Corso di Istituzioni di Fisica Teorica

Prof. Marco Toller
composte da dott. Antonio Minardi

10 Dicembre 1997

Versione preliminare. Nell'accingermi a ricopiare gli ormai "mitici" ciclostili del Prof. Toller, oltre allo sforzo nel vederli maggiormente leggibili da un punto di vista editoriale, mi sono preoccupato della comprensibilità di alcune frasi. Mi sono quindi permesso di modificare leggermente alcune frasi nel tentativo di rendere evidenti i passaggi fondamentali.

Bisogna comunque ricordare che questi non sono appunti del corso, ma complementi la cui lettura segue alla comprensione delle lezioni.

A. Minardi

Ringrazio il dott. Minardi per l'utile lavoro fatto. Questi appunti sono stati scritti quasi venti anni fa. Nel frattempo il programma del corso è cambiato notevolmente e dunque essi vanno usati confrontando gli argomenti con quelli elencati nel programma aggiornato. Ho controllato attentamente gli appunti, ma se qualcuno trova qualche errore di stampa che ci è sfuggito o qualche punto particolarmente oscuro, lo prego di indicarli a Minardi o a me. Ho anche aggiunto qualche pagina sulla meccanica statistica quantistica.

M. Toller (toller@science.unitn.it)

Indice

1 Complementi di elettromagnetismo **2**
- 1.1 Piccole oscillazioni di un sistema conservativo con n gradi di libertà. 2
- 1.2 La corda vibrante. . . . 4
- 1.3 Lagrangiana del campo elettromagnetico 8
- 1.4 Modi normali di vibrazione della radiazione in una cavità a pareti conduttrici. . . . 14
- 1.5 Probabilità di emissione e di assorbimento da parte di un atomo. 17
  - 1.5.1 Appendice 22

2 Appunti di meccanica statistica classica **23**
- 2.1 Il teorema di Liouville 23
- 2.2 Dimostrazione più elementare del teorema di Liouville. . . . 25
- 2.3 Le superfici ergodiche 27
- 2.4 Un modello classico per la struttura della materia 29
- 2.5 Grandezze macroscopiche all'equilibrio termico e medie temporali 32
- 2.6 Pressione e lavoro. . . . 35
- 2.7 Il teorema del viriale. . . . 36
- 2.8 Medie temporali e medie in fase. . . . 38
- 2.9 Il problema ergodico. . . . 38
- 2.10 L'insieme microcanonico. . . . 39
- 2.11 Spiegazione della tendenza all'equilibrio termodinamico. . . . 40
- 2.12 Calcolo della pressione nell'insieme microcanonico. . . . 42
- 2.13 Teorema dell'equipartizione dell'energia cinetica 44
- 2.14 Due sistemi debolmente interagenti 45
- 2.15 Il concetto di temperatura 46
- 2.16 Sistema in contatto con un termostato: insieme canonico 47
- 2.17 Pressione ed energia media nell'insieme canonico 49
- 2.18 Richiami di termodinamica classica 50
- 2.19 La base statistica dei principi della termodinamica classica. . . . 52
- 2.20 L'entropia nell'insieme microcanonico 53
- 2.21 Il limite termodinamico: grandezze estensive ed intensive. . . . 54
- 2.22 Sistemi con un numero variabile di particelle; insieme gran canonico 55

3 Appunti di meccanica statistica quantistica **60**
- 3.1 Stati misti e matrice densità 60
- 3.2 L'insieme canonico quantistico. . . . 62
- 3.3 L'insieme microcanonico quantistico. . . . 63
- 3.4 Insieme gran canonico: trattazione quantistica 66
- 3.5 Gas ideale di Fermi e di Bose 67

A Appendici **72**
- A.1 Calcolo di alcuni integrali e formula di Stirling 72
- A.2 La distribuzione Maxwelliana delle velocità 73
- A.3 Densità di un gas ideale soggetto ad un campo esterno 74
- A.4 Modello classico di un cristallo 74
- A.5 Tensione di vapore di un cristallo 77
- A.6 I gas reali 77

1 Complementi di elettromagnetismo

Questi appunti riguardano alcuni argomenti che sono utili per una trattazione della radiazione elettromagnetica e delle sue interazioni con la materia. Per rendere più chiara la connessione con la meccanica analitica, si è iniziato con una breve trattazione delle piccole oscillazioni di un sistema con n gradi di libertà e di una corda vibrante, che rappresenta un primo esempio di sistema con infiniti gradi di libertà.

Studiando la corda vibrante, si estendono ai sistemi con infiniti gradi di libertà vari concetti: lagrangiana, principio di Hamilton, modi normali, coordinate normali. Questi concetti vengono poi estesi al campo elettromagnetico in una cavità a pareti conduttrici, tenendo anche conto dell'interazione del campo con le particelle cariche.

Il formalismo che si ottiene in questo modo viene poi utilizzato per studiare, sia nel caso classico che nel caso quantistico, le proprietà della radiazione all'equilibrio termico ed i processi di emissione e di assorbimento della radiazione.

Volendo approfondire la parte classica di questi argomenti, si consulti:

H. Goldstein: Meccanica Classica

R. Beker: Teoria della Elettricità

1.1 Piccole oscillazioni di un sistema conservativo con n gradi di libertà.

La lagrangiana di questo sistema avrà la forma

$$L = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} M_{ik}(q_1,\ldots,q_n)\dot{q}_i\dot{q}_k - V(q_1,\ldots,q_n), \quad M_{ik} = M_{ki}.$$

Supponiamo che il sistema abbia una configurazione di equilibrio. Data l'arbitrarietà della scelta delle coordinate generalizzate q_i, si può assumere che la posizione di equilibrio sia

$$q_i = 0, \ldots, q_n = 0.$$

Dato che l'energia potenziale è definita a meno di una costante additiva, si potrà anche assumere che

$$V(0,\ldots,0) = 0.$$

Nella posizione di equilibrio le forze sono nulle e dunque si ha

$$\frac{\partial V}{\partial q_i}(0,\ldots,0) = 0, \quad i = 1,\ldots,n.$$

Se ci limitiamo a studiare il moto in un piccolo intorno della posizione di equilibrio, potremo sostituire le grandezze M_{ik} e V con il primo termine non nullo del loro sviluppo in serie di potenze:

$$\begin{aligned} M_{ik}(q_1,\ldots,q_n) &\simeq M_{ik}(0,\ldots,0) = A_{ik} = A_{ki}, \\ V(q_1,\ldots,q_n) &\simeq \frac{1}{2}\sum_{ik} B_{ik} q_i q_k, \end{aligned} \tag{1}$$

dove

$$B_{ik} = B_{ki} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_k}(0, \ldots, 0).$$

Considereremo dunque la lagrangiana approssimata

$$L = \frac{1}{2}\sum_{ik} A_{ik}\dot{q}_i\dot{q}_k - \frac{1}{2}\sum_{ik} B_{ik}q_i q_k.$$

Introducendo la matrice ad una colonna

$$q = \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_n \end{pmatrix},$$

si potrà scrivere con notazione matriciale:

$$L = \frac{1}{2}\dot{q}^T A\dot{q} - \frac{1}{2}q^T Bq. \tag{2}$$

Si noti che le matrici A e B sono reali e simmetriche. Inoltre, dato che l'energia cinetica è sempre positiva (e nulla solo se il sistema è in quiete) la matrice A è positiva, nel senso che se v è una qualunque matrice non nulla ad una colonna ed n righe, si ha

$$v^T Av > 0.$$

È facile vedere che gli autovalori di una matrice positiva sono tutti positivi. Si potrà dunque scrivere

$$A = U^T \begin{pmatrix} c_1^2 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & c_n^2 \end{pmatrix} U,$$

dove U è una matrice ortogonale. Si ha dunque

$$A = C^2$$

dove

$$C = U^T \begin{pmatrix} c_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & c_n \end{pmatrix} U.$$

Si noti che la matrice C è reale simmetrica con determinante non nullo. Consideriamo ora la matrice reale simmetrica $C^{-1}BC^{-1}$. Essa si può scrivere nella forma

$$C^{-1}BC^{-1} = W^T \begin{pmatrix} b_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & b_n \end{pmatrix} W$$

dove W è ortogonale. In conclusione, se si pone

$$K = WC$$

si ha

$$B = K^T \begin{pmatrix} b_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & b_n \end{pmatrix} K,$$

$$A = K^T K$$

e se si opera sulle coordinate generalizzate la trasformazione lineare

$$\tilde{q} = Kq, \tag{3}$$

la lagrangiana 2 prende la forma

$$L = \frac{1}{2} \sum_i \left[\left(\dot{\tilde{q}}_i \right)^2 - b_i \left(\tilde{q}_i \right)^2 \right].$$

Essa è la somma di n termini, ognuno dei quali dipende da una delle nuove coordinate $\tilde{q}_i$. Le equazioni di Lagrange sono

$$\ddot{\tilde{q}}_i + b_i \tilde{q}_i = 0$$

Si vede che se b_i è positivo la variabile q_i oscilla attorno alla posizione di equilibrio, mentre se b_i è negativo la variabile q_i si allontana indefinitamente dalla posizione di equilibrio. Segue che se tutte le grandezze b_i sono positive si ha l'equilibrio stabile, mentre se almeno una delle b_i è negativa l'equilibrio è instabile. Il caso in cui alcuni dei b_i sono nulli richiede uno studio più dettagliato (altri termini dello sviluppo in serie 1).

Consideriamo solo il caso in cui le b_i sono tutte positive. Allora si vede che il sistema (se si considerano solo piccole oscillazioni) è equivalente a n oscillatori armonici indipendenti con frequenze

$$\nu_i = \frac{\omega_i}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{b_i}.$$

Le coordinate $\tilde{q}_1, \ldots, \tilde{q}_n$ sono chiamate "coordinate normali". I moti in cui una sola delle coordinate $\tilde{q}_i$ oscilla mentre le altre sono nulle si chiamano "modi normali di vibrazione". In generale le piccole oscillazioni del sistema sono sovrapposizioni di modi normali con ampiezze e fasi diverse.

1.2 La corda vibrante.

Consideriamo una corda omogenea inestensibile di densità lineare (massa per unità di lunghezza) ρ, libera di muoversi nel piano (x, y). Un estremo è fissato nel punto $(0, 0)$ ed inoltre la corda è vincolata a passare per il punto $(l, 0)$ (si veda la figura 1). All'altro estremo è applicata una forza F (per esempio un peso) che tiene tesa la corda (trascuriamo il peso della corda).

La configurazione del tratto di corda compreso tra i punti $(0, 0)$ e $(l, 0)$ è descritta dalla funzione

$$y = y(x, t), \quad 0 \leq x \leq l$$

che soddisfa alle condizioni

$$y(0, t) = y(l, t) = 0. \tag{4}$$

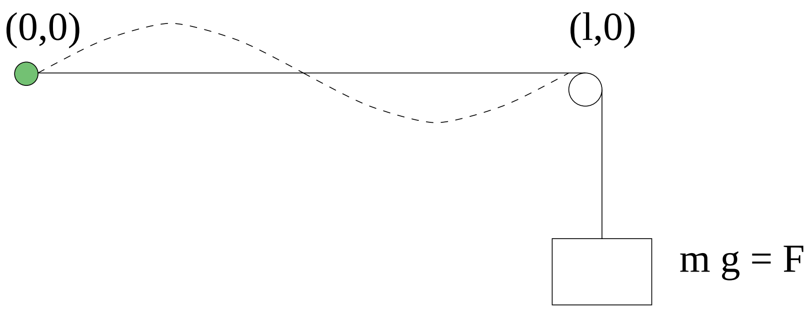


Figura 1:

La lunghezza di questo tratto di corda è data da

$$s = \int_0^l \sqrt{1 + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2}\, \mathrm{d}x.$$

Se consideriamo piccole oscillazioni della corda, cioè se consideriamo la funzione y e le sue derivate come infinitesimi del primo ordine, sviluppando in serie la radice sotto il segno di integrale si ottiene

$$s \simeq l + \frac{1}{2} \int_0^l \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2 \mathrm{d}x. \tag{5}$$

L'integrale che compare in questa formula è infinitesimo del secondo ordine. Ne segue che la componente lungo l'asse degli x degli spostamenti e delle velocità degli elementi della corda sono infinitesimi del secondo ordine e si possono trascurare.

Supponiamo ora che la corda sia perfettamente flessibile, cioè che la forza vincolare che un tratto di corda esercita sul tratto successivo giaccia sempre sulla tangente alla corda nel punto di separazione tra i due tratti. Se indichiamo con $\underline{f}(x)$ questa forza, abbiamo

$$f_y = \frac{\partial y}{\partial x} f_x. \tag{6}$$

Applicando il secondo principio della dinamica al tratto di corda compreso tra x ed $x + \mathrm{d}x$ (vedi la figura 2), otteniamo

$$\underline{a}\, \mathrm{d}m = \underline{f}(x + \mathrm{d}x) - \underline{f}(x), \qquad \mathrm{d}m \simeq \rho\, \mathrm{d}x.$$

Proiettando sugli assi e trascurando la componenente x dell'accelerazione, si ha:

$$0 = f_x(x + \mathrm{d}x) - f_x(x) \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \rho\, \mathrm{d}x = f_y(x + \mathrm{d}x) - f_y(x). \tag{8}$$

Dalla 7 segue che f_x è costante ed eguale alla forza F che tende la corda. Dalle equazioni 6 ed 8 si ha immediatamente

$$\rho \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = F \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}. \tag{9}$$

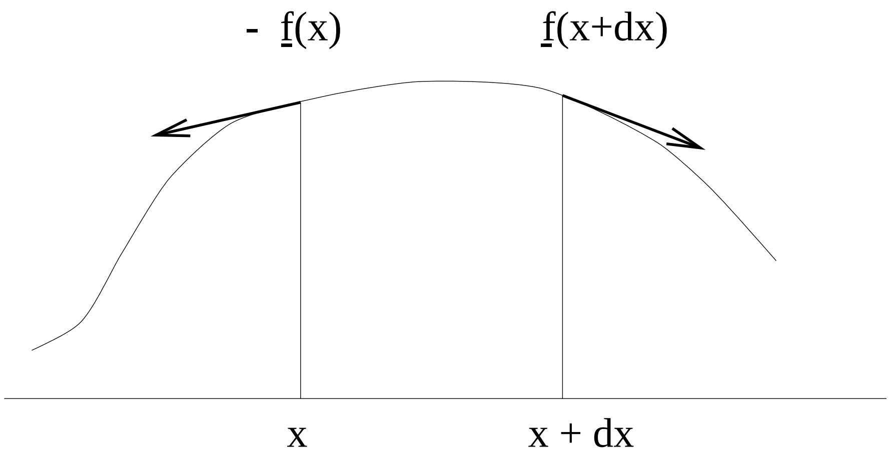


Figura 2:

Questa è la ben nota equazione della corda vibrante, la cui soluzione generale è

$$y(x,t) = \varphi(x+vt) + \psi(x-vt), \quad v = \sqrt{\frac{F}{\rho}}.$$

Le funzioni arbitrarie φ e ψ si possono determinare fissando i valori iniziali

$$y(x,0), \quad \dot{y}(x,0), \quad 0 < x < l.$$

Si vede che per determinare la configurazione del sistema occorre assegnare infiniti numeri reali, cioè $y(x)$ per ogni valore di x nell'intervallo considerato. Diremo dunque che il sistema ha infiniti gradi di libertà. Se consideriamo un sistema con n gradi di libertà e coordinate generalizzate q_i, vediamo che il parametro x è l'analogo dell'indice i che distingue tra di loro i gradi di libertà, mentre $y(x,t)$ è l'analogo di $q_i(t)$.

L'equazione 9 si può anche ricavare dal principio variazionale di Hamilton. L'energia cinetica è data da

$$T = \frac{1}{2}\rho \int_0^l \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)^2 \mathrm{d}x$$

mentre l'energia potenziale descrive l'unica forza attiva che è $\underline{F}$ ed è data dal prodotto di F per lo spostamento dell'estremo libero della corda, cioè usando la formula 5:

$$V = \frac{1}{2}F \int_0^l \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2 \mathrm{d}x.$$

La funzione di Lagrange è dunque

$$L = \int_0^l \left[\frac{1}{2}\rho\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)^2 - \frac{1}{2}F\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2\right] \mathrm{d}x. \tag{10}$$

La grandezza sotto il segno di integrale si può chiamare "densità lagrangiana". Il principio di Hamilton è

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L[y]\,\mathrm{d}t = \delta \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \int_o^l \left[\frac{1}{2}\rho\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)^2 - \frac{1}{2}F\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2\right] \mathrm{d}x = 0.$$

Questa formula significa che se si introduce la funzione $\delta y(x,t)$ infinitesima del primo ordine che soddisfa le condizioni

$$\delta y(0,t) = \delta y(l,t) = 0 \tag{11}$$

$$\delta y(x,t_1) = \delta y(x,t_2) = 0 \tag{12}$$

la variazione

$$\int_{t_1}^{t_2} L[y+\delta y]\,\mathrm{d}x - \int_{t_1}^{t_2} L[y]\,\mathrm{d}x$$

è infinitesima del secondo ordine. Trascurando sistematicamente infinitesimi del secondo ordine, si ottiene dunque la condizione

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \int_o^l \left[\rho \frac{\partial y}{\partial t}\frac{\partial \delta y}{\partial t} - F\frac{\partial y}{\partial x}\frac{\partial \delta y}{\partial x}\right] \mathrm{d}x = 0. \tag{13}$$

Integrando per parti ed utilizzando le equazioni 11, 12 si ha

$$\begin{aligned}
\int_{t_1}^{t_2} \rho \frac{\partial y}{\partial t}\frac{\partial \delta y}{\partial t}\,\mathrm{d}t &= -\int_{t_1}^{t_2} \rho \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}\delta y\,\mathrm{d}t \\
\int_o^l F\frac{\partial y}{\partial x}\frac{\partial \delta y}{\partial x}\,\mathrm{d}x &= -\int_o^l F\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\delta y\,\mathrm{d}x.
\end{aligned}$$

La condizione 13 prende dunque la forma:

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \int_o^l \left[-\rho\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + F\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right]\delta y\,\mathrm{d}x = 0.$$

Dato che questa condizione deve valere qualunque sia $\delta y(x,t)$ (che soddisfa le 11, 12), si ottiene l'equazione della corda vibrante 9.

Vogliamo ora, analogamente a quanto fatto nel paragrafo precedente, introdurre coordinate normali. Nel caso in cui si avevano n gradi di libertà, questo si era ottenuto con la trasformazione lineare 3 del §1.1, che si può scrivere più esplicitamente

$$q_i(t) = \sum_{k=1}^{n} K_{ik}^{-1}\tilde{q}_k(t).$$

Nel caso della corda vibrante, l'analogia di questa trasformazione è lo sviluppo di Fourier

$$y(x,t) = \sum_{k=1}^{\infty} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\frac{\pi k x}{l}\tilde{q}_k(t). \tag{14}$$

Si noti che ogni termine della serie soddisfa la condizione 4. Derivando si ottiene

$$\begin{aligned}
\frac{\partial y}{\partial t} &= \sum_k \dot{\tilde{q}}_k \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\frac{\pi k x}{l}, \\
\frac{\partial y}{\partial x} &= \sum_k \tilde{q}_k \frac{\pi k}{l}\sqrt{\frac{2}{l}} \cos\frac{\pi k x}{l},
\end{aligned}$$

ed utilizzando la formula di Parseval

$$\begin{aligned}\int_0^l \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)^2 \mathrm{d}x &= \sum_k \left(\dot{\tilde{q}}_k\right)^2, \\ \int_0^l \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2 \mathrm{d}x &= \sum_k \left(\frac{\pi k}{l}\tilde{q}_k\right)^2.\end{aligned}$$

Sostituendo nella lagrangiana 10, si ha

$$L = \sum_{k=1}^{\infty}\left[\frac{1}{2}\rho\left(\dot{\tilde{q}}_k\right)^2 - \frac{1}{2}F\left(\frac{\pi k}{l}\right)^2 \left(\tilde{q}_k\right)^2\right].$$

Questa è una somma di infinite lagrangiane di oscillatori armonici con frequenze

$$\nu_k = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{F}{\rho}}\frac{\pi k}{l} = \frac{kv}{2l}.$$

Le equazioni di Lagrange

$$\rho\ddot{\tilde{q}}_k + F\left(\frac{\pi k}{l}\right)^2 \tilde{q}_k = 0$$

si possono anche ottenere sostituendo l'espansione di Fourier 14 nell'equazione della corda 9.

Si deve notare che in realtà la corda vibrante, essendo costituita da un numero finito di atomi, ha un numero finito di gradi di libertà. La schematizzazione che abbiamo utilizzato in questo paragrafo ha senso solo per vibrazioni con lunghezza d'onda molto grande in confronto alla distanza tra gli atomi.

1.3 Lagrangiana del campo elettromagnetico

Il campo elettromagnetico (nel vuoto) è descritto dalle equazioni di Maxwell

$$\operatorname{div}\underline{H} = 0, \tag{15}$$
$$\operatorname{rot}\underline{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\underline{H}}{\partial t}, \tag{16}$$
$$\operatorname{div}\underline{E} = 4\pi\rho, \tag{17}$$
$$\operatorname{rot}\underline{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial\underline{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\underline{J}, \tag{18}$$

Dalle 17, 18 segue l'equazione di continuità

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\underline{J} = 0 \tag{19}$$

che esprime la conservazione della carica elettrica. La forza di Lorentz che agisce su di una carica e che si muove con velocità $\underline{v}$ è data da

$$\underline{F} = e(\underline{E} + \underline{v}\times\underline{H}). \tag{20}$$

Le equazioni 15 e 16 (omogenee rispetto ai campi) si possono soddisfare automaticamente introducendo il potenziale vettore $\underline{A}$ ed il potenziale scalare φ e ponendo

$$\begin{aligned} \underline{H} &= \operatorname{rot} \underline{A} && (21) \\ \underline{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \underline{A}}{\partial t} - \operatorname{grad} \varphi. && (22) \end{aligned}$$

Si vede subito che i potenziali $\underline{A}'$ e φ' ottenuti dai precedenti per mezzo di una trasformazione di "gauge" del tipo

$$\begin{cases} \underline{A}' = & \underline{A} + \operatorname{grad} \psi, \\ \varphi' = & \varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial \psi}{\partial t}, \end{cases}$$

descrivono lo stesso campo elettromagnetico. Si può approfittare di questa ambiguità per imporre ai potenziali delle condizioni, per esempio:

$$\varphi = 0,$$

oppure

$$\operatorname{div} \underline{A} = 0. \tag{23}$$

(gauge di Coulomb), oppure

$$\operatorname{div} \underline{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$$

(gauge di Lorentz). Faremo uso di questa possibilità in seguito.

Oltre al campo nello spazio infinito, dovremo considerare anche il campo racchiuso in una cavità a pareti perfettamente conduttrici. All'interno di un conduttore si ha una densità di corrente $\underline{J}$ data da

$$\sigma \underline{J} = \underline{E}.$$

Quando la resistività σ è nulla, il campo elettrico si deve annullare. Dalla equazione 16 segue che il campo magnetico deve essere costante e noi supporremo che sia nullo. Dalle equazioni 15 e 16 segue che la componente tangenziale di $\underline{E}$ e la componente normale di $\underline{H}$ devono essere continue sulla superficie del conduttore. Se indichiamo con $\underline{n}$ la normale di questa superficie, abbiamo dunque le condizioni:

$$\underline{n} \times \underline{E} = 0, \quad \underline{n} \cdot \underline{H} = 0, \tag{24}$$

sulla superficie. Queste condizioni sono sicuramente soddisfatte se sulla superficie si ha

$$\varphi = 0, \quad \underline{n} \times \underline{A} = 0. \tag{25}$$

D'altra parte si può vedere che se valgono le 24 si può sempre eseguire una trasformazione di gauge in modo che valgano anche le 25.

Vogliamo ora derivare le equazioni di Maxwell da un principio di Hamilton. La lagrangiana avrà la forma

$$L = L_{\text{campo}} + L_{\text{particelle}} + L_{\text{interazione}}. \tag{26}$$

La lagrangiana delle particelle libere avrà ovviamente la forma

$$L_{\text{particelle}} = \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\underline{r}}_i^2$$

oppure, nel caso relativistico,

$$L_{\text{particelle}} = \sum_i -m_i c^2 \sqrt{1 - \left(\frac{\dot{\underline{r}}_i}{c}\right)^2}.$$

È noto che la corretta equazione del moto delle particelle cariche in campo elettromagnetico si ottiene ponendo

$$L_{\text{interazione}} = \sum_i \left(\frac{e_i}{c}\underline{A}(\underline{r}_i)\cdot\dot{\underline{r}}_i - e_i\varphi(\underline{r}_i)\right) \tag{27}$$

Infatti l'equazione di Lagrange corrispondente alla coordinata x di una delle particelle è (tralasciando l'indice i)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(m\dot{x} + \frac{e}{c}A_x(\underline{r})\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e}{c}\underline{A}(\underline{r})\dot{\underline{r}} - e\varphi(\underline{r})\right) = 0$$

cioè

$$m\ddot{x} = e\left[-\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial\varphi}{\partial x}\right] + \frac{e}{c}\left[\dot{y}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) - \dot{z}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\right].$$

Questa è proprio la prima componente dell'equazione

$$m\ddot{\underline{r}} = e\left(\underline{E} + \frac{1}{c}\dot{\underline{r}}\times\underline{H}\right)$$

che segue dalla formula 20. Come vedremo nel seguito, il termine 27 tiene conto non solo delle forze esercitate dal campo sulla particella, ma anche, reciprocamente, del campo causato dalla particella. Se, invece di cariche puntiformi, si considera una distribuzione continua di cariche e di correnti, esso prende la forma

$$L_{\text{interazione}} = \int \left[\frac{1}{c}\underline{J}\cdot\underline{A} - \rho\varphi\right]\,\mathrm{d}^3\underline{r}. \tag{28}$$

Per cercare di indovinare la lagrangiana del campo libero, ricordiamo che l'energia del campo è data da

$$\frac{1}{8\pi}\int\left(\underline{E}^2 + \underline{H}^2\right)\,\mathrm{d}^3\underline{r}.$$

Dato che il campo elettrico contiene la derivata temporale di $\underline{A}$, proviamo a trattare l'energia del campo elettrico come una energia cinetica e l'energia del campo magnetico come una energia potenziale. Poniamo dunque

$$L_{\text{campo}} = \frac{1}{8\pi}\int\left(\underline{E}^2 - \underline{H}^2\right)\,\mathrm{d}^3\underline{r}. \tag{29}$$

La giustificazione di questa formula sta nel fatto che da essa si derivano le equazioni di Maxwell 17 e 18 (si ricordi che le altre due sono automaticamente soddisfatte come conseguenza delle 21, 22). Consideriamo dunque il principio di Hamilton

$$\begin{aligned}&\delta\int_{t_1}^{t_2}\left(L_{\text{campo}} + L_{\text{interazione}}\right)\,\mathrm{d}t = \\ = \;&\delta\int_{t_1}^{t_2}\mathrm{d}t\int\left[\frac{1}{8\pi}\underline{E}^2 - \frac{1}{8\pi}\underline{H}^2 + \frac{1}{c}\underline{J}\cdot\underline{A} - \rho\varphi\right]\,\mathrm{d}^3\underline{r} = 0.\end{aligned} \tag{30}$$

La variazione di $\underline{A}$ deve soddisfare le condizioni

$$\delta\underline{A}(t_1) = \delta\underline{A}(t_2) = 0. \tag{31}$$

Inoltre, se si considera il campo nello spazio infinito, δA e $\delta\varphi$ dovranno annullarsi abbastanza rapidamente all'infinito. Se invece si considera il campo in una cavità a pareti conduttrici, in accordo con le equazioni 25 dovremo imporre

$$\delta\varphi = 0, \quad \underline{n}\times\delta\underline{A} = 0 \tag{32}$$

sulla superficie. Dalle 21, 22 si ha

$$\begin{aligned}
\delta\frac{1}{8\pi}\underline{E}^2 &= \frac{1}{4\pi}\underline{E}\cdot\delta\underline{E} = -\frac{1}{4\pi c}\underline{E}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\delta\underline{A} - \frac{1}{4\pi}\underline{E}\cdot\ \mathrm{grad}\,\delta\varphi = \\
&= -\frac{1}{4\pi c}\frac{\partial}{\partial t}(\underline{E}\cdot\delta\underline{A}) + \frac{1}{4\pi c}\frac{\partial\underline{E}}{\partial t}\cdot\delta\underline{A} - \frac{1}{4\pi}\,\mathrm{div}\,(\underline{E}\delta\varphi) + \frac{1}{4\pi}\,\mathrm{div}\,\underline{E}\delta\varphi, \\
-\delta\frac{1}{8\pi}\underline{H}^2 &= -\frac{1}{4\pi}\underline{H}\cdot\delta\underline{H} = -\frac{1}{4\pi}\underline{H}\cdot\ \mathrm{rot}\,\delta\underline{A} = \\
&= \frac{1}{4\pi}\,\mathrm{div}\,(\underline{H}\times\delta\underline{A}) - \frac{1}{4\pi}\,\mathrm{rot}\,\underline{H}\cdot\delta\underline{A}.
\end{aligned}$$

Si sono usate le note formule del calcolo vettoriale:

$$\begin{aligned}
\mathrm{div}\,(f\underline{V}) &= f\,\mathrm{div}\,\underline{V} + \ \mathrm{grad}\,f\cdot\underline{V}, \\
\mathrm{div}\,(\underline{V}\times\underline{U}) &= -\underline{V}\cdot\ \mathrm{rot}\,\underline{U} + \underline{U}\cdot\ \mathrm{rot}\,\underline{V}
\end{aligned} \tag{33}$$

Sostituendo nella 30 si ottiene

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{4\pi}\int_{t_1}^{t_2}\mathrm{d}t\int \mathrm{d}^3\underline{r}\left[\frac{1}{c}\frac{\partial\underline{E}}{\partial t} - \ \mathrm{rot}\,\underline{H} + \frac{4\pi}{c}\underline{J}\right]\cdot\delta\underline{A} + \\
&+\frac{1}{4\pi}\int_{t_1}^{t_2}\mathrm{d}t\int \mathrm{d}^3\underline{r}\,[\,\mathrm{div}\,\underline{E} - 4\pi\rho]\,\delta\varphi = 0
\end{aligned} \tag{34}$$

Si noti che il termine

$$-\frac{1}{4\pi c}\int_{t_1}^{t_2}\mathrm{d}t\int \mathrm{d}^3\underline{r}\frac{\partial}{\partial t}(\underline{E}\cdot\delta\underline{A})$$

si annulla a causa della condizione 31 mentre il termine

$$\frac{1}{4\pi}\int_{t_1}^{t_2}\mathrm{d}t\int \mathrm{d}^3\underline{r}\,\mathrm{div}\,(-\underline{E}\delta\varphi + \underline{H}\times\delta\underline{A})$$

si può trasformare in un integrale di superficie che si annulla quando la superficie tende all'infinito o quando la superficie coincide con la superficie conduttrice della cavità a causa delle condizioni 32. Affinché l'equazione 34 valga per ogni scelta di $\delta\underline{A}$ e di $\delta\varphi$, devono valere le equazioni di Maxwell 17 e 18.

Abbiamo dunque l'espressione completa della lagrangiana che descrive il campo e le particelle cariche. È interessante vedere come varia la lagrangiana se si opera una trasformazione di gauge. Solo la lagrangiana di interazione 28 risulta modificata per l'aggiunta di un termine del tipo

$$\begin{aligned}
\int\left[\frac{1}{c}\underline{J}\cdot\ \mathrm{grad}\,\psi + \frac{1}{c}\rho\frac{\partial\psi}{\partial t}\right]\mathrm{d}^3\underline{r} &= \frac{1}{c}\int \mathrm{div}\,(\underline{J}\psi)\,\mathrm{d}^3\underline{r} - \\
&- \frac{1}{c}\int\psi\left(\mathrm{div}\,\underline{J} + \frac{\partial\rho}{\partial t}\right)\mathrm{d}^3\underline{r} + \\
&+ \frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\rho\psi\,\mathrm{d}^3\underline{r}.
\end{aligned}$$

Nel secondo membro, il primo integrale si può trasformare in un integrale di superficie che si annulla quando la superficie tende all'infinito; il secondo integrale si annulla a causa della equazione di conservazione 19; l'ultimo termine è una derivata temporale che, inserita nel principio di Hamilton dà luogo ad un termine del tipo

$$\frac{1}{c}\left[\delta\int\rho\,\psi\,\mathrm{d}^3\underline{r}\right]_{t_1}^{t_2}$$

Questo termine è nullo, dato che $\delta\rho$ si annulla negli istanti t_1 e t_2. Questo calcolo fà vedere che l'invarianza della teoria per trasformazioni di gauge è strettamente collegata alla conservazione della carica.

Per i calcoli che seguono conviene scegliere la gauge di Coulomb, cioè imporre la condizione 23. Dalle equazioni 17, 22 ed 23 si ottiene

$$-\operatorname{div}\ \operatorname{grad}\varphi = 4\pi\rho \tag{35}$$

cioè φ è esattamente il potenziale elettrostatico che si avrebbe se le cariche fossero ferme. In assenza di conduttori, l'equazione 35 va risolta con la condizione che φ tenda a zero all'infinito. Per cariche puntiformi la soluzione è, come è ben noto,

$$\varphi(\underline{r}) = \sum_i \frac{e_i}{|\underline{r}-\underline{r}_i|}$$

mentre per una distribuzione continua di cariche si ha

$$\varphi(\underline{r}) = \int\frac{\rho(\underline{r}')\,\mathrm{d}^3\underline{r}'}{|\underline{r}-\underline{r}'|}. \tag{36}$$

Se si considera il campo in una cavità a pareti conduttrici, la equazione 35 va risolta con la condizione che φ si annulla sulla superficie. Si ottiene cosí una formula più complicata che tiene conto delle cariche indotte sulle pareti.

In ogni caso, si vede che φ non è più una variabile dinamica indipendente, ma una funzione nota della posizione delle cariche. Il fatto che quando si sposta una carica il potenziale si modifica immediatamente in tutto lo spazio sembra contraddire i principi della relatività. Si deve però osservare che φ non è una grandezza misurabile; si può vedere che il campo elettrico dato dall'equazione 22 si propaga con la velocità della luce.

Dato che φ non è più una variabile dinamica indipendente, conviene eliminarla dalla funzione di Lagrange. Si ha dalla 22

$$\begin{aligned}\frac{1}{8\pi}\int\underline{E}^2\,\mathrm{d}^3\underline{r} &= \frac{1}{8\pi c^2}\int\left(\frac{\partial\underline{A}}{\partial t}\right)^2\mathrm{d}^3\underline{r} + \frac{2}{8\pi c}\int\frac{\partial\underline{A}}{\partial t}\cdot\operatorname{grad}\varphi\ \mathrm{d}^3\underline{r} + \\ &+ \frac{1}{8\pi}\int(\operatorname{grad}\varphi)^2\ \mathrm{d}^3\underline{r}.\end{aligned}$$

Usando la 33 e la 23 si ottiene

$$\int\frac{\partial\underline{A}}{\partial t}\cdot\operatorname{grad}\varphi\,\mathrm{d}^3\underline{r} = \int\operatorname{div}\left(\varphi\frac{\partial\underline{A}}{\partial t}\right)\mathrm{d}^3\underline{r} - \int\varphi\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{div}\underline{A}\,\mathrm{d}^3\underline{r} = 0 \tag{37}$$

ed usando la 33 e la 35 si ha

$$\begin{aligned}\frac{1}{8\pi}\int(\operatorname{grad}\varphi)^2\ \mathrm{d}^3\underline{r} &= \frac{1}{8\pi}\int\operatorname{div}\,(\varphi\operatorname{grad}\varphi)\ \mathrm{d}^3\underline{r} - \\ &- \frac{1}{8\pi}\int\varphi\operatorname{div}\ \operatorname{grad}\varphi\ \mathrm{d}^3\underline{r} = \frac{1}{2}\int\rho\varphi\,\mathrm{d}^3\underline{r}.\end{aligned} \tag{38}$$

Sia nella 37 che nella 38 il primo integrale nel secondo menbro si trasforma in integrale di superficie che si annulla quando la superficie va all'infinito o quando essa coincide con la parete conduttrice della cavità. In conclusione, dalle 28, 29 si ottiene

$$\begin{aligned} L_{\text{campo}} + L_{\text{interazione}} &= \frac{1}{8\pi}\int\left[\frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \underline{A}}{\partial t}\right)^2 - (\operatorname{rot}\underline{A})^2\right] \mathrm{d}^3\underline{r} + \\ &+ \frac{1}{c}\int \underline{J}\cdot\underline{A}\,\mathrm{d}^3\underline{r} - \frac{1}{2}\int \rho\,\varphi\,\mathrm{d}^3\underline{r}. \end{aligned}$$

Dalla 36 si ha

$$\frac{1}{2}\int \rho\,\varphi\,\mathrm{d}^3\underline{r} = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\underline{r})\rho(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\,\mathrm{d}^3\underline{r}\,\mathrm{d}^3\underline{r}' \tag{39}$$

ed il potenziale φ è completamente eliminato dalla lagrangiana. Si noti che l'espressione 39 è l'energia potenziale dell'interazione elettrostatica.

Occorre fare attenzione nel considerare (nella 39) le cariche come puntiformi, perché in vicinanza di cariche puntiformi i campi tendono all'inifinito in maniera tale da far divergere gli integrali che compaiono nella lagrangiana. Si può evitare questa difficoltà considerando le particelle come dei piccoli corpi rigidi che portano una distribuzione continua di cariche. Tuttavia anche questo modello dà luogo a difficoltà: l'esistenza di corpi rigidi non è compatibile con i principi relativistici; bisognerebbe considerare i gradi di libertà di rotazione delle particelle; bisognerebbe indagare la natura delle forze che "tengono insieme" le particelle, dato che la forza elettrostatica tenderebbe a disgregarle. Questi problemi, che riguardano la struttura interna delle particelle elementari non si possono ragionevolmente affrontare senza fare uso delle idee della teoria dei quanti. Nel seguito ci limiteremo a ricavare dalla teoria quei risultati che non dipendono dai dettagli della struttra interna delle particelle.

Per esempio, se si indica con $\rho_i(\underline{r}-\underline{r}_i)$ la densità di carica della particella i, l'espressione 39 diventa

$$\frac{1}{2}\sum_{i,k}\int \frac{\rho_i(\underline{r}-\underline{r}_i)\rho_k(\underline{r}-\underline{r}_k)}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\,\mathrm{d}^3\underline{r}\,\mathrm{d}^3\underline{r}'.$$

Nel limite di particelle puntiformi, i temini con $i = k$ tendono all'infinito. Tuttavia, essi sono delle costanti, che non dipendono dalle variabili dinamiche $\underline{r}_i$ e dunque si possono eliminare dalla Lagrangiana senza modificare le equazioni del moto. La somma dei termini con $i \neq k$ nel limite di particelle puntiformi diventa semplicemente

$$\sum_{i>k}\frac{e_i e_k}{|\underline{r}_i-\underline{r}_k|}.$$

Con le stesse notazioni, il termine di interazione diventa[1]

$$\frac{1}{c}\int \underline{J}\cdot\underline{A}\,\mathrm{d}^3\underline{r} = \sum_i \frac{1}{c}\int \rho_i(\underline{r}-\underline{r}_i)\dot{\underline{r}}_i\cdot\underline{A}(\underline{r})\,\mathrm{d}^3\underline{r} \to \frac{1}{c}\sum_i e_i\underline{A}(\underline{r}_i)\cdot\dot{\underline{r}}_i$$

[1] In questo modo ammetto che la $\underline{J}$ sia una funzione continua e che il campo sia costante all'interno della particella. Quindi non considero l'interazione delle varie componenti di una particella estesa. Ad esempio se la particella è estesa, poiché l'interazione ha una sua velocità di propagazione, non c'è modo di assicurarsi che le forze interne alla particella si bilancino esattamente. Ciò comporta l'inserimento di termini aggiuntivi di "reazione di radiazione": $m\ddot{\underline{r}} = e\left(\underline{E} + \frac{\dot{\underline{r}}}{c}\times\underline{H}\right) + u\ddot{\underline{r}} + \frac{2e^2}{3c^3}\dddot{\underline{r}}$

In conclusione abbiamo ottenuto una separazione della Lagrangiana diversa dalla 26

$$L = L_{\text{rad.}} + L'_{\text{interazione}} + L_{\text{materia}}$$

dove

$$\begin{aligned}
L_{\text{rad.}} &= \frac{1}{8\pi}\int\left[\left(\frac{1}{c}\frac{\partial \underline{A}}{\partial t}\right)^2 - (\operatorname{rot}\underline{A})^2\right]\mathrm{d}^3\underline{r} \\
L'_{\text{interazione}} &= \frac{1}{c}\int \underline{J}\cdot\underline{A}\,\mathrm{d}^3\underline{r} \simeq \frac{1}{c}\sum_i e_i \underline{A}(\underline{r}_i)\cdot\dot{\underline{r}}_i \\
L_{\text{materia}} &= \sum_i \frac{m_i}{2}\dot{\underline{r}}_i^2 - \sum_{i>k}\frac{e_i e_k}{|\underline{r}_i - \underline{r}_k|}.
\end{aligned}$$

1.4 Modi normali di vibrazione della radiazione in una cavità a pareti conduttrici.

Consideriamo ora una cavità a pareti conduttrici. Per semplicità supporremo che essa sia un cubo di lato l definito dalle diseguaglianze

$$0 \le x \le l, \quad 0 \le y \le l, \quad 0 \le z \le l.$$

In assenza di cariche e di correnti, il campo all'interno della cavità è descritto dal potenziale vettore $\underline{A}(x,y,z,t)$ che soddisfa le condizioni

$$n \times \underline{A} = 0 \qquad \text{sulla superficie,} \tag{40}$$

$$\operatorname{div}\underline{A} = 0. \tag{41}$$

Come abbiamo visto nel paragrafo precedente, la Lagrangiana è:

$$L_{\text{rad.}} = \frac{1}{8\pi}\int\left[\left(\frac{1}{c}\frac{\partial \underline{A}}{\partial t}\right)^2 - (\operatorname{rot}\underline{A})^2\right]\mathrm{d}^3\underline{r}. \tag{42}$$

Generalizzando la trattazione data nel §1.2 per la corda vibrante, vogliamo introdurre nuove coordinate in modo che la Lagrangiana 42 acquisti una forma più semplice. Dato che il sistema è tridimensionale, dovremo utilizzare trasformazioni di Fourier triple. Procedendo per tentativi, si vede che lo sviluppo in serie più opportuno è il seguente:

$$\begin{cases}
A_x(x,y,z,t) = \sum_{n_x n_y n_z} q_x(\underline{n},t)\left(\frac{2}{l}\right)^{\frac{3}{2}}\cos\frac{\pi n_x x}{l}\sin\frac{\pi n_y y}{l}\sin\frac{\pi n_z z}{l} \\
A_y(x,y,z,t) = \sum_{n_x n_y n_z} q_y(\underline{n},t)\left(\frac{2}{l}\right)^{\frac{3}{2}}\sin\frac{\pi n_x x}{l}\cos\frac{\pi n_y y}{l}\sin\frac{\pi n_z z}{l} \\
A_z(x,y,z,t) = \sum_{n_x n_y n_z} q_z(\underline{n},t)\left(\frac{2}{l}\right)^{\frac{3}{2}}\sin\frac{\pi n_x x}{l}\sin\frac{\pi n_y y}{l}\cos\frac{\pi n_z z}{l}
\end{cases} \tag{43}$$

Abbiamo indicato con $\underline{n}$ un vettore le cui componenti n_x, n_y, n_z sono numeri interi non negativi[2].

[2]Si noti che i termini in cui due o tre di queste componenti sono nulle, non contribuiscono allo sviluppo in serie a causa dell'annullarsi dei seni. Per avere la corretta noemalizzazione, dobbiamo anche sottintendere che se una delle componenti di $\underline{n}$, per esempio n_x, si annulla il coseno contenente n_x va sostituito con $1/\sqrt{2}$

Si noti che la condizione 40 sulla superficie è soddisfatta da ogni termine delle somme 43 a causa dell'annullarsi dei seni. Sostituendo la 43 nella condizione 41 si ottiene

$$-\sum_{\underline{n}} \left(\frac{2}{l}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{l} \left(n_x q_x(\underline{n}) + n_y q_y(\underline{n}) + n_z q_z(\underline{n})\right) \sin\frac{\pi n_x x}{l} \sin\frac{\pi n_y y}{l} \sin\frac{\pi n_z z}{l} = 0.$$

Ne segue che si deve avere

$$n_x q_x(\underline{n}) + n_y q_y(\underline{n}) + n_z q_z(\underline{n}) = \underline{n} \cdot \underline{q}(\underline{n}) = 0 \tag{44}$$

se nessuna delle componenti di $\underline{n}$ si annulla[3].
La 44 permette di ridurre il numero di variabili necessarie: basterà per ogni scelta ammissibile del vettore $\underline{n}$ introdurre due versori $\underline{\varepsilon}_1(\underline{n})$ ed $\underline{\varepsilon}_2(\underline{n})$ perpendicolari ad $\underline{n}$ e perpendicolari tra di loro e porre[4]

$$\underline{q}(\underline{n}, t) = q_1(\underline{n}, t)\underline{\varepsilon}_1(\underline{n}) + q_2(\underline{n}, t)\underline{\varepsilon}_2(\underline{n}). \tag{45}$$

Dalla 43, derivando rispetto al tempo ed applicando la formula di Parseval, si ottiene

$$\int \left(\frac{\partial A_x}{\partial t}\right)^2 \mathrm{d}^3\underline{r} = \sum_{\underline{n}} \left(\dot{q}_x(\underline{n})\right)^2 .$$

Sempre dalla 43 si ha pure

$$\begin{aligned} H_x &= \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = \\ &= \sum_{\underline{n}} \frac{\pi}{l} \left[n_y q_z(\underline{n}) - n_z q_y(\underline{n})\right] \left(\frac{2}{l}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\frac{\pi n_x x}{l} \cos\frac{\pi n_y y}{l} \cos\frac{\pi n_z z}{l} \end{aligned}$$

ed applicando ancora la formula di Parseval:

$$\int (H_x)^2 \,\mathrm{d}^3\underline{r} = \sum_{\underline{n}} \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \left[n_y q_z(\underline{n}) - n_z q_y(\underline{n})\right]^2 .$$

Si vede dunque che la Lagrangiana 42 si può scrivere nella forma

$$L_{\text{rad.}} = \frac{1}{8\pi} \sum_{\underline{n}} \left[\left(\frac{1}{c}\underline{\dot{q}}(\underline{n})\right)^2 - \left(\frac{\pi}{l}\underline{n} \times \underline{q}(\underline{n})\right)^2\right].$$

Utilizzando la 45, si può anche scrivere

$$L_{\text{rad.}} = \sum_{\underline{n}} \sum_{j=1,2} \left[\frac{1}{8\pi c^2} \left(\dot{q}_j(\underline{n})\right)^2 - \frac{\pi}{8l^2}\underline{n}^2 \left(q_j(\underline{n})\right)^2\right].$$

[3] Se per esempio $n_x = 0$, si vede che q_y e q_z diventano irrilevanti nell'equazione 43; dunque possiamo supporre che essi siano nulli in modo che la condizione 44 valga anche in questo caso

[4] Nel caso in cui, per esempio, $n_x = 0$, si dovrà togliere dalla 45 il termine con $\underline{\varepsilon}_2$ ed $\underline{\varepsilon}_1$ dovrà essere scelto parallelo all'asse x.

Si ha dunque una somma di Lagrangiane di oscillatori armonici di frequenza[5]

$$\nu(\underline{n}) = \frac{c}{2l}\,|\underline{n}|$$

Per ogni scelta permessa di $\underline{n}$ si hanno due oscillatori se tutte le componenti di $\underline{n}$ sono positive ed un oscillatore se una delle componenti è nulla.

In conclusione, abbiamo trovato i modi normali di vibrazione e le coordinate normali del campo nella cavità.

Usando la 45, l'equazione 43 si può anche scrivere

$$\underline{A}(x,y,z,t) = \sum_{\underline{n}} \sum_{j=1,2} \underline{\mathcal{A}}_j(\underline{n},x,y,z)q_j(\underline{n},t) = \sum_{\alpha} \underline{\mathcal{A}}_\alpha(x,y,z)q_\alpha(t) \tag{46}$$

dove si è indicato brevemente con α l'insieme degli indici $\underline{n}$ e j e le $\mathcal{A}_\alpha(x,y,z)$ sono funzioni vettoriali note che si ottengono facilmente confrontando la 46 con la 43 e la 45.
La lagrangiana della radiazione in interazione con la materia sarà dunque

$$L = \frac{1}{8\pi c^2}\sum_\alpha \left(\dot{q}_\alpha^2 - (2\pi\nu_\alpha)^2 q_\alpha^2\right) + \sum_i \frac{m_i}{2}\dot{\underline{r}}_i^2 + \sum_i \frac{e_i}{c}\dot{\underline{r}}_i \cdot \underline{A}_i(\underline{r}_i) - V,$$

dove V contiene il potenziale dell'interazione elettrostatica ed $\underline{A}(\underline{r}_i)$ va sostituito con l'espressione 46.
Introducendo il formalismo hamiltoniano, si ha

$$\begin{aligned}
p_\alpha &= \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha} = \frac{1}{4\pi c^2}\dot{q}_\alpha \\
\underline{P}_i &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\underline{r}}_i} = m_i\dot{\underline{r}}_i + \frac{e_i}{c}\underline{A}(\underline{r}_i) \\
H &= \sum_\alpha \left(2\pi c^2 p_\alpha^2 + \frac{\pi\nu_\alpha^2}{2c^2}q_\alpha^2\right) + \sum_i \frac{1}{2m_i}\left(\underline{P}_i - \frac{e_i}{c}\underline{A}(\underline{r}_i)\right)^2 + V
\end{aligned}$$

Anche l'hamiltoniana si può dividere in tre parti:

$$\begin{aligned}
H_{\text{radiazione}} &= \sum_\alpha \left(2\pi c^2 p_\alpha^2 + \frac{\pi\nu_\alpha^2}{2c^2}q_\alpha^2\right) \\
H_{\text{interazione}} &= \sum_i \left[-\frac{e_i}{m_i c}\underline{P}_i \cdot \underline{A}(\underline{r}_i) + \frac{e_i^2}{2m_i c^2}\left(\underline{A}(\underline{r}_i)\right)^2\right] \\
H_{\text{materia}} &= \sum_i \frac{1}{2m_i}\underline{P}_i^2 + V
\end{aligned}$$

Volendo calcolare il numero di modi normali di frequenza minore di ν, basterà considerare che la disuguaglianza

$$\nu(\underline{n}) = \frac{c}{2l}\,|\underline{n}| \le \nu$$

[5]Dalle equazioni di Lagrange $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0, \Rightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\dot{q}}{c^2} + \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \underline{n}^2 q = 0, \Rightarrow \ddot{q} = -\left(\frac{\pi}{l}c\right)^2 \underline{n}^2 q, \Rightarrow \omega(\underline{n}) = \frac{\pi c}{l}\,|\underline{n}|$

rappresenta una sfera di raggio $\frac{2l\nu}{c}$ nello spazio tridimensionale di coordinate n_x, n_y, n_z. Siccome queste grandezze non possono essere negative, dovremo considerare solo un ottavo di questa sfera. Ad ogni punto di coordinate intere compreso in questo ottavo di sfera corrisponderanno due modi normali (a parte eccezioni non rilevanti). Il numero di modi normali cercati è dunque

$$2\frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi\left(\frac{2l\nu}{c}\right)^3 = \frac{8}{3}\pi\frac{l^3}{c^3}\nu^3.$$

Il numero di modi normali con frequenza compresa tra ν e $\nu + \mathrm{d}\nu$ si ottiene differenziando:

$$\mathrm{d}N = l^3\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\mathrm{d}\nu$$

dove l^3 è il volume della cavità. Per volumi abbastanza grandi, questo risultato è indipendente dalla forma della cavità.
Dato che ogni modo normale è dinamicamente equivalente ad un oscillatore armonico, applicando le regole della meccanica statistica classica alla radiazione in equilibrio termico con un termostato a temperatura T, dobbiamo assegnare ad ogni modo normale una energia media kT. Si ottiene dunque per la densità spettrale di energia nella cavità:

$$u_\nu = \frac{\mathrm{d}N}{l^3\,\mathrm{d}\nu}kT = \frac{8\pi\nu^3}{c^3}kT.$$

Questa è la ben nota formula di Rayleigh-Jeans, in evidente disaccordo con l'esperienza per frequenze ν abbastanza grandi.

1.5 Probabilità di emissione e di assorbimento da parte di un atomo.

Consideriamo la solita cavità cubica e supponiamo che in essa sia contenuto un elettrone legato ad un potenziale $V(\underline{r} - \underline{r}_0)$, dove $\underline{r}_0$ è la posizione del nucleo considerato di massa infinita (cioè fisso). La hamiltoniana conterrà i seguenti termini

$$\begin{aligned} H_{\text{radiazione}} &= \sum_\alpha\left(2\pi c^2 p_\alpha^2 + \frac{\omega_\alpha^2}{8\pi c^2}q_\alpha^2\right), \\ H_{\text{atomo}} &= \frac{1}{2m}\underline{P}^2 + V(\underline{r} - \underline{r}_o), \\ H_{\text{interazione}} &= \sum_\alpha\frac{-e}{mc}\underline{P}\cdot\underline{A}_\alpha(\underline{r})q_\alpha + \frac{e^2}{2mc^2}\sum_{\alpha\beta}q_\alpha q_\beta\underline{A}_\alpha(\underline{r})\cdot\underline{A}_\beta(\underline{r}). \end{aligned}$$

Il secondo termine della hamiltoniana di interazione coinvolge due modi normali e dunque riguarda processi abbastanza rari in cui compaiono due fotoni. Noi trascureremo questo termine. Inoltre, dato che la lunghezza d'onda della radiazione che ci interessa è molto più grande delle dimensioni dell'atomo, utilizzeremo la approssimazione di dipolo elettrico scrivendo $\underline{r}_0$ al posto di $\underline{r}$. Poniamo dunque:

$$H_{\text{interazione}} \simeq \sum_\alpha\frac{-e}{mc}\underline{P}\cdot\underline{A}_\alpha(\underline{r}_0)q_\alpha. \tag{47}$$

Se trascuriamo l'hamiltoniana di interazione, gli stati stazionari dell'atomo saranno descritti dall'equazione di Schroedinger

$$H_{\text{atomo}}\psi_m(\underline{r}) = E_m\psi_m(\underline{r}).$$

Per quantizzare gli oscillatori che costituiscono i modi normali, conviene introdurre gli operatori di distruzione:

$$a_\alpha = \sqrt{\frac{\omega_\alpha}{8\pi\hbar c^2}}q_\alpha + i\sqrt{\frac{2\pi c^2}{\hbar\omega_\alpha}}p_\alpha.$$

Essi soddisfano le relazioni di commutazione

$$\left[a_\alpha, a_\beta^\dagger\right] = \delta_{\alpha\beta}.$$

L'hamiltoniana della radiazione prende la forma

$$H_{\text{radiazione}} = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha \left(a_\alpha^\dagger a_\alpha + \frac{1}{2}\right) = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha + \text{ cost.} \tag{48}$$

Nel seguito trascureremo il termine costante, in modo da avere $H = 0$ in essenza di radiazione. È facile estendere la teoria quantistica dell'oscillatore armonico ad un sistema composto di molti oscillatori armonici. Gli autostati dell'hamiltoniana 48 si possono distinguere per mezzo dei numeri quantici $n_1, n_2, \ldots$ (in generale n_α) corrispondenti ai singoli oscillatori. Indicando con $\Phi_{n_1} \ldots$ questi autostati normalizzati, abbiamo

$$a_\alpha\Phi_{n_1\ldots n_\alpha\ldots} = \sqrt{n_\alpha}\Phi_{n_1\ldots n_\alpha-1\ldots}, \tag{49}$$

$$a_\alpha^\dagger\Phi_{n_1\ldots n_\alpha\ldots} = \sqrt{n_\alpha+1}\Phi_{n_1\ldots n_{\alpha+1}\ldots}, \tag{50}$$

$$H_{\text{radiazione}}\Phi_{n_1\ldots} = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha n_\alpha \Phi_{n_1\ldots}. \tag{51}$$

Siccome l'energia deve essere finita, solo un numero finito di numeri quantici n_α può essere diverso da zero. Se si introduce il concetto di fotone, $\Phi_{n_1\ldots}$ si deve interpretare come uno stato in cui la cavità contiene n_1 fotoni di frequenza ν_1 e di energia $\nu_1 h = \omega_1\hbar$, n_2 fotoni di energia $\omega_2\hbar$ e così via. Dalle 49, 50 si vede che l'operatore a_α "distrugge" un fotone di energia $\omega_\alpha\hbar$ mentre l'operatore $a_\alpha^\dagger$ "crea" un fotone della stessa energia.

Se si trascura l'hamiltoniana di interazione, gli stati stazionari del sistema costituito dalla radiazione e dall'atomo hanno la forma

$$\psi_m \times \Phi_{n_1\ldots} \tag{52}$$

e soddisfano l'equazione

$$\left(H_{\text{radiazione}} + H_{\text{atomo}}\right)\left(\psi_m \times \Phi_{n_1\ldots}\right) = \left[E_m + \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha n_\alpha\right]\left(\psi_m \times \Phi_{n_1\ldots}\right).$$

A causa della presenza dell'hamiltoniana di interazione, questi stati non sono stazionari, ma con il passar del tempo il sistema compie transizioni da uno stato all'altro, cioè l'atomo può emettere o assorbire fotoni.

L'hamiltoniana di interazione approssimata 47 si può mettere nella forma

$$H_{\text{interazione}} = -\sum_\alpha \frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_\alpha}}\left(a_\alpha + a_\alpha^\dagger\right)\underline{P}\cdot\underline{A}_\alpha(\underline{r}_0).$$

Per il seguito ci interessano gli elementi di matrice di $H_{\text{interazione}}$ tra due stati del tipo 52. Dalle equazioni 49 e 50 si vede che questi elementi di matrice sono non nulli solo se i due stati differiscono per la creazione o la distruzione di un solo fotone, cioè nei due casi seguenti:

$$\begin{aligned} & \left(\left(\psi_m \times \Phi_{n_1\ldots n_\alpha+1\ldots}\right), H_{\text{interazione}}\left(\psi_{m'} \times \Phi_{n_1\ldots n_\alpha\ldots}\right)\right) = \\ = \quad & -\sqrt{n_\alpha+1}\,\frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_\alpha}}\left(\psi_m, \underline{P}\psi_{m'}\right)\cdot\underline{A}_\alpha(\underline{r}_0), \end{aligned} \tag{53}$$

$$\begin{aligned} & \left(\left(\psi_{m'} \times \Phi_{n_1\ldots n_\alpha-1\ldots}\right), H_{\text{interazione}}\left(\psi_m \times \Phi_{n_1\ldots n_\alpha\ldots}\right)\right) = \\ = \quad & -\sqrt{n_\alpha}\,\frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_\alpha}}\left(\psi_{m'}, \underline{P}\psi_m\right)\cdot\underline{A}_\alpha(\underline{r}_0). \end{aligned} \tag{54}$$

Per calcolare le probabilità di emissione e di assorbimento, basterà ora applicare il metodo delle perturbazioni dipendenti dal tempo. Questo metodo si applica quando l'hamiltoniana si può dividere in due parti

$$H = H^0 + V$$

e quando V si può considerare molto piccolo. Nel nostro caso si ha

$$\begin{aligned} H^0 &= H_{\text{radiazione}} + H_{\text{atomo}}, \\ V &= H_{\text{interazione}}. \end{aligned}$$

Supponiamo che H^0 abbia solo uno spettro discreto ed indichiamo con φ_k i suoi autovettori che formano un insieme ortonormale e completo. Si ha

$$H^0\varphi_k = E_k\varphi_k.$$

Nel nostro caso gli autovettori φ_k sono dati dalla formula 52. Un qualunque stato del sistema si potrà scrivere nella forma

$$\varphi(t) = \sum_k c_k(t)e^{-iE_kt/\hbar}\varphi_k. \tag{55}$$

Sostituendo questa espressione nell'equazione di Schroedinger

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(t) = \left(H^0 + V\right)\varphi(t),$$

si ottiene

$$\sum_k\left(i\hbar\dot{c}_k(t) + E_kc_k(t)\right)e^{-iE_kt/\hbar}\varphi_k = \sum_k c_k(t)e^{-iE_kt/\hbar}\left(E_k + V\right)\varphi_k.$$

Facendo il prodotto scalare con φ_l si ha

$$i\hbar\dot{c}_l(t)e^{-iE_lt/\hbar} = \sum_k c_k(t)e^{-iE_kt/\hbar}\left(\varphi_l, V\varphi_k\right)$$

cioè

$$\dot{c}_l(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k(t) e^{-i(E_k - E_l)t/\hbar} (\varphi_l, V\varphi_k) . \tag{56}$$

Dato che V è piccolo, $c_l(t)$ varia lentamente col tempo e dunque in prima approssimazione potremo sostituire $c_k(t)$ con $c_k(0)$ nel secondo membro di questa equazione. Supponiamo che all'inizio si abbia

$$\varphi(0) = \varphi_i,$$

cioè

$$c_i(0) = 1 \quad c_l(0) = 0 \text{ per } l \neq i.$$

Con questa approssimazione e queste condizioni iniziali possiamo facilmente integrare la 56 ed otteniamo:

$$c_l(t) = \frac{e^{-i(E_i - E_l)t/\hbar} - 1}{E_i - E_l} (\varphi_l, V\varphi_i) , \quad l \neq i.$$

La probabilità di trovare il sistema al tempo t nello stato φ_l è dunque

$$|c_l(t)|^2 = 4 \left(\frac{\sin \frac{E_i - E_l}{2\hbar} t}{E_i - E_l} \right)^2 |(\varphi_l, V\varphi_i)|^2 . \tag{57}$$

Si vede che in generale questa probabilità oscilla rapidamente attorno ad un valore piccolo. Solo se $E_i - E_l$ è piccolo la probabilità raggiunge valori rilevanti. Dunque, solo processi in cui l'energia è approssimativamente conservata hanno una certa probabilità di verificarsi.

Nel caso che ci interessa ed in molti altri casi si hanno molti possibili stati finali ed indichiamo con $\rho(E)\,\mathrm{d}E$ il numero di stati con energia compresa in un intervallo di ampiezza $\mathrm{d}E$ vicino all'energia E. Se sommiamo la probabilità 57 su tutti gli stati finali della classe che ci interessa, otteniamo

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{l \\ l\neq i}} |c_l(t)|^2 &= \left\langle |(\varphi_l, V\varphi_i)|^2 \right\rangle \int 4 \left(\frac{\sin \frac{E_i - E}{2\hbar} t}{E_i - E} \right)^2 \rho(E)\,\mathrm{d}E \simeq \\ &\simeq t \frac{2}{\hbar} \left\langle |(\varphi_l, V\varphi_i)|^2 \right\rangle \rho(E_i) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 \mathrm{d}x. \end{aligned}$$

L'integrale (calcolato in appendice) vale π e dunque la probabilità di transizione per unità di tempo negli stati finali della classe che ci interessa è data dalla "regola aurea":

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{P}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{t} \sum_{\substack{l \\ l\neq i}} |c_l(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \left\langle |(\varphi_l, V\varphi_i)|^2 \right\rangle \rho(E_i).$$

Abbiamo indicato con $\left\langle |(\varphi_l, V\varphi_i)|^2 \right\rangle$ il valor medio di $|(\varphi_l, V\varphi_i)|^2$ su tutti gli stati finali della classe che ci interessa tali che $E_l \simeq E_i$.

Nel caso dell'emissione o dell'assorbimento di un fotone, si ha

$$|E_i - E_l| = |E_{m'} - E_m - \omega\hbar|$$

e dunque ω_α deve essere vicino a

$$\omega = \frac{1}{\hbar}\left(E_{m'} - E_m\right) > 0,$$

in accordo con la teoria di Bohr.

La densità di stati finali è

$$\rho = l^3 \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}E} = l^3 \frac{8\pi\nu^2}{hc^3} = l^3 \frac{\omega^2}{\hbar\pi^2 c^3}.$$

Essa diventa molto grande quando il volume l^3 della cavità tende all'infinito. Utilizzando la 53 e la 54, si ottiene la seguente formula per la probabilità di emissione

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{P}_{m'm}}{\mathrm{d}t} = \frac{4\omega e^2}{\hbar c^3 m^2} l^3 \left\langle n_\alpha + 1\right\rangle \left\langle \left|\left(\psi_m, \underline{P}\psi_{m'}\right)\cdot \underline{\mathcal{A}}_\alpha(\underline{r}_0)\right|^2\right\rangle,$$

e per la probabiltà di assorbimento

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{P}_{mm'}}{\mathrm{d}t} = \frac{4\omega e^2}{\hbar c^3 m^2} l^3 \left\langle n_\alpha\right\rangle \left\langle \left|\left(\psi_{m'}, \underline{P}\psi_{m}\right)\cdot \underline{\mathcal{A}}_\alpha(\underline{r}_0)\right|^2\right\rangle.$$

Abbiamo sostituito la media del prodotto con il prodotto delle medie, cioè abbiamo supposto l'assenza di correlazioni tra n_α e $\underline{\mathcal{A}}_\alpha(\underline{r}_0)$.

Per semplificare ulteriormente queste formule, notiamo che

$$P_x = \frac{im}{\hbar}\left[H_{\text{atomo}}, x\right]$$

e dunque

$$\left(\psi_{m'}, P_x\psi_m\right) = \frac{im}{\hbar}\left(E_{m'} - E_m\right)\left(\psi_{m'}, x\psi_m\right) = im\omega\left(\psi_{m'}, x\psi_m\right).$$

Utilizzando le equazioni 43 e 45 del paragrafo precedente e notando che

$$\left\langle (\varepsilon_{jx})^2\right\rangle = \left\langle (\varepsilon_{jy})^2\right\rangle = \left\langle (\varepsilon_{jz})^2\right\rangle = \frac{1}{3},$$

si ha

$$\left\langle \mathcal{A}_{\alpha x}(\underline{r}_0)\mathcal{A}_{\alpha y}(\underline{r}_0)\right\rangle = \left\langle \mathcal{A}_{\alpha y}(\underline{r}_0)\mathcal{A}_{\alpha z}(\underline{r}_0)\right\rangle = \left\langle \mathcal{A}_{\alpha z}(\underline{r}_0)\mathcal{A}_{\alpha x}(\underline{r}_0)\right\rangle = 0,$$

$$\left\langle (\mathcal{A}_{\alpha x}(\underline{r}_0))^2\right\rangle = \left\langle (\mathcal{A}_{\alpha y}(\underline{r}_0))^2\right\rangle = \left\langle (\mathcal{A}_{\alpha z}(\underline{r}_0))^2\right\rangle = \frac{1}{3l^3}.$$

Queste relazioni sono particolarmente evidenti se si assume che l'atomo stia al centro della scatola, cioè

$$x_0 = y_0 = z_0 = \frac{l}{2}.$$

Usando queste formule, la probabilità di emissione prende la forma

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{P}_{m'm}}{\mathrm{d}t} = \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3}\left\langle n_\alpha + 1\right\rangle \left|\left(\psi_{m'}, \underline{r}\psi_m\right)\right|^2$$

e per la probabilità di assorbimento si ottiene

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{P}_{mm'}}{\mathrm{d}t} = \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3}\left\langle n_\alpha\right\rangle \left|\left(\psi_{m'}, \underline{r}\psi_m\right)\right|^2.$$

L'elemento di matrice

$$|(\psi_{m'}, \underline{r}\psi_m)|^2 = |(\psi_{m'}, x\psi_m)|^2 + |(\psi_{m'}, y\psi_m)|^2 + |(\psi_{m'}, z\psi_m)|^2$$

si può calcolare a partire dalle funzioni d'onda dello stato finale e dello stato iniziale dell'atomo.

Notiamo che la densità spettrale di energia è data da

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu \langle n_\alpha \rangle$$

Dunque la probabilità di emissione e di assorbimento per unità di tempo si possono scrivere nella seguente forma, introdotta da Einstein nella sua trattazione della radiazione termica

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\mathcal{P}_{m'm}}{\mathrm{d}t} &= A_{m'm} + B_{m'm} u_\nu, \\ \frac{\mathrm{d}\mathcal{P}_{mm'}}{\mathrm{d}t} &= B_{mm'} u_\nu. \end{aligned}$$

Confrontando con le equazioni precedenti si vede che

$$\begin{aligned} A_{m'm} &= \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3} |(\psi_{m'}, \underline{r}\psi_m)|^2, \\ B_{mm'} &= B_{m'm} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{m'm}, \end{aligned}$$

in accordo con i risultati della trattazione di Einstein (vedi R. Becker, "Teoria della elettricità", ultimo capitolo).

1.5.1 Appendice

Vogliamo calcolare l'integrale

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 \mathrm{d}x.$$

Si ha

$$I = \lim_{\varepsilon \to 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2 - e^{2ix} - e^{-2ix}}{4(x^2 + \varepsilon^2)} \mathrm{d}x = \lim_{\varepsilon \to 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - e^{2ix}}{2(x + i\varepsilon)(x - i\varepsilon)} \mathrm{d}x.$$

Possiamo chiudere il cammino di integrazione nel campo complesso con un grande semicerchio nel semipiano superiore. Prendendo il residuo al polo in $x = i\varepsilon$, otteniamo:

$$I = \lim_{\varepsilon \to 0} \left(2\pi i \frac{1 - e^{-2\varepsilon}}{4i\varepsilon}\right) = \pi.$$

2 Appunti di meccanica statistica classica

Questi appunti riguardano la trattazione statistica all'equilibrio termodinamico di un sistema meccanico classico (non quantistico) con n gradi di libertà. È particolarmente interessante il caso in cui n è molto grande, ma molti risultati valgono per n arbitrario.

Per la validità della trattazione, è assolutamente necessario che il sistema sia hamiltoniano ed in particolare che valga, oltre alla conservazione dell'energia, il teorema di Liouville. Pertanto cominceremo col richiamare questo argomento.

Le necessarie conoscenze di meccanica analitica si possono trovare nel libro:

H. Goldstein, *Meccanica classica*, Zanichelli, Bologna, 1971.

Nella preparazione di questi appunti è stata molto utile la consultazione dell'ottimo testo:

G. E. Uhlenbeck and G. W. Ford, *Lectures in Statistical Mechanics,* American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1963.

Una trattazione della meccanica statistica classica, simile a quella data in questi appunti ma più ampia, si trova nel libro:

R. Soldati, *Elementi di meccanica statistica classica*, CLUEB, Bologna, 1996.

2.1 Il teorema di Liouville

Nel seguito, per evitare formule troppo lunghe, indicheremo con P il punto nello spazio delle fasi di coordinate $q_1, \ldots, p_n$ e scriveremo per esempio

$$\int f(P)\, \mathrm{d}^{2n}P = \int f(q_1, \ldots, p_n)\, \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_n\, \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_n.$$

Risolvendo le equazioni di Hamilton con le condizioni iniziali $q_1(0) = q_1^0, \ldots, p_n(0) = p_n^0$ si ottiene una soluzione del tipo

$$\left\{ \begin{array}{rcl} q_1(t) & = & q_1(q_1^0, \ldots, p_n^0, t) \\ \cdots & & \\ p_n(t) & = & p_n(q_1^0, \ldots, p_n^0, t). \end{array} \right. \tag{58}$$

Come si dimostra nel §8-6 del libro di Goldstein, per ogni fissato valore di t la trasformazione 58 tra le variabili $q_1^0, \ldots, p_n^0$ e le variabili $q_1(t), \ldots, p_n(t)$ è canonica. Nel seguito indicheremo con P o con P_0 il punto dello spazio delle fasi di coordinate $q_1^0, \ldots, p_n^0$ e con P_t il punto di coordinate $q_1(t), \ldots, p_n(t)$. La trasformazione canonica 58 và interpretata in senso attivo e trasforma il punto P nel punto P_t.

Lo jacobiano di una trasformazione canonica vale 1, cioè si ha

$$J = \frac{\partial(q_1(t), \ldots, p_n(t))}{\partial(q_1^0, \ldots, p_n^0)} = 1. \tag{59}$$

Dalla formula per il cambiamento di variabili negli integrali multipli, si ottiene

$$\int f(P)\, \mathrm{d}^{2n}P = \int f(P_t)\, \mathrm{d}^{2n}P_t = \int f(P_t) J\, \mathrm{d}^{2n}P \tag{60}$$

e dunque

$$\int f(P)\, \mathrm{d}^{2n}P = \int f(P_t)\, \mathrm{d}^{2n}P. \tag{61}$$

Consideriamo ora un insieme $\mathcal{R}$ nello spazio delle fasi ed indichiamo con $\mathcal{R}_t$ l'insieme di tutti i punti dell forma P_t con $P \in \mathcal{R}$. Indichiamo con $f(P)$ la funzione caratteristica dell'insieme $\mathcal{R}_t$, che vale uno se $P \in \mathcal{R}_t$ e zero negli altri casi. La funzione $f(P_t)$, considerata come funzione di P, vale uno se $P \in \mathcal{R}$ e zero negli altri casi, dunque è la funzione caratteristica dell'insieme $\mathcal{R}$. L'eguaglianza 61 ci dice in questo caso che gli insiemi $\mathcal{R}$ ed $\mathcal{R}_t$ (se sono misurabili) hanno la stessa misura.

Allo scopo di dare una interpretazione fisica a questi risultati, consideriamo molte copie del sistema che ci interessa, tutte costituite dallo stesso numero di particelle con le stesse masse e con le stesse equazioni del moto. Supponiamo però che le condizioni iniziali non siano necessariamente le stesse per tutti i sistemi e che dunque essi siano rappresentati da diversi punti nello spazio delle fasi. Col passare del tempo, questi punti si muovono percorrendo diverse traiettorie. Notiamo incidentalmente che traiettorie diverse non si incontrano mai. Infatti se due traiettorie hanno un punto in comune, possiamo considerare questo punto come una condizione iniziale; dato che la condizione iniziale determina univocamente il moto, le due traiettorie devono coincidere.

Se i punti rappresentativi sono sufficientemente numerosi, possiamo descrivere la loro distribuzione nello spazio delle fasi per mezzo di una funzione densità $\rho(P)$, che rappresenta il numero di particelle per unità di volume in un intorno del punto P:

$$\rho(P) = \frac{\mathcal{N}(\mathcal{R})}{\mathcal{M}(\mathcal{R})} \tag{62}$$

Con $\mathcal{N}(\mathcal{R})$ si è indicato il numero di punti rappresentativi contenuti nella regione $\mathcal{R}$ e con $\mathcal{M}(\mathcal{R})$ si è indicata la misura di $\mathcal{R}$. La regione $\mathcal{R}$, centrata attorno al punto P, deve essere infinitesima "in senso fisico", cioè abbastanza piccola perché in essa la densità si possa considerare costante, ma abbastanza grande per contenere un gran numero $\mathcal{N}(\mathcal{R})$ di punti rappresentativi.

Dopo un tempo t, la regione $\mathcal{R}$ si sarà trasformata in una regione $\mathcal{R}_t$ centrata attorno al punto P_t, avente la stessa misura di $\mathcal{R}$ e contenente al tempo t gli stessi punti contenuti in $\mathcal{R}$ al tempo 0. Si potrà dunque scrivere:

$$\rho(P_t, t) = \frac{\mathcal{N}(\mathcal{R}_t, t)}{\mathcal{M}(\mathcal{R}_t)} = \frac{\mathcal{N}(\mathcal{R}, 0)}{\mathcal{M}(\mathcal{R})} = \rho(P, 0). \tag{63}$$

Si vede che la densità di punti rappresentativi misurata seguendo il punto P_t nel suo moto nello spazio delle fasi non dipende dal tempo. In altre parole si ha

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(P_t, t) = 0. \tag{64}$$

Si noti che la derivata totale tiene conto della dipendenza esplicita di ρ dal tempo e della sua dipendenza dal tempo dovuta al moto del punto P_t. Le eguaglianze 63 e 64 esprimono il teorema di Liouville.

In generale si ha (vedi Goldstein §8-5)

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i \right) = \\ &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \\ &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + [\rho, H], \end{aligned} \tag{65}$$

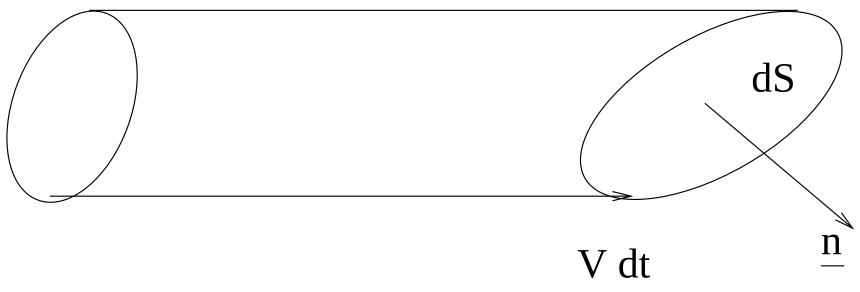


Figura 3:

dove nell'ultimo passaggio si è introdotta la parentesi si Poisson. Dalla 64, si ottiene la seguente equazione di Liouville, che esprime la derivata temporale della densità calcolata in un punto fisso dello spazio delle fasi:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, H]. \tag{66}$$

2.2 Dimostrazione più elementare del teorema di Liouville.

Data l'importanza del teorema di Liouville, ne daremo anche una dimostrazione più intuitiva che non fa uso del concetto di trasformazione canonica e della formula per il cambiamento di variabile negli integrali multipli. A tale scopo osserviamo che il moto dei punti rappresentativi nello spazio delle fasi si può interpretare come il moto delle particelle che costituiscono un fluido di densità ρ.

Se introduciamo nello spazio delle fasi i seguenti vettori a $2n$ componenti

$$\begin{aligned} \underline{\xi} &= (\xi_1, \ldots, \xi_{2n}) = (q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n) && (67) \\ \underline{V}(\underline{\xi}) &= (V_1(\underline{\xi}), \ldots, V_{2n}(\underline{\xi})) = \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial p_1}, \ldots, \frac{\partial H}{\partial p_n}, -\frac{\partial H}{\partial q_1}, \ldots, -\frac{\partial H}{\partial q_n} \right), && (68) \end{aligned}$$

le equazioni di Hamilton si possono scrivere nella seguente forma vettoriale

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\underline{\xi} = \underline{V}(\underline{\xi}) \tag{69}$$

Si noti che le componenti del vettore $\underline{\xi}$ sono le coordinate del punto P. La velocità di un punto rappresentativo nello spazio delle fasi dipende solo dalla sua posizione ed è data da $\underline{V}(P)$. Si noti che $\underline{V}(P)$ si può considerare come un campo vettoriale nello spazio delle fasi. Consideriamo ora nello spazio delle fasi una superficie (a $2n-1$ dimensioni) di area infinitesima $\mathrm{d}S$ ed indichiamo con $\underline{n}$ il versore normale a tale superficie. Il numero di punti rappresentativi che attraversano la superficie nell'intervallo di tempo $\mathrm{d}t$ è il numero di punti contenuti in un prisma di base $\mathrm{d}S$ e di altezza $\underline{n} \cdot \underline{V}\,\mathrm{d}t$ (vedi figura 3), cioè si ha

$$\mathrm{d}\mathcal{N} = \rho \underline{n} \cdot \underline{V}\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}S. \tag{70}$$

Consideriamo ora una regione $\mathcal{R}$ nello spazio delle fasi racchiusa da una superficie S ed orientiamo la normale $\underline{n}$ ad un elemento di questa superficie verso l'esterno. Il numero di punti rappresentativi contenuti in $\mathcal{R}$ è

$$\int_{\mathcal{R}} \rho(P)\, \mathrm{d}^{2n}P \tag{71}$$

e se eguagliamo la derivata temporale di questo numero con il numero di punti rappresentativi che attraversano la superficie per unità di tempo (considerando con il segno positivo quelli che entrano e con in segno negativo quelli che escono), otteniamo:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\mathcal{R}} \rho(P)\, \mathrm{d}^{2n}P = -\int_{S} \rho\underline{V}\cdot\underline{n}\, \mathrm{d}S. \tag{72}$$

Scambiando integrazione e derivazione al primo membro ed utilizzando il teorema della divergenza a secondo menbro, otteniamo

$$\int_{\mathcal{R}} \left[\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\underline{V})\right] \mathrm{d}^{2n}P = 0. \tag{73}$$

Siccome la regione $\mathcal{R}$ è arbitraria, possiamo concludere

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\underline{V}) = 0. \tag{74}$$

Questa è l'equazione di continuità che esprime la conservazione del numero di punti rappresentativi. Essa è del tutto simile all'equazione che esprime la conservazione della massa o della carica elettrica, a parte il numero di dimensioni dello spazio. Ricordiamo la definizione di divergenza, si ha

$$\operatorname{div}(\rho\underline{V}) = \sum_{i=1}^{2n}\frac{\partial(\rho V_i)}{\partial\xi_i} = \sum_{i=1}^{2n} V_i\frac{\partial\rho}{\partial\xi_i} + \rho\sum_{i=1}^{2n}\frac{\partial V_i}{\partial\xi_i} = \underline{V}\cdot\operatorname{grad}\rho + \rho\operatorname{div}\underline{V} \tag{75}$$

Dato che

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2n}\frac{\partial\rho}{\partial\xi_i}\dot{\xi}_i = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \underline{V}\cdot\operatorname{grad}\rho$$

dalla 74 e dalla 75 si ottiene un'altra forma dell'equazione di continuità

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \rho\operatorname{div}\underline{V} = 0.$$

Se il moto dei punti rappresentativi è regolato da equazioni hamiltoniane si ha dalla 68

$$\operatorname{div}\underline{V} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i\partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i\partial q_i}\right) = 0$$

e dunque abbiamo dimostrato il teorema di Liouville nella forma dell'eguaglianza 64, che è evidentemente equivalente alla 63.

Integrando entrambi i menbri della 63 su tutto lo spazio delle fasi si ha

$$\int \rho(P_t, t)\, \mathrm{d}^{2n}P = \int \rho(P, 0)\, \mathrm{d}^{2n}P.$$

Dato che il numero totale di punti rappresentativi non dipende dal tempo si ha anche
$$\int \rho(P,0)\,\mathrm{d}^{2n}P = \int \rho(P,t)\,\mathrm{d}^{2n}P$$
e dunque
$$\int \rho(P_t,t)\,\mathrm{d}^{2n}P = \int \rho(P,t)\,\mathrm{d}^{2n}P. \tag{76}$$
Se $f(P)$ è una funzione integrabile non negativa, essa può sempre essere interpretata come una densità di punti rappresentativi al tempo t, cioè si può porre $\rho(P_t,t) = f(P)$ e dunque in questo caso l'eguaglianza 61 segue dalla 76. Per completare la dimostrazione della 61 basta osservare che ogni funzione reale integrabile è la differenza di due funzioni integrabili non negative.

2.3 Le superfici ergodiche

Dato che l'hamiltoniana che stiamo considerando non contiene esplicitamente il tempo, abbiamo
$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial t} = 0 \tag{77}$$
e dunque
$$H(P_t) = H(P). \tag{78}$$
Queste formule esprimono la conservazione dell'energia (se non ci sono vincoli dipendenti dal tempo).

Per dare una interpretazione geometrica a queste formule, osserviamo che l'equazione
$$H(P) = E \tag{79}$$
definisce nello spazio delle fasi una superficie (a $2n-1$ dimensioni) che chiameremo "superficie ergodica" corrispondente al valore E dell'energia e che indicheremo con S_E.

Dalla formula 78 segue che se una traiettoria nello spazio delle fasi ha un punto in comune con la superficie ergodica definita in 79 essa giace tutta sulla superficie ergodica. In altre parole i punti rappresentativi che inizialmente stanno sulla superficie ergodica non la abbandonano mai. In certi casi potremo dunque limitarci a considerare il moto dei punti rappresentativi sulla superficie ergodica trascurando il resto dello spazio delle fasi.

Vogliamo ora vedere se l'area sulla superficie ergodica ha proprietà analoghe a quelle del volume nello spazio delle fasi. A tale scopo conviene considerare oltre ad S_E un'altra superficie ergodica $S_{E+\,\mathrm{d}E}$ molto vicina a S_E definita dall'equazione
$$H(P) = E + \,\mathrm{d}E. \tag{80}$$
Indichiamo con $h(P)$ la distanza tra le due superfici nel punto P di S_E. Per calcolarla, consideriamo un vettore $\underline{\alpha}$ che unisce il punto P di S_E ad un punto di $S_{E+\,\mathrm{d}E}$. La proiezione si $\underline{\alpha}$ sulla perpendicolare di S_E è proprio $h(P)$. Se consideriamo anche il vettore
$$\operatorname{grad} H = \left(\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial q_n}, \frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_n}\right), \tag{81}$$

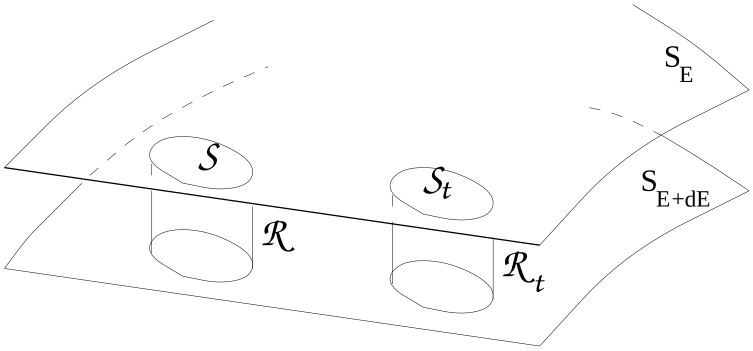


Figura 4:

abbiamo

$$\mathrm{d}E = \underline{\alpha} \cdot \operatorname{grad} H = h(P) |\operatorname{grad} H|,$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo utilizzato il fatto che $\operatorname{grad} H$ è perpendicolare ad S_E. In conclusione

$$h(P) = \mathrm{d}E |\operatorname{grad} H|^{-1} = \mathrm{d}E \left(\sum_{i=1}^{n} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right)^2 \right] \right)^{1/2}. \tag{82}$$

Consideriamo ora una regione $\mathcal{S}$ della superficie S_E. Dopo un tempo t, questa regione si sarà trasformata nella regione $\mathcal{S}_t$. A queste regioni su S_E possiamo associare delle regioni nello spazio delle fasi comprese tra S_E ed $S_{E+\,\mathrm{d}E}$ (vedi figura 4), che possiamo chiamare rispettivamente $\mathcal{R}$ ed $\mathcal{R}_t$, dato che la prima si trasforma nella seconda in un tempo t.

Per i risultati già dimostrati il volume di $\mathcal{R}$ è uguale al volume di $\mathcal{R}_t$ e dunque si ha

$$\int_{\mathcal{S}} h(P)\,\mathrm{d}S = \int_{\mathcal{S}_t} h(P)\,\mathrm{d}S \tag{83}$$

dove con $\mathrm{d}S$ si è indicato l'elemento di superficie su S_E. Dalla eguaglianza 82, 83, si ha

$$\mu(\mathcal{S}) = \int_{\mathcal{S}} \frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|} = \int_{\mathcal{S}_t} \frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|} = \mu(\mathcal{S}_t). \tag{84}$$

Si vede in conclusione che nel moto dei punti rappresentativi su di una superficie ergodica quello che si conserva non è l'area di una regione $\mathcal{S}$, ma la sua misura invariante $\mu(\mathcal{S})$ definita dalla 84.

Se indichiamo con $f(P)$ la funzione caratteristica dell'insieme $\mathcal{S}_t$, l'eguaglianza 84 si può anche scrivere nella forma

$$\int_{S_E} f(P_t) \frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|} = \int_{S_E} f(P) \frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|}. \tag{85}$$

Questa uguaglianza si può immediatamente estendere al caso in cui $f(P)$ è una qualunque funzione integrabile che assume un numero finito di valori ed è poi facile passare al caso in cui $f(P)$ è una funzione integrabile qualunque.

Noi preferiamo dare una dimostrazione indipendente della eq. 85, valida nel caso in cui $f(P)$ è una funzione continua definita nello spazio delle fasi (e non solo su S_E). Assumiamo pure che converga l'integrale

$$\int_{\mathcal{R}_E} f(P)\, \mathrm{d}^{2n}P \tag{86}$$

dove la regione di integrazione $\mathcal{R}_E$ è definita da

$$H(P) \leq E \tag{87}$$

ed è cioè la regione racchiusa dalla superficie ergodica S_E.

Il contributo dato all'integrale 86 dalla regione infinitesima definita da

$$E' \leq H(P) \leq E' + \mathrm{d}E'$$

è

$$\int_{S_{E'}} f(P)h(P)\, \mathrm{d}S = \mathrm{d}E' \int_{S_{E'}} f(P) \frac{\mathrm{d}S}{|\,\mathrm{grad}\, H|}$$

e sommando tutti i contributi di questo tipo si ha

$$\int_{\mathcal{R}_E} f(P)\, \mathrm{d}^{2n}P = \int_{E_0}^{E} \left[\int_{S_{E'}} f(P) \frac{\mathrm{d}S}{|\,\mathrm{grad}\, H|} \right] \mathrm{d}E' \tag{88}$$

dove abbiamo indicato con E_0 il valore minimo dell'energia.

Derivando rispetto ad E otteniamo

$$\begin{aligned} \int_{S_E} f(P) \frac{\mathrm{d}S}{|\,\mathrm{grad}\, H|} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E} \int_{\mathcal{R}_E} f(P) d^{2n}P = \\ &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E} \int f(P)\theta(E - H(P))\, \mathrm{d}^{2n}P \end{aligned} \tag{89}$$

dove $\theta(x)$ è la funzione a scalino definita da

$$\begin{cases} \theta(x) = 0 & \text{se} \quad x < 0 \\ \theta(x) = 1 & \text{se} \quad x \geq 0 \end{cases} \tag{90}$$

Dalla equaglianza 89 vediamo immediatamente che l'eguaglianza 85 che dovevamo dimostrare è una conseguenza dell'eguaglianza 61 precedentemente dimostrata. Come vedremo nel seguito, l'eguaglianza 89 fornisce un metodo molto comodo per calcolare integrali sulle superfici ergodiche.

2.4 Un modello classico per la struttura della materia

Siamo ora in posseso degli strumenti necessari per affrontare i concetti fondamentali della meccanica statistica classica (cioè basata sulla meccanica classica). In questo studio sarà opportuno riferirsi ad un semplice modello classico per la struttura microscopica della materia. L'applicazione della meccanica statistica a modelli classici più complicati non presenta difficoltà concettuali nuove.

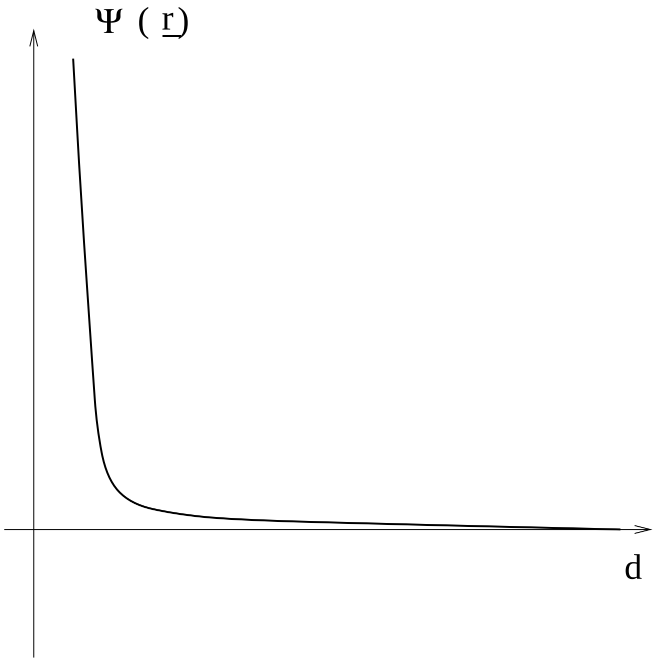


Figura 5:

Consideriamo dunque una sostanza composta di N molecole monoatomiche puntiformi di massa m, racchiuse in un recipiente di volume V ed interagenti tra loro con delle forze di tipo centrale. La hamiltoniana del sistema avrà dunque la forma

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} \underline{p}_i^2 + \mathcal{V}(\underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N) \tag{91}$$

$$\mathcal{V} = \sum_{1\le i<k\le N} \Phi\left(|\underline{r}_i - \underline{r}_k|\right) + \sum_{i=1}^{N} \Psi(\underline{r}_i). \tag{92}$$

Il potenziale $\Psi(\underline{r}_i)$ dovrà tener conto delle forze che respingono la molecola non appena essa si avvicina alle pareti del recipiente. Dovremo dunque ammettere che $\Psi(\underline{r}_i)$ tende a più infinito quando la distanza della molecola dalle pareti tende a zero. Il potenziale $\Psi(\underline{r}_i)$ potrà anche tener conto di eventuali campi esterni che agiscono sulle molecole, per esempio del peso delle molecole stesse. In assenza di campi esterni, supporremo che $\Psi(\underline{r}_i)$ sia nullo non appena la distanza d_i della molecola dalle pareti supera un cero valore d^0 molto piccolo. Si potrà per esempio supporre che che $\Psi(\underline{r}_i)$ dipenda da d_i nel modo indicato in figura 5.

Il potenziale $\Phi(r)$ che descrive le forze che si esercitano tra le varie molecole dovrà avere delle particolari caratteristiche per poter render conto di alcune proprietà ben note della materia:

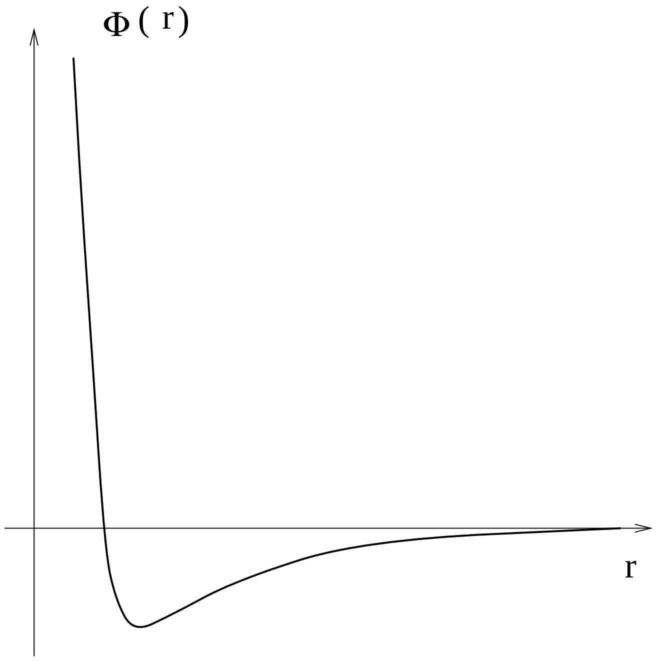


Figura 6:

- $\Phi(r)$ tende a zero rapidamente al crescere della distanza r tra le due molecole. Si sa infatti che tra due corpi elettricamente scarichi e non magnetizzati posti a distanza macroscopica si esercita solo la forza gravitazionale che è estremamente debole;

- per qualche valore di r la forza deve essere attrattiva, allo scopo di render conto dell'esistenza di stati condensati (solidi e liquidi) e delle forze di coesione;

- per piccole distanze la forza deve essere repulsiva per evitare che a temperature basse le molecole si accumulino in una regione molto piccola dando luogo ad una densità che cresce indefinitamente col crescere del numero totale N di molecole.

In conclusione, dovremo assumere che $\Phi(r)$ abbia la forma qualitativamente indicata nel grafico di figura 6.

Segue dalle considerazioni precedenti che il potenziale complessivo è limitato inferiormente, cioè soddisfa ad una diseguaglianza del tipo

$$\mathcal{V}(\underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N) \geq -C_N \tag{93}$$

dove C_N non dipende dalle coordinate delle molecole (ma può dipendere dal numero N di molecole). L'ipotesi 93 entra in maniera essenziale nelle considerazioni che seguono.

Se imponiamo un limite superiore E all'energia, dalla 87 e dalla 93 segue che

$$\sum_{i=1}^{N} \underline{p}_i^2 \leq 2m(E + C_N).$$

Inoltre quando una delle molecole si avvicina alla parete del recipiente, l'energia totale tende all'infinito. Ne segue che per ogni valore di E la regione $\mathcal{R}_E$ definita dalla 87 e la superficie ergodica $\mathcal{S}_E$ che la racchiude sono comprese in una regione limitata dello spazio delle fasi.

Ne segue che per ogni valore di E l'integrale

$$\int \theta(E - H(P))\, \mathrm{d}^{6N} P = \mathcal{M}(\mathcal{R}_E) = \hat{\Omega}(E) \tag{94}$$

è finito e che la misura invariante totale della superficie ergodica S_E

$$\mu(S_E) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E} \int \theta(E - H(P))\, \mathrm{d}^{6N} P = \Omega(E) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E} \hat{\Omega}(E)$$

esiste ed è finita per ogni valore di E, escluso al più un insieme di misura nulla. Nel seguito supporrremo che tale misura sia finita per ogni valore di E.

Il modello sopra descritto può essere generalizzato in modo da tenere conto della presenza di diversi tipi di molecole e dei gradi di libertà di rotazione delle molecole poliatomiche. Esso spiega qualitativamente e talvolta anche in maniera quantitativa le proprietà dei gas (ideali e reali) i fenomeni di condensazione e di solidificazione, alcune proprietà dei liquidi e dei solidi.

Tuttavia i modelli classici sono irrimediabilmente insufficienti per trattare alcuni aspetti della materia, in particolare il moto degli elettroni all'interno degli atomi, le vibrazioni degli atomi nelle molecole e nei cristalli, l'emissione e l'assorbimento della radiazione elettromagnetica. Infatti, per una descrizione corretta dei sistemi atomici la meccanica classica è insufficiente ed è necessario ricorrere alla meccanica quantistica. I metodi statistici esposti nel seguito possono essere adattati ad una descrizione quantistica dei costituenti microscopici della materia dando luogo alla meccanica statistica quantistica, che permette una trattazione del tutto soddisfacente delle proprietà macroscopiche della materia.

2.5 Grandezze macroscopiche all'equilibrio termico e medie temporali

Come è noto, non è praticamente possibile e neppure utile descrivere lo stato di un sistema macroscopico assegnando le posizioni e le velocità di tutti gli atomi che lo compongono. Dal punto di vista macroscopico, è più utile una descrizione molto meno dettagliata in termini di grandezze macroscopiche come la densità, la pressione, la velocità dei moti macroscopici etc.

Se partiamo da una condizione iniziale qualunque e manteniamo il sistema isolato da influenze esterne e racchiuso in un volume finito (per mezzo di un recipiente) si osserva sperimentalmente che le grandezze macroscopiche sopra nominate dapprima variano in maniera complicata, ma dopo un tempo sufficientemente lungo esse diventano pressocché costanti. Si dice allora che si è raggiunto l'equilibrio termodinamico.

È utile considerare in dettaglio un esempio: si abbia un gas racchiuso in un cilindro con un pistone (vedi figura 7) e si misuri per mezzo di un dinamometro la forza che il gas esercita sul pistone (che divisa per l'area del pistone dà la pressione).

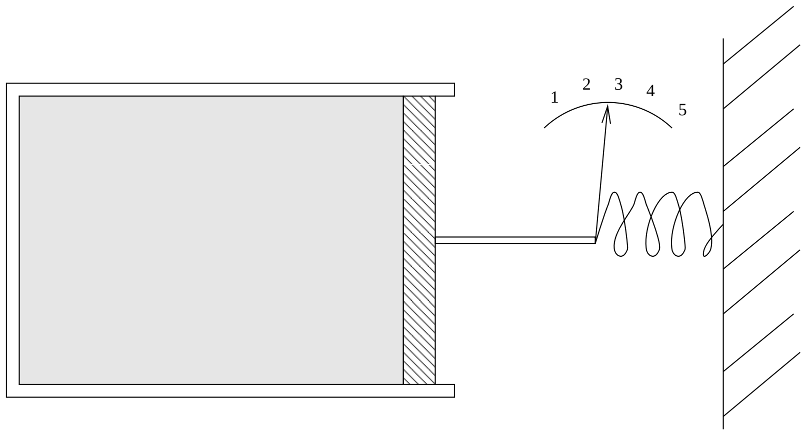


Figura 7:

Supponiamo che inizialmente il gas sia concentrato in una regione vicina al fondo del cilindro. Inizialmente la forza F esercitata sul pistone è dunque nulla. Lasciato libero, il gas si espande e, raggiunto il pistone, esercita su di esso una pressione che varia rapidamente nel tempo a causa del moto oscillatorio del gas all'interno del recipiente. Dopo un certo tempo, a causa della viscosità (attrito interno) del gas, i moti macroscopici si smorzano completamente e la loro energia si trasforma in energia termica, dovuta al moto disordinato delle molecole. A questo punto il gas ha raggiunto l'equilibrio termodinamico e la sua pressione sul pistone è quella data dalla ben nota equazione di stato dei gas.

Dobbiamo però osservare che, anche dopo il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, la forza F non sarà esattamente costante. Essa infatti dipende dal numero di molecole che si trovano molto vicine al pistone e questo numero è soggetto a fluttuazioni statistiche. Se il numero di molecole è molto grande, queste fluttuazioni sono in generale molto piccole in confronto al valore medio della forza. Fluttuazioni rilevanti non sono impossibili, ma sono estremamente rare.

In conclusione, la grandezza macroscopica che ci interessa avrà un andamento nel tempo simile a quello nella figura 8.

Si deve anche osservare che gli strumenti macroscopici di misura (nel caso descritto il pistone con il dinamometro) non sono in grado di sentire le rapide fluttuazioni della grandezza misurata a causa della grande massa delle parti che li compongono. Quello che in realtà si ottiene dagli strumenti di misura è una media della grandezza misurata eseguita su di un certo intervallo di tempo. Più questo intervallo di tempo sarà grande e meno lo strumento sarà sensibile alle fluttuazioni statistiche della grandezza misurata.

Se poi si esegue la media su di un intervallo di tempo molto grande in confronto al tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, tale media sarà pochissimo influenzata dai valori assunti dalla grandezza prima

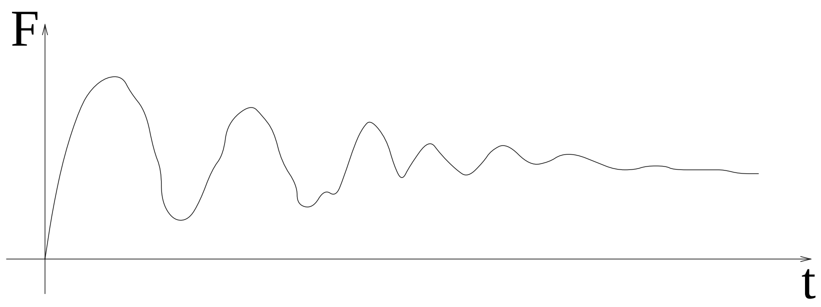


Figura 8:

del raggiungimento dell'equilibrio. Potremo dunque identificare la media eseguita su di un periodo di tempo molto grande con il valore della grandezza all'equilibrio termodinamico.

Per esprimere in formule le medie temporali sopra introdotte, notiamo che in meccanica classica tutte le grandezze che riguardano un sistema si possono esprimere in funzione delle coordinate e delle quantità di moto delle particelle che compongono il sistema. Si tratta dunque di funzioni $f(P)$ definite sullo spazio delle fasi. Per esempio, l'energia è data dalla funzione hamiltoniana $H(P)$; una espressione generale per la pressione sarà discussa nel prossimo paragrafo.

Se le condizioni iniziali sono rappresentate dal punto P nello spazio delle fasi, il valore della grandezza f al tempo t sarà dato da $f(P_t)$. La media temporale su di un intervallo di tempo di lunghezza τ sarà

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau f(P_t)\,\mathrm{d}t. \tag{95}$$

Come abbiamo visto, siamo interessati al caso in cui τ è molto grande e dunque, dal punto di vista matematico, converrà considerare il limite

$$\hat{f}(P) = \lim_{\tau\to+\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau f(P_t)\,\mathrm{d}t. \tag{96}$$

L'esistenza di questo limite è assicurata da un teorema dimostrato da G. D. Birkhoff, il quale afferma che se la superficie ergodica S_E ha misura invariante finita (vedi formula 94) e se $f(P)$ è integrabile su S_E nel senso che l'integrale

$$\int_{S_E} f(P)\frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|} \tag{97}$$

converge, allora il limite 96 esiste per tutti i punti P di S_E escluso al più un insieme di misura nulla. Inoltre, la funzione $\hat{f}(P)$ è integrabile su S_E.

La media temporale $\hat{f}(P)$, che dipende in generale dalla condizione iniziale P, ha la seguente importante proprietà

$$\hat{f}(P_t) = \hat{f}(P), \tag{98}$$

cioè essa è costante lungo ogni traiettoria. Per dimostrare questa uguaglianza basta osservare che se si considera P_t come una condizione iniziale, dopo un tempo t' il punto rappresentativo si trova nella posizione

$$(P_t)_{t'} = P_{t+t'} . \tag{99}$$

Dunque si avrà

$$\begin{aligned} \hat{f}(P_t) &= \lim_{\tau\to+\infty} \frac{1}{\tau}\int_0^\tau f(P_{t+t'})\,\mathrm{d}t' = \\ &= \lim_{\tau\to+\infty} \frac{1}{\tau}\int_t^{t+\tau} f(P_{t'})\,\mathrm{d}t' = \\ &= \lim_{\tau\to+\infty} \left[\frac{\tau+t}{\tau}\frac{1}{\tau+t}\int_0^{\tau+t} f(P_{t'})\,\mathrm{d}t'\right] - \lim_{\tau\to+\infty} \frac{1}{\tau}\int_0^{t} f(P_{t'})\,\mathrm{d}t' = \\ &= \lim_{\tau\to+\infty} \frac{1}{\tau+t}\int_0^{\tau+t} f(P_{t'})\,\mathrm{d}t' = \\ &= \hat{f}(P). \end{aligned} \tag{100}$$

La formula 98 conferma l'osservazione fatta precedentemente, che un intervallo finito di tempo, che corrisponde ad un tratto finito di traiettoria, non contribuisce al valore della media temporale $\hat{f}(P)$.

In conclusione, la determinazione delle proprietà di un sistema all'equilibrio termodinamico si riduce al calcolo di una media temporale del tipo 96. Resta però anche da dimostrare che, trascorso il tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, il valore istantaneo $f(P_t)$ della grandezza misurata si scosta di poco dal valor medio $\hat{f}(P)$, a parte fluttuazioni anomale estremamente rare. A tale scopo sarà opportuno considerare lo scarto quadratico dalla media

$$\left(f(P) - \hat{f}(P)\right)^2 = \varphi(P) \tag{101}$$

e la sua media temporale $\hat{\varphi}(P)$. Perché un sistema abbia la tendenza all'equilibrio termodinamico che si osserva sperimentalmente, si dovrà avere

$$[\hat{\varphi}(P)]^{1/2} \ll \hat{f}(P) \tag{102}$$

per tutte le grandezze $f(P)$ usate nella descrizione macroscopica del sistema. Anche in questo caso è dunque necessario saper calcolare medie temporali del tipo 96.

2.6 Pressione e lavoro.

Vogliamo ora discutere più in dettaglio la funzione $f(P)$ che descrive la forza che agisce sul pistone considerato nel paragrafo precedente. A tale scopo, orientiamo l'asse x parallelamente all'asse del cilindro ed indichiamo con α la coordinata x della superficie interna del pistone. Il potenziale $\Psi(\underline{r})$ che compare nella formula 92 si potrà scrivere nella forma

$$\Phi(\underline{r}) = \chi(\underline{r}) + \eta(x-\alpha) \tag{103}$$

dove il primo termine descrive le forze esercitate sulle molecole dalle pareti del cilindro mentre il secondo termine descrive le forze esercitate sulle molecole dal pistone. Tali forze sono dirette lungo l'asse x e la loro risultante è

$$-\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial}{\partial x_i}\eta(x_i-\alpha)=\frac{\partial}{\partial\alpha}\sum_{i=1}^{N}\eta(x_i-\alpha).$$

Per il principio di azione e reazione, la forza esercitata dalle molecole sul pistone sarà

$$F=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\sum_{i=1}^{N}\eta(x_i-\alpha)=-\frac{\partial}{\partial\alpha}H \tag{104}$$

dove la hamiltoniana H è data dalle formule 91, 92 e 103.

Se si sposta leggermente il pistone, cioè se si varia il parametro α di una quantità infinitesima $\mathrm{d}\alpha$, il gas eseguirà un lavoro dato da

$$\mathrm{d}\mathcal{L}=F\,\mathrm{d}\alpha=-\frac{\partial}{\partial\alpha}H\,\mathrm{d}\alpha. \tag{105}$$

Questa formula ha validità generale. Se la hamiltoniana contiene dei parametri $\alpha_1,\ldots,\alpha_r$ e questi parametri variano nel tempo, la hamiltoniana conterrà una dipendenza esplicita dal tempo. In questa situazione, l'energia non si conserva, ma si ha

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial H}{\partial t}=\sum_{k=1}^{r}\frac{\partial H}{\partial\alpha_k}\frac{\mathrm{d}\alpha_k}{\mathrm{d}t}.$$

Dato che il lavoro eseguito dal gas è eguale alla sua variazione di energia cambiata di segno, si ottiene

$$\mathrm{d}\mathcal{L}=-\,\mathrm{d}H=-\sum_{k=1}^{r}\frac{\partial H}{\partial\alpha_k}\,\mathrm{d}\alpha_k$$

in accordo con la formula 105 che abbiamo ricavato in un caso particolare. La grandezza

$$F_k=-\frac{\partial H}{\partial\alpha_k} \tag{106}$$

si può chiamare "forza generalizzata" corrispondente al parametro α_k.

2.7 Il teorema del viriale.

Questo teorema fornisce una relazione tra le medie temporali di certe grandezze. Dalle equazioni della dinamica, indicando con $\underline{F}_i$ la forza che si esercita sulla particella i-esima, si ha

$$\sum_i \underline{F}_i\cdot\underline{r}_i=\sum_i m_i\ddot{\underline{r}}_i\cdot\underline{r}_i=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_i m_i\dot{\underline{r}}_i\cdot\underline{r}_i-\sum_i m_i\left(\dot{\underline{r}}_i\right)^2. \tag{107}$$

Supponiamo ora che la funzione

$$g(P)=\sum_i m_i\dot{\underline{r}}_i\cdot\underline{r}_i$$

abbia la proprietà

$$|g(P_t)|\le C(P),\quad t\ge 0.$$

Questo è sicuramente vero se, come abbiamo supposto nel §2.4, il sistema è racchiuso in un recipiente ed il potenziale è limitato inferiormente (vedi formula 93). Allora si avrà

$$\left|\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}g(P_t)\,\mathrm{d}t\right| = \frac{1}{\tau}\left|g(P_t)-g(P)\right| \le \frac{1}{\tau}2C(P)$$

e dunque

$$\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}g(P_t)\,\mathrm{d}t = 0.$$

Introducendo il viriale

$$R(P) = \sum_i \underline{F}_i \cdot \underline{r}_i$$

e facendo la media temporale di entrambi i membri della formula 107, otteniamo il teorema del viriale:

$$\hat{R} = -2\hat{T} \tag{108}$$

Abbiamo indicato con T l'energia cinetica.

Nel caso di un sistema contenuto in un recipiente, una parte del viriale è dovuto alle forze esercitate sulle pareti. Se indichiamo con p la pressione, il contributo di tali forze al viriale sarà

$$\hat{R}_{\text{pareti}} = -\int_S p\underline{r}\cdot\underline{n}\,\mathrm{d}S$$

dove abbiamo indicato con S la parete del recipiente e con $\underline{n}$ il versore normale alla parete orientato verso l'esterno. Se la pressione p è costante su tutti i punti della parete, come avviene in assenza di campi esterni, usando il teorema della divergenza avremo

$$\hat{R}_{\text{pareti}} = -p\int_V \operatorname{div}\underline{r}\,\mathrm{d}\underline{r} = -3pV.$$

Nel caso di un gas ideale, potremo trascurare le interazioni tra le varie molecole sia per quanto riguarda il loro contributo al viriale che per quanto riguarda il loro contributo all'energia interna E. Potremo dunque porre

$$\hat{R} = \hat{R}_{\text{pareti}}, \qquad E = \hat{T}$$

e dal teorema del viriale otteniamo la ben nota relazione

$$E = \frac{3}{2}pV. \tag{109}$$

Il teorema del viriale può essere utilizzato per calcolare le correzioni a questa formula dovute alle interazioni tra molecole. Tuttavia, i medodi descritti nei prossimi paragrafi sono più efficaci. Per altre applicazioni del teorema del viriale, si consulti il §3-4 del libro di Goldstein.

2.8 Medie temporali e medie in fase.

Il calcolo delle medie temporali per mezzo della formula 96 presenta in generale delle difficoltà insormontabili, perché esso richiede il calcolo della dipendenza di P_t dal tempo, cioè la risoluzione delle equazioni del moto. Inoltre, in generale, la media temporale può dipendere dalle condizioni iniziali, che sono in gran parte ignote.

Queste difficoltà si possono evitare se si tiene conto del fatto sperimentale che le proprietà macroscopiche dei sistemi all'equilibrio termodinamico dipendono solo dalla forma della hamiltoniana e dall'energia E. Si noti la forma della hamiltoniana comprende il numero ed il tipo di particelle, il volume del recipiente, ed in generale tutti i parametri α_k introdotti nel §2.6.

Potremo dunque supporre che $\hat{f}(P)$, oltre ad essere costante lungo le traiettorie, sia costante sulle superfici ergodiche, escluso al più un insieme di misura nulla. In altre parole,

$$\hat{f}(P) = \hat{f}(E)$$

quasi dappertutto sulla superficie ergodica S_E. Potremo dunque scrivere[6]:

$$\begin{aligned}
\hat{f}(E)\int_{S_E}\frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|} &= \int_{S_E}\hat{f}(P)\frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|} = \\
&= \int_{S_E}\left[\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau f(P_t)\,\mathrm{d}t\right]\frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|} = \\
&= \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\left[\int_{S_E} f(P_t)\frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|}\right]\mathrm{d}t = \\
&= \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\left[\int_{S_E} f(P)\frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|}\right]\mathrm{d}t = \\
&= \int_{S_E} f(P)\frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|}
\end{aligned}$$

Nel penultimo passaggio si è usata la formula 85. Si ha dunque

$$\hat{f}(P) = \frac{\int_{S_E} f(P)\frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|}}{\int_{S_E}\frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|}} \tag{110}$$

In molti casi è più comodo scrivere, usando la formula 89

$$\hat{f}(P) = \frac{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int f(P)\theta(E-H(P))\,\mathrm{d}^{6N}P}{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int \theta(E-H(P))\,\mathrm{d}^{6N}P} \tag{111}$$

Queste formule permettono di calcolare le medie temporali senza risolvere le equazioni del moto.

2.9 Il problema ergodico.

I risultati del paragrafo precedente stanno alla base di tutta la meccanica statistica dei sistemi all'equilibrio termodinamico. Essi sono basati sull'ipotesi che la

[6] Gli scambi tra integrazioni e passaggi al limite si possono giustificare rigorosamente.

medie temporale $\hat{f}(P)$ sia costante quasi dappertutto sulle superfici ergodiche. Noi abbiamo accettato questa ipotesi come un risultato sperimentale, ma è evidentemente molto interessante cercare di dedurre questa ipotesi dalle leggi del moto. È questo il cosiddetto problema ergodico, che non tratteremo in dettaglio, limitandoci ad introdurre i concetti elementari.

Diremo che un insieme A sulla superficie ergodica S_E è invariante se ogni traiettoria che ha un punto in comune con A è completamente contenuta in A. Diremo che la superficie ergodica S_E è metricamente indecomponibile, se *non è possibile suddividerla in due parti misurabili*, di misura non nulla ed invarianti.

Se S_E è metricamente indecomponibile, $\hat{f}(P)$ è costante quasi dappetutto su S_E e dunque si può applicare il ragionamento del paragrafo precedente. Infatti, in caso contrario esisterebbe un numero reale c tale che il sottoinsieme A di S_E in cui $\hat{f}(P) > c$ ed il sottoinsieme complementare B in cui $\hat{f}(P) \leq c$ hanno entrambi misura non nulla (essi sono misurabili perché $\hat{f}(P)$ è integrabile). Ma dalla formula 98 segue che A e B sono invarianti e dunque abbiamo contraddetto l'ipotesi che S_E sia metricamente indecomponibile.

Per certe classi di sistemi, si riesce a dimostrare che tutte le superfici ergodiche sono metricamente indecomponibili. In questi casi abbiamo dunque una spiegazione teorica del fatto sperimentalmente osservato che le medie temporali dipendono solo dall'energia e non dai dettagli delle condizioni iniziali.

Esistono però dei sistemi che non hanno questa proprietà.Questo accade sicuramente quando esistono altre grandezze che si conservano oltre all'energia totale. Queste grandezze coincidono evidentemente con le loro medie temporali e, non essendo funzioni dell'energia totale, non sono costanti sulle superfici ergodiche. Dal ragionamento precedente segue che le superfici ergodiche sono metricamente decomponibili.

Facciamo due esempi:

1. un sistema composto di due sottosistemi che non interagiscono tra di loro; in questo caso si conservano separatamente le energie dei due sottosistemi;

2. un gas contenuto in un recipiente cilindrico a pareti perfettamente lisce. In tal caso si conserva il momento della quantità di moto rispetto all'asse del cilindro.

Sistemi di questo tipo si possono ancora trattare con i metodi della meccanica statistica, ma bisogna considerare, invece delle superfici ergodiche, superfici di dimensione minore sulle quali tutte le grandezze conservate sono costanti.

Si noti che abbiamo sempre escluso la possibilità che le condizioni iniziali P appartengono a quell'insieme di misura nulla in cui la media temporale $\hat{f}(P)$ può avere un valore anomalo o addirittura non esistere (dato che il teorema di Birkhoff assicura l'esistenza di $\hat{f}(P)$ quasi dappertutto). Nel far questo abbiamo utilizzato l'ipotesi (molto naturale ma non dimostrabile) che la probabilità che P appartenga ad un certo insieme di misura nulla sia nulla. Questo è l'unico punto in cui entra in maniera essenziale il concetto di probabilità.

2.10 L'insieme microcanonico.

Nel §2.1 abbiamo considerato un insieme costituito da $\mathcal{N}$ copie del sistema considerato, rappresentate da $\mathcal{N}$ punti $P_1, \ldots, P_{\mathcal{N}}$ nello spazio delle fasi. Un tale insieme, che chiameremo un "insieme statistico", può servire per rappresentare matematicamente una sistuazione in cui non abbiamo una conoscenza completa delle condizioni iniziali, cioè dello stato del sistema. In questa situazione, noi abbiamo in realtà un solo sistema, ma non sappiamo quale degli $\mathcal{N}$ punti nello spazio delle fasi lo rappresenta e dunque dobbiamo ragionare su tutti gli $\mathcal{N}$ punti.

Se abbiamo una grandezza $f(P)$ potremo considerare in suo valor medio sull'insieme statistico defunto da

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} f(P_i).$$

Si può basare fin dall'inizio la trattazione della meccanica statistica sul concetto di insieme statistico. Noi abbiamo seguito un'altra via, basata sul concetto di media temporale, e qui ci limiteremo ad interpretare le formule ottenute per questa via con il linguaggio degli insiemi statistici.

Se consideriamo in particolare la formula 110, vediamo che il secondo membro dell'eguaglianza si può considerare come una media eseguita su di un particolare insieme statistico, in cui tutti i punti rappresentativi stanno sulla superficie ergodica S_E distribuiti in modo che il numero di punti contenuti nell'elemento di superficie $\mathrm{d}S$ sia dato da

$$\mathrm{d}\mathcal{N} = C \frac{\mathrm{d}S}{|\operatorname{grad} H|},$$

dove C è una costante dipendente dal numero totale di punti (che scompare nell'espressione per il valor medio). L'insieme statistico così definito si chiama *microcanonico* e rappresenta una situazione in cui si conosce esattamente l'energia del sistema.

In conclusione, il risultato del paragrafo 2.8 si può esprimere dicendo che per un sistema isolato (in cui si conserva l'energia) le medie temporali sono eguali alle medie in fase calcolate sull'insieme microcanonico. Il nostro problema è dunque ridotto al calcolo delle medie microcanoniche.

2.11 Spiegazione della tendenza all'equilibrio termodinamico.

Consideriamo ora una regione $\mathcal{S}$ sulla superficie ergodica S_E e sia $g(P)$ la sua funzione caratteristica che vale uno se P appartiene ad $\mathcal{S}$ e zero altrimenti. In questo caso la formula 110 prende la forma

$$\hat{g}(P) = \frac{\mu(\mathcal{S})}{\mu(\mathcal{S}_E)}$$

dove la misura invariante $\mu(\mathcal{S})$ è definita dalla 84.

Questa formula ci dice che su di un lungo periodo di tempo, la frazione di tempo che il punto rappresentativo passa nella regione $\mathcal{S}$ è proporzionale alla misura invariante di $\mathcal{S}$.

Supponiamo ora che la grandezza $f(P)$ sia molto vicina al suo valor medio $\langle f \rangle$ in una regione $\mathcal{S}$ la cui misura invariante differisce di molto poco dalla misura invariante dell'intera superficie ergodica. Ne segue che il punto rappresentativo passerà una grandissima parte del tempo nella regione $\mathcal{S}$ e dunque la grandezza $f(P_t)$ acquistarà molto raramente valori notevolmente diversi da $\langle f \rangle$.

Anche se inizialmente il punto rappresentativo sta fuori della regione $\mathcal{S}$ e dunque $f(P)$ differisce notevolmente dal suo valore medio $\langle f \rangle$, dopo un po' di tempo il punto entrerà nella regione $\mathcal{S}$ e ne uscirà molto raramente. La funzione $f(P_t)$ raggiungerà dunque il suo valore di equilibrio e se ne discosterà per fluttuazioni molto piccole o molto rare. Questo è proprio quanto si osserva sperimentalmente.

Si è visto che per spiegare la tendenza all'equilibrio non bastano le ipotesi che permettono di calcolare le medie temporali con la formula 110, ma bisogna anche assumere che le grandezze utilizzate per descrivere macroscopicamente il sistema differiscano di poco dal loro valor medio in una regione della superficie ergodica avente misura invariante molto vicina a quella dell'intera superficie. Le variabili che hanno questa proprietà si chiamano "normali". Possiamo anche dire che $f(P)$ è normale se si ha

$$\sqrt{\left\langle (f - \langle f \rangle)^2 \right\rangle} \ll \langle f \rangle \,. \tag{112}$$

Infatti questa condizione implica che la funzione

$$\varphi(P) = (f(P) - \langle f \rangle)^2 \,,$$

(la stessa che compare nella formula 101) è molto piccola su tutta la superficie ergodica eccettuata una regione di misura molto piccola. Applicando la formula 110 alla funzione $\varphi(P)$, si vede che dalla 112 segue la 102.

Il fatto che molte grandezze fisicamente interessanti sono delle variabili normali è dovuto al grandissimo numero di particelle contenute nei sistemi macroscopici. Per chiarire questo punto conviene considerare un semplice esempio, cioè un gas ideale contenuto in due recipienti comunicanti di egual volume. La variabile $f(P)$ sia il numero n di molecole contenute nel primo recipiente.

Se fissiamo in quale recipiente sta ognuna delle N molecole, otteniamo una regione della superficie ergodica la cui misura invariante è

$$2^{-N}\mu(S_E).$$

Se consideriamo il caso in cui n molecole stanno nel primo recipiente (senza specificare quali), otteniamo una regione $\mathcal{S}_n$ di misura invariante

$$\mu(\mathcal{S}_n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} 2^{-N}\mu(S_E).$$

Approssimando i fattoriali con la formula di Stirling

$$\log(n!) \simeq n(\log n - 1)$$

otteniamo

$$\log \mu(\mathcal{S}_n) \simeq C' - n \log n - (N-n)\log(N-n)$$

dove C' non dipende da n. Se si pone

$$n = \frac{N}{2} + \nu$$

per ν/N molto piccolo si ha

$$\log \mu(\mathcal{S}_n) \simeq C'' - \frac{4\nu^2}{N}$$

e dunque

$$\mu(\mathcal{S}_n) \simeq Ce^{-\frac{4\nu^2}{N}}. \tag{113}$$

Si vede che $\mathcal{S}_n$ ha misura massima per $n = N/2$ ed i soli insiemi con misura apprezzabile sono quelli per i quali lo scarto $|\nu|$ non è molto più grande di $\sqrt{N}$. Dalla 113 con qualche calcolo si vede che

$$\langle n \rangle = \frac{N}{2}, \quad \sqrt{\left\langle (n - \langle n \rangle)^2 \right\rangle} = \sqrt{\langle \nu^2 \rangle} \simeq \sqrt{\frac{N}{8}}$$

e dunque la grandezza $f(P) = n$ soddisfa la condizione 112 per N molto grande.

2.12 Calcolo della pressione nell'insieme microcanonico.

Come vedremo tra breve, nella maggioranza dei casi è più oportuno utilizzare nei calcoli degli insiemi statistici diversi dal microcanonico. Tuttavia, è utile dare almeno un esempio del calcolo di una media microcanonica, cioè del valor medio della forza F che si esercita sul pistone considerato nei §§2.5 e 2.6. Lo stesso metodo si può usare per il calcolo del valor medio di una qualunque forza esterna generalizzata (vedi formula 106).

Dalle formule 104 e 111 abbiamo

$$\langle F \rangle = -\frac{\frac{\partial}{\partial E} \int \frac{\partial H}{\partial \alpha} \theta(E-H)\, \mathrm{d}^{6N} P}{\frac{\partial}{\partial E} \int \theta(E-H)\, \mathrm{d}^{6N} P}. \tag{114}$$

Consideriamo la funzione

$$\chi(x) = \begin{cases} 0 & \text{per} \quad x \leq 0 \\ x & \text{per} \quad x \geq 0 \end{cases} \tag{115}$$

ed osserviamo che

$$\theta(x) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \chi(x) \quad (x \neq 0)$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \chi(E-H) = -\theta(E-H) \frac{\partial H}{\partial \alpha}.$$

Abbiamo dunque

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial E} \int \frac{\partial H}{\partial \alpha} \theta(E-H)\, \mathrm{d}^{6N} P &= \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int \chi(E-H)\, \mathrm{d}^{6N} P = \\ &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \int \theta(E-H)\, \mathrm{d}^{6N} P. \end{aligned}$$

Se indichiamo con

$$\hat{\Omega}(E) = \int \theta(E-H)\, \mathrm{d}^{6N} P \tag{116}$$

il volume racchiuso dalla superficie ergodica S_E, abbiamo infine

$$\langle F \rangle = \frac{\partial \hat{\Omega}(E)}{\partial \alpha} \left[\frac{\partial \hat{\Omega}(E)}{\partial E} \right]^{-1}. \tag{117}$$

Possiamo usare, per descrivere la posizione del pistone, invece del parametro α, il volume V racchiuso nel cilindro. In tal caso, la hamiltoniana H dipende dal parametro V e così pure la grandezza $\hat{\Omega}$. Dato che indicando con p la pressione e con s l'area del pistone si ha

$$p = \frac{\langle F \rangle}{s}, \quad \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\alpha} = s,$$

potremo scrivere la 117 nella forma

$$p = \frac{\partial \hat{\Omega}}{\partial V} \left[\frac{\partial \hat{\Omega}}{\partial E} \right]^{-1}. \tag{118}$$

Nel caso di un gas ideale, si ha $E - H(P) \geq 0$ se tutte le molecole sono contenute nel recipiente e se

$$\frac{1}{2m} \sum \underline{p}_i^2 \leq E.$$

Si ha dunque introducendo le nuove variabili $q_i = p_i(2mE)^{-1/2}$

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}(E) &= \int_V \mathrm{d}^3 r_1 \ldots \int_V \mathrm{d}^3 r_N \int \theta \left(E - \frac{1}{2m} \sum \underline{p}_i^2 \right) \mathrm{d}^3 \underline{p}_1 \ldots \mathrm{d}^3 \underline{p}_N = \\ &= V^N (2mE)^{\frac{3}{2}N} \int \theta \left(1 - \sum_i \underline{q}_i^2 \right) \mathrm{d}^3 \underline{q}_1^2 \ldots \mathrm{d}^3 \underline{q}_N^2. \end{aligned}$$

L'ultimo integrale è il volume di una sfera di raggio unitario in uno spazio a $3N$ dimensioni che (vedi appendice) vale

$$\pi^{\frac{3}{2}N} \left[\Gamma \left(\frac{3}{2} N + 1 \right) \right]^{-1}.$$

Dunque abbiamo

$$\hat{\Omega} = \left[\Gamma \left(\frac{3}{2} N + 1 \right) \right]^{-1} (2\pi m E)^{\frac{3}{2}N} V^N \tag{119}$$

e sostituendo nella 118 (i fattori costanti si elidono):

$$p = \frac{E^{\frac{3}{2}N} N V^{N-1}}{\frac{3}{2} N E^{\frac{3}{2}N-1} N V^N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

in accordo con la formula 109 che abbiamo ottenuto dal teorema del viriale.

Vogliamo ora accennare ad una interessante conseguenza della formula 117. Supponiamo che il parametro α vari nel tempo in maniera molto lenta, in modo che nel calcolo del lavoro si possa sostituire la forza F con la sua media temporale. In tal caso avremo

$$\mathrm{d}E = -F\,\mathrm{d}\alpha \simeq -\langle F\rangle\,\mathrm{d}\alpha$$

e dunque

$$\mathrm{d}\hat{\Omega} = \frac{\partial\hat{\Omega}}{\partial E}\,\mathrm{d}E + \frac{\partial\hat{\Omega}}{\partial\alpha}\,\mathrm{d}\alpha = \left[-\langle F\rangle\frac{\partial\hat{\Omega}}{\partial E} + \frac{\partial\hat{\Omega}}{\partial\alpha}\right]\mathrm{d}\alpha = 0.$$

Si vede dunque che quando si varia uno dei parametri contenuti nella hamiltoniana in maniera molto lenta, la grandezza $\hat{\Omega}$ resta constante. Si dice che $\hat{\Omega}$ è in "invariante adiabatico". Dal punto di vista termodinamico, la trasformazione cosiderata è adiabatica, perché non si ha scambio di calore ed è reversibile perché il sistema, data la lentezza della trasformazione, resta sempre molto vicino all'equilibrio termodinamico.

2.13 Teorema dell'equipartizione dell'energia cinetica

Osserviamo ora che nei sistemi che ci interessano l'energia cinetica è una funzione omogenea si secondo grado nei momenti canonici $p_1, \ldots, p_{3N}$, e dunque vale la formula

$$T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\frac{\partial H}{\partial p_i}p_i = \frac{1}{2}\sum_i \dot{q}_i p_i. \tag{120}$$

Si vede che a ciascun grado di libertà si può associare un contributo all'energia cinetica pari a

$$\frac{1}{2}\frac{\partial H}{\partial p_i}p_i. \tag{121}$$

Nel caso in cui si usino coordinate cartesiane e p_i sia una componente della quantità di moto di una particella di massa m, l'espressione 121 vale evidentemente $p_i^2/2m$.

Vogliamo ora calcolare il valor medio dell'energia cinetica associata ad un grado di libertà

$$\left\langle\frac{1}{2}\frac{\partial H}{\partial p_i}p_i\right\rangle = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int\theta(E-H)\frac{\partial H}{\partial p_i}p_i\,\mathrm{d}^{6N}P\,[\Omega(E)]^{-1}. \tag{122}$$

Introducendo la funzione definita dalla formula 115 si ha

$$\frac{\partial}{\partial p_i}\chi(E-H) = -\theta(E-H)\frac{\partial H}{\partial p_i}$$

e dunque, integrando per parti rispetto a p_i

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\theta(E-H)\frac{\partial H}{\partial p_i}p_i\,\mathrm{d}p_i = -\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial p_i}\chi(E-H)p_i\,\mathrm{d}p_i =$$
$$= -\left[\chi(E-H)p_i\right]_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty}\chi(E-H)\,\mathrm{d}p_i.$$

Il primo termine dell'ultima espressione si annulla perché quando $|p_i|$ diventa grande, $E-H$ diventa negativo e $\chi(E-H)$ si annulla. Integrando rispetto alle altre variabili si ha dunque

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int \theta(E-H)\frac{\partial H}{\partial p_i}p_i\,\mathrm{d}^{6N}P &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int \chi(E-H)\,\mathrm{d}^{6N}P = \\ &= \int \theta(E-H)\,\mathrm{d}^{6N}P = \hat{\Omega}(E)\end{aligned}$$

e sostituendo nella 122 si ottiene infine

$$\left\langle \frac{1}{2}\frac{\partial H}{\partial p_i}p_i\right\rangle = \frac{1}{2}\hat{\Omega}(E)\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\hat{\Omega}(E)\right]^{-1} = \frac{1}{2}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\log\hat{\Omega}(E)\right]^{-1}. \tag{123}$$

Si vede che questo valor medio non dipende dall'indice i, cioè i vari termini che compaiono nella somma 120 hanno tutti lo stesso valor medio. *In altri termini, l'energia cinetica in media si equipartisce tra i vari gradi di libertà.* Questo è il teorema di equipartizione dell'energia cinetica. Nel caso in cui il sistema sia composto di particelle identiche tra loro, l'equipartizione segue da ovvi ragionamenti di simmetria. Il risultato è però valido anche nel caso in cui le particelle che compongono il sistema abbiano masse diverse, oppure per sistemi composti di molecole poliatomiche che hanno gradi di libertà di rotazione.

2.14 Due sistemi debolmente interagenti

Finora abbiamo considerato solo sistemi isolati, per i quali l'energia è costante, o più in generale, sistemi la cui energia può variare solo al variare di alcuni parametri α_i, contenuti nella hamiltoniana (per esempio il volume del recipiente).

Vogliamo ora considerare due sistemi che complessivamente formano un sistema del tipo fino ad ora studiato e che possono interagire tra di loro e dunque scambiarsi dell'energia. Questo scambio di energia verrà interpretato come uno scambio di calore. Indichiamo con Γ_1 e Γ_2 gli spazi delle fasi dei due sistemi e con P_1, P_2 due punti generici di questi spazi. Un punto P dello spazio delle fasi Γ del sistema complessivo sarà univocamente individuato dalla coppia di punti P_1, P_2. La hamiltoniana del sistema complessivo avrà la forma

$$H(P) = H_1(P_1) + H_2(P_2) + H_{12}(P_1, P_2).$$

Se il termine H_{12} si annulla, i due sistemi non interagiscono tra di loro e non possono scambiarsi energia. Noi supporremo che questo termine sia non nullo, ma molto piccolo. Lo scambio di energia sarà dunque molto lento ed il sistema impiegherà molto tempo a raggiungere l'equilibrio termodinamico. Si potrà trascurare questo termine nel calcolo delle medie in fase.

Vogliamo ora applicare la formula 111 al calcolo del valor medio di una funzione $f(P_1)$ che non dipende da P_2. Si tratta dunque di una grandezza che riguarda solo il primo sottosistema. L'uso della media microcanonica è giustificato perché il sistema complessivo è isolato a la sua energia E è fissata. Si ha dunque

$$\begin{aligned}\langle f\rangle &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int f(P_1)\left[\int \theta(E-H_1(P_1)-H_2(P_2))\,\mathrm{d}^{6N_2}P_2\right]\mathrm{d}^{6N_1}P_1\,\cdot \\ &\cdot \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int\int \theta(E-H_1(P_1)-H_2(P_2))\,\mathrm{d}^{6N_2}P_2\,\mathrm{d}^{6N_1}P_1\right]^{-1}. \end{aligned}\tag{124}$$

Se si pone (vedi formula 116),

$$\begin{aligned}\Omega_2(E) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int \theta(E-H_2(P_2))\,\mathrm{d}^{6N_2}P_2 = \\ &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\hat{\Omega}_2(E) = \\ &= \int_{S_2(E)} \frac{\mathrm{d}S_2}{|\,\mathrm{grad}\, H_2|}\end{aligned}$$

la 124 prende la forma

$$\langle f\rangle = \int f(P_1)\Omega_2(E-H_1(P_1))\,\mathrm{d}^{6N_1}P_1\,[\Omega(E)]^{-1} \tag{125}$$

dove

$$\Omega(E) = \int \Omega_2(E-H_1(P_1))\,\mathrm{d}^{6N_1}P_1 = \int \Omega_2(E-E_1)\Omega_1(E_1)\,\mathrm{d}E_1. \tag{126}$$

Si vede che le caratteristiche del secondo sottosistema compaiono solo attraverso la funzione $\Omega_2(E)$ che rappresenta la misura invariante della superficie ergodica del secondo sistema ad energia E.

Nell'ultimo passaggio della formula 126 si è osservato che $\Omega_1(E_1)\,\mathrm{d}E_1$ è il volume compreso tra due superfici ergodiche molto vicine. Con lo stesso procedimento si può semplificare la formula 125 nel caso in cui f sia una funzione di H_1, ottenendo

$$\langle f(H_1)\rangle = \int f(E_1)\Omega_2(E-E_1)\Omega_1(E_1)\,\mathrm{d}E_1\,[\Omega(E)]^{-1}. \tag{127}$$

2.15 Il concetto di temperatura

Quando due sistemi precedentemente isolati si fanno interagire debolmente tra di loro, essi si scambiano energia fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. L'energia media di uno dei due sistemi all'equilibrio si può cacolare per mezzo della formula 127.

In termodinamica classica si definisce la nuova grandezza temperatura e si vede che l'energia, sotto forma di calore, passa dal sistema a temperatura più alta al sistema a temperatura più bassa fino a che, all'equilibrio termodinamico, le due temperature sono uguali. In termodinamica classica la **temperatura assuluta** T si può definire per mezzo di un termometro a gas oppure a partire dal rendimento di una macchina di Carnot. Noi useremo la prima definizione e mostreremo poi che questa coincide con la seconda.

Definiamo dunque la temperatura di un gas ideale per mezzo della equazione di stato

$$pV = nRT = nN_0\frac{R}{N_0}T = NkT \tag{128}$$

dove n è il numero di grammomolecole, R è la costante dei gas, N_0 è il numero di Avogadro e

$$k = \frac{R}{N_0}$$

è la costante di Boltzmann. Per mezzo della 128, una misura di temperatura è ridotta ad una misura di volume ed una misura di pressione. La temperatura di un sistema qualunque sarà eguale alla temperatura sopra definita di un gas in equilibrio termico con il sistema. In questo caso il gas funge da termometro. Naturalmente in questo modo si misura la temperatura del sistema dopo il raggiungimento dell'equilibrio termico, che in generale può essere diversa dalla temperatura che aveva il sistema prima di essere messo in contatto termico con il termomentro. Questa perturbazione introdotta dal termometro sarà trascurabile se la capacità termica del termometro è molto più piccola della capacità termica del sistema considerato.

Confrontando la formula 128 con la 109 si vede che l'energia cinetica delle molecole del gas è

$$E = 3N\frac{k}{2}T \tag{129}$$

e dunque il valor medio del contributo di un grado di libertà all'energia cinetica è $kT/2$. Il teorema di equipartizione dimostrato nel paragrafo 2.13 ci dice che se il gas è in contatto termico con un sistema qualunque, il valor medio del contributo di un grado di libertà del sistema all'energia è ancora $kT/2$. Possiamo usare questo fatto come **definizione microscopica della temperatura**. Dalla 123 otteniamo allora la seguente relazione tra energia e temperatura:

$$T = \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}k\log\hat{\Omega}(E)\right]^{-1}. \tag{130}$$

2.16 Sistema in contatto con un termostato: insieme canonico

Spesso i sistemi che si considerano in termodinamica non sono isolati ma sono in contatto termico con un altro sistema a temperatura fissata. In questo caso *l'energia del sistema non è fissata, ma è fissata la sua temperatura*, eguale a quella dell'altro sistema, che funge dunque da **termostato**. Affinchè la temperatura del termostato non vari apprezzabilmente quando esso scambia energia (calore) con il sistema considerato, occorre che la capacità termica del termostato sia molto più grande della capacità termica del sistema. Per soddisfare a questa condizione, basterà supporre che il termostato sia composto da un certo numero N_2 di sottinsiemi identici e far tendere N_2 all'infinito. Si può dimostrare che il risultato finale è indipendente dalle caratteristiche dei sottosistemi che compongono il termostato. Potremo dunque per semplicità supporre che il termostato sia costituito da un gas ideale composto di N_2 molecole.

Per calcolare il valor medio di una grandezza $f(P_1)$ riguardante il sistema, basterà sostituire nelle formule 125 e 126 l'espressione

$$\Omega_2(E) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\hat{\Omega}_2(E) = \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}N_2}V^{N_2}E^{\frac{3}{2}N_2-1}}{\Gamma(\frac{3}{2}N_2)} \tag{131}$$

che deriva dalla formula 119 che abbiamo ricavato nel paragrafo 2.12 per un gas ideale.

Semplificando fattori costanti che compaiono sia al numeratore che al denominatore, si ottiene dunque

$$\langle f\rangle \quad = \quad \frac{\int f(P_1)(E-H_1(P_1))^{\frac{3}{2}N_2-1}\,\mathrm{d}^{6N_1}P_1}{\int(E-H_1(P_1))^{\frac{3}{2}N_2-1}\,\mathrm{d}^{6N_1}P_1} = \tag{132}$$

$$= \frac{\int f(P_1)(1 - H_1(P_1)/E)^{\frac{3}{2}N_2 - 1} \, \mathrm{d}^{6N_1} P_1}{\int (1 - H_1(P_1)/E)^{\frac{3}{2}N_2 - 1} \, \mathrm{d}^{6N_1} P_1}. \tag{133}$$

Occorrerà ora far tendere all'infinito sia N_2 che l'energia totale E in modo che

$$\frac{E}{N_2} = \frac{3}{2} kT. \tag{134}$$

Nel limite che stiamo considerando si può infatti trascurare l'energia del sistema in confronto all'energia del termostato che è data dalla formula 129. Si ha dunque

$$\lim_{N_2 \to \infty} \left(1 - \frac{2H_1}{3N_2 kT} \right)^{\frac{3}{2}N_2 - 1} = e^{-\frac{H_1}{kT}} = e^{-\beta H_1},$$

dove seguendo la consuetudine, si è posto

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{135}$$

Sostituendo nella 133 si ha (eliminando l'indice 1)

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(P) e^{-\beta H(P)} \, \mathrm{d}^{6N} P}{\int e^{-\beta H(P)} \, \mathrm{d}^{6N} P}. \tag{136}$$

Questa formula permette di calcolare direttamente il valor medio di una grandezza f riguardante un sistema in equilibrio termico con un termostato a temperatura T.

L'espressione 136 si può considerare come una media eseguita su di un particolare insieme statistico, tale che i punti rappresentativi sono distribuiti su tutto lo spazio delle fasi con densità proporzionale a $e^{-\beta H}$. Un insieme statistico di questo tipo è chiamato **"canonico"** e l'espressione 136 è chiamata **media canonica**.

Vogliamo ora controllare per esercizio che la formula 136 è in accordo con il teorema di equipartizione dell'energia cinetica che abbiamo dimostrato nel paragrafo 2.13. Applicato al sistema isolato che comprende anche il termostato, questo teorema ci dice che il *valor medio del contributo all'energia cinetica di un grado di libertà del sistema è uguale al valor medio del contributo di un grado di libertà del termostato* e cioè $kT/2$. Dobbiamo dunque calcolare l'espressione

$$\left\langle \frac{1}{2} \frac{\partial H}{\partial p_i} p_i \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{\int \frac{\partial H}{\partial p_i} p_i e^{-\beta H} \, \mathrm{d}P}{\int e^{-\beta H} \, \mathrm{d}P}. \tag{137}$$

Osserviamo che integrando per parti si ha

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial H}{\partial p_i} p_i e^{-\beta H} \, \mathrm{d}p_i &= -\frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial p_i} (e^{-\beta H}) p_i \, \mathrm{d}p_i = \\ = -\frac{1}{\beta} \left[e^{-\beta H} p_i \right]_{-\infty}^{+\infty} &+ \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta H} \, \mathrm{d}p_i = \\ = kT \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta H} \, \mathrm{d}p_i. \end{aligned}$$

Integrando rispetto alle altre variabili e sostituendo nella 137 si ha il risultato aspettato:

$$\left\langle \frac{1}{2} \frac{\partial H}{\partial p_i} p_i \right\rangle = \frac{1}{2} kT = \frac{1}{2\beta}. \tag{138}$$

2.17 Pressione ed energia media nell'insieme canonico

Nella situazione descritta nel paragrafo precedente l'energia non ha un valore fissato. Dovremo dunque calcolare il suo valor medio per mezzo della formula 136:

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int H e^{-\beta H}\,\mathrm{d}P}{\int e^{-\beta H}\,\mathrm{d}P} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \tag{139}$$

dove si è posto

$$Z(\beta) = C_N \int e^{-\beta H(P)}\,\mathrm{d}^{6N}P. \tag{140}$$

Questa espressione è chiamata **"funzione di partizione"** (canonica) ed è molto utile nei calcoli. Il coefficiente C_N che dipende solo da N, si può fissare in modo arbitrario e sparisce nella espressione 139.

Possiamo anche calcolare il valor medio di H^2

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\int H^2 e^{-\beta H}\,\mathrm{d}P}{Z} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

e dunque calcolare il valore quadratico medio delle fluttuazioni di energia

$$\begin{aligned}\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} = \\ &= kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}. \end{aligned} \tag{141}$$

Il valor medio della forza esterna generalizzata connessa ad un parametro α, è data da

$$\left\langle -\frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle = -\frac{\int \frac{\partial H}{\partial \alpha} e^{-\beta H}\,\mathrm{d}P}{Z} = \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \alpha} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \alpha}\log Z. \tag{142}$$

In particolare, se α è il volume V si avrà la seguente espressione per la pressione

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log Z = \frac{\partial}{\partial V}[kT \log Z]. \tag{143}$$

Si vede che il calcolo di molte medie canoniche si può ricondurre al calcolo della funzione di partizione Z. Se la hamiltoniana ha la forma 91, le integrazioni sui momenti nella formula 140 si possono eseguire immediatamente. Infatti si ha

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}\,\mathrm{d}p = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2}\,\mathrm{d}u = \sqrt{\frac{2m}{\beta}}\sqrt{\pi} = \sqrt{2\pi m k T}$$

e dunque, eseguendo in questo modo le integrazioni su tutti i $3N$ momenti canonici, abbiamo

$$Z(\beta) = C_N \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \int e^{-\beta \mathcal{V}(\underline{r}_1,\ldots,\underline{r}_N)}\,\mathrm{d}^3\underline{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\underline{r}_N. \tag{144}$$

Nell'eseguire l'integrale sulle coordinate $\underline{r}_i$ basterà farle variare all'interno del recipiente, perché non appena una particella si avvicina alle pareti, il potenziale V tende all'infinito e l'esponenziale che compare sotto il segno di integrale si annulla.

Nel caso di un gas ideale il potenziale all'interno del recipiente è trascurabile e dunque si avrà

$$Z = C_N \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N} V^N. \tag{145}$$

Sostituendo nella 139 e nella 141 si ottiene

$$U = \langle H \rangle = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k T$$

$$\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle} = kT \sqrt{\frac{3}{2} N}.$$

Si vede che se N è grande le fluttuazioni dell'energia sono molto più piccole del suo valore medio, cioè l'energia è una variabile normale.

Sostituendo la 145 nella 143 si ottiene, come ci si aspetta

$$p = \frac{kTN}{V}.$$

Il calcolo della funzione di partizione nel caso di un gas reale verrà trattato brevemente più avanti.

2.18 Richiami di termodinamica classica

Riassumiamo brevemente i principali concetti della termodinamica classica.

a. Stato di un sistema termodinamico. Lo stato di un sistema termodinamico è definito dal valore di alcune grandezze determinabili con misure macroscopiche, quali il volume, la massa, la pressione ...

b. Equilibrio termodinamico. I sistemi macroscopici isolati tendono all'equilibrio termodinamico in cui le variabili macroscopiche restano costanti nel tempo, a parte fluttuazioni molto piccole o molto rare.

c. Primo principio. Partiamo dal concetto di trasformazione adiabatica, che supponiamo noto. Il primo principio si può esprimere dicendo che nelle trasformazioni adiabatiche il lavoro eseguito dal sistema dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale. Ne segue che possiamo definire una funzione di stato U detta energia interna, tale che, chiamato $\delta\mathcal{L}$ il lavoro eseguito in una trasformazione infinitesima, si abbia

$$\mathrm{d}U = -\delta\mathcal{L}.$$

Nei casi più semplici si ha

$$\delta\mathcal{L} = p\,\mathrm{d}V. \tag{146}$$

In casi più complicati, al posto del volume V occorrerà introdurre più parametri α_1, $\alpha_2, \ldots$ e si avrà

$$\delta\mathcal{L} = \sum_i F_i \,\mathrm{d}\alpha_i \tag{147}$$

dove $F_1, F_2, \ldots$ sono **forze esterne generalizzate**. Se si tratta di trasformazioni reversibili, tali che il sistema resta sempre molto vicino all'equilibrio termodinamico, nella 146 e nella 147 le grandezze p e F_i saranno relative ad uno stato di equilibrio.

Se la trasformazione non è adiabatica, potremo definire la quantità di calore δQ assorbita dal sistema per mezzo della formula

$$\delta Q = \delta \mathcal{L} + \mathrm{d}U.$$

d. Il concetto di temperatura. Quando si portano a contatto due sistemi ognuno dei quali è in equilibrio termodinamico, si stabilisce un equilibrio termodinamico del sistema complessivo ed in questo processo si ha passaggio di calore da un sistema all'altro. Si può associare ad ogni sistema in equilibrio termodinamico un numero reale τ che chiameremo **temperatura empirica** in modo che quando due sistemi vengono portati a contatto il calore passi sempre dal sistema a temperatura maggiore a quello a temperatura minore.

e. Il secondo principio per le trasformazioni reversibili. Si può trovare una funzione crescente $T(\tau)$ della temperatura empirica τ in modo tale che per trasformazioni reversibili l'integrale

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale. La grandezza T è la temperatura assoluta. Segue che si può definire una funzione di stato S, **l'entropia**, con la proprietà

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} \tag{148}$$

Come l'energia interna, l'entropia è definita a meno di una costante additiva.

f. Secondo principio per le trasformazioni irreversibili. Per trasformazioni irreversibili, si ha

$$S(B) - S(A) > \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Dalle formule precedenti si ottiene

$$\mathrm{d}U = -p\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$$

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V$$

e dunque

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V, \tag{149}$$

$$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V^{-1}. \tag{150}$$

È utile definire la nuova funzione

$$F = U - TS$$

detta **energia libera** (di Helmoltz). Differenziando si ottiene

$$\mathrm{d}F = -p\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T \tag{151}$$

e dunque

$$\begin{aligned}
p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T && (152)\\
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V && (153)\\
U &= F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V .
\end{aligned}$$

2.19 La base statistica dei principi della termodinamica classica.

Abbiamo già discusso nei paragrafi 2.15 e 2.18 la tendenza all'equilibrio termodinamico ed il concetto di temperatura. Il primo principio discende direttamente dalla conservazione dell'energia meccanica e si può identificare l'energia interna U con il valor medio dell'energia $\langle H\rangle$. Per ricavare il secondo principio, consideriamo un sistema in equilibrio termico con un termostato e facciamo variare sia la temperatura del termostato sia i parametri $\alpha_1, \alpha_2, \ldots$ (per esempio il volume). Supponiamo che questa variazione sia molto lenta in modo che possa continuamente ristabilirsi l'equilibrio termodinamico, il che corrisponde a considerare una trasformazione reversibile.

Dalle equazioni 147 e 142 si vede che il lavoro è dato da

$$\delta\mathcal{L} = \frac{1}{\beta}\sum_i \frac{\partial}{\partial\alpha_i}\log Z\,\mathrm{d}\alpha_i$$

mentre dalla 139 si vede che

$$\mathrm{d}U = -\sum_i \frac{\partial^2 \log Z}{\partial\beta\partial\alpha_i}\,\mathrm{d}\alpha_i - \frac{\partial^2\log Z}{\partial\beta^2}\,\mathrm{d}\beta.$$

Segue che

$$\begin{aligned}
\frac{\delta Q}{T} &= k\sum_i \frac{\partial\log Z}{\partial\alpha_i}\,\mathrm{d}\alpha_i - k\beta\sum_i\frac{\partial^2\log Z}{\partial\beta\partial\alpha_i}\,\mathrm{d}\alpha_i - k\beta\frac{\partial^2\log Z}{\partial\beta^2}\,\mathrm{d}\beta\\
&= k\sum_i\frac{\partial}{\partial\alpha_i}\left(\log Z - \beta\frac{\partial\log Z}{\partial\beta}\right)\mathrm{d}\alpha_i +\\
&+ k\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\log Z - \beta\frac{\partial\log Z}{\partial\beta}\right)\mathrm{d}\beta.
\end{aligned}$$

Si ottiene dunque la formula 148 che esprime il secondo principio pur di porre

$$S = k\left(\log Z - \beta\frac{\partial\log Z}{\partial\beta}\right) + \text{costante}.$$

Questa formula permette di calcolare l'entropia. Si vede che modificando la costante C_N che compare nella definizione 140 di Z non si fa altro che modificare la costante dell'entropia.

Dalle formule precedenti si ottiene la seguente semplice formula per l'energia libera

$$F = -kT \log Z.$$

Nota l'energia libera in funzione di V e di T, le formule 152 e 153 permettono di trovare le altre grandezze termodinamiche: nel caso di un gas ideale, dalla 145 si ha

$$F = -kT \left(\log C_N + \frac{3}{2} N \log(2\pi mkT) + N \log V \right), \tag{154}$$

da questa formula si ricava la solita espressione per la pressione e la seguente espressione per l'entropia:

$$S = k \left(\log C_N + \frac{3}{2} N \log(2\pi mkT) + N \log V + \frac{3}{2} N \right). \tag{155}$$

2.20 L'entropia nell'insieme microcanonico

L'insieme microcanonico non si presta alla discussione del secondo principio, perché esso rappresenta un sistema che non può scambiare calore con l'esterno. Tuttavia, confrontando la formula 118 con la 150 e la 130 con la 149, si vede che la grandezza

$$S = k \log \left(C_N \hat{\Omega} \right) \tag{156}$$

ha tutte le proprietà dell'entropia. Si noti che nell'insieme microcanonico l'energia interna U deve essere identificata col valore fissato E dell'energia meccanica. La costante C_N è irrilevante, dato che l'entropia è definita a meno di una costante additiva. La formula 156 permette dunque di calcolare l'entropia in funzione di U e di V. Le altre grandezze termodinamiche possono poi esser dedotte dalle formule 149 e 150.

Dalla formula 119, nel caso di un gas ideale si ottiene, usando la formula di Stirling per valutare la funzione $\Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right)$:

$$S = k \left[\log C_N + \frac{3}{2} N \left(\log 2\pi m E - \log \frac{3}{2} N + 1 \right) + N \log V \right].$$

Questa formula è in accordo con la 155 se si tiene conto dell'eguaglianza

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

Quanto abbiamo mostrato nel caso di un gas ideale, ha validità molto più generale. Per una vasta classe di sistemi, le grandezze termodinamiche calcolate per mezzo dell'insieme canonico e quelle calcolate per mezzo dell'insieme microcanonico coincidono nel limite in cui il numero N di particelle è molto grande. Nella maggior parte dei casi l'uso dell'insieme canonico è più semplice. Nel caso in cui N non è molto grande, i due insiemi, che corrispondono a situazioni fisiche diverse, danno risultati diversi.

La formula 156 può essere usata per discutere qualche trasformazione irreversibile. Consideriamo due sistemi isolati con energie fissate E_1 ed E_2. Potremo scrivere

$$\hat{\Omega}_1(E_1)\hat{\Omega}_2(E_2) = \int \theta(E_1 - H_1(P_1))\theta(E_2 - H_2(P_2))\, \mathrm{d}P_1\, \mathrm{d}P_2.$$

Se facciamo interagire i due sistemi, otteniamo un sistema isolato con energia $E_1 + E_2$ e possiamo scrivere

$$\hat{\Omega}(E_1 + E_2) = \int \theta(E_1 + E_2 - H_1(P_1) - H_2(P_2))\, \mathrm{d}P_1\, \mathrm{d}P_2.$$

Dato che evidentemente si ha

$$\theta(E_1 + E_2 - H_1 - H_2) \geq \theta(E_1 - H_1)\theta(E_2 - H_2)$$

vediamo che

$$\hat{\Omega}(E_1 + E_2) \geq \hat{\Omega}_1(E_1)\hat{\Omega}_2(E_2)$$

e, se le costanti dell'entropia sono scelte in maniera coerente,

$$S(E_1 + E_2) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2).$$

Un altro esempio è costituito da due recipienti collegati da un foro chiudibile. All'inizio il foro è chiuso, il primo recipiente contiene un fluido ed il secondo recipiente è vuoto. Aprendo il foro si ha una espansione irreversibile del fluido. Aprendo il foro si è aumentato lo spazio disponibile per ogni molecola e dunque lo spazio delle fasi accessibile al sistema. Dato che l'energia E è rimasta costante, la grandezza $\hat{\Omega}(E)$ è aumentata e dunque è aumentata l'entropia S.

Si è visto in questi due esempi che nelle trasformazioni adiabatiche irreversibili l'entropia aumenta, come richiesto dalla termodinamica classica.

2.21 Il limite termodinamico: grandezze estensive ed intensive.

Benché molti dei risultati precedentemente esposti siano validi qualunque sia il numero N di particelle, le applicazioni più interessanti si hanno nel caso in cui N è molto grande. Conviene dunque considerare il limite in cui N tende all'infinito mantenendo costante il rapporto V/N e la temperatura T. Si ottiene così il limite termodinamico. Le grandezze termodinamiche che tendono ad un limite finito saranno chiamate intensive, mentre le grandezze che crescono come N sono chiamate estensive. Chiaramente, N e V sono grandezze estensive. Il rapporto di due grandezze estensive è una grandezza intensiva.

Se si usa l'insieme canonico, la grandezza che si calcola più direttamente è l'energia libera e converrà considerare il limite

$$\lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} F(N, T, V), \quad \frac{N}{V}\text{costante}, \quad T\text{costante}.$$

L'esistenza di questo limite è stata dimostrata nei casi più interessanti. Si vede dunque che F è una grandezza estensiva. Dalle relazioni tra le varie grandezze termodinamiche, si vede che pure S ed U sono estensive, mentre p e T sono intensive.

Se invece si usa l'insieme microcanonico, la grandezza più direttamente calcolabile è l'entropia e si dovrà considerare il limite

$$\lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} S(N, E, V), \quad \frac{N}{V}\text{costante}, \quad \frac{E}{V}\text{costante}.$$

È interessante notare che per N finito le grandezze termodinamiche non presentano quelle discontinuità che corrispondono ai combiamenti di stato (transizioni di fase). Queste discontinuità compaiono solo quando si effettua il limite termodinamico.

Nell'effettuare il limite termodiamico bisogna anche tener presente il fattore arbitrario C_N che compare nelle formule che danno F ed S, cioè bisogna scegliere in maniera coerente lo zero dell'entropia in sistemi che hanno un numero diverso di particelle. Se si considera il caso di un gas perfetto, dalla formula 154 si vede che una scelta adatta è

$$C_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \simeq h^{-3N} \left(\frac{N}{e} \right)^{-N} \tag{157}$$

dove si è usata la formula di Stirling valida per N abbastanza grande. Infatti con questa scelta la 154 diventa

$$F = -NkT \left[\log \frac{V}{N} + 1 + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mkT}{h^2} \right] \tag{158}$$

che ha il corretto comportamento. L'espressione per l'entropia diventa:

$$S = Nk \left[\log \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]. \tag{159}$$

Il parametro h che compare nella 157 è ancora arbitrario. Dalla fromula 140 segue che esso deve avere le dimensioni di una azione (energia·tempo). Nella teoria quantistica, esiste una scelta molto naturale per lo zero dell'entropia. In certe condizioni, le formule che abbiamo ricavato coincidono con quello quantistiche purché il valore della costante h venga scelto eguale alla costante di Planck.

2.22 Sistemi con un numero variabile di particelle; insieme gran canonico

Abbiamo visto che le medie temporali delle grandezze riguardanti un sistema isolato si possono calcolare (sotto certe ipotesi) facendo la media nell'insieme microcanonico. Abbiamo poi visto che se il sistema, invece di essere isolato, può scambiare energia con un termostato, le medie temporali coincidono con le medie nell'insieme canonico. Mentre nel primo caso si fissa l'energia E del sistema, nel secondo caso si fissa la temperatura T del termostato. In entrabi i casi, rimane fisso il numero N di particelle.

Vogliamo ora considerare il caso in cui il sistema, oltre a scambiare energia con un termostato, può scambiare particelle con un "serbatoio" molto grande. In questo caso non si fissa più il numero N di particelle, ma una caratteristica del serbatoio: il potenziale chimico μ.

Per trattare un sistema in contatto termico con un termostato, abbiamo trattato il sistema complessivo, comprendente anche il termostato, come un sistema isolato. Analogamente, per trattare un sistema che può scambiare particelle con un serbatoio, consideriamo il sistema complessivo, contenente anche il serbatoio, come un sistema con un numero fisso $\tilde{N}$ di particelle. Dovremo dunque calcolare le medie canoniche per il sistema complessivo.

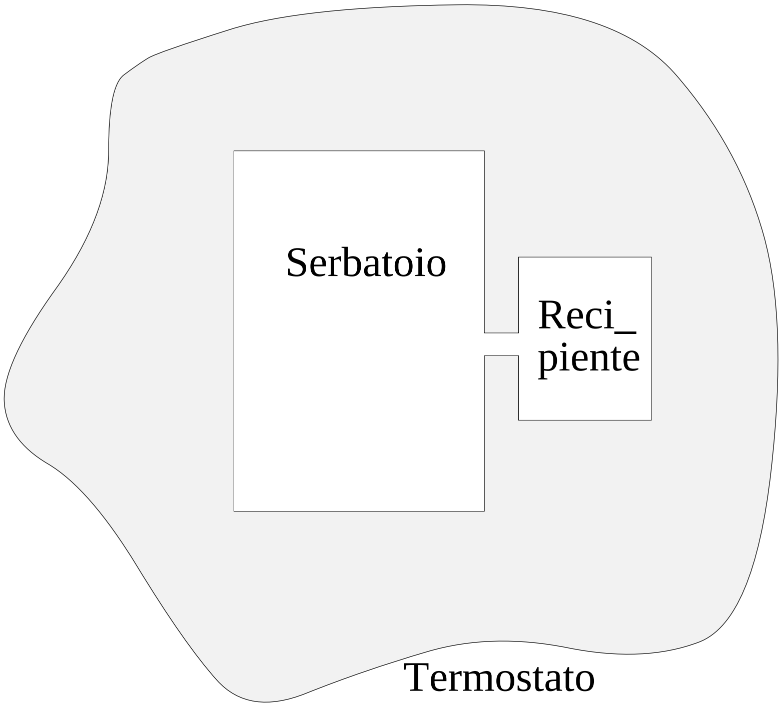


Figura 9:

Per fissare le idee, consideriamo due recipienti comunicanti attraverso un foro molto piccolo. Uno di essi costituisce il serbatoio e l'altro (che chiameremo semplicemente "il recipiente") contiene il sistema che ci interessa (vedi figura 9). Lo spazio delle fasi del sistema complessivo può essere decomposto in $2^{\tilde{N}}$ regioni, fissando per ogni regione quali particelle stanno nel recipiente e quali stanno nel serbatoio. Se le prime N particelle stanno nel recipiente e le altre $\tilde{N} - N$ stanno nel serbatoio, l'energia complessiva del sistema sarà

$$H_N(P_1, \ldots, P_N) + H'_{\tilde{N}-N}(P_{N+1}, \ldots, P_{\tilde{N}})$$

dove H_N è la hamiltoniana di un sistema di N particelle contenute nel recipiente mentre $H'_{\tilde{N}-N}$ è la hamiltoniana di un sistema di $\tilde{N} - N$ particelle contenute nel serbatoio. Abbiamo indicato con P_i le tre coordinate ed i tre momenti della particella i.

Si noti che l'interazione tra le particelle contenute nel recipiente e le particelle contenute nel serbatoio è trascurabile a causa della piccolezza del foro attraverso il quale comunicano i due recipienti.

Vogliamo ora calcolare il valor medio canonico di una funzione f che dipende solo dalle coordinate e dai momenti delle particelle che stanno nel recipiente. Se nel recipiente stanno proprio le prime N particelle, avremo

$$f = f_N(P_1, \ldots, P_N).$$

Per calcolare la media canonica di f, consideriamo i contributi delle $2^{\tilde{N}}$ regioni nello spazio delle fasi. Notando che per ogni valore del numero N di particelle che stanno nel recipiente ci sono $\frac{\tilde{N}!}{N!(\tilde{N}-N)}$ di queste regioni che danno lo stesso contributo, si ottiene:

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \frac{\sum_{N=0}^{\tilde{N}} \frac{\tilde{N}!}{N!(\tilde{N}-N)!} \int e^{-\beta H'_{\tilde{N}-N}} \,\mathrm{d}^6 P_{N+1} \ldots \mathrm{d}^6 P_{\tilde{N}} \int f_N e^{-\beta H_N} \,\mathrm{d}^6 P_1 \ldots \mathrm{d}^6 P_N}{\sum_{N=0}^{\tilde{N}} \frac{\tilde{N}!}{N!(\tilde{N}-N)!} \int e^{-\beta H'_{\tilde{N}-N}} \,\mathrm{d}^6 P_{N+1} \ldots \mathrm{d}^6 P_{\tilde{N}} \int e^{-\beta H_N} \,\mathrm{d}^6 P_1 \ldots \mathrm{d}^6 P_N} \\ &= \frac{\sum_{N=0}^{\tilde{N}} Z'_{\tilde{N}-N} \frac{h^{-3N}}{N!} \int e^{-\beta H_N(P_1,\ldots,P_N)} f_N(P_1,\ldots,P_N) \,\mathrm{d}^6 P_1 \ldots \mathrm{d}^6 P_N}{\sum_{N=0}^{\tilde{N}} Z'_{\tilde{N}-N} \frac{h^{-3N}}{N!} \int e^{-\beta H_N(P_1,\ldots,P_N)} \,\mathrm{d}^6 P_1 \ldots \mathrm{d}^6 P_N} \end{aligned}$$

dove abbiamo posto

$$Z'_{\tilde{N}-N} = \frac{h^{-3(\tilde{N}-N)}}{(\tilde{N}-N)!} \int e^{-\beta H'_{\tilde{N}-N}} \,\mathrm{d}P_{N+1} \ldots \mathrm{d}P_{\tilde{N}} = e^{-\beta F'(\tilde{N}-N,\beta)}$$

La funzione $F'(\tilde{N}-N,\beta)$ è la energia libera di un sistema di $(\tilde{N}-N)$ particelle contenute nel serbatoio. Se $\tilde{N}$ è molto grande ed il serbatoio è anche molto grande, il passaggio di N particelle dal serbatorio al primo recipiente rappresenta una piccola perturbazione del sistema contenuto nel serbatoio e dunque si potrà porre

$$F'(\tilde{N}-N,\beta) \simeq F'(\tilde{N},\beta) - \mu N$$

dove il parametro

$$\mu = \frac{\partial F'(\tilde{N},\beta)}{\partial \tilde{N}}$$

è il potenziale chimico.

Il valor medio di f prende dunque la forma

$$\langle f \rangle = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} \frac{h^{-3N}}{N!} \int e^{-\beta H_N(P_1\ldots P_N)} f_N(P_1 \ldots P_N) \mathrm{d}^6 P_1 \ldots \mathrm{d}^6 P_N \quad (160)$$

dove

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} \frac{h^{-3N}}{N!} \int e^{-\beta H_N} \,\mathrm{d}^6 P_1 \ldots \mathrm{d}^6 P_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} Z_N. \quad (161)$$

Abbiamo indicato con Z_N la funzione di partizione canonica. Questa formula definisce il valor medio di f in un nuovo insieme statistico, detto "gran canonico" in cui il numero di particelle N non è fissato. La grandezza $\mathcal{Z}$ è chiamata funzione di partizione gran canonica.

Si può usare la 160 per calcolare il valor medio di N e di N^2:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_N N e^{N\beta\mu} Z_N = \frac{1}{\mathcal{Z}\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z} = \frac{\partial}{\partial \mu} [kT \log \mathcal{Z}] \quad (162)$$

$$\left\langle N^2\right\rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_N N^2 e^{N\beta\mu} Z_N = \frac{1}{\mathcal{Z}\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\mathcal{Z}. \tag{163}$$

Segue la formula per le fluttuazioni di N:

$$\left\langle N^2\right\rangle - \langle N\rangle^2 = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\log\mathcal{Z} = kT\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}. \tag{164}$$

Dalla 160 otteniamo pure

$$\langle N\mu - H_N\rangle = \frac{\partial}{\partial\beta}\log\mathcal{Z} \tag{165}$$

e dunque abbiamo la seguente espressione per l'energia media:

$$U = \langle H_N\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\mathcal{Z} + \frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\mathcal{Z}. \tag{166}$$

Supponiamo ora che le funzioni hamiltoniane H_N dipendano da un parametro, per esempio il volume V del recipiente. Ponendo nella 160

$$f_N = -\frac{\partial H_N}{\partial V} \tag{167}$$

si ottiene il valor medio della pressione:

$$p = \left\langle -\frac{\partial H_N}{\partial V}\right\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log\mathcal{Z} = \frac{\partial}{\partial V}[kT\log\mathcal{Z}]. \tag{168}$$

Supponiamo ora che il volume del recipiente sia molto grande e che dunque sia molto grande anche $\langle N\rangle$ che è asintoticamente proporzionale al volume del recipiente. Dalla 164 si vede che le fluttuazioni di N sono proporzionali a $\sqrt{\langle N\rangle}$ e dunque si possono trascurare nel limite considerato. Ne segue che per sistemi macroscopici i risultati ottenuti con l'insieme gran canonico coincidono con i risultati ottenuti dall'insieme canonico.

Riconsideriamo l'espressione 161:

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{N\beta\mu} Z_N = \sum_N e^{\beta(N\mu - F(N))}. \tag{169}$$

Dalle 162–164 e dalle considerazioni fatte sopra segue che i termini di questa somma hanno un massimo per N vicino a $\langle N\rangle$ e che il numero di termini comparabili col termine massimo è dell'ordine di $\sqrt{\langle N\rangle}$. Si potrà dunque approssimativamente confondere $\langle N\rangle$ con il valore di N che corrisponde al termine massimo della 166 che è dato dall'equazione

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \tag{170}$$

che lega il potenziale chimico all'energia libera. Queste considerazioni permettono anche di dare una stima del valore della somma 169, moltiplicando il termine massimo per il numero di termini comparabili al termine massimo. Si ottiene in questo modo

$$\log\mathcal{Z} \simeq \beta\left[\langle N\rangle\mu - F\left(\langle N\rangle\right)\right] + O\left(\log\langle N\rangle\right) \tag{171}$$

si vede che nel limite in cui il volume tende all'infinito (limite termodinamico) si può semplicemente confondere la somma 169 con il termine massimo. Si ottiene dunque la formula

$$-kT\log \mathcal{Z} = F - N\mu = \Omega \tag{172}$$

dove si è scritto semplicemente N al posto di $\langle N\rangle$ e si è introdotto il potenziale termodinamico gran canonico Ω. Dato che

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N \tag{173}$$

si ha

$$\mathrm{d}\Omega = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V - N\,\mathrm{d}\mu \tag{174}$$

e dunque

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial\Omega}{\partial V}, \quad N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} \tag{175}$$

in accordo con alcune formule già trovate.

Se il sistema che stiamo trattando è una fase omogenea, Ω è proporzionale a V per T e μ fissi. Dalla seconda formula 175 abbiamo dunque:

$$\Omega = -pV \tag{176}$$

In conclusione, abbiamo visto che dalla funzione di partizione $\mathcal{Z}$ per mezzo della formula 172 e 175 si possono ricavare tutte le funzioni termodinamiche. Nel caso di un gas ideale, abbiamo

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{N\beta\mu}\frac{h^{-3N}}{N!}(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N}V^N = \exp(e^{\beta\mu}h^{-3}(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}V) = e^{zV}$$

dove abbiamo introdotto l'attività z definita da

$$z = e^{\beta\mu}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Si ha dunque

$$\Omega = -kTzV \tag{177}$$

$$N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = zV. \tag{178}$$

Si vede che per un gas perfetto l'attività coincide con il numero di particelle per unità di volume. Dalle 177, 178 si ha anche

$$pV = -\Omega = NkT$$

in accordo con l'equazione di stato dei gas ideali.

In generale si può scrivere

$$\mathcal{Z} = \sum_N \frac{z^N}{N!}\int e^{-\beta\mathcal{V}_N(\underline{r}_1,\dots,\underline{r}_N)}\,\mathrm{d}^3\underline{r}_1\dots\mathrm{d}^3\underline{r}_N.$$

Questa formula può essere usata come punto di partenza per una trattazione dei gas reali.

3 Appunti di meccanica statistica quantistica

3.1 Stati misti e matrice densità

Diciamo che un sistema si trova in uno *stato puro* se esso è conosciuto con il massimo dettaglio. In meccanica classica uno stato puro è descritto da un punto nello spazio delle fasi ed in meccanica quantistica da una funzione d'onda o, in un modo più astratto, da un vettore (non nullo) nello spazio di Hilbert. Bisogna ricordare che vettori che differiscono per un fattore complesso descrivono lo stesso stato.

Nel Capitolo precedente abbiamo introdotto il concetto di insieme statistico descritto da molti punti nello spazio delle fasi. Esso descrive una situazione in cui il sistema non è conosciuto con il massimo dettaglio ed il numero di punti in una regione dello spazio delle fasi è proporzionale alla probabilità di trovare, con misure più precise, che il sistema è descritto da un punto appartenente a quella regione. Si può dire che il sistema si trova in uno *stato misto*, una sovrapposizione statistica di stati puri. In meccanica classica uno stato misto è descritto da una misura di probabilità (positiva e normalizzata) nello spazio delle fasi.

In meccanica quantistica, uno stato misto si descrive per mezzo di una successione di vettori normalizzati ψ_k (non necesssariamente ortogonali) ed una probabilità p_k assegnata ad ognuno di essi. Naturalmente, si ha

$$p_k \geq 0, \qquad \sum_k p_k = 1. \tag{179}$$

Si noti che lo stato misto non è rappresentato da una combinazione lineare (coerente) dei vettori ψ_k e che le relazioni di fase tra questi vettori sono irrilevanti. Si dice che si tratta di una sovrapposizione incoerente o di una mistura.

Il valor medio di una osservabile rappresentata dall'operatore A è dato da

$$\langle A \rangle = \sum_k p_k(\psi_k, A\psi_k). \tag{180}$$

Questa espressione rappresenta una media statistica di medie quantistiche. Se si introduce una base ortonormale formata dai vettori ϕ_i e si ricorda che

$$\psi_k = \sum_i (\phi_i, \psi_k)\phi_i, \tag{181}$$

essa si può riscrivere nella forma

$$\langle A \rangle = \sum_{ij} A_{ij}\rho_{ji}, \tag{182}$$

dove

$$A_{ij} = (\phi_i, A\phi_j), \qquad \rho_{ji} = \sum_k p_k(\phi_j, \psi_k)(\psi_k, \phi_i). \tag{183}$$

Le quantità ρ_{ji} sono gli elementi della *matrice densità*, che descrive completamente lo stato misto.

Si può scrivere

$$\rho_{ji} = (\phi_j, \rho\phi_i), \tag{184}$$

dove ρ è l' *operatore densità* definito da

$$\rho\psi = \sum_k p_k(\psi_k, \psi)\psi_k. \tag{185}$$

Ricordiano che, in uno spazio di dimensione finita, la traccia di una matrice è la somma dei suoi elementi diagonali e che la traccia di un operatore è la traccia di una matrice che lo rappresenta rispetto ad una qualunque scelta di una base ortonormale. Questi concetti si estendono, con qualche precauzione, ad una classe di operatori nello spazio di Hilbert di dimensione infinita. Possiamo dunque scrivere in forma compatta

$$\langle A \rangle = \mathrm{Tr} A\rho, \qquad \mathrm{Tr}\rho = 1. \tag{186}$$

Concludendo, gli stati misti sono rappresentati da operatori positivi con traccia uno, cioè con le proprietà

$$(\psi, \rho\psi) \geq 0, \qquad \mathrm{Tr}\rho = 1. \tag{187}$$

Si noti che lo stesso operatore densità si può ottenere con diverse scelte dei vettori ψ_k e delle probabilità p_k, cioè la decomposizione di uno stato misto in una sovrapposizione incoerente di stati puri non è unica (contrariamente a quanto avviene in meccanica classica). Per esempio, se si considera una particella di spin $1/2$, una mistura con probabilità eguali dei due autostati di $\vec{n} \cdot \vec{\sigma}$ non dipende dalla direzione del versore $\vec{n}$ e descrive una particella non polarizzata.

Applicando l'equazione di Schrödinger ai vettori ψ_k, si vede che la dipendenza dal tempo dell'operatore densità è data da

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = (i\hbar)^{-1}[H, \rho(t)]. \tag{188}$$

In meccanica statistica si considerano sistemi racchiusi in un recipiente e dunque l'Hamiltoniano ha uno spettro discreto, ovvero ha un insieme completo di autovettori ϕ_n con autovalori E_n:

$$H\phi_n = E_n\phi_n. \tag{189}$$

Conviene utilizzare questi vettori come base per definire la matrice densità ed in tal caso, siccome

$$(\phi_m, \psi(t)) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m t\right)(\phi_m, \psi(0)), \tag{190}$$

la dipendenza temporale assume la forma semplice

$$\rho_{mn}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t\right)\rho_{mn}(0). \tag{191}$$

Si vede che in questa rappresentazione la matrice densità non dipende dal tempo se e solo se essa è diagonale.

È facile calcolare la media temporale della matrice densità: gli elementi non diagonali hanno un andamento oscillante e dunque la loro media temporale è nulla, mentre gli elementi diagonali sono costanti nel tempo. Per calcolare la media temporale di una osservabile basterà dunque utilizzare una matrice densità dalla quale sono stati eliminati gli elementi non diagonali.

3.2 L'insieme canonico quantistico.

Abbiamo visto che il valor medio di una osservabile A all'equilibrio termico (cioè la sua media temporale) si ottiene per mezzo di una matrice densità indipendente dal tempo, cioè diagonale se si usa la base composta dagli autovettori ϕ_n dell'energia. Si ha dunque

$$\langle A \rangle = \mathrm{Tr} A\rho = \sum_n p_n(\phi_n, A\phi_n) \tag{192}$$

e ρ descrive una mistura degli stati stazionari ϕ_n con probabilità p_n. Si devono ora determinare le probabilità p_n.

Planck nel suo lavoro del 1900 che ha dato origine alla meccanica quantistica, basandosi sull'analogia con l'insieme canonico classico, ha usato, nel caso dell'oscillatore armonico, le probabilità

$$p_n = Z^{-1} \exp(-\beta E_n), \qquad Z = \sum_n \exp(-\beta E_n), \tag{193}$$

che definiscono l'insieme canonico quantistico. Questa si è rivelata la scelta corretta per descrivere un sistema quantistico in equilibrio termico con un termostato a temperatura $T = (k\beta)^{-1}$. Cercheremo più avanti di darne una giustificazione teorica.

Un insieme canonico quantistico è dunque descritto dall'operatore densità ρ definito da

$$\rho\psi = Z^{-1} \sum_n \exp(-\beta E_n)(\phi_n, \psi)\phi_n. \tag{194}$$

Ricordando la definizione di funzione di un operatore, si ha

$$\rho = Z^{-1} \exp(-\beta H), \qquad Z = \mathrm{Tr} \exp(-\beta H). \tag{195}$$

È facile vedere che le medie dell'energia e della pressione si calcolano a partire dalla funzione di partizione Z in modo del tutto analogo al caso classico. Anche l'espressione per l'entropia si ricava nello stesso modo.

Nel caso dell'oscillatore armonico, si ottiene, in accordo con la trattazione di Planck (che poneva $E_0 = 0$):

$$E_n = nh\nu + E_0, \qquad Z = \frac{\exp(-\beta E_0)}{1 - \exp(-\beta h\nu)}, \tag{196}$$

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = E_0 + \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}. \tag{197}$$

Anche nel caso quantistico è possibile introdurre nella definizione di Z una costante moltiplicativa che va a modificare la costante additiva arbitraria che compare nella definizione dell'entropia. È molto naturale non modificare la definizione di Z sopra scritta e fissare la costante dell'entropia ponendo

$$S = k\left(\log Z - \beta \frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\right) \tag{198}$$

(senza la costante arbitraria).

Nella teoria classica si ha

$$\lim_{T\to 0} S = -\infty, \tag{199}$$

come si vede anche dal fatto che l'integrale

$$S(T') - S(T) = \int_T^{T'} \frac{C_V\, dT}{T} \tag{200}$$

diverge quando $T \to 0$ dato che il calore specifico in questo limite tende ad una costante. Ora mostriamo che invece nella teoria quantistica l'entropia tende ad un limite finito e dunque C_V tende a zero a basse temperature, in accordo con l'esperienza.

Se un autovalore è degenere, esso compare molte volte nella somma che definisce Z, in quanto alcuni dei livelli E_n sono eguali tra loro. Alternativamente, si può assumere che tutte le energie E_n siano diverse ed introdurre la loro molteplicità g_n. In questo caso si deve scrivere

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} g_n \exp(-\beta E_n) =$$

$$= g_0 \exp(-\beta E_0) \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_n}{g_0} \exp(-\beta(E_n - E_0))\right) \tag{201}$$

e per $\beta \to \infty$

$$\log Z \simeq \log g_0 - \beta E_0 + \frac{g_1}{g_0} \exp(-\beta(E_1 - E_0)) + \cdots \tag{202}$$

Sostituendo nella (198), si ottiene

$$\lim_{T\to 0} S = k \log g_0. \tag{203}$$

Vediamo dunque che il limite è finito. Se si escludono dei sistemi molto particolari, lo stato fondamentale è non degenere, cioè $g_0 = 1$, ed il limite vale zero. Questo è il teorema di Nerst detto anche terzo principio della termodinamica.

Il valore zero del limite non è una scelta puramente convenzionale della costante dell'entropia (resa possibile dal fatto che il limite è finito). Infatti l'entropia dipende anche da altre variabili (per esempio il volume) ed il terzo principio ci dice che la differenza di entropia tra stati che differiscono per i valori di queste variabili tende a zero a basse temperature.

3.3 L'insieme microcanonico quantistico.

Nella trattazione classica la media canonica viene ricavata calcolando la media microcanonica riguardante un sistema isolato composto dal sistema che ci interessa in contatto termico con un termostato. La media microcanonica è poi giustificata dalla sue eguaglianza con la media temporale nell'ipotesi, giustificata sperimentalmente, che quest'ultima dipenda solo dall'energia e non dalle altre condizioni iniziali.

In una teoria quantistica la media microcanonica non si può definire per un sistema arbitrario, ma solo approssimativamente per sistemi macroscopici, con molti gradi di libertà e con una densità $\sigma(E)$ di livelli energetici molto grande. La definizione diventa rigorosa e priva di ambiguità solo nel limite termodinamico. Infatti, in assenza di degenerazione, se fissiamo esattamente l'energia $E = E_n$, definiamo lo stato puro ϕ_n che dà una descrizione completa del sistema, contrariamente a quanto ci si propone in meccanica statistica. D'altra parte, se i livelli sono molto fitti, una misura di energia che distingua uno di essi non è sperimentalmente realizzabile. Possiamo dunque definire un insieme microcanonico come una mistura di tutti gli stati stazionari con energia contenuta in un certo intervallo piccolo in confronto alla precisione delle possibili misure di energia, ma abbastsanza grande da contenere un gran numero di livelli energetici.

In assenza di degenerazione, possiamo porre

$$p_n = f(E_n), \qquad \sum_n f(E_n) = 1, \qquad \rho = f(H), \tag{204}$$

dove la funzione f ha la proprietà:

a) $f(E)$ si annulla fuori di un intervallo abbastanza piccolo, tale che in esso tutte le grandezze statisticamente rilevanti che dipendono dall'energia (compresa la densità di livelli $\sigma(E)$) si possano considerare costanti.

Bisogna anche evitare che la funzione f, con brusche variazioni nella sua dipendenza da E, assegni una probabilità maggiore ad una classe di livelli aventi una qualche proprietà particolare diversa dalle proprietà caratteristiche dell'equilibrio termico. Dovremo dunque introdurre una ulteriore ipotesi:

b) ogni intervallo di energia in cui $f(E)$ varia apprezzabilmente deve contenere un grande numero di livelli energetici.

Bisogna poi controllare in ogni singolo caso che, in accordo con l'esperienza, le medie delle grandezze rilevanti dipendano solo dall'energia e non dalla particolare scelta della funzione f.

È chiaro che le ipotesi a) e b) implicano che la densità $\sigma(E)$ dei livelli energetici sull'asse della energia sia molto grande, cioè che il sistema sia macroscopico.

Si deve notare che, se il sistema è perfettamente isolato, l'operazione di media temporale non modifica i termini diagonali della matrice densità. Dunque, anche se la condizione a) è soddisfatta perchè partiamo da un sistema con energia abbastanza ben definita, la proprietà b), essenziale per definire l'equilibrio termodinamico, non si può ottenere semplicemente eseguendo la media temporale. In altre parole, un sistema quantistico perfettamente isolato non tende necessariamente all'equilibrio termodinamico.

È dunque necessario considerare le inevitabili perturbazioni esterne. Queste, anche se molto piccole, provocano delle transizioni tra i livelli molto vicini e tendono a "livellare" le loro probabilità rendendo la funzione f più lentamente variabile in accordo con l'ipotesi b). Non analizzeremo qui in dettaglio l'effetto di queste piccole perturbazioni esterne.

Abbiamo visto nel Capitolo precendente che un sistema classico metricamente transitivo descritto da variabili "normali" tende all'equilibrio termodinamico anche se è perfettamente isolato. Naturalmente, piccole perturbazioni esterne sono inevitabili anche per i sistemi classici ed esse si possono usare per spiegare la tendenza all'equilibrio termodinamico di sistemi che non sono metricamente transitivi.

Consideriamo ora un sistema con livelli energetici E_n in contatto termico con un termostato con livelli energetici E'_k. Supponiamo che il termostato abbia molti gradi di libertà e livelli molto fitti, che si possono descrivere con una densità di livelli $\sigma(E')$. Come nel caso classico, trascuriamo l'energia di interazione. Le piccole perturbazioni esterne assolvono anche il compito di assicurare l'equilibrio con il termostato. Se A è una osservabile che non coinvolge il termostato, applicando le idee sopra esposte al sistema composto (che include il termostato) otteniamo

$$\langle A\rangle = \sum_{nk} f(E_n + E'_k) A_{nn} = \sum_n p_n A_{nn}, \tag{205}$$

dove

$$p_n = \sum_k f(E_n + E'_k) = \int f(E_n + E')\sigma(E')\, dE' = \int f(E)\sigma(E - E_n)\, dE. \tag{206}$$

Per giustificare la trasformazione della somma in un integrale è essenziale la condizione b). Utilizziamo ora la condizione a) ed indichiamo con $\hat{E}$ un punto dell'intervallo in cui $f(E)$ non si annulla. In questo intervallo $\sigma(E - E_n)$ si può considerare costante e si ottiene

$$p_n = \sigma(\hat{E} - E_n) \int f(E)\, dE. \tag{207}$$

Siccome l'integrale non dipende da n,

$$p_n = \frac{\sigma(\hat{E} - E_n)}{\sum_m \sigma(\hat{E} - E_m)}. \tag{208}$$

Per ottenere una espressione esplicita, possiamo, come nel caso classico, considerare un semplice modello di termostato, per esempio un insieme di N oscillatori armonici di frequenze $\nu_1, \ldots, \nu_N$. I livelli energetici sono dati da

$$\sum_{\alpha=1}^{N} E^{(\alpha)}, \qquad E^{(\alpha)} = (n_\alpha + 1/2) h\nu_\alpha. \tag{209}$$

In uno spazio con coordinate $E^{(1)}, \ldots, E^{(N)}$ i livelli sono rappresentati da un reticolo di punti, un punto per ogni parallelopipedo di spigoli $h\nu_\alpha$. Se per ogni α si ha $Nh\nu_\alpha \ll E'$, il numero di livelli con energia totale minore di E' è dato con buona approssimazione da

$$(E')^N \left(N! \prod_\alpha h\nu_\alpha \right)^{-1}. \tag{210}$$

Derivando questa espressione si ottiene la densità

$$\sigma(E') = (E')^{(N-1)} \left((N-1)! \prod_\alpha h\nu_\alpha \right)^{-1}. \tag{211}$$

Se N è abbastanza grande, i livelli sono sufficientemente fitti e le codizioni a) e b) possono essere soddisfatte. Inoltre, nelle condizioni sopra descritte, possiamo usare per l'energia media degli oscillatori il valore classico $kT = \beta^{-1}$ e, dato che l'energia del termostato è grande rispetto all'energia del sistema, porre $\hat{E} = N\beta^{-1}$.

Si ha dunque

$$p_n = \frac{(N\beta^{-1} - E_n)^{(N-1)}}{\sum_m (N\beta^{-1} - E_m)^{(N-1)}} \tag{212}$$

e nel limite $N \to \infty$ si ottiene la (193).

3.4 Insieme gran canonico: trattazione quantistica

Riconsideriamo il recipiente comunicante con il serbatoio da un punto di vista quantistico. Indichiamo con $E'_{\tilde{N}-N,k}$ i livelli energetici del serbatoio contenente $\tilde{N} - N$ particelle. Indichiamo poi con $E_{N,i}$ i livelli energetici del recipiente contenente N particelle e con $\varphi_{N,i}$ le relative funzioni d'onda. I livelli energetici del sistema complessivo saranno

$$E'_{\tilde{N}-N,k} + E_{N,i}.$$

Nel conteggio di questi livelli è irrilevante quali sono le N particelle che stanno nel recipiente, dato che le particelle sono indistinguibili.

Consideriamo una osservabile riguardante il recipiente ed indichiamo con A_N l'operatore che la rappresenta nel caso in cui il recipiente contenga N particelle. L'operatore A_N agisce sulle funzioni d'onda di stati ad N particelle. La media canonica dell'osservabile A sarà dunque:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{Nik} e^{-\beta E'_{\tilde{N}-N,k}} e^{-\beta E_{N,i}} (\varphi_{N,i}, A_N \varphi_{N,i})}{\sum_{Nik} e^{-\beta E'_{\tilde{N}-N,k}} e^{-\beta E_{N,i}}}.$$

Se, in analogia con quanto fatto nel caso classico poniamo

$$\begin{aligned} \sum_k e^{-\beta E'_{\tilde{N}-N,k}} &= Z'_{\tilde{N}-N} = e^{-\beta F'(\tilde{N}-N)} \simeq e^{-\beta F'(\tilde{N})} e^{\beta N \mu}, \\ \sum_i e^{-\beta E_{N,i}} &= Z_N, \end{aligned}$$

abbiamo infine

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_N e^{N\beta\mu} \sum_i e^{-\beta E_{N,i}} (\varphi_{N,i}, A_N \varphi_{N,i})}{\mathcal{Z}},$$

dove

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{N\beta\mu} Z_N = \sum_{N,i} e^{\beta(N\mu - E_{N,i})}.. \tag{213}$$

Da queste formule seguono le formule 162–176 del §2.22 come nel caso classico.

3.5 Gas ideale di Fermi e di Bose

Consideriamo ora il caso in cui il sistema è composto di particelle che non interagiscono tra di loro. Indichiamo con $\mathcal{E}_i$ i livelli degli stati ad una particella. L'energia totale sarà

$$\sum_i n_i \mathcal{E}_i \tag{214}$$

dove n_i è il numero di particelle che stanno nello stato di energia $\mathcal{E}_i$. Il numero totale di particelle sarà evidentemente

$$N = \sum_i n_i.$$

Dato che le particelle sono indistinguibili, è irrilevante quali sono le particelle che stanno nei vari livelli energetici e dunque i numeri di occupazione n_i determinano univocamente lo stato del sistema. Se le particelle che compongono il sistema sono bosoni, le funzioni d'onda devono essere simmetriche rispetto allo scambio di qualunque coppia di particelle ed i numeri di occupazione possono assumere qualunque valore intero positivo o nullo. Se le particelle che compongono il sistema sono fermioni, la funzione d'onda deve cambiare segno (essere antisimmetrica) se si scambiano tra di loro due qualunque particelle e dunque in ogni livello potrà stare al più una particella (principio di esclusione di Pauli). I numeri di occupazione potranno dunque assumere solo i valori zero ed uno.

Sostituendo la 214 nella 213 del §3.4 si ottiene

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \ldots} e^{\beta \sum_i n_i(\mu - \mathcal{E}_i)} = \prod_i \sum_{n_i} e^{\beta n_i(\mu - \mathcal{E}_i)}. \tag{215}$$

Trattandosi dell'insieme gran canonico, la somma va eseguita su tutti gli stati del sistema senza alcuna condizione sul numero totale di particelle. È questa la circostanza che ci permette di calcolare la 215 esattamente, ottenendo, nel caso di Fermi-Dirac

$$\mathcal{Z} = \prod_i \left(1 + e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_i)}\right)$$

e nel caso di Bose-Einstein

$$\mathcal{Z} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_i)}}.$$

In conclusione, abbiamo

$$\log \mathcal{Z} = \pm \sum_i \log\left(1 \pm e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_i)}\right) \tag{216}$$

dove i segni superiori vanno scelti nel caso di F.D. ed i segni inferiori nel caso di B.E.

Possiamo ora calcolare il valor medio del numero di occupazione n_i

$$\langle n_i \rangle = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{n_1, n_2, \ldots} e^{\beta \sum_i n_i(\mu - \mathcal{E}_i)} n_i = \mathcal{Z}^{-1} \frac{-1}{\beta} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mathcal{E}_i} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_i} \log \mathcal{Z}.$$

Sostituendo la 216 in questa equazione, si ha

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} \pm 1}. \tag{217}$$

Nel limite in cui $\beta(\mathcal{E}_i - \mu) \gg 1$, si ha il fattore classico di Maxwell-Boltzmann:

$$\langle n_i \rangle \simeq e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}. \tag{218}$$

L'andamento delle funzioni 217 e 218 è mostrato in figura 10

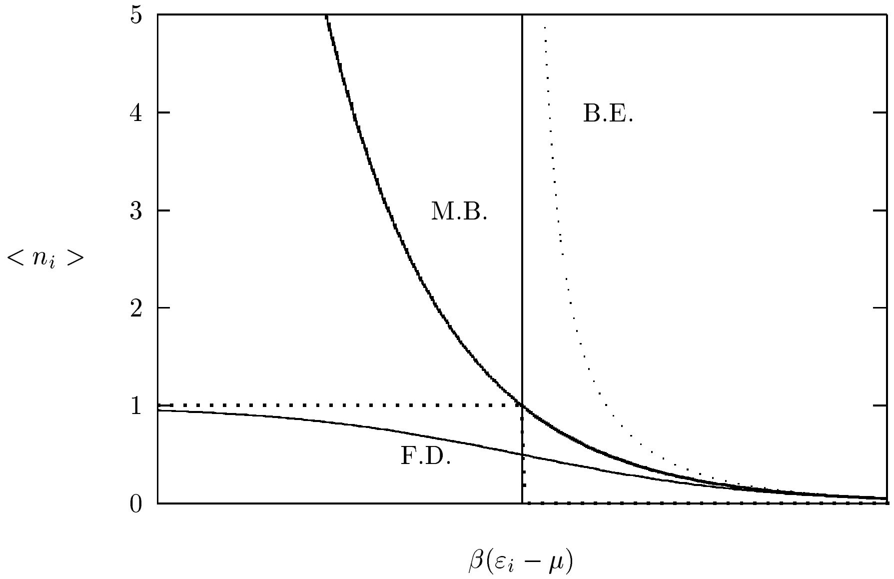


Figura 10:

Si vede che nel caso di F.D. μ può assumere qualunque valore mentre nel caso di B.E. μ deve essere minore di $\mathcal{E}_0$. Dalla 217 si vede che in questo caso si ha per $\mu \to \mathcal{E}_0$:

$$\begin{cases} \langle n_0 \rangle & \simeq & \frac{1}{\beta(\mathcal{E}_0 - \mu)} & \to & \infty \\ \langle n_i \rangle & \to & \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_0)} - 1} & & (\mathcal{E}_i > \mathcal{E}_0). \end{cases}$$

Si ha dunque che quando μ si avvicina al suo valore massimo $\mathcal{E}_0$, $\langle n_0 \rangle$ tende all'infinito mentre gli altri numeri di occupazione tendono ad un limite finito. È questo il fenomeno della "condensazione di Bose-Einstein".

Consideriamo ora un gas di fotoni, cioè la radiazione termica. In questo caso le particelle si possono creare e distruggere e non si ha differenza tra insieme canonico ed insieme gran canonico. La funzione di partizione si ottiene dalla formula 215 ponendo $\mu = 0$. In generale, le formule ottenute dall'insieme gran canonico ponendo $\mu = 0$ descrivono sistemi in cui le particelle possono essere create e distrutte.

Dalle formule sopra ricavate si ottiene

$$\langle N \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} \pm 1} = \int_{\mathcal{E}_0}^{\infty} \frac{\rho(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} \pm 1} \tag{219}$$

$$
\begin{aligned}
U &= \sum_i \langle n_i \rangle \mathcal{E}_i = \sum_i \frac{\mathcal{E}_i}{e^{\beta(\mathcal{E}_i-\mu)} \pm 1} = \int_{\mathcal{E}_0}^{\infty} \frac{\rho(\mathcal{E})\mathcal{E}\,\mathrm{d}\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} \pm 1} \qquad (220)\\
pV &= -\Omega = \pm kT \sum_i \log\left(1 \pm e^{-\beta(\mathcal{E}_i-\mu)}\right) = \\
&= \pm kT \int_{\mathcal{E}_0}^{\infty} \log\left(1 \pm e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}\right) \rho(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}. \qquad (221)
\end{aligned}
$$

Si sono trasformate le somme in integrali supponendo che la densità di livelli $\rho(\mathcal{E})$ sia molto grande. Questo non è corretto nel caso della formula 219 quando si ha condensazione di B.E. . Nella 221 si può integrare per parti e si ottiene

$$
pV = \int_{\mathcal{E}_0}^{\infty} \frac{\tau(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} \pm 1} \qquad (222)
$$

dove si è posto

$$
\tau(\mathcal{E}) = \int_{\mathcal{E}_0}^{\mathcal{E}} \rho(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}.
$$

L'applicazione più interessante di queste formule è la trattazione del gas costituito dagli elettroni che si muovono all'interno di un metallo. In questo caso, la funzione $\rho(\mathcal{E})$ ha una forma abbastanza complicata che descrive la struttura a bande dello spettro dei livelli energetici. Gli elettroni seguono la statistica di F.D. e dunque dovremo usare i segni superiori. Si ottiene una buona approssimazione anche a temperature normali sviluppando le varie funzioni in potenze di T nel modo seguente:

$$
\begin{aligned}
\int_{\mathcal{E}_0}^{\infty} \frac{\alpha(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}+1} &= \int_{\mathcal{E}_0}^{\mu} \alpha(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E} - \int_{\mathcal{E}_0}^{\mu} \frac{\alpha(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}{1+e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}} + \int_{\mu}^{\infty} \frac{\alpha(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}+1} = \\
= \int_{\mathcal{E}_0}^{\mu} \alpha(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E} &+ \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\mu+x)-\alpha(\mu-x)}{e^{\beta x}+1}\,\mathrm{d}x + \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_0} \frac{\alpha(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}{1+e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}}.
\end{aligned}
$$

Trascuriamo l'ultimo integrale che decresce più rapidamente di ogni potenza di T quando T tende a zero. Sviluppando in serie la funzione $\alpha(\mu \pm x)$, abbiamo

$$
\begin{aligned}
\int_{\mathcal{E}_0}^{\infty} \frac{\alpha(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}+1} &\simeq \int_{\mathcal{E}_0}^{\mu} \alpha(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E} + 2\alpha'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{x}{e^{\beta x}+1}\,\mathrm{d}x = \\
&= \int_{\mathcal{E}_0}^{\mu} \alpha(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E} + 2\beta^{-2}\alpha'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{t\,\mathrm{d}t}{e^t+1} = \\
&= \int_{\mathcal{E}_0}^{\mu} \alpha(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}\alpha'(\mu)(kT)^2.
\end{aligned}
$$

Applicando questa formula generale alle 219, 220, 222 si ha

$$
\begin{aligned}
\langle N \rangle &= \int_{\mathcal{E}_0}^{\mu} \rho(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}\rho'(\mu)(kT)^2 + \ldots \qquad (223)\\
U &= \int_{\mathcal{E}_0}^{\mu} \rho(\mathcal{E})\mathcal{E}\,\mathrm{d}\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}\left(\rho(\mu)+\mu\rho'(\mu)\right)(kT)^2 + \ldots \qquad (224)\\
pV &= \int_{\mathcal{E}_0}^{\mu} (\mu-\mathcal{E})\rho(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}\rho(\mu)(kT)^2 + \ldots \qquad (225)
\end{aligned}
$$

Se vogliamo mantenere $\langle N \rangle$ costante, abbiamo dalla 223 (trascurando un termine che contiene T^2)

$$\rho(\mu)\,\mathrm{d}\mu + \frac{\pi^2}{3}\rho'(\mu)k^2T\,\mathrm{d}T = \mathrm{d}\langle N \rangle = 0.$$

Analogamente dalla 224

$$\mathrm{d}U = \rho(\mu)\mu\,\mathrm{d}\mu + \frac{\pi^2}{3}\left(\rho(\mu) + \mu\rho'(\mu)\right)k^2T\,\mathrm{d}T$$

ed eliminando $\mathrm{d}\mu$ si ha

$$\mathrm{d}U = \frac{\pi^2}{3}\rho(\mu)k^2T\,\mathrm{d}T$$

da cui segue la capacità termica a volume costante

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \frac{\pi^2}{3}\rho(\mu)k^2T.$$

Anche a temperature ordinarie questa formula dà una capacità termica molto più piccola di quella di un gas classico. Ne segue che, in accordo con l'esperienza, gli elettroni danno un contributo trascurabile alla capacità termica di un metallo.

Calcoliamo ora la densità di livelli nel caso in cui le particelle si muovono liberamente in una scatola cubica di lato l. Le funzioni d'onda hanno la forma

$$\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \sin\frac{\pi n_x x}{l}\sin\frac{\pi n_y y}{l}\sin\frac{\pi n_z z}{l}$$

dove il vettore $\underline{n}$ ha componenti intere positive. I livelli energetici sono dati da

$$H\Psi_{\underline{n}} = \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi_{\underline{n}} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{l^2}\underline{n}^2\Psi_{\underline{n}} = \mathcal{E}_{\underline{n}}\Psi_{\underline{n}}$$

Si ha dunque

$$|\underline{n}| = \sqrt{2m\mathcal{E}_{\underline{n}}}\frac{2l}{h}$$

ed il numero di livelli con energia minore di $\mathcal{E}$ è uguale al volume di un ottavo di sfera:

$$\tau(\mathcal{E}) = \frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi\left(\sqrt{2m\mathcal{E}}\frac{2l}{h}\right)^3 = V\frac{4}{3}\pi\left(\frac{2m\mathcal{E}}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

La densità di stati è dunque

$$\rho(\mathcal{E}) = \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}\mathcal{E}} = 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mathcal{E}^{\frac{1}{2}} \tag{226}$$

Questo risultato non dipende dalla forma del recipiente se il volume V è abbastanza grande. Si vede che

$$\rho(\mathcal{E}) = \frac{3}{2}\frac{1}{\mathcal{E}}\tau(\mathcal{E})$$

e dalle formule 220 e 222 si ottiene

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

come nel caso di un gas perfetto classico.

Studiamo infine il limite classico delle statistiche quantiche. Se si ha

$$e^{\beta\mu} \ll 1$$

dalle formule 221 e 226 si ottiene

$$\Omega = -kT \int_0^\infty e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)} \cdot 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}}\, \mathrm{d}\mathcal{E} = -kT \log \mathcal{Z}$$

e dunque

$$\log \mathcal{Z} = e^{\beta\mu} \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} 2\pi V \int_0^\infty e^{-x} x^{\frac{1}{2}}\, \mathrm{d}x = e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$$

Questa è la formula che si ottiene nella trattazione classica se si include nella funzione di partizione canonica il fattore $h^{-3N}/N!$. Se si usa questa convenzione, le formule classiche nella loro regione di validità sono in accordo con la definizione quantistica dello zero dell'entropia.

A Appendici

A.1 Calcolo di alcuni integrali e formula di Stirling

Consideriamo la funzione $\Gamma(x)$ definita da

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t}\,\mathrm{d}t, \qquad \Re e\, x > 0$$

Si vede subito che $\Gamma(1) = 1$. Integrando per parti si ottiene:

$$\Gamma(x+1) = \int_0^\infty t^x e^{-t}\,\mathrm{d}t = \left[-t^x e^{-t}\right]_0^\infty + \int_0^\infty x t^{x-1} e^{-t}\,\mathrm{d}t = x\Gamma(x)$$

Ne segue che se n è intero si ha

$$\Gamma(n+1) = n!$$

Indichiamo ora con γ_n il volume della sfera di raggio uno in uno spazio ad n dimensioni. Il volume di una sfera di raggio r sarà dunque

$$\int \vartheta\left(r^2 - \sum_{i=1}^n x_i^2\right)\,\mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}x_n = r^n \int \vartheta\left(1 - \sum_{i=1}^n y_i^2\right)\,\mathrm{d}y_1 \ldots \mathrm{d}y_n = \gamma_n r^n$$

L'area della superficie sferica di raggio r sarà allora

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\gamma_n r^n = n\gamma_n r^{n-1}$$

Consideriamo ora l'integrale

$$\int e^{-\sum_{i=1}^n x_i^2}\,\mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}x_n = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,\mathrm{d}x\right]^n = A^n$$

e calcoliamolo in coordinate polari:

$$\begin{aligned} A^n &= \int_0^\infty e^{-r^2} n\gamma_n r^{n-1}\,\mathrm{d}r = \frac{1}{2} n\gamma_n \int_0^\infty e^{-t} t^{\frac{n}{2}-1}\,\mathrm{d}t = \\ &= \frac{n}{2}\gamma_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \gamma_n \Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right) \end{aligned}$$

Dato che $\gamma_2 = \pi$, si ha

$$A^2 = \pi$$

e dunque

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,\mathrm{d}x = \sqrt{\pi}$$

In conclusione, abbiamo

$$\gamma_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)}$$

Dato che $\gamma_1 = 2$, da questa formula otteniamo pure

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

e dunque
$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$
Da questa formula si ottiene poi il valore della funzione Γ per tutti gli argomenti semi-interi.

Vogliamo ora trovare una formula approssiamata per la funzione Γ e dunque per il fattoriale, valida per grandi valori positivi dell'argomento. Osserviamo che nella formula
$$\Gamma(x+1) = \int_0^\infty t^x e^{-t}\,\mathrm{d}t = \int_0^\infty e^{-t+x\log t}\,\mathrm{d}t$$
la funzione integranda ha un massimo per $t = x$. Sviluppando in serie di potenze attorno a questo punto si ha
$$\begin{aligned} x\log t - t &= x(\log x - 1) - \frac{1}{2x}(t-x)^2 + \frac{1}{3x^2}(t-x)^3 - \cdots \\ &= x(\log x - 1) - y^2 + O\left(\frac{y^3}{\sqrt{x}}\right) \end{aligned}$$
dove
$$y = \frac{t-x}{\sqrt{2x}}$$
Dunque possiamo scrivere
$$\Gamma(x+1) = e^{x(\log x - 1)}\sqrt{2x}\int_{-\sqrt{x/2}}^{\infty} e^{-y^2+O\left(\frac{y^3}{\sqrt{x}}\right)}\,\mathrm{d}y$$
e, passando al limite sotto il segno di integrale,
$$\lim_{x\to\infty}\frac{\Gamma(x+1)}{e^{x(\log x-1)}\sqrt{2x}} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2}\,\mathrm{d}y = \sqrt{\pi}$$
Abbiamo dunque dimostrato che per x grande vale la formula asintotica si Stirling
$$\Gamma(x+1) \simeq \sqrt{2\pi x}e^{x(\log x-1)} = \sqrt{2\pi x}\left(\frac{x}{e}\right)^x$$

A.2 La distribuzione Maxwelliana delle velocità

Consideriamo un sistema avente la hamiltoniana 91 in equilibrio termico con un termostato a temperatura T. Sia $\underline{p}_1$ la quantità di moto delle molecole. Vogliamo calcolare il valor medio di una funzione $f(\underline{p}_1)$.

Dalla formula 136, spezzando gli integrali in vari fattori ed eliminando i fattori che si trovano sia a numeratore che a denominatore, si trova:
$$\langle f\rangle = \frac{\int f(\underline{p}_1)e^{-\frac{\beta}{2m}\underline{p}_1^2}\,\mathrm{d}^3\underline{p}_1}{\int e^{-\frac{\beta}{2m}\underline{p}_1^2}\,\mathrm{d}^3\underline{p}_1} = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}}\int f(\underline{p}_1)e^{-\frac{\beta}{2m}\underline{p}_1^2}\,\mathrm{d}^3\underline{p}_1$$

Se f è la funzione caratteristica di un insieme I nello spazio tridimensionale della quantità di moto della molecola considerata, il valore di $\langle f\rangle$, che è la probabilità di trovare la quantità di moto della molecola nell'insieme I, sarà
$$\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}}\int_I e^{-\frac{\beta}{2m}\underline{p}_1^2}\,\mathrm{d}^3\underline{p}_1$$

si vede dunque che

$$\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta}{2m}\underline{p}_1^2}$$

è la densità di probabilità nello spazio delle quantità di moto di una molecola. Si noti che questa formula non è influenzata dal potenziale ed è dunque valida, nell'ambito della meccanica classica, anche per gas reali, liquidi o solidi. La densità di probabilità della velocità segue immediatamente.

A.3 Densità di un gas ideale soggetto ad un campo esterno

Consideriamo un sistema con hamiltoniana

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\underline{p}_i^2}{2m} + \Psi(\underline{r}_i)\right)$$

in equilibrio termico con un termostato a temperatura T. Vogliamo calcolare il valor medio di una funzione $f(\underline{r}_1)$ dove $\underline{r}_1$ è un vettore le cui componenti sono le coordinate di una delle molecole.

Dalla formula 136, procedendo come nell'esercizio precedente, si ha

$$\langle f\rangle = \frac{\int_V f(\underline{r}_1)e^{-\beta\Psi(\underline{r}_1)}\,\mathrm{d}^3\underline{r}_1}{\int_V e^{-\beta\Psi(\underline{r}_1)}\,\mathrm{d}^3\underline{r}_1}$$

Si vede dunque che la densità di probabilità del vettore $\underline{r}_1$ è data da

$$\left(\int_V e^{-\beta\Psi(\underline{r}_1)}\,\mathrm{d}^3\underline{r}_1\right)^{-1} e^{-\beta\Psi(\underline{r}_1)}$$

Ovviamente, moltiplicando per Nm questa densità di probabiltà si ottiene la densità del gas all'equilibrio termodinamico.

A.4 Modello classico di un cristallo

Un sistema meccanico composto di N punti di massa m che interagiscono tra di loro attraverso forze del tipo descritto nel paragrafo 2.4, potrà avere degli stati di equilibrio in cui i punti materiali si dispongono in maniera regolare in modo da rendere minima l'energia potenziale. Si ottiene così un modello classico di un cristallo allo zero assoluto. Se la temperatura assoluta T è postiva, i punti materiali, cioè gli atomi, oscilleranno attorno alle loro condizioni di equilibrio. Notiamo che i risultati ottenuti con questo modello hanno un campo di validità limitato perché una descrizione accurata di un cristallo richiede l'uso della meccanica quantistica.

Per studiare le oscillazioni degli atomi, indichiamo con $\underline{r}_1^0, \ldots, \underline{r}_N^0$ le posizioni di equilibrio degli atomi ed introduciamo le coordinate $q_1, \ldots, q_{3N}$ relative alla posizione di equlibrio:

$$(q_1, q_2, q_3) = \underline{r}_1 - \underline{r}_1^0, \quad (q_{3N-2}, q_{3N-1}, q_{3N}) = \underline{r}_N - \underline{r}_N^0.$$

Nella posizione di equilibrio avremo dunque $q_1 = \ldots = q_{3N} = 0$. In questa posizione il potenziale ha un minimo e dunque avremo

$$\frac{\partial\mathcal{V}(0,\ldots,0)}{\partial q_i} = 0.$$

Dato che, a temperature non troppo elevate, le oscillazioni sono piccole, potremo sviluppare in serie il potenziale attorno alla posizione di equilibrio:

$$\mathcal{V}(q_1, \ldots, q_{3N}) \simeq \mathcal{V}_0 + \frac{1}{2} \sum_{ik} B_{ik} q_i q_k$$

dove

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_0 &= \mathcal{V}(0, \ldots, 0) < 0 \\ B_{ik} &= \frac{\partial^2 \mathcal{V}(0, \ldots, 0)}{\partial q_i \partial q_k} = B_{ki} \end{aligned}$$

Potremo dunque utilizzare una lagrangiana approssimata della forma

$$L = \sum_i \frac{m}{2} \dot{q}_i^2 - \mathcal{V}_0 - \frac{1}{2} \sum_{ik} B_{ik} q_i q_k.$$

Se indichiamo con q una matrice ad una colonna con elementi $q_1, \ldots, q_{3N}$, potremo anche scrivere

$$L = \frac{m}{2} \dot{q}^T \dot{q} - \frac{1}{2} q^T B q - \mathcal{V}_0.$$

È sempre possibile trovare una matrice U ortogonale (cioè con $U^T U = 1$) tale che

$$U^T B U = \hat{B} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \lambda_{3N} \end{pmatrix}$$

dove $\lambda_1, \ldots, \lambda_{3N}$ sono gli autovalori della matrice simmetrica B. Se introduciamo le nuove variabili $\hat{q}_1, \ldots, \hat{q}_{3N}$ legate alle vecchie variabili q_i dalla trasformazione lineare

$$q = U \hat{q}$$

l'energia cinetica T e l'energia potenziale $\mathcal{V}$ prendono la forma

$$\begin{aligned} T &= \frac{m}{2} \dot{\hat{q}}^T \dot{\hat{q}} = \frac{m}{2} \sum_i \dot{\hat{q}}_i^2 \\ \mathcal{V} &= \frac{1}{2} \hat{q}^T \hat{B} \hat{q} + \mathcal{V}_0 = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i \hat{q}_i^2 + \mathcal{V}_0 \end{aligned}$$

Supporremo che tutti gli autovalori λ_i siano positivi in modo che il potenziale abbia un minimo isolato. Questo significa che il sistema considerato è soggetto a forze esterne che non gli permettono di effettuare liberamente dei moti rigidi. Alternativamnete, si può supporre che i gradi di libertà di rotazione e di traslazione siano stati eliminati dalla lagrangiana.

Dato che la Lagrangiana prende la forma

$$L = \sum_i \left[\frac{1}{2} m \dot{\hat{q}}_i^2 - \frac{1}{2} \lambda_i \hat{q}_i^2 \right] - \mathcal{V}_0$$

si vede che, con le approssimazioni introdotte, il sistema è equivalente ad un insieme di $3N$ oscillatori armonici indipendenti con frequenze

$$\omega_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{m}}$$

La soluzione generale delle equazioni del moto è

$$q_k = \sum_i U_{ki}\hat{q}_i \qquad \hat{q}_i = c_i \cos(\omega_i t + \varphi_i)$$

Se tutte le costanti c_i sono nulle meno una, tutti i punti si muovono di moto armonico: questo è un "modo normale di vibrazione". In generale il moto sarà una sovrapposizione dei $3N$ modi normali. Le variabili $\hat{q}_i$ si chiamano "coordinate normali".

Ritornando alla meccanica statistica consideriamo l'integrale

$$\int e^{-\beta\mathcal{V}}\, \mathrm{d}^3\underline{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\underline{r}_N$$

che compare nella funzione di partizione. Notiamo che se il potenziale $\mathcal{V}$ raggiunge il valore $\mathcal{V}_0$ in un punto di minimo isolato, esso raggiunge lo stesso valore minimo in $N!$ punti che corrispondono alle diverse permutazioni delle N particelle che compongono in sistema. La funzione integranda sopra scritta in questi punti avrà dei massimi. Se $\beta = 1/kT$ è abbastanza grande, questi massimi saranno molto pronunciati e l'integrale sopra scritto sarà costituito principalmente dai contributi di $N!$ piccole regioni che circondano questi punti di massimo. Se in queste piccole regioni sviluppiamo il potenziale in serie di potenze ed introduciamo coordinate normali, notando che lo jacobiano della trasformazione è uno, otteniamo

$$\begin{aligned}
\int e^{-\beta\mathcal{V}}\, \mathrm{d}^3\underline{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\underline{r}_N &= e^{-\beta\mathcal{V}_0} N! \int e^{-\frac{1}{2}\beta\sum_i \lambda_i \hat{q}_i^2}\, \mathrm{d}\hat{q}_1 \ldots \mathrm{d}\hat{q}_{3N} = \\
&= e^{-\beta\mathcal{V}_0} N! \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\lambda_i}} \cdots \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\lambda_{3N}}} = \\
&= e^{-\beta\mathcal{V}_0} N! (2\pi kT)^{\frac{3}{2}N} |B|^{-\frac{1}{2}}\,.
\end{aligned}$$

Nell'ultimo passaggio si osservi che il prodotto di tutti gli autovalori $\lambda_1, \ldots, \lambda_{3N}$ coincide con il determinante $|B|$ della matrice B. La funzione di partizione è dunque

$$Z = h^{-3N}(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N} e^{-\beta\mathcal{V}_0} (2\pi kT)^{\frac{3}{2}N} |B|^{-1/2}$$

e l'energia libera è

$$F = -kT\left[3N \log\frac{2\pi\sqrt{m}kT}{h} - \frac{1}{2}\log|B|\right] + \mathcal{V}_0.$$

Da questa formula segue:

$$\begin{aligned}
S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = k\left[3N\log\frac{2\pi\sqrt{m}kT}{h} - \frac{1}{2}\log|B| + 3N\right] \\
U &= F + ST = \mathcal{V}_0 + 3NkT \\
C &= \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk.
\end{aligned}$$

Dall'ultima formula segue che la capacità termica di un grammo–atomo è $3R$. cioè la legge di Dulong e Petit.

Si noti che queste formule cadono in difetto a temperature basse a causa degli effetti quantistici ed a temperature alte perché allora non è più giustificato lo sviluppo in serie del potenziale da noi utilizzato. In particolare, queste formule hanno senso solo se

$$-\mathcal{V}_0 \gg 3NkT.$$

Si può osservare che quando $T \to 0$ secondo la formula sopra ricavata l'entropia S tende a $-\infty$, mentre, secondo la teoria quantistica, S tende a zero.

A.5 Tensione di vapore di un cristallo

Consideriamo un pezzo di cristallo messo all'interno di un cilindro chiuso da un pistone, mantenuto a temperatura T per mezzo di un termostato. Sulla superficie del pistone si esercita una pressione p che è la tensione di vapore. Aumentiamo ora il volume e con una trasformazione isoterma reversibile facciamo sublimare tutto il cristallo. Dalla formula 151 segue

$$F_{\text{gas}} - F_{\text{solido}} = -p\left(V_{\text{gas}} - V_{\text{solido}}\right).$$

Se consideriamo il vapore come un gas perfetto e trascuriamo il volume del cristallo, abbiamo

$$F_{\text{solido}} - F_{\text{gas}} = NkT.$$

Sostituendo le formule già trovate per l'energia libera, si ha

$$\begin{aligned} - \quad & NkT\left[3\log\frac{2\pi\sqrt{m}kT}{h} - \frac{1}{2N}\log|B|\right] + \mathcal{V}_0 + \\ + \quad & NkT\left[\log\frac{V_{\text{gas}}}{N} + 1 + \frac{3}{2}\log\frac{2\pi mkT}{h^2}\right] = NkT \end{aligned}$$

$$\log\frac{V_{\text{gas}}}{N} - \frac{3}{2}\log(2\pi kT) + \frac{1}{2N}\log|B| + \frac{\mathcal{V}_0}{NkT} = 0$$

$$\log p = \log kT - \log\frac{V_{\text{gas}}}{N} = -\frac{3}{2}\log 2\pi - \frac{1}{2}\log kT + \frac{1}{2N}\log|B| + \frac{\mathcal{V}_0}{NkT}$$

ed infine troviamo

$$p = (2\pi)^{-3/2}(kT)^{-1/2}\,|B|^{1/2N}\,e^{\mathcal{V}_0/NkT}$$

Si noti che p è una funzione crescente di T nell'intervallo di temperature in cui le formule hanno senso.

A.6 I gas reali

Dalla formula 144 e dalla formula 92 si vede che per calcolare la funzione di partizione e dunque l'energia libera occorre valutare l'integrale

$$I = \int_{V^N} e^{-\beta\mathcal{V}}\,\mathrm{d}^3\underline{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\underline{r}_N = \int_{V^N} e^{-\beta\sum_{i<k}\Phi(|\underline{r}_i - \underline{r}_k|)}\,\mathrm{d}^3\underline{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\underline{r}_N$$

dove gli integrali sulle coordinate delle molecole vanno estesi al volume del recipiente.

Non è possibile valutare questo integrale esattamente, ma possiamo calcolare i primi termini del suo sviluppo in serie di potenze della densità N/V. A tale scopo poniamo

$$f(r) = e^{-\beta\Phi(r)} - 1$$

e scriviamo l'integrale nella forma

$$I = \int_{V^N} \prod_{i<k} [f(|\underline{r}_i - \underline{r}_k|) + 1]\ \mathrm{d}^3\underline{r}_1 \ldots\ \mathrm{d}^3\underline{r}_N.$$

Sviluppando il prodotto degli $N(N+1)/2$ binomi, otteniamo

$$2^{\frac{1}{2}N(N-1)}$$

termini, che sono prodotti di funzioni del tipo $f(|\underline{r}_i - \underline{r}_k|)$. Possiamo rappresentare graficamente questi termini disegnando N punti, individuati dai primi N numeri interi, e tracciando un segmento congiungente il punto i con il punto k ogni qualvolta compare il fattore $f(|\underline{r}_i - \underline{r}_k|)$. Otteniamo così dei grafici e possiamo far corrispondere ad ogni grafico un integrale. L'integrale I sarà la somma degli integrali corrispondenti a tutti i possibili grafici con N vertici (punti).

Notiamo ora che se un grafico si può scomporre in parti sconnesse, cioè non collegate tra loro da linee, il corrispondente integrale si decompone in fattori, ognuno corrispondente ad uno dei grafici connessi in cui si decompone il grafico iniziale. Basterà dunque calcolare gli integrali corrispondenti ai grafici connessi. Vediamo i più semplici:

$$\int_V \mathrm{d}^3 r_i = V$$

$$\int_{V^2} f(\underline{r}_i - \underline{r}_k)\, \mathrm{d}^3\underline{r}_i\ \mathrm{d}^3\underline{r}_k$$

$$\int_{V^3} f(\underline{r}_i - \underline{r}_k)\, f(\underline{r}_i - \underline{r}_l)\ \mathrm{d}^3\underline{r}_i\ \mathrm{d}^3\underline{r}_k\, \mathrm{d}^3\underline{r}_l$$

$$\int_{V^3} f(\underline{r}_i - \underline{r}_k)\, f(\underline{r}_i - \underline{r}_l)\, f(\underline{r}_l - \underline{r}_k)\, \mathrm{d}^3\underline{r}_i\ \mathrm{d}^3\underline{r}_k\, \mathrm{d}^3\underline{r}_l$$

Se il potenziale Φ ha la forma descritta nel paragrafo 2.4 la funzione f, come mostrato in figura 11, tende rapidamente a zero quando la distanza tra le molecole cresce.

Se consideriamo dunque l'integrale

$$\int_V f(|\underline{r}_i - \underline{r}_k|)\ \mathrm{d}^3\underline{r}_i$$

e supponiamo che $\underline{r}_k$ sia abbastanza lontano dalle pareti, vediamo che questo integrale non cambia se lo estendiamo a tutto lo spazio ed è dunque eguale alla costante

$$-2B = \int f(\underline{r})\ \mathrm{d}^3\underline{r}.$$

Se ora integriamo anche rispetto ad $\underline{r}_k$ e supponiamo che il volume V sia grande in modo da poter trascurare l'effetto delle pareti, abbiamo

$$\int_{V^2} f(|\underline{r}_i - \underline{r}_k|)\ \mathrm{d}^3\underline{r}_i\ \mathrm{d}^3\underline{r}_k \simeq -2VB.$$

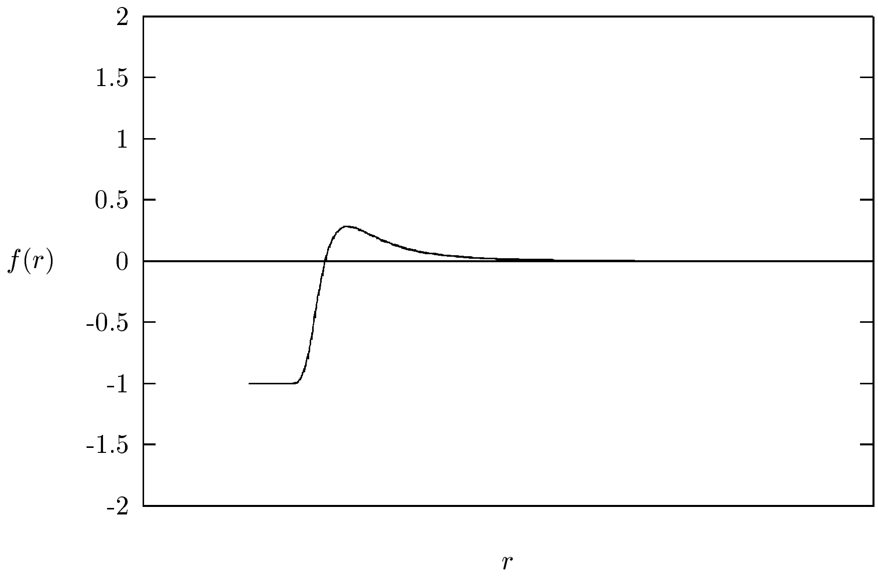


Figura 11:

In modo analogo vediamo che nel limite in cui il volume è molto grande, abbiamo

$$\begin{aligned}\int_{V^3} f(|\underline{r}_i - \underline{r}_k|) f(|\underline{r}_i - \underline{r}_l|)\, \mathrm{d}^3\underline{r}_i\, \mathrm{d}^3\underline{r}_k\, \mathrm{d}^3\underline{r}_l &\simeq 4VB^2 \\ \int_{V^3} f(|\underline{r}_i - \underline{r}_k|) f(|\underline{r}_i - \underline{r}_l|) f(|\underline{r}_l - \underline{r}_k|)\, \mathrm{d}^3\underline{r}_i\, \mathrm{d}^3\underline{r}_k de^3\underline{r}_l &\simeq -3VC\end{aligned}$$

dove

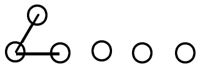
$$-3C = \int f(|\underline{r}|) f(|\underline{r}'|) f(|\underline{r} - \underline{r}'|)\, \mathrm{d}^3\underline{r}\, \mathrm{d}^3\underline{r}'.$$

Vediamo dunque che gli integrali corrispondenti ai grafici connessi crescono come V quando V tende all'infinito. Da questi esempi si vede pure che gli integrali corrispondenti a grafici connessi composti di due parti con un solo vertice in comune si fattorizzano nel limite di volume infinito.

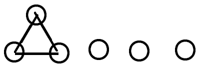
Siamo ora in grado di scrivere una espressione approssimata del nostro integrale nel limite in cui N/V è piccolo e V è molto grande. Nel seguito ci limitiamo a considerare il limite in cui $V \to \infty$ ed N è costante, ma il risultato non cambia se si considera una trattazione più generale e rigorosa basata sull'insieme grancanonico. Consideriamo il contributo di alcuni tipi di grafici, moltiplicando per il numero dei grafici di ogni tipo, che si ottengono assegnando in tutti i modi possibili gli indici $1, \ldots, N$ ai vertici. Nel limite di V grande, il contributo di ogni classe di grafici è:

$$V^N$$

$$-\frac{N(N-1)}{2} V^{N-1}\, 2B$$



$$\frac{N(N-1)(N-2)}{2} V^{N-2}\, 4B^2$$



$$-\frac{N(N-1)(N-2)}{6} V^{N-2}\, 3C$$

$$\frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{8} V^{N-2}\, 4B^2$$

Tutti gli altri contributi crescono meno rapidamente con il volume. Calcoliamo ora il logaritmo dell'integrale usando lo sviluppo in serie

$$\log(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \dots$$

Si ottiene, trascurando termini in V^{-3}:

$$\begin{aligned}
\log I \simeq N \log V &- \frac{N(N-1)}{2} V^{-1} 2B + \frac{N(N-1)(N-2)}{2} V^{-2} 4B^2 - \\
&- \frac{N(N-1)(N-2)}{6} V^{-2} 3C + \\
&+ 4 \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{8} V^{-2} B^2 - \\
&- \frac{1}{2} \left(2 \frac{N(N-1)}{2} V^{-1} B \right)^2 + \dots = \\
&= N \left(\log V - \frac{(N-1)}{V} B - \frac{(N-1)(N-2)}{2V^2} C - \right. \\
&- \left. (N-1) V^{-2} B^2 \right) + \dots
\end{aligned}$$

Nel limite in cui N è grande, si ottiene infine

$$\log I = N \left(\log V - \frac{N}{V} B - \frac{N^2}{2V^2} C + \dots \right)$$

Il termine logaritmico è quello che compare anche nel caso del gas perfetto. Tenendo conto degli altri termini, la formula 158 viene modificata come segue

$$F = -NkT \left[\log \frac{V}{N} + 1 + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mkT}{h^2} - \frac{N}{V} B - \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} C \dots \right]$$

Da questa espressione si ottiene la seguente equazione di stato:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V} \left(1 + B \frac{N}{V} + C \frac{N^2}{V^2} + \dots \right).$$

I cofficienti B, C, ... sono chiamati il secondo, il terzo ... coefficiente del viriale. Essi dipendono dalla temperatura e si possono calcolare, come abbiamo visto, a partire dal potenziale interatomico.