arbitrario quindi in generale anche se il comportamento è lo stesso le funzioni di partizione del caso bosonico e fermionico saranno diverse. Dunque, anche se dal punto di vista dello spazio degli impulsi le proprietà restano quelle bosoniche, guardando solo le proprietà spaziali non è possibile distinguere bosoni da fermioni.

La differenza sostanziale tra il sistema unidimensionale in meccanica statistica classica e quantistica sta nel fatto che nel caso classico siamo riusciti a trovare una forma esplicita ed "esatta" (ovvero calcolabile con una precisione arbitraria) della soluzione per una classe intera di potenziali, quelli della forma  $v(q)$  che rappresentano una interazione tra primi vicini. Nel caso quantistico, se si vuole calcolare ad esempio la funzione di partizione canonica:

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta H}) = \sum_{\{i\}} e^{-\beta E_i}$$

è necessario conoscere sia lo spettro che la degenerazione dei livelli, anche se in linea di principio non è richiesto conoscere l'evoluzione temporale del sistema. L'uguaglianza formale tra la meccanica statistica classica e quella quantistica si vede bene nel caso di modelli classici con variabili discrete, ad esempio il modello di Ising; la funzione di partizione si scrive in questo caso come:

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta H(\sigma)}$$

e anche se tale espressione si presta benissimo ad essere trasformata in una traccia su tutti gli stati di spin dell'operatore  $e^{-\beta H}$ , nel caso quantistico non si può comunque andare avanti senza conoscere gli stati stazionari  $|E\rangle$  dell'energia. Inoltre, mentre nel caso classico in generale è possibile trovare degli algoritmi di calcolo, nella meccanica statistica quantistica di sistemi interagenti questo in generale non è più vero, a meno di non considerare problemi scomponibili in una parte classica più correzioni quantistiche; in questo caso però si perde la possibilità di descrivere sistemi in cui gli effetti quantistici sono predominanti.

## Meccanica statistica e termodinamica

Abbiamo introdotto il formalismo degli insiemi statistici, con un postulato di "ragionevolezza" statistica che ci permette di costruire gli operatori densità nel caso quantistico e le densità di probabilità nel caso classico, e ci impedisce di utilizzare per la loro costruzione informazioni che non siano certe. Eventuali altre informazioni vengono aggiunte mediante la risoluzione del problema di massimo per l'entropia di informazione, con dei vincoli opportuni. Ma quando è ragionevole pensare che la descrizione della meccanica statistica nell'insieme microcanonico sia una buona descrizione? Prima di tutto il sistema deve essere all'equilibrio, che in questo caso significa anche assenza di correnti stazionarie: una corrente infatti implicherebbe la presenza di pozzi e sorgenti e non si potrebbe parlare di equilibrio (?). Inoltre la dinamica del sistema deve essere ergodica



(cioè le medie temporali e le medie d'insieme devono portare agli stessi risultati), e l'hamiltoniana non deve essere integrabile: se l'hamiltoniana è integrabile, vuol dire che è possibile trovare un cambio di coordinate in cui  $H(p, q) \rightarrow H(J_1, \dots, J_n)$ , dove le  $J_i$  sono costanti del moto. In questo caso la superficie di energia costante  $\Sigma_E$  nello spazio delle fasi è suddivisa nei cosiddetti *tori invarianti* (vedi applicazioni di Fasano): se partiamo su un toro ci rimaniamo per tutto il moto, e questo rende priva di significato la descrizione microcanonica, in cui siamo abituati a poter accedere a qualunque punto dello spazio delle fasi disponibile.

Il fatto di assumere che un sistema sia ben descrivibile dalla meccanica statistica all'equilibrio viene prima della stessa assunzione fatta in termini della termodinamica, ed è più generale. Infatti esistono sistemi per cui la descrizione termodinamica non è appropriata, e per i quali viceversa la meccanica statistica continua ad essere valida, mentre un sistema descrivibile termodinamicamente è anche descrivibile dalla meccanica statistica. Se adottiamo una descrizione microcanonica possiamo sempre decidere che l'entropia sia definita come

$$S = K_B \log \Omega(E)$$

oppure in una descrizione canonica (in cui ad essere fissata sia non la temperatura ma l'energia) possiamo definire la funzione

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z(E)$$

ed attribuirle il significato di energia libera; questo è sempre lecito perchè il postulato ci permette di identificare l'entropia  $S$  con  $K_B h$ , ma non è detto che l'hamiltoniana del sistema sia adatta per costruire entropie o energie libere corrette termodinamicamente.

Vedremo adesso una serie di condizioni che devono essere soddisfatte affinché  $S$  e  $F$  siano due buone funzioni termodinamiche, (che garantiscano ad esempio che la temperatura  $T$  ottenuta tramite di esse sia una temperatura termodinamica):

- 0) L'energia del sistema deve essere estensiva, ovvero deve esistere il limite:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \langle H \rangle = e$$

È il punto più importante, senza questo la termodinamica ce la scordiamo;

- 1)  $S$  e  $F$  devono essere grandezze estensive, ovvero esistono i limiti:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S_N(E) = s(e)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} F_N(T) = f(T)$$

In realtà ci sono casi in cui  $S$  può essere estensiva anche se l'energia non lo è, ma sono casi in cui ovviamente la termodinamica non funziona;

- 2) La densità di entropia  $s(e)$  deve essere una funzione convessa nella densità di energia  $e$ .

Le hamiltoniane dei sistemi che vogliamo descrivere tramite la meccanica statistica devono soddisfare queste condizioni. La condizione 1) ha a che fare con la possibilità di poter definire un comportamento termodinamico consistente sia nel caso di una descrizione microcanonica, che di una canonica, mentre la 2) ha a che

fare con l'equivalenza tra le due descrizioni. In altre parole, se 1) e 0) sono soddisfatte il sistema ammette limite termodinamico.

**Osservazione:** anche se è sempre stato sottinteso, nel limite termodinamico insieme a  $N \rightarrow \infty$  si richiede anche che la densità del sistema resti costante, ovvero

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{V}{N} = \text{cost}$$

Nel seguito considereremo tre tipi di sistemi:

1. Sistemi di particelle interagenti, ovvero sistemi descritti da hamiltoniane del tipo:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_n)$$

dove  $V(q_1, \dots, q_n)$  è un potenziale della forma:

$$V = \sum_{i < j} v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \sum_i v_0(\vec{r}_i)$$

Tali sistemi descrivono quasi tutto: fluidi, plasmi, particelle in interazione gravitazionale; sono esclusi da questa descrizione sistemi interagenti mediante forze dipendenti dalla velocità, come la forza di Lorentz o di attrito viscoso.

2. Sistemi i cui gradi di libertà dinamici sono localizzati in posizioni fisse dello spazio; sono un esempio le teorie di campo su reticolo, ovvero teorie in cui il campo è definito su un insieme discreto di punti (reticolo). L'hamiltoniana in questo caso non dipende più dalle variabili spaziali, ma da variabili dinamiche continue (in generale vettoriali)  $\vec{\phi}_i$  e dai loro momenti coniugati:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\pi_i^2}{2m} + V(\vec{\phi}_1, \dots, \vec{\phi}_N)$$

$$V = \sum_{\langle i, j \rangle} v_1(\vec{\phi}_i, \vec{\phi}_j) + \sum_{\langle\langle i, j \rangle\rangle} v_2(\vec{\phi}_i, \vec{\phi}_j) + \dots + \sum_i v_0(\vec{\phi}_i)$$

dove i vari addendi del potenziale descrivono le interazioni tra primi vicini ( $\langle i, j \rangle$ ), secondi vicini ( $\langle\langle i, j \rangle\rangle$ ) ecc. oppure *interazioni di placchetta* (ovvero interazioni di un punto reticolare con tutti gli 8 punti che lo circondano).

Tali sistemi sono adatti ad esempio a descrivere approssimazioni di alcune teorie di campo, oppure le proprietà magnetiche di un solido, o ancora le vibrazioni di un reticolo cristallino: ciascuna deviazione dall'equilibrio è una grandezza vettoriale e può interagire con le altre (fononi).

3. I gradi di libertà dinamici sono sempre localizzati spazialmente, ma stavolta sono descritti da variabili discrete; in questo caso perdono di significato i momenti coniugati e l'hamiltoniana ha la forma:

$$H = V(\vec{\phi}_1, \dots, \vec{\phi}_n)$$

Un esempio di questo tipo di sistemi è il modello di Ising; tale modello però rappresenta una idealizzazione troppo forte, e nessun sistema è ben descritto dall'hamiltoniana di Ising, tuttavia in alcuni casi particolari una descrizione volutamente errata può dare risultati corretti (e vabè).

Nei sistemi del terzo tipo la descrizione classica e quantistica sono molto differenti, al punto che spesso la descrizione quantistica non esiste proprio: nel caso classico, possiamo assumere che ci sia una parte cinetica standard, che si fattorizza nella funzione di partizione in un certo modo (che in generale si conosce), per cui la funzione di partizione completa sarà data dal prodotto di questa parte cinetica e di una parte configurazionale da calcolarsi tramite le variabili dinamiche discrete. Nel caso quantistico invece tale fattorizzazione crea casino a causa della non commutatività in generale delle variabili; ad esempio, se consideriamo un sistema di spin "classici" (ovvero trottole che girano) questo in generale non sarà il limite classico di un sistema di spin quantistici.

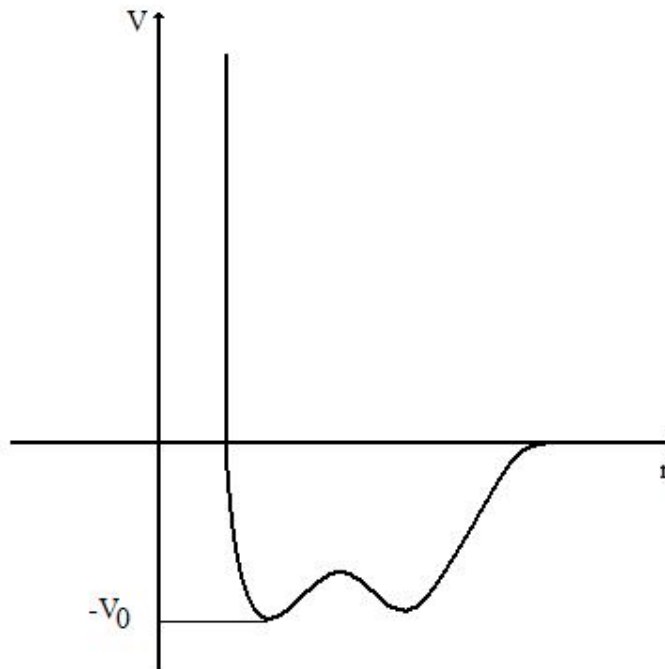
—>7/5/08<—

## Esistenza del limite termodinamico

Ci limiteremo alla classe di sistemi di particelle interagenti, e ai potenziali della forma:

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

detti anche potenziali di Van Hove, a cui si deve la trattazione di sistemi di questo tipo (1949). Inoltre la funzione potenziale deve essere di questo tipo:



ovvero:

- per  $r < r_0$   $V = +\infty$ ;
- per  $r > r_1$   $V = 0$ ;

- tra  $r_0$  e  $r_1$  il potenziale è attrattivo e inferiormente limitato; l'andamento può essere qualsiasi.

$$V(r) = \begin{cases} +\infty, & r < r_0; \\ -V_0 < V(r) < 0, & r_0 < r < r_1; \\ 0, & r > r_1. \end{cases}$$

Potenziali di questo tipo sono una sorta di modello "giocattolo" dei potenziali della materia condensata; vogliamo dimostrare che per questo tipo di potenziali esiste il limite termodinamico, in particolare per l'insieme canonico esisterà una funzione energia libera  $F(T)$  estensiva, e dunque una densità di energia libera  $f(T)$ .

Definiamo una successione di domini nello spazio  $D_j$ , di volume  $V_j$  e ognuno contenente un numero di particelle  $N_j$ . Tali volumi sono costruiti in modo che per ogni  $j$ :

$$\frac{N_j}{V_j} = n = \text{costante}$$

Se denotiamo la funzione di partizione del  $j$ -esimo volumetto con  $Z_j$ , la densità di energia libera si ottiene come:

$$f_j = -\frac{1}{N_j \beta} \log Z_j$$

Vogliamo dimostrare che esiste il limite

$$\lim_{j \rightarrow \infty} f_j = f(n, T)$$

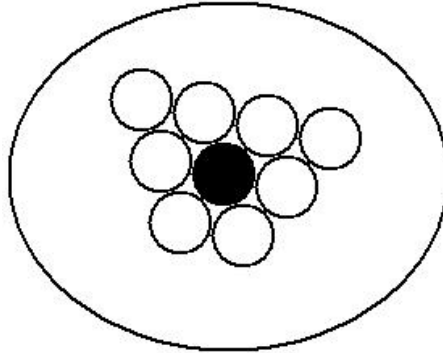
É utile scrivere esplicitamente  $Z_j$ :

$$Z_j = \lambda^{-3N_j} \frac{1}{N_j!} \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_{N_j} e^{-\beta \sum_{j < k} V(|\vec{r}_j - \vec{r}_k|)}$$

**Lemma 0.0.1.** *Il potenziale di Van Hove  $V$  soddisfa alla condizione di stabilità:*

$$\exists A > 0 |V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) > -NA$$

*Dimostrazione.* Poichè le particelle sono sfere dure e il raggio di azione del potenziale è limitato, c'è un numero finito di particelle che può interagire con una data particella. Questo numero è  $S \simeq \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3$ .



Siccome il potenziale è inferiormente limitato, possiamo scrivere:

$$\sum_{k=1}^N V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_k|) > -SV_0$$

Allora il potenziale totale, che non è nient'altro che la somma di tutti i contributi, si scrive:

$$V = \sum_{i < k} \sum_{k=1}^N V(|\vec{r}_i - \vec{r}_k|) > -SNV_0$$

□

A questo punto specifichiamo i domini: prenderemo scatole cubiche di spigolo  $l$ , con pareti di spessore finito  $\frac{r_0}{2}$ ; ovviamente  $l > \frac{r_0}{2}$ . Questo ha lo scopo di mettere più scatole l'una accanto all'altra, ed evitare che le particelle sul bordo possano toccarsi. Nella prima scatola,  $D_1$ , metteremo un numero  $N_1$  di particelle, in modo che  $\frac{N_1}{V_1} = n$ . La seconda scatola viene presa con modo che il suo lato sia  $l_2 = 2l_1 = 2l$ , e quindi il suo volume sia otto volte quello della scatola 1. Per la terza:

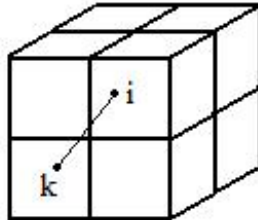
$$l_3 = 2l_2 = 4l_1 = 4l$$

dunque si avrà:

$$\begin{aligned} l_j &= 2l_{j-1} \\ N_j &= 8N_{j-1} \\ V_j &= 8V_{j-1} \\ \Rightarrow \frac{N_j}{V_j} &= \frac{N_1}{V_1} = n \end{aligned}$$

Dobbiamo dimostrare che esiste il limite delle  $f_j$ . Basterà dimostrare che la successione è monotona decrescente e limitata inferiormente.

- **Monotonia:** ogni dominio  $D_j$  è costituito da 8 sottodomini  $D_{j-1}$ ; cerchiamo di valutare il contributo dovuto all'interazione delle particelle tra sottodomini separati



In generale sarà  $|\vec{r}_i - \vec{r}_k| > r_0$ , dunque il loro contributo all'interazione sarà minore o uguale a zero:

$$\begin{aligned} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_k|) &\leq 0 \\ \Rightarrow -\beta v(|\vec{r}_i - \vec{r}_k|) &\geq 0 \end{aligned}$$

In un esponenziale, se  $x_1, x_2 > 0$ , risulta

$$e^{-x_1+x_2} \geq e^{-x_1}$$

dunque possiamo separare l'interazione complessiva dall'interazione soltanto tra particelle all'interno dello stesso sottodominio. La funzione di partizione completa risulterà sempre più grande di quella che avremmo se non considerassimo le interazioni tra domini diversi, ovvero dominio per dominio la funzione di partizione è più grande del prodotto delle funzioni di partizione degli 8 sottodomini:

$$Z_j \geq (Z_{j-1})^8$$

Se questo è vero possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} f_j &= -\frac{K_B T}{N_j} \log Z_j = -\frac{K_B T}{8N_{j-1}} \log Z_j \leq -\frac{8K_B T}{8N_j} \log Z_{j-1} = f_{j-1} \\ &\Rightarrow f_j \leq f_{j-1} \end{aligned}$$

ovvero  $\{f_j\}$  è monotona decrescente.

- Limite inferiore. Se al posto del potenziale sostituiamo il suo limite inferiore:

$$Z_j < \frac{1}{\lambda^{3N_j} N_j!} V_j^{N_j} e^{N_j \beta A}$$

per l'energia libera abbiamo:

$$f_j = -\frac{K_B T}{N_j} \log Z_j > -\frac{K_B T}{N_j} (V_j^{N_j} e^{N_j \beta A}) + \frac{K_B T}{N_j} \log(\lambda^{3N_j} N_j!) = -K_B T \log V_j - A + 3K_B T \log \lambda + \frac{K_B T}{N_j} \log N_j!$$

ricordando la formula di Stirling,  $\log N! > N \log N - N$ :

$$> -K_B T \log V_j - A + 3K_B T \log \lambda + K_B T \log N_j - K_B T = K_B T \log n - A + 3K_B T \log \lambda - K_B T$$

ovvero le  $f_j$  non dipendono più da  $j$ , dunque la successione converge ed esiste il limite per  $j \rightarrow \infty$ ,  $f(n, T)$ .

### Osservazioni:

- $n$  e  $T$  sono considerati parametri costanti. Dal punto di vista delle proprietà di convergenza abbiamo dimostrato soltanto la convergenza puntuale della successione, e non si può dire nulla su come si mantengano queste proprietà al variare dei parametri. Inoltre, anche se la successione è di funzioni analitiche, niente ci assicura che il limite sia anch'esso una funzione analitica.
- Abbiamo dimostrato che il limite termodinamico esiste soltanto per i potenziali di Van Hove (un pò idealizzati) e soltanto per campioni di forma cubica; in realtà si può dimostrare che il teorema vale per domini di forma arbitraria (**vedi Fasano**). Per il risultato generale si veda anche *D. Ruelle, Statistical Mechanics, rigorous results*.

In realtà non solo non conta la forma dei domini, ma anche le condizioni sui potenziali sono molto meno restrittive, infatti basta imporre che non possano avvicinarsi più di tanto e che se sono abbastanza lontane non interagiscano. Queste due condizioni possono essere espresse in questo modo:

$$V(r) \geq -V_0 \quad (V_0 > 0)$$

$$V(r) \geq \frac{C_0}{r^{d+\epsilon}} \quad (r \rightarrow 0, C_0, \epsilon > 0)$$

$$|v(r)| \leq \frac{C_\infty}{r^{d+\epsilon}} \quad (r \rightarrow \infty, C_\infty, \epsilon > 0)$$

dove  $d$  è la dimensionalità del sistema. Questi potenziali sono simili ai potenziali del tipo Lennard-Jones 6-12:

$$V(r) = A \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Potenziali di questo tipo sono usati per descrivere le interazioni tra molecole o atomi con simmetria sferica, in materia condensata. Questi effetti sono descritti in modo classico ma la base è puramente quantistica: il termine  $r^{-6}$  descrive le interazioni tipo Van Der Waals, mentre il termine  $r^{-12}$  rappresenta il principio di Pauli. Il potenziale di Lennard-Jones soddisfa ampiamente le condizioni del teorema, e infatti descrive bene fluidi e sistemi di materia condensata, per i quali sappiamo che la termodinamica funziona.

**Osservazione:** la richiesta che per  $r \rightarrow \infty$  il potenziale debba andare all'infinito più velocemente di  $r^{-d}$  viene detta a volta richiesta di interazione a corto raggio, o interazione temperata. Definiamo ora il concetto di *interazione integrabile*: consideriamo una particella test e la sua interazione con tutte le altre, escludendo una regione sferica di raggio  $R$  intorno ad essa (in modo da escludere il punto  $r = 0$ ). Se abbiamo una distribuzione uniforme di particelle ( $n$  costante), vogliamo stimare il contributo all'interazione:

$$|V| \simeq n \int_{|\vec{x}| > R} V(r) d^d \vec{x}$$

ma poichè  $V(r)$  dipende soltanto da  $r$ , possiamo passare a coordinate sferiche:

$$|V| \simeq nC(\Omega) \int_R^\infty r^{d-1} dr \leq nC'(\Omega, C_\infty) \int_R^\infty r^{-1-\epsilon}$$

dunque l'integrale converge soltanto se  $\epsilon > 0$ . Se l'integrale converge, per  $N \rightarrow \infty$  il rapporto  $\frac{V}{N}$  tende a zero, ovvero per sistemi grandi l'interazione tra particelle lontane diventa trascurabile. Se questa condizione è violata, viceversa l'integrale diverge, e oltre a non essere trascurabili le interazioni tra tutte le particelle, risulta anzi che quelle lontane contano di più. Ci possiamo aspettare che in questi casi non valga il limite termodinamico, e infatti è proprio così: l'energia non è estensiva perchè l'interazione è tra tutte le coppie e per  $N$  particelle il numero di coppie va come  $N^2$ , dunque  $E \sim O(N^2)$ . Risulta allora fondamentale avere interazioni a corto raggio per poter descrivere un sistema con la termodinamica.

Se una delle due condizioni per  $r \rightarrow 0$  o  $r \rightarrow \infty$  non dovessero essere verificate, il sistema non si comporterà in modo termodinamico, ma è comunque possibile prevedere qualcosa tramite la meccanica statistica; i sistemi termodinamici di solito sono uniformi, o al massimo può esserci una coesistenza di fasi diverse, ma comunque omogenee, e in questi casi si può definire una temperatura, una densità, ecc.

I comportamenti non termodinamici invece sono caratterizzati da una non omogeneità; tra i comportamenti non termodinamici ci sono le cosiddette **catastrofi**:

- catastrofi ultraviolette (causate da interazioni a corto raggio);
- catastrofi infrarosse.

Quando si hanno catastrofi ultraviolette non è verificata la condizione di stabilità. Un modo semplice per caratterizzare le catastrofi ultraviolette è avere un potenziale  $V$  che anzichè verificare  $V(r) \geq -b$  per  $r < \delta$ , verifica la condizione opposta,  $V(r) \leq -b$ . Useremo dunque la meccanica statistica per cercare di capire come si comporterà il sistema. Siamo nell'insieme canonico, dunque la probabilità che il sistema stia nel volumetto intorno alle coordinate  $(p, q)$  è data da:

$$P(p, q) = \frac{\rho(p, q) dp dq}{Z}$$

Ma la funzione di partizione è fattorizzabile in parte cinetica e parte configurazionale, dunque possiamo pensare di considerare il rapporto tra la probabilità di trovare il sistema in uno stato  $A$  e la probabilità di trovarlo in uno stato  $B$ , e sarà funzione soltanto del rapporto tra le parti configurazionali:

$$\frac{P(A)}{P(B)} = \frac{\int_A e^{-\beta V(A)} d^N q}{\int_B e^{-\beta V(B)} d^N q}$$

Confrontiamo il caso in cui  $A$  rappresenta la configurazione con tutte le particelle uniformemente distribuite, mentre  $B$  la configurazione con tutte le particelle concentrate all'interno di una regione di volume  $\simeq \delta^{3N}$ . Per il potenziale  $\mathcal{V}$ , risulterà che:

$$\mathcal{V} \leq -b \frac{N(N-1)}{2} \simeq -\frac{b}{2} N^2$$

allora la probabilità di avere lo stato collassato sarà:

$$\int_{coll} d^N q e^{-\beta \mathcal{V}(coll)} \geq \delta^{3N} e^{\beta b \frac{N^2}{2}}$$

Nello stato uniforme, viceversa, l'energia di interazione è  $\mathcal{V} \sim Nu$ , dove  $u$  è l'energia di interazione per particella:

$$\int_{reg} d^N q e^{-\beta \mathcal{V}(reg)} \simeq V^N e^{-\beta Nu}$$

Dunque avremo per il rapporto:

$$\frac{P(coll)}{P(reg)} \geq \delta^{3N} \frac{e^{\beta b \frac{N^2}{2}}}{V^N e^{-\beta u N}} \simeq \delta^{3N} \frac{e^{\beta b N^2}}{e^{N \log(v_s N)} e^{-\beta u N}}$$

dove abbiamo assunto che fosse possibile scrivere  $V = N v_s$ , con  $v_s$  volume specifico. Allora per  $N \rightarrow \infty$  il rapporto tra le due probabilità tende all'infinito. Sia il potenziale coulombiano che quello gravitazionale hanno questo problema, e ci si può chiedere se in realtà questo sia solo una conseguenza del formalismo o abbi qualche riscontro pratico. Nel caso gravitazionale, in realtà, il problema della catastrofe ultravioletta non si pone poichè quando i componenti di un sistema fisico vengono portati a distanze relative molto piccole entrano in gioco altre forze di tipo repulsivo come quella nucleare, che bilanciano la situazione. Viceversa, il problema infrarosso c'è sempre. Per le interazioni coulombiane il problema nasce dal fatto che le particelle elementari in meccanica statistica classica sono considerate puntiformi, per cui la materia non ha altra scelta



se non quella di collassare su se stessa; si riesce ad uscire da questo vicolo cieco soltanto introducendo la natura fermionica dei costituenti della materia, che creano un nucleo duro efficace ed impediscono il collasso. (Vedi *Elliot Lieb, Rev. Mod. Phys.*)

—>12/5/08<—

Abbiamo visto che per la gravità il problema ultravioletto è un falso problema, perchè a piccole distanze il comportamento singolare del potenziale gravitazionale è mitigato da altre interazioni che intervengono soltanto a piccole distanze. Viceversa, per le interazioni coulombiane non c'è via d'uscita classicamente, e bisogna introdurre argomenti di natura quantistica.

Vediamo che succede quando i potenziali non rispettano le condizioni di annullamento a grande distanza:

$$v(r) \sim \frac{-k}{r^{d-\epsilon}} \epsilon > 0 \quad r \rightarrow \infty$$

È proprio il caso delle interazioni gravitazionali, con  $\epsilon = 2$  se la dimensione dello spazio è 3. Il problema del caso gravitazionale, a differenza di quello coulombiano, è che le "cariche" gravitazionali (le masse) sono sempre dello stesso segno e non c'è possibilità di avere effetti di schermo; nel caso di sistemi coulombiano, se il sistema è globalmente neutro a grande distanza si crea una sorta di schermo (*schermo di Debye*), e il potenziale quindi risulta avere un andamento di tipo Yukawa:

$$v(r) \sim -e^{-\frac{r}{r_D}}$$

dove  $r_D$  è la lunghezza di Debye (?). Un sistema in cui si ha una situazione di questo tipo è ad esempio il plasma, in cui il parametro fondamentale è proprio  $r_D$ , e che quindi può avere situazioni di equilibrio omogenee.

Nel caso in cui si abbia catastrofe infrarossa, il sistema prediligerà ad uno stato omogeneo stati in cui ci sono regioni molto dense circondate da regioni meno dense e separate da vuoti. In un caso avremo un sistema omogeneo con densità  $n = \frac{N}{V}$ , nell'altro zone con  $n_{CP} \gg n$  (CP=Close Packing). Se  $V_{CP}$  è il volume occupato dal sistema più denso, avremo che  $n_{CP} = \frac{N}{V_{CP}}$ , ovvero c'è una frazione del volume totale che resta vuota:

$$V_v = \frac{n_{CP} - n}{n_{CP}} V$$

Dobbiamo stimare anche adesso il rapporto tra le probabilità del sistema di trovarsi nello stato omogeneo o in quello close packed; stimiamo la quantità di energia nei due casi:

1. Caso regolare:

$$U(reg) \simeq -kN^2n^{1/3}$$

dove  $N$  è il numero di coppie di particelle. Ogni coppia dà un contributo della forma  $-\frac{k}{\bar{r}}$  dove  $\bar{r}$  è la distanza media tra i costituenti del sistema; questo è vero sia nel caso regolare che in quello close packed.

2. Caso close packed:

$$U(CP) \simeq -kN^2n_{CP}^{1/3}$$

Allora risulta:

$$\frac{P(reg)}{P(CP)} = \frac{V^N e^{\beta k N^2 n^{1/3}}}{\left(\frac{n}{n_{CP}}\right)^N V^N e^{\beta k N^2 n_{CP}^{1/3}}} = \left(\frac{n_{CP}}{n}\right)^N e^{\beta k N^2 (n^{1/3} - n_{CP}^{1/3})}$$

In questo caso ci sono due effetti che competono, ma per  $N \rightarrow \infty$  il tutto tende a zero a causa dell'esponenziale  $e^{-\beta k N^2 n_{CP}^{1/3}}$ . Dunque lo stato di equilibrio di un sistema autogravitante è descritto (nell'insieme canonico) da zone molto dense separate da vuoti. Si potrebbe pensare che l'insieme canonico sia un buon modo di descrivere l'universo, ma in realtà non è così perchè non si sa bene come definirne il termostato, tuttavia si può dimostrare che questi risultati valgono anche nel microcanonico.

Questi risultati ci dicono una cosa già nota fin dagli inizi del novecento, ovvero che se prendiamo un sistema con sole interazioni gravitazionali, e in una condizione iniziale omogenea, questo è instabile (instabilità di Jeans, o *catastrofe gravotermica*). L'universo infatti, sulle scale a noi accessibili, non è affatto omogeneo, e il fatto che la materia gravitazionale si addensi non è dovuto quindi alla singolarità nell'origine del potenziale ma alle interazioni a lungo raggio.

Esiste anche il fenomeno opposto, ovvero la tendenza della materia ad evaporare, nel caso il potenziale sia della forma:

$$v(r) = k \frac{1}{r^{d+\epsilon}}$$

Se il sistema è confinato in una regione finita, invece di riempire uniformemente lo spazio o di addensarsi in un "nucleo" centrale, tenderà ad addensarsi in uno strato sui bordi della regione: avremo dunque un piccolo volume ad alta densità. Ad esempio, nei metalli conduttori, le cariche sbilanciate (dello stesso segno) interagiscono in modo coulombiano e si ha l'evaporazione infrarossa: le cariche in eccesso si addensano sulla superficie del conduttore. Il teorema di Gauss in realtà vale soltanto per potenziali del tipo  $U \sim \frac{1}{r}$ ; se  $U \sim \frac{1}{r^\alpha}$  con  $\alpha \neq 1$  non vale più, ma l'evaporazione infrarossa continua a verificarsi.

**Osservazione:** abbiamo visto che quanto le interazioni sono di tipo Van Der Waals esiste il limite termodinamico. Quando applichiamo queste idee alle interazioni gravitazionali o elettromagnetiche vediamo che non vale più la condizione di stabilità e ci aspettiamo di conseguenza comportamenti non termodinamici.

Su piccole scale, ad esempio le dimensioni atomiche, la gravità non ha effetti apprezzabili e ci possiamo occupare soltanto delle interazioni coulombiane. Queste ultime potrebbero avere il problema del collasso ultravioletto ma il problema è risolto introducendo la natura fermionica dei costituenti (ovvero la meccanica quantistica è fondamentale).

Su scale intermedie, dalla scala atomica a quella macroscopica, domina ancora l'elettromagnetismo rispetto alla gravità, e questo è vero per tutti gli oggetti macroscopici. Abbiamo due tipi di sistemi:

- Stati condensati;
- plasmi.

Finchè restiamo negli stati condensati, questi sono tipicamente neutri, legati da forze a corto raggio ed interazioni di tipo Lennard-Jones, dunque il sistema risulta omogeneo. Per i plasmi, su scale grandi (ovvero considerando volumi di dimensioni molto maggiori di  $r_D^3$ ) va tutto bene; per distanze minori iniziano a contare le interazioni a corto raggio, e non appena c'è uno sbilancio di carica in una qualche regione si fa subito risentire la natura a lungo raggio delle interazioni (?).

Su scale astronomiche, dalle dimensioni della terra ( $5 * 10^6 m$ ) fino a 10-100 megaparsec ( $1pc \simeq 3$  anni luce), le uniche interazioni rilevanti sono quelle gravitazionali, e ci si aspetterebbe che la materia sia composta da zone più dense separate da vuoti, e in effetti è proprio così:

$$stelle \rightarrow galassie \rightarrow ammassi di galassie \rightarrow superammassi di galassie$$

Su scale cosmologiche (oltre i 100 megaparsec) il discorso si fa più complicato: in linea di principio non c'è motivo per cui dovremmo pensare ad uno scenario diverso da quello descritto per le scale astronomiche, viceversa ci sono numerosi sostenitori dell'ipotesi che su scale cosmologiche l'universo risulti un fluido omogeneo e isotropo.

—>13/5/08<—

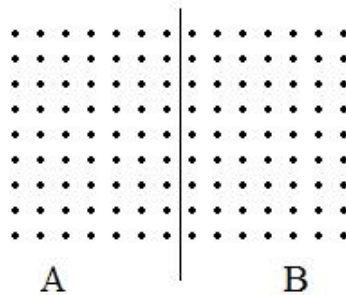
Utilizzando le cosiddette *teorie di campo su reticolo* si evitano le divergenze ultraviolette, mentre rimangono quelle infrarosse. La condizione di stabilità del potenziale per grandi distanze si riscrive come:

$$|v(\sigma_i, \sigma_j)| \leq \frac{C_\infty}{|i-j|^{d+\epsilon}} \quad \epsilon, C_\infty > 0$$

Su un reticolo, anche se  $N \rightarrow \infty$ , siamo sicuri di fare una cosa sensata perchè la densità numerica è automaticamente fissata, e se è possibile limitarsi a interazioni che coinvolgono soltanto un numero finito di siti vicini, queste saranno automaticamente a corto raggio. È possibile per questo effettuare il limite termodinamico, anche se ci possono essere dei problemi legati alla convessità dell'entropia e quindi all'equivalenza della descrizione canonica o microcanonica. Una proprietà che garantisce l'estensività dell'energia è l'additività della stessa: ovvero se abbiamo due sistemi macroscopici  $A$  e  $B$ , ognuno con una certa energia  $E_A$  ed  $E_B$ , si ha additività se l'energia del sistema  $A \cup B$  è uguale a  $E_A + E_B$ . Vedremo adesso in che modo il fatto che le interazioni siano a corto raggio garantisca l'additività dell'energia, e consideriamo ad esempio una interazione tra primi vicini:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} f(\sigma_i, \sigma_j) \quad |f(\sigma_i, \sigma_j)| < \infty$$

Prendiamo il reticolo e dividiamolo a metà:



possiamo dividere l'hamiltoniana in tre contributi:

$$H = H_A + H_B + H_{AB}$$

e discutere su come ogni singolo contributo dipende dal lato del reticolo, quando questo viene fatto tendere all'infinito nel limite termodinamico:

$$\begin{array}{ccc} H_A & H_B & H_{AB} \\ L^d & L^d & L^{d-1} \end{array}$$

Questa proprietà continua a rimanere vera anche se l'ordine dei vicini "visti" dall'interazione è più grande di 1 (purché finito); si ha quindi:

$$H = L^d e_A + L^d e_B + L^{d-1} e_{AB}$$

dove  $e_A$  ed  $e_B$  sono le densità di energia per unità di volume, ed  $e_{AB}$  è quella superficiale. Nel limite termodinamico si ha:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{H}{L} = e_A + e_B$$

ovvero l'hamiltoniana è una grandezza estensiva ed è definita una densità di energia, somma delle densità per i due sistemi separati; l'energia del sistema dunque è additiva, e questo è garantito dalla localizzazione delle interazioni. In realtà si dimostra che l'addittività garantisce anche la convessità dell'entropia.

L'opposto di un sistema in cui le interazioni sono soltanto tra primi vicini è un sistema in cui tutti i siti interagiscono allo stesso modo con tutti. Si può ovviamente discutere quanto alla fine un sistema del genere abbia fisicamente senso, ma ci torneremo su. L'hamiltoniana per questo sistema si scrive come:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} f(\sigma_i, \sigma_j) \equiv \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^i f(\sigma_i, \sigma_j)$$

Consideriamo il caso in cui la funzione  $f$  è la stessa per ogni coppia  $i, j$ ; questa energia non può chiaramente essere estensiva, avendo un numero  $\sim N^2$  di termini uguali, ma se prendiamo  $f$  e la riscaliamo con  $N$  (ipotesi di Kac):

$$f \rightarrow \frac{f}{N}$$

in questo modo automaticamente  $H \sim N$ , ma la cosa interessante è che questo è sufficiente per garantire l'esistenza del limite termodinamico. Chiaramente però si è perso l'addittività dell'energia poichè se di nuovo tagliamo a metà il reticolo, tutti i punti di  $B$  continueranno ad interagire con tutti i punti di  $A$  e viceversa; in casi come questi si può avere una non convessità dell'entropia. Osserviamo anche che l'ipotesi di una costante d'accoppiamento inversamente proporzionale a  $N$  sia poco fisica: di solito le costanti d'accoppiamento non dipendono da quanti elementi ci sono nel sistema. In ogni caso questi esempi ci rendono chiaro come addittività ed estensività siano due cose diverse; per quanto riguarda le transizioni di fase, a volte modelli anche molto astratti possono comunque dare risultati interessanti, per questo motivo sistemi come quelli appena visti hanno un certo interesse teorico.

Che succede se tentiamo di descrivere un sistema in diversi insiemi statistici? L'insieme si sceglie a seconda delle condizioni imposte dal problema, ma a volte può essere utile vedere quando due diverse descrizioni sono equivalenti. Nel nostro caso il numero  $N$  di particelle è fissato, per cui possiamo pensare ad una descrizione canonica oppure a una microcanonica. Si potrebbe pensare che se esiste il limite termodinamico per un sistema, le due descrizioni debbano coincidere, ma in generale questo non è vero; abbiamo visto infatti che per le proprietà di estensività dell'energia, nel microcanonico le fluttuazioni del valor medio dell'hamiltoniana si scrivono come:

$$\frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\langle H \rangle^2} \sim \frac{1}{N}$$

Dunque, se  $N$  non è abbastanza grande le fluttuazioni saranno apprezzabili e le descrizioni canonica e microcanonica saranno diverse. Se ad esempio consideriamo una particella in un potenziale a più buche, nel microcanonico questa sarà confinata in una buca senza possibilità di uscire (se l'energia non è sufficiente),

mentre nel canonico grazie alle fluttuazioni prima o poi la particella potrà spostarsi. Tuttavia, nel limite termodinamico, se  $\beta$  è tale che  $\langle H \rangle = E(\beta)$ , il canonico deve descrivere la stessa fisica di un sistema microcanonico con energia  $E = E(\beta)$ . Potemmo effettuare un esperimento ideale: se un sistema macroscopico è termalizzato, la fluttuazione di energia sarà molto piccola; possiamo pensare di staccare dal resto una parte del sistema e di isolarlo energeticamente, a questo punto non ci sarebbe motivo di pensare che una descrizione microcanonica e una canonica non possano coincidere. In realtà come vedremo questo argomento presenta un "bug" concettuale.

Deve valere innanzitutto la condizione di stabilità (stavolta la esprimeremo con l'hamiltoniana anziché col potenziale):

$$H(p, q) \geq -NA \quad A > 0$$

se vale tale condizione possiamo sempre pensare che con una opportuna scelta delle unità di misura si possa avere  $H \geq 0$ . La funzione di partizione canonica si scrive come:

$$Z = \frac{1}{C} \int dp dq e^{-\beta H(p, q)}$$

dove l'unica dipendenza dell'integrando da  $p$  e  $q$  sta nell'hamiltoniana. Se immaginiamo una funzione delle variabili  $(x, y, z)$  della forma  $f = f(x^2 + y^2 + z^2)$ , abbiamo:

$$\int_{\mathbb{R}^3} f(x^2 + y^2 + z^2) = \int_0^\infty d\Omega \text{Area}(r = \text{cost}) f(r) = \int_0^\infty 4\pi r^2 dr f(r)$$

si può pensare di effettuare un calcolo del genere anche nel caso della funzione di partizione: calcoliamo l'area della superficie ad energia costante  $\Sigma_E$  e integriamo su tutti i possibili valori dell'energia:

$$Z(\beta) = \frac{1}{C} \int_0^\infty \frac{d\Sigma_E}{|\nabla H|} e^{-\beta E}$$

ma  $\frac{1}{C} \int \frac{d\Sigma_E}{|\nabla H|}$  è la densità degli stati microcanonica  $\omega(E)$ , dunque:

$$Z(\beta) = \int_0^\infty \omega(E) e^{-\beta E}$$

In tutto questo ragionamento abbiamo sottinteso soltanto l'ipotesi che il potenziale dell'hamiltoniana sia un potenziale "fisico" ovvero senza divergenze, e come risultato abbiamo ottenuto che la funzione di partizione canonica è sempre esprimibile come trasformata di Laplace della densità degli stati microcanonica:

$$Z(\beta) = LT[\omega(E)] \equiv LT[Z''_{mic}(E)]$$

Riscriviamo adesso l'espressione:

$$\int_0^\infty \omega(E) e^{-\beta E} = \int_0^\infty e^{-\beta E + \log \omega(E)}$$

Ci ricordiamo che una delle possibili definizioni dell'entropia microcanonica era:

$$S_\mu = K_B \log \omega(E)$$

$$\Rightarrow \int_0^\infty e^{-\beta E + \frac{S_\mu(E)}{K_B}} = \int_0^\infty e^{\beta[T_{can} \frac{S_\mu(E)}{K_B} - E]}$$

Siccome abbiamo assunto come ipotesi l'esistenza del limite termodinamico, queste grandezze saranno tutte estensive:

$$E = Ne$$

$$S_\mu = Ns_\mu(e)$$

$$Z(e) = \int_0^\infty e^{N\beta[T_{can}s_\mu - e]} d(Ne)$$

La situazione è interessante, dato che l'integrando ha un esponente dipendente da  $N$ , dunque possiamo affrontare il problema col metodo della fase stazionaria. Ci ricordiamo che la funzione di partizione si può anche identificare con:

$$Z = e^{-N\beta f_{can}(\beta)}$$

dunque dall'integrando prendiamo soltanto il valore del più grande contributo perchè gli altri sono depressi esponenzialmente per  $N \rightarrow \infty$ :

$$e^{-N\beta f_{can}(\beta)} = e^{\beta \sup_e [T_{can}s_\mu(e) - e]}$$

$$f_{can} = \inf[e - T_{can}s_\mu]$$

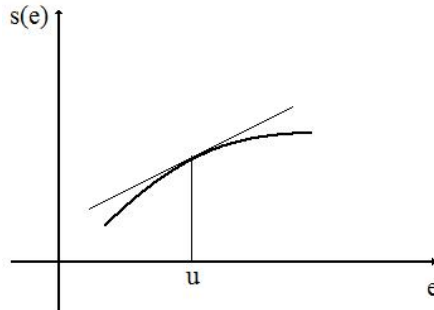
L'espressione appena scritta va sotto il nome di *trasformata di Legendre generalizzata*, per la sua somiglianza con la trasformata di Legendre propriamente detta. Introduciamo la grandezza (adimensionale)  $\beta f_{can}(\beta) = \phi(\beta)$ . Invece di ragionare in termini di energia libera possiamo scrivere:

$$\phi(\beta) = \inf_e [\beta e - s(e)] \quad (K_B = 1)$$

Allora, nota l'entropia si può ricavare la  $\phi$  e ha la termodinamica a livello canonico. Questa operazione a volte si indica anche come:

$$s^*(e) = \phi(\beta)$$

e possiamo far vedere che tutto dipende dalla convessità o meno di  $s(e)$ . Perchè ci importa tanto che  $s$  sia convessa? Consideriamo un grafico del tipo



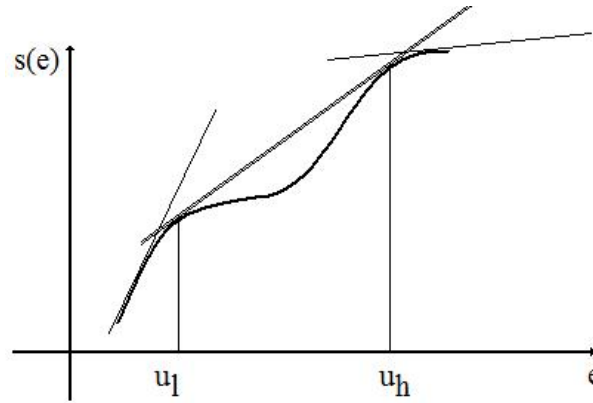
La tangente alla curva in un determinato punto rappresenta l'inverso della temperatura  $\beta$ , e ad ogni punto di tangenza corrisponde una certa densità di energia  $u$ , che serve per calcolare  $\phi(\beta)$  mediante la consueta trasformata di Legendre:

$$\phi(\beta) = \beta u - s(u)$$

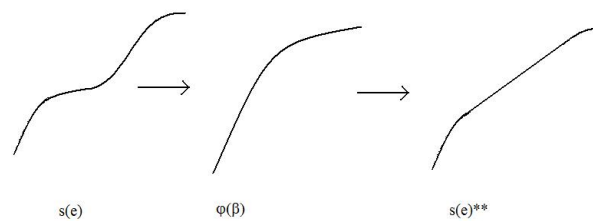
Ma per definizione  $\frac{\partial \phi}{\partial \beta} = u$ , e  $u$  è proprio la densità di energia media nel canonico, ma anche la densità di energia microcanonica, dunque c'è equivalenza. Se l'entropia è convessa, per ogni energia esiste sempre una temperatura tale che la densità di energia sia la stessa del microcanonico, dunque le descrizioni microcanonica e canonica sono equivalenti. Se prendiamo lo star di  $\phi$ , si ha:

$$\phi^*(\beta) = S^{**}(e)$$

e se l'entropia iniziale era convessa ritroviamo la  $s(e)$  perchè sappiamo che la trasformata di Legendre (definita solo per funzioni convesse) è involutiva. Se l'entropia non è convessa in generale si avrà quindi  $S^{**} \neq S$ , e la situazione sarà più complicata.



$\beta$  corrisponde alla pendenza della tangente alla curva in un punto. Se partiamo da  $\beta$  piccoli (cioè temperature alte) abbiamo rette quasi orizzontali, e per un certo intervallo di valori di  $\beta$  si ha un unico valore della densità di energia. Esiste un  $\beta$  critico,  $\beta_c$ , per cui si ha una doppia tangente, per i valori  $u_l$  e  $u_h$  della densità di energia. Per  $\beta$  un pò più grande di  $\beta_c$  si ritorna ad avere un solo valore, ma abbiamo perso tutti i valori compresi tra  $u_l$  e  $u_h$ . Dunque se l'entropia non è convessa, calcolando la  $\phi$  mediante trasformata di Legendre soltanto sui tratti convessi (ad esempio  $[0, u_l]$ ), si otterranno valori dell'energia compresi in un intervallo limitato, in particolare non esisteranno temperature tali che l'energia sia maggiore di  $u_l$ . Pertanto esistono energie possibili in una descrizione microcanonica, ma impossibili in una canonica, e l'equivalenza viene meno. In altre parole, si può isolare una porzione di un sistema canonico e trattarlo con una descrizione microcanonica, viceversa non è sempre possibile che dato un sistema con una certa energia si possa trovare un termostato che la lasci invariata; la conseguenza formale di tutto questo è che  $S^{**}(e) \neq S(e)$ , e che l'informazione che si ha con una descrizione microcanonica è in generale maggiore di quella che si ha nel canonico.



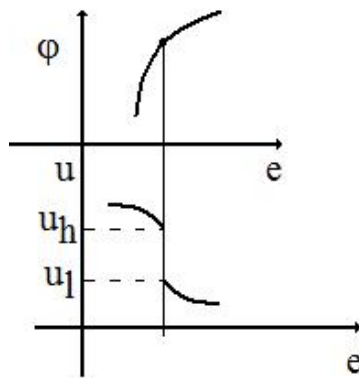
Il problema matematicamente nasce dal fatto che l'operazione di  $*$  crea funzioni convesse. Se esiste il limite

termodinamico è sempre vero che  $\phi(\beta)$  è convessa, mentre non è detto che  $s(e)$  lo sia. Passando alla  $\phi(\beta)$  resta una traccia della non equivalenza: le energie nel canonico infatti sono sempre date da  $u = \frac{\partial \phi}{\partial \beta}$ , e nel caso di una non equivalenza si ha un  $\beta$  critico  $\beta_c$  tale che:

$$u = \frac{\partial \phi}{\partial \beta}(\beta_c^-) = u_h$$

$$u = \frac{\partial \phi}{\partial \beta}(\beta_c^+) = u_l$$

con  $u_h \neq u_l$ , cioè  $\phi(\beta)$  non è differenziabile in  $\beta_c$ . Graficamente si ha:



ovvero una quantità macroscopica fa un salto per un valore critico del parametro (*transizione di fase discontinua*). Osserviamo che in questo caso tutti i valori della densità compresi tra  $u_l$  e  $u_h$  non sono accessibili; diversamente accade nel caso in cui l'entropia abbia una zona di andamento lineare, in quel caso i valori compresi tra  $u_l$  e  $u_h$  sono tutti accessibili, e corrispondono allo stesso  $\beta_c$  (*equivalenza parziale*). C'è quindi un legame tra le transizioni di fase e le non equivalenze tra i sistemi, infatti la regione tra  $u_l$  e  $u_h$  è inaccessibile ad una indagine canonica, anche se questo non significa che sistemi in quegli stati non siano osservabili (ad esempio alcuni stati metastabili).

—>19/5/08<—

Dal punto di vista dell'insieme canonico, la non convessità è indice di transizione di fase discontinua. La stessa cosa si ha quando la zona di non convessità è una retta (*inviluppo convesso*), in tal caso i valori possibili non sono più proibiti ma vengono assegnati tutti ad uno stesso valore di temperatura. Tutti questi risultati fanno capo alla cosiddetta *teoria delle grandi deviazioni*, e tra le loro conseguenze più importanti ci sono alcune proprietà dei calori specifici. Abbiamo già visto che per il canonico:

$$c^{can} = \frac{du}{dT} = -\beta^2 \frac{du}{d\beta} \geq 0$$

$u$  a sua volta è  $\frac{d\phi}{d\beta}$ , quindi si ha:

$$c^{can} = -\beta^2 \frac{d^2 \phi}{d\beta^2}$$

e poichè la derivata seconda di una funzione convessa è sempre negativa, si ha che il calore specifico canonico è sempre positivo. Nel microcanonico viceversa sappiamo che questa limitazione non esiste, allora possiamo



chiederci quando si può avere  $c^{mc} \leq 0$ , e ci aspettiamo che questo avvenga quando non c'è equivalenza:

$$C^{mc} = \left( \frac{dT^{mc}}{de} \right)^{-1}$$

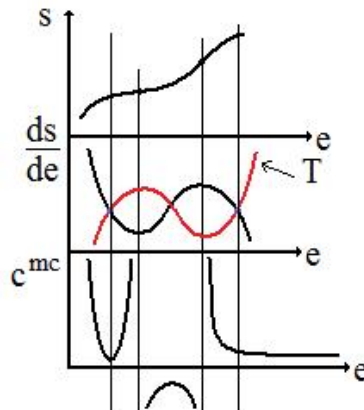
ma poichè  $T^{mc} = \left( \frac{ds}{de} \right)^{-1}$ , possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \frac{dT^{mc}}{de} &= \frac{d}{de} \left[ \left( \frac{ds}{de} \right)^{-1} \right] = - \left( \frac{ds}{de} \right)^{-2} \frac{d^2s}{de^2} \\ \Rightarrow c^{mc}(e) &= - \frac{(s'(e))^2}{s''(e)} \end{aligned}$$

dunque osserviamo che se la densità di entropia è non convessa, la sua derivata seconda (e quindi il calore specifico) può essere maggiore di zero. Se oltre all'ipotesi di entropia non convessa supponiamo di avere  $a$  che fare con una funzione regolare, si avrà sicuramente una zona a derivata seconda positiva, mentre è possibile continuare ad avere calori specifici positivi se ad esempio la funzione fa uno spigolo:



É sbagliato e fuorviante affermare che calori specifici negativi nel microcanonico e non equivalenza tra insiemi siano legate da un se e un solo se; in realtà calori specifici negativi implicano che la descrizione canonica e microcanonica portino a risultati diversi, ma non è detto che in caso di non equivalenza si abbiano necessariamente calori specifici negativi nel microcanonico. Ad esempio possiamo avere una situazione di questo genere:

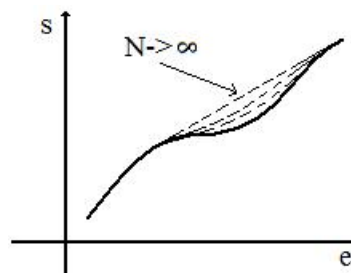


Ci aspettiamo che la temperatura cresca con l'energia, e questo continua ad essere vero almeno finchè non arriviamo al primo flesso dell'entropia; vediamo quindi dal grafico che in generale la regione di non equivalenza è più estesa di quella in cui semplicemente il calore specifico microcanonico risulta negativo. Qualitativamente al di fuori dei flessi si ha equivalenza tra microcanonico e canonico, anche se non quantitativamente.

Se ammettiamo la presenza di punti angolosi, in tali punti il calore specifico non è definito e la regione a  $c < 0$  si schiaccia a un punto. Se consideriamo energie comprese tra  $u_l$  e  $u_h$ , il sistema non può andare all'equilibrio; se  $c < 0$ , il sistema è instabile dal punto di vista canonico, mentre se  $c > 0$  il sistema è metastabile: su tempi brevi il sistema non si accorge di non essere all'equilibrio. Un esempio si ha utilizzando acqua molto pura e raffreddandola rapidamente a temperature minori di  $0^\circ\text{C}$ : non ghiaccia, bensì si ha la cosiddetta acqua sovraraffreddata. Tale stato rappresenta un minimo locale dell'energia, dunque è uno stato metastabile e il sistema può permanervi per un tempo lunghissimo. Tuttavia questo comportamento non è legato a non equivalenze.

**Osservazione:** in tutti questi discorsi abbiamo sempre fatto l'ipotesi di essere al limite termodinamico, e queste non equivalenze sono presenti soltanto per interazioni a lungo raggio.

Se abbiamo un sistema *infinito* con interazioni a corto raggio, e osserviamo nel canonico una regione discontinua, siamo sicuri che l'entropia del sistema presenterà una zona ad andamento rettilineo. Se il sistema è finito invece, ci sono dei risultati numerici che ci informano che diventa possibile la non convessità dell'entropia anche per interazioni a corto raggio. Si ha una situazione del genere, dove all'aumentare della dimensione del sistema la concavità si spiana:

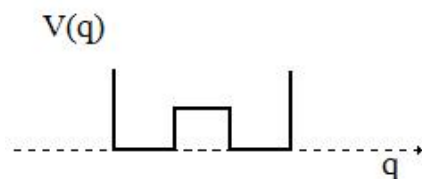


Ad esempio possiamo pensare a dei clusters con potenziali di tipo Lennard-Jones (?).

Come sono venuti fuori questi risultati? I calori specifici negativi erano noti agli astronomi fin dalla fine dell'800: l'instabilità di Jeans non è che una zona a calore specifico minore di zero. Dal punto di vista della meccanica statistica, si riteneva che fosse una patologia prerogativa soltanto dei sistemi gravitazionali, poi nel 1968 Lyndel e Bell e nel 1970 con Thirring si scoprì che ci sono dei modelli statistici che hanno gli stessi comportamenti. Negli ultimi quindici anni è stata fatta la teoria generale.

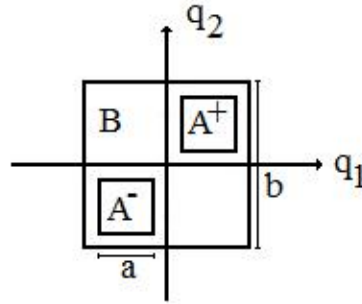
## Il modello ipercubico

Consideriamo adesso una particella in una doppia buca quadrata, in una dimensione:



Il modello unidimensionale tuttavia è poco interessante, dunque lo generalizzeremo a  $N$  dimensioni: avremo

che il potenziale sarà infinito al di fuori di una regione compatta, mentre al suo interno avremo dei punti in cui è nullo e un ipercubo N-dimensionale in cui ha un certo valore. In due dimensioni, la disposizione dei cubi è la seguente:



È importante che se  $b$  è il lato dell'ipercubo, e  $a$  quello delle regioni  $A^\pm$ , sia  $b \geq 2a$  e  $a > 1$  per qualche scelta delle unità di misura. Lungo la diagonale del quadrato si vede proprio la figura unidimensionale in sezione:



L'hamiltoniana del sistema si può scrivere come (le masse sono poste uguali a 1):

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2} + V(q_1, \dots, q_N)$$

dove:

$$V(\vec{q}) = \begin{cases} 0, & \text{se } \vec{q} \in A^\pm; \\ +\infty, & \text{se } q \in \mathbb{R}^N \setminus B; \\ Nv_c, & \text{se } q \in B \setminus \{A^+ \cup A^-\}. \end{cases}$$

Per fare in modo che il contributo sia sempre finito, è necessario che il valore non nullo del potenziale sia proporzionale a  $N$ . Il potenziale è particolare: è difficile scriverlo come interazione tra gradi di libertà, poichè se un oggetto è dentro coinvolge tutte le coordinate, e non sappiamo ancora come scrivere le interazioni tra le coordinate (???). È sufficiente variare una sola coordinata per far uscire il sistema dagli ipercubi  $A^+$  po  $A^-$ , dunque non può essere una interazione a corto raggio e ci possiamo aspettare delle non equivalenze.

## Canonicò

Nel canonico si ha:

$$Z(\beta) = \int d^N p e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2}} \left( \int_{\mathbb{R}^N} d^N q e^{-\beta V} \right)$$

ma:

$$\int_{\mathbb{R}^N} d^N q e^{-\beta V} = \int_B d^N q e^{-\beta V} = \int_{A^+ \cup A^-} d^N q + \int_{B \setminus \{A^+ \cup A^-\}} d^N q e^{-N\beta v_c}$$

$$Z(\beta) = \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} \left[ 2a^N + (b^N - 2a^N)e^{-\beta N v_c} \right] \quad (\forall N)$$

Vogliamo la densità di energia nel limite termodinamico; se  $N \rightarrow \infty$   $b^N \gg 2a^N$ , dunque nel limite possiamo considerare soltanto:

$$\left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} \left[ 2a^N + b^N e^{-\beta N v_c} \right] = \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} \left[ 2e^{N \log a} + e^{N \log b - \beta N v_c} \right]$$

ancora una volta, nel limite  $N \rightarrow \infty$  contribuisce soltanto il termine con l'esponente maggiore, e osserviamo che è la temperatura il parametro che decide tra i due esponenti: esiste quindi una temperatura critica  $T_c$  tale che per temperature maggiori di  $T_c$  conti più un termine e per temperature minori conti l'altro. Tale temperatura è determinata da:

$$\begin{aligned} \log a &= \log b - \beta v_c \\ \Rightarrow \beta_c &= \frac{1}{v_c} \underbrace{\log \left( \frac{b}{a} \right)}_{>0} \end{aligned}$$

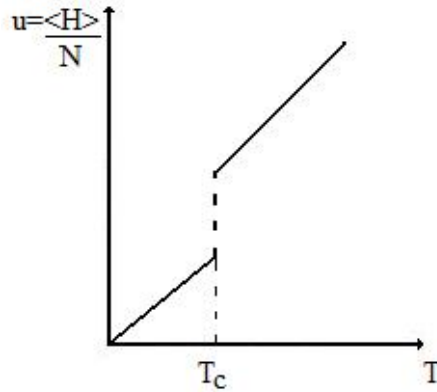
Allora nel limite  $N \rightarrow \infty$  si ha:

$$Z \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} 2a^N, & \text{se } \beta > \beta_c; \\ \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} b^N e^{-\beta N v_c}, & \text{se } \beta < \beta_c. \end{cases}$$

Allora se la temperatura è bassa, il sistema è una pallina confinata nelle due buche, mentre se la temperatura è alta la pallina vede il sistema complessivo (?). Per quanto riguarda la densità di energia:

$$u(\beta) = -\frac{1}{N} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \begin{cases} \frac{1}{2\beta}, & (\beta > \beta_c); \\ \frac{1}{2\beta} + v_c, & (\beta < \beta_c). \end{cases}$$

dunque si ha una transizione di fase discontinua.



Possono succedere due cose: o non c'è equivalenza, oppure c'è equivalenza parziale, ma ci aspettiamo la

prima opzione perchè le interazioni sono a lungo raggio. Per verificarlo, nel microcanonico l'entropia si può scrivere come  $S(E) = K_B \log \Omega(E)$ , dove:

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \int d^N p \int_{\{A^+ \cup A^-\}} d^N q \theta(E - \sum_i \frac{p_i^2}{2}) + \int d^N p \int_{B \setminus \{A^+ \cup A^-\}} d^N q \theta(E - \sum_i \frac{p_i^2}{2} - N v_c) = \\ &= 2a^N \int d^N p \theta(E - \sum_i \frac{p_i^2}{2}) + (b^N - 2a^N) \int d^N p \theta(E - \sum_i \frac{p_i^2}{2} - N v_c)\end{aligned}$$

Introduciamo l'energia per grado di libertà  $\epsilon = \frac{E}{N}$ ; se  $\epsilon < v_c$  c'è soltanto il primo addendo, altrimenti contano entrambi. Abbiamo allora che:

$$\Omega = \begin{cases} 2a^N \text{Vol}(S_{\sqrt{2N\epsilon}}^N), & \epsilon < v_c; \\ 2a^N \text{Vol}(S_{\sqrt{2N\epsilon}}^N) + (b^N - 2a^N) \text{Vol}(S_{\sqrt{2N(\epsilon - v_c)}}^N), & \epsilon > v_c. \end{cases}$$

Il volume della sfera N-dimensionale di raggio  $R$ ,  $S_R^N$ , è:

$$\text{Vol}(S_R^N) = R^N C_N$$

$$C_N = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma(\frac{N}{2} + 1)}$$

Allora possiamo calcolare, per ogni  $N$ , la quantità  $\frac{1}{N} \log \Omega$ ; per  $N$  fissato, la densità di entropia risulta essere:

$$s(\epsilon) = \begin{cases} (\frac{1}{N} + \frac{1}{2}) \log 2 + \log a + \frac{1}{N} \log C_N + \frac{1}{2}(\log N + \log \epsilon), & \epsilon < v_c; \\ \frac{1}{N} \log C_N + \frac{1}{N} \log \left[ 2a^N (2N\epsilon)^{\frac{N}{2}} + (b^N - 2a^N) [2N(\epsilon - v_c)]^{\frac{N}{2}} \right], & \epsilon > v_c. \end{cases}$$

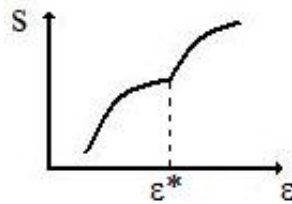
ed è un risultato analogo a quello ottenuto per la funzione di partizione canonica  $Z_c$ . Se prendiamo il limite per  $N \rightarrow \infty$ , per  $\epsilon < v_c$  si ha  $\log a + \frac{1}{2} \log \epsilon + \frac{1}{2} \log \pi + \log 2 + \frac{1}{2}$ . Nell'altro caso, ci sono due oggetti che dipendono esponenzialmente da  $N$ ; esiste una energia critica oltre la quale uno dei due contributi si fa più o meno importante:

$$\epsilon^* = \frac{v_c}{1 - (\frac{a}{b})^2} > v_c \text{ perche' } \frac{a}{b} < 1$$

Allora possiamo prolungare: per  $\epsilon < \epsilon^*$  si prende il valore  $\epsilon < v_c$ , mentre se  $\epsilon > \epsilon^*$  si ha:

$$\log b + \frac{1}{2} \log \pi + \log 2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \log(\epsilon - v_c)$$

Osserviamo che in  $\epsilon^*$  la funzione è continua. L'entropia presenta un punto angoloso per  $\epsilon = \epsilon^*$ :

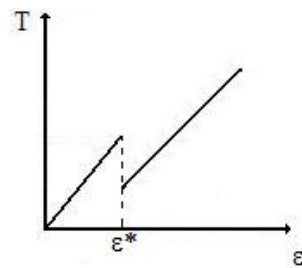


Dunque, nel canonico la relazione tra energia interna era data da una retta discontinua per un certo valore critico della temperatura, mentre ha un punto angoloso e nel limite termodinamico si scrive come:

$$s(\epsilon) = \begin{cases} \log a + \frac{1}{2} \log \pi + \log 2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \log \epsilon, & \epsilon < \epsilon^*; \\ \log b + \frac{1}{2} \pi + \log 2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \log(\epsilon - v_c), & \epsilon \geq \epsilon^*. \end{cases}$$

Il modo più diretto di far vedere la non equivalenza è calcolare la relazione tra la temperatura e l'energia:

$$\beta = \begin{cases} \frac{1}{2\epsilon}, & \epsilon < \epsilon^*; \\ \frac{1}{2(\epsilon - v_c)}, & \epsilon > \epsilon^*. \end{cases}$$



Il calore specifico nei due casi è sempre  $\frac{1}{2}$ , anche se non c'è equivalenza. Nel canonico, il calore specifico non è definito per  $\epsilon = \epsilon^*$ . C'è equivalenza soltanto fino ad un certo valore:

